ANNALES DE L'I. H. P., SECTION A

A. MARTINEZ

Développements asymptotiques et effet tunnel dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Annales de l'I. H. P., section A, tome 50, nº 3 (1989), p. 239-257
<http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1989__50_3_239_0>

Ann. Inst. Henri Poincaré,

Vol. 49, n° 3, 1989, p. 239-257. *Physique théorique*

Développements asymptotiques et effet tunnel dans l'approximation de Born-Oppenheimer

par

A. MARTINEZ

Université de Paris-Sud,
Département de Mathématiques,
91405 Orsay Cedex

RÉSUMÉ. — On étudie le spectre discret de $P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y)$ sur $\mathbb{R}_x^n \times \mathbb{R}_y^p$ lorsque h tend vers zéro, dans le cas où V est un potentiel régulier, et où la première valeur propre $\lambda_1(x)$ de $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$ sur $\mathbb{R}_y^p$ admet un (ou plusieurs) puits ponctuels non dégénérés. On montre l'existence de développements asymptotiques en $h^{1/2}$ pour les valeurs propres de P, ainsi que de développements de type BKW pour les fonctions propres normalisées associées. On applique ensuite ceci à l'étude de l'effet tunnel entre deux puits de λ_1.

ABSTRACT. — We study the discrete spectrum of

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

on $\mathbb{R}_x^n \times \mathbb{R}_y^p$ when h tends to zero, in the case where V is a smooth potential, and the first eigenvalue $\lambda_1(x)$ of $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$ on $\mathbb{R}_y^p$ admits one (or several) non degenerate point-wells. We show the existence of asymptotic expansions in $h^{1/2}$ for the eigenvalues of P, as well as WKB-type expansions for the associated normalized eigenfunctions. Then, we apply this to the study of tunnel effect between two wells of λ_1.

Annales de l'Institut Henri Poincaré - Physique théorique - 0246-0211
Vol. 49/89/03/239/19/$3,90/© Gauthier-Villars

0. INTRODUCTION

L'approximation de Born-Oppenheimer (*cf.* [BoOp]) consiste, pour analyser le spectre d'une molécule, à étudier le comportement de l'hamiltonien associé lorsque la masse M des noyaux tend vers $+\infty$. On est ainsi ramené à l'étude lorsque $h(=\mathrm{M}^{-1/2})$ tend vers 0 d'un opérateur du type :

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

sur $\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^n_x\times\mathbb{R}^p_y)$, où $\mathrm{V}(x, y)$ est le potentiel d'interaction. (*Voir* aussi [AvSe] et [CoSe] pour les motivations physiques.)

Dans leur article [CDS], Combes, Duclos et Seiler montrent l'existence, pour les potentiels dilatables analytiquement et admettant des singularités de type coulombien, d'un développement en $h^{1/2}$ des valeurs propres de P, jusqu'à l'ordre $h^{5/2}$. Leur technique (dite méthode de Feshbach) consiste à substituer à P un opérateur (non différentiel) sur $\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^n_x)$, que l'on peut ensuite approximer par $-h^2\Delta_x+\lambda_1(x)$ où λ_1 (potentiel effectif) est la première valeur propre de $-\Delta_y+\mathrm{V}(x, y)$ sur $\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^p_y)$. (On peut aussi prendre en compte dans cette méthode les m premières valeurs propres de $-\Delta_y+\mathrm{V}(x, y)$ avec m arbitraire).

Plus récemment, G. A. Hagedorn [Ha] a obtenu des développements complets lorsque le potentiel V est C^∞, à l'aide de constructions de quasimodes.

Dans ces deux cas, la situation se ramène à celle d'un puits ponctuel non dégénéré dans la varaible radiale $r=|x|$, (*i. e.* $\lambda_1\geqq 0$, $\lambda_1^{-1}(0)=\{r_0\}$, $\lambda_1''(r_0)>0$).

Par ailleurs, l'étude explicite de l'exemple :

$$\mathrm{V}(x, y)=(1+x^2)^2y^2$$

(faite dans [Le]) laisse à penser qu'il existe aussi, dans le cas d'un puits ponctuel non dégénéré dans la variable x, des développements asymptotiques BKW des fonctions propres de P, du type :

$$\Big(\sum_{j\geqq 0}a_j(x, y)\,h^{j/2}\Big)\,e^{-\psi(x)/h}$$

où $\psi(x)$ est la distance d'Agmon [associée à la métrique $\lambda_1(x)\,dx^2$] entre x et le puits.

L'objet de cet article est de prouver l'existence de tels développements (dans le cas de potentiels réguliers) pour x dans un voisinage fixe du puits.

Plus précisément, on montre la validité de ces développements dans $\mathrm{C}^\infty(\Omega, \mathscr{D}_\mathrm{Q})$ où Ω est un voisinage du puits et $\mathscr{D}_\mathrm{Q}$ le domaine de $-\Delta_y+\mathrm{V}(x, y)$ dans $\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^p_y)$. (Bien entendu, on peut ensuite prolonger ces développements le long des géodésiques minimales – relativement à la distance d'Agmon – issues du puits).

Dans le cas de plusieurs puits, ces développements s'appliquent aux fonctions propres des problèmes de Dirichlet associés à P, obtenus par séparation des puits en la variable x.

On illustre ensuite ce résultat en estimant l'écart entre les deux premières valeurs propres de P lorsque λ_1 admet exactement deux puits ponctuels non dégénérés.

La technique utilisée (qui diffère de celles de [CDS] et [Ha]) consiste à s'inspirer du calcul h-pseudo-différentiel à symboles opérateurs, construit par A. Balazard-Konlein [Ba]. En n'utilisant qu'une version formelle de ce calcul, on parvient – par le biais d'un problème de Grushin – à se ramener à un opérateur pseudo-différentiel sur $\mathbb{R}^n_x$, de symbole principal $\xi^2+\lambda_1(x)$. On utilise ensuite les techniques de Helffer et Sjöstrand [HeSj1] pour construire les fonctions propres BKW formelles de cet opérateur, qui donnent ensuite directement les fonctions propres formelles de P. (On se restreint ici aux valeurs propres de P dans [0, Ch], C > 0 arbitraire). On justifie finalement de manière standard (à l'aide d'une inégalité d'Agmon sur P) le fait que ces fonctions BKW approximent correctement les vraies fonctions propres de P.

Le plan adopté est le suivant :

Au paragraphe 1, on décrit la situation générale et on montre la régularité de λ_1 et de la fonction propre associée.

Au paragraphe 2, on suit la stratégie de [HeSj1] pour étudier l'interaction entre deux puits, et se ramener à l'étude d'un opérateur à un seul puits.

Au paragraphe 3, on s'inspire des techniques de [Ba] afin de se ramener, par un calcul pseudo-différentiel formel à symboles opérateurs, à un opérateur pseudo-différentiel sur $L^2(\mathbb{R}^n_x)$.

Au paragraphe 4, on se restreint au cas d'un puits ponctuel non dégénéré, et on établit l'existence des développements BKW.

Au paragraphe 5, on applique ceci à l'estimation de l'effet tunnel entre deux puits ponctuels non dégénérés.

Je tiens à remercier B. Helffer de m'avoir transmis les articles [CDS], [Ha], et [Le], ainsi que de m'avoir motivé dans cette étude.

1. HYPOTHÈSES ET PRÉLIMINAIRES

On étudie l'opérateur

$$P=-h^2\Delta_x-\Delta_y+V(x, y)=-h^2\Delta_x+Q(x)$$

sur $L^2(\mathbb{R}^{n+p})$, lorsque $h\to 0$, *où* Δ_x et Δ_y désignent respectivement les laplaciens de $\mathbb{R}^n_x$ et $\mathbb{R}^p_y$.

On fait sur le potentiel V les hypothèses suivantes :

(1.1) $V \in C^1(\mathbb{R}^{n+p})$, $V(.,y) \in C^\infty(\mathbb{R}^n)$ pour tout $y \in \mathbb{R}^p$, et il existe $\gamma \in \mathbb{R}$ tel que $V \geqq \gamma$ sur $\mathbb{R}^{n+p}$.

Sous ces hypothèses, on peut considérer les extensions de Friedrichs de P sur $L^2(\mathbb{R}^{n+p})$ et de $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$ sur $L^2(\mathbb{R}^p)$ [que l'on notera aussi P et $Q(x)$].

On suppose aussi :

(1.2) $\forall x_0 \in \mathbb{R}^n$, $\forall \alpha \in \mathbb{N}^n$, il existe $C_{x_0, \alpha} > 0$ tel que :

$$|\nabla_y V(x, y)| + |\partial_x^\alpha V(x, y)| \leqq C_{x_0, \alpha}(1 + |V(x', y)|)$$

uniformément pour $y \in \mathbb{R}^p$ et x, x' assez voisins de x_0.

On peut alors préciser le domaine $\mathscr{D}_{Q(x)}$ de $Q(x)$:

LEMME 1.1 :

$$\mathscr{D}_{Q(x)} = H^2(\mathbb{R}^p) \cap \{v \in L^2(\mathbb{R}^p) \mid V(x, .)v \in L^2(\mathbb{R}^p)\}.$$

Démonstration. — On peut supposer que $V \geqq 1$ sur $\mathbb{R}^{n+p}$, et on omet la variable x. Notons $\mathscr{H}_1$ la fermeture de $C_0^\infty(\mathbb{R}^p)$ pour la norme $N_Q(u) = \langle Qu, u \rangle^{1/2}$. On a donc :

$$\mathscr{H}_1 = \{u \in L^2(\mathbb{R}^p) \mid \nabla u \text{ et } V^{1/2} u \in L^2(\mathbb{R}^p)\}$$

qui est un Hilbert pour le produit scalaire évident. De plus, Q opère de $\mathscr{H}_1$ dans son dual $\mathscr{H}_1^*$, et est bijectif. Pour prouver le lemme, il suffit de montrer que Q est une bijection de $H^2(\mathbb{R}^p) \cap \{Vu \in L^2\}$ dans $L^2(\mathbb{R}^p)$ (car son inverse sera alors borné et symétrique, donc auto-adjoint).

On sait déjà que

$$H^2(\mathbb{R}^p) \cap \{Vu \in L^2\} \subset \mathscr{H}_1.$$

Soit alors $v \in L^2(\mathbb{R}^p) (\subset \mathscr{H}_1^*)$. Il existe donc u dans $\mathscr{H}_1$ tel que $Qu = v$. En prenant $\chi_j \in C_0^\infty(\mathbb{R}^p)$, $\chi_j = 1$ dans $\{|y| \leqq j\}$, $\operatorname{Supp} \chi_j \subset \{|y| \leqq j+1\}$, $|\nabla^2 \chi_j|$ uniformément borné pour $j \geqq 1$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \|Q\chi_j u\|_{L^2}^2 &= \|\Delta\chi_j u\|^2 + \|V\chi_j u\|^2 - 2\operatorname{Re}\langle \Delta\chi_j u, V\chi_j u\rangle \\ &= \|\Delta\chi_j u\|^2 + \|V\chi_j u\|^2 + 2\|V^{1/2}\nabla(\chi_j u)\|^2 \\ &\quad + 2\operatorname{Re}\langle \nabla(\chi_j u), (\nabla V)\chi_j u\rangle \\ &\geqq \|\Delta\chi_j u\|^2 + \|V\chi_j u\|^2 + 2\|V^{1/2}\nabla(\chi_j u)\|^2 \\ &\qquad - C\|V^{1/2}\nabla(\chi_j u)\| \, \|V^{1/2}\chi_j u\| \end{aligned}$$

avec $C > 0$, et où on a utilisé (1.2) pour estimer ∇V. Faisant ensuite tendre j vers $+\infty$, et utilisant le fait que $\|Q\chi_j u\|_{L^2}$ et $\|V^{1/2}\chi_j u\|_{L^2}$ sont uniformément bornés, on en déduit que $u \in H^2(\mathbb{R}^p) \cap \{Vu \in L^2\}$. □

En particulier, le lemme 1.1 et l'estimation (1.2) montrent que $\mathscr{D}_{Q(x)}$ est en fait indépendant de x. On le note désormais $\mathscr{D}_Q$, et on le munit du produit scalaire $\langle u, v\rangle + \langle Q(0)u, Q(0)v\rangle$ qui en fait un Hilbert.

On pose maintenant :

$$\lambda_1(x) = \operatorname{Inf} \operatorname{Sp}(Q(x))$$

où $\mathrm{Sp}(\mathrm{Q}(x))$ désigne le spectre de $\mathrm{Q}(x)$.

Pour x et x' assez proches, on d'après (1.1) et (1.2) :

$$(1.2') \quad \langle \mathrm{Q}(x)u, u\rangle_{\mathrm{Y}} = \langle \mathrm{Q}(x')u, u\rangle_{\mathrm{Y}} + \mathcal{O}(|x-x'|)[\|u\|_{\mathrm{Y}}^2 + |\langle \mathrm{Q}(x')u, u\rangle_{\mathrm{Y}}|]$$

pour tout u dans $\mathscr{D}_{\mathrm{Q}}$, et où $\langle .,.\rangle_{\mathrm{Y}}$ désignera dans toute la suite le produit scalaire dans $\mathrm{L}^2(\mathbb{R}_y^p)$.

On en déduit par la formule du mini-max que λ_1 est continue sur $\mathbb{R}^n$, et on note d la distance d'Agmon associée à la métrique $\max(\lambda_1(x), 0)\,dx^2$ (on travaille ici près du niveau d'énergie 0, auquel on se ramène par l'addition d'une constante à V).

On se place dans la situation de deux puits de potentiel pour λ_1, c'est-à-dire :

(1.3) $\{\lambda_1 \leqq 0\} = \mathrm{U}_1 \cup \mathrm{U}_2$ où U_1 et U_2 sont compacts, connexes, et disjoints

avec en plus :

$$(1.4) \qquad \underline{\lim}_{|x|+|y| \to +\infty} \mathrm{V}(x, y) > 0.$$

Enfin, on suppose que dans un voisinage des puits, $\lambda_1(x)$ est dans le spectre discret de $\mathrm{Q}(x)$. Plus précisément, si l'on note $\mathrm{S}_0 = d(\mathrm{U}_1, \mathrm{U}_2)$ et $\mathrm{B}(\mathrm{U}_j, \mathrm{S}_0) = \{d(x, \mathrm{U}_j) < \mathrm{S}_0\}$:

$$(1.5) \qquad \forall x \in \mathrm{B}(\mathrm{U}_1, \mathrm{S}_0) \cup \mathrm{B}(\mathrm{U}_2, \mathrm{S}_0), \qquad \lambda_1(x) < \underline{\lim}_{|y| \to +\infty} \mathrm{V}(x, y).$$

Grâce à l'hypothèse (1.2), il est facile de voir que la fonction $x \to \underline{\lim}_{|y| \to +\infty} \mathrm{V}(x, y)$ est semi-continue inférieurement, et donc que l'on a en fait une uniformité locale en x sur l'inégalité (1.5).

Pour $x \in \mathrm{B}(\mathrm{U}_1, \mathrm{S}_0) \cup \mathrm{B}(\mathrm{U}_2, \mathrm{S}_0)$, on note $u_1(x, y)$ la fonction propre de $\mathrm{Q}(x)$ [normalisée dans $\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^p)$ et positive] associée à $\lambda_1(x)$.

On a alors :

LEMME 1.2. — *Sous les hypothèses précédentes,* $\lambda_1(x)$ *est* C^∞ *dans* $\Omega \overset{\text{def}}{=} \mathrm{B}(\mathrm{U}_1, \mathrm{S}_0) \cup \mathrm{B}(\mathrm{U}_2, \mathrm{S}_0)$, *et* $u_1 \in \mathrm{C}^\infty(\Omega; \mathscr{D}_{\mathrm{Q}})$.

Démonstration. — $\mathrm{Inf}(\mathrm{Sp}(\mathrm{Q}(x)) \setminus \{\lambda_1(x)\})$ est continue en x d'après (1.2′) et la formule du mini-max.

Fixons $x_0 \in \Omega$ et $\Gamma \subset \mathbb{C}$ un cercle de centre $\lambda_1(x_0)$ et de rayon assez petit pour que $\mathrm{Sp}(\mathrm{Q}(x_0)) \setminus \{\lambda_1(x_0)\}$ soit à l'extérieur de Γ. Γ entoure donc aussi $\lambda_1(x)$ pour x assez voisin de x_0, et laisse $\mathrm{Sp}\,\mathrm{Q}(x) \setminus \{\lambda_1(x)\}$ à l'extérieur.

Toujours d'après (1.2), on voit que pour $z \in \Gamma$ et x assez proche de x_0, on a :

$$(Q(x)-z)^{-1}-(Q(x_0)-z)^{-1} \\ =|x-x_0|(Q(x)-z)^{-1}W(x, y)(Q(x_0)-z)^{-1}$$

où $W(x, y)=\mathcal{O}(1+|V(x_0, y)|)$.

On en déduit grâce au lemme 1.1 que

$$(Q(x)-z)^{-1}W(x, y)(Q(x_0)-z)^{-1}$$

est borné indépendamment de x, et donc :

$$v(x, y) \overset{\text{def}}{=} \int_\Gamma (Q(x)-z)^{-1} u_1(x_0, y)\,dz \neq 0 \tag{1.6}$$

pour x dans un voisinage Ω_0 de x_0.

On a aussi :

$$\frac{\partial v}{\partial x_i}(x, y) = -\int_\Gamma (Q(x)-z)^{-1} \frac{\partial V}{\partial x_i}(Q(x)-z)^{-1} u_1(x_0, y)\,dz$$

qui est dans $C^0(\Omega_0; \mathscr{D}_Q)$ grâce à (1.2), et de même pour toutes les dérivées en x de v.

Comme de plus $\lambda_1(x)$ est simple, on a d'après (1.6) (et au signe près) :

$$u_1(x, y) = \frac{v(x, y)}{\|v(x, y)\|_Y}$$

d'où le résultat sur u_1, puis pour λ_1 en écrivant :

$$\lambda_1(x) = \langle Q(x)u_1(x, y), u_1(x, y)\rangle_Y. \quad \square$$

2. ÉTUDE DE L'INTERACTION

Dans cette section, on adopte la stratégie générale de [HeSj1], §2. afin de se ramener à l'étude d'un seul puits de potentiel, et on renvoie à cet article pour les détails. (Pour simplifier, on se restreint ici au cas de deux puits, mais, de même que dans [HeSj1], cette étude peut se faire avec un nombre quelconque de puits).

On rappelle que d désigne la distance d'Agmon associée à la métrique $\max(\lambda_1(x), 0)\,dx^2$, $S_0=d(U_1, U_2)$, et pour $S\in]0, S_0[$, on pose $B(U_j, S)=\{x\in\mathbb{R}^n;\ d(x, U_j) < S\}$. S étant fixé (assez proche de S_0), on se donne deux compacts M_1 et M_2 à bord C^2 tels que :

$$\overline{B(U_j, S)} \subset \mathring{M}_j \text{ et } M_j \subset B(U_j, S_0).$$

Sur $L^2(M_j \times \mathbb{R}^p)$, on considère alors la réalisation de Friedrichs P_j de P [à partir de $C_0^\infty(\mathring{M}_j \times \mathbb{R}^p)$].

Comme pour le lemme 1.1, on peut voir que P_j a pour domaine :

$$\mathscr{D}_{P_j} = H^2(M_j \times \mathbb{R}^p) \cap H_0^1(M_j \times \mathbb{R}^p) \cap \{u \mid V u \in L^2(M_j \times \mathbb{R}^p)\}.$$

Soit $I(h) \subset \mathbb{R}$ un intervalle borné tendant vers $\{0\}$ lorsque h tend vers 0. On suppose qu'il existe une fonction $a(h)$ non exponentiellement petite [*i. e.* $\forall \varepsilon > 0$, $\exists C_\varepsilon > 0$ tel que $a(h) \geqq C_\varepsilon^{-1} e^{-\varepsilon/h}$] vérifiant :

(2.1) P, P_1 et P_2 n'ont pas de spectre dans $(I(h) + [-a(h), a(h)]) \setminus I(h)$.

Grâce à (1.4) les spectres de P, P_1 et P_2 sont discrets dans $I(h)$ pour h assez petit.

Posons

$$\{\lambda_1, \ldots, \lambda_N\} = \mathrm{Sp}(P) \cap I(h)$$

et

$$\{\mu_{j,1}, \ldots, \mu_{j,m_j}\} = \mathrm{Sp}(P_j) \cap I(h),$$

et notons $v_1, \ldots, v_N \in L^2(\mathbb{R}^{n+p})$; $\varphi_{j,1}, \ldots, \varphi_{j,m_j} \in L^2(M_j \times \mathbb{R}^p)$ des systèmes orthonormés de fonctions propres réelles associées.

Soient aussi $\chi_j \in C_0^\infty(\mathring{M}_j)$, $\chi_j = 1$ près de $\overline{B(U_j, S)}$, et

$$\psi_{j,k}(x, y) = \chi_j(x)\, \varphi_{j,k}(x, y).$$

PROPOSITION 2.1. — *On suppose* (1.1) *à* (1.5) *et* (2.1). *On note* $\mathscr{E}_j \subset L^2(\mathbb{R}^{n+p})$ *l'espace engendré par* $(\psi_{j,1}, \ldots, \psi_{j,m_j})$, $\mathscr{E}\mathscr{E}_1 \oplus \mathscr{E}_2$, $\mathscr{F} \subset L^2(\mathbb{R}^{n+p})$ *l'espace engendré par* $v_1, \ldots, v_N$, *et* Π_0 *la projection sur* $\mathscr{E}$ *parallèlement à* $\mathscr{F}^\perp$. *Alors, si* **e** *désigne l'orthonormalisée de la base* $(\psi_{1,1}, \ldots, \psi_{2,m_2})$ *de* $\mathscr{E}$, *la matrice de* $\Pi_0 P|_{\mathscr{E}}$ *dans la base* **e** *s'écrit :*

$$M = \mathrm{diag}(\mu_{1,1}, \ldots, \mu_{2,m_2}) + W + \mathcal{O}(e^{-2S/h})$$

où W *a pour élément générique* $w_{k,l}$ $(1 \leqq k, l \leqq m_1 + m_2)$ *défini par :*

— *si* $1 \leqq k, l \leqq m_1$ *ou* $m_1 + 1 \leqq k, l \leqq m_1 + m_2$: $w_{k,l} = 0$

— *si* $1 \leqq k \leqq m_1$ *et* $m_1 + 1 \leqq l \leqq m_1 + m_2$:

$$w_{k,l} = \frac{h^2}{2} \int (\chi_1(x) \nabla\chi_2(x) - \chi_2(x) \nabla\chi_1(x)) \times (\varphi_{2,l-m_1} \nabla_x \varphi_{1,k} - \varphi_{1,k} \nabla_x \varphi_{2,l-m_1})\, dx\, dy$$

— *si* $1 \leqq l \leqq m_1$ *et* $m_1 + 1 \leqq k \leqq m_1 + m_2$, *alors* $w_{k,l} = w_{l,k}$.

Tout comme dans [HeSj1] ou [HeSj2], la preuve de cette proposition repose sur des estimations à poids exponentiel (de type Agmon) des fonctions propres de P et P_j $(j = 1, 2)$.

LEMME 2.2. — *Pour tout* $\varepsilon > 0$, *il existe* $C_\varepsilon > 0$ *tel que :*

(2.2) $$\| \nabla_x (e^{d(x, U_j)/h} \varphi_{j,k}) \|_{L^2} + \| e^{d(x, U_j)/h} \varphi_{j,k} \|_{L^2} \leqq C_\varepsilon e^{\varepsilon/h}$$

(*pour* $j=1, 2$ *et* $1 \leqq k \leqq m_j$), *et, si* $\psi(x)=\operatorname{Min}(d(x, U_1), d(x, U_2))$:

$$\| \nabla_x e^{(1-\varepsilon)\psi(x)/h} v_k \|_{L^2} + \| e^{(1-\varepsilon)\psi(x)/h} v_k \|_{L^2} \leqq C_\varepsilon e^{\varepsilon/h} \tag{2.3}$$

(*pour* $k=1, \ldots, N$), *uniformément pour* $h>0$ *assez petit.*

Démonstration. — Soit d'abord v réelle dans $\mathscr{D}_{P_j}$, et $\Phi \in \operatorname{Lip}(M_j, \mathbb{R})$. Du fait que $Q(x) \geqq \lambda_1(x)$ sur $L^2(\mathbb{R}^p_y)$, on voit facilement que, pour $\lambda \in \mathbb{R}$, on a l'inégalité d'Agmon (*cf.* [HeSj1], Th. 1.1) :

$$\int e^{2\Phi(x)/h} v(x, y)(P-\lambda) v(x, y)\, dx\, dy \geqq h^2 \| \nabla_x (e^{\Phi/h} v) \|^2 + \int e^{2\Phi/h} (\lambda_1(x) - \lambda - (\nabla\Phi)^2)\, v(x, y)^2\, dx\, dy \tag{2.4}$$

où les intégrations se font sur $M_j \times \mathbb{R}^p$.

Appliquant ceci à $\Phi=(1-\varepsilon)\, d(x, U_j)$, $v=\varphi_{j,k}$, et $\lambda=\mu_{j,k}$, on en déduit aisément (2.2).

Pour montrer (2.3), on remarque que (2.4) reste vrai en intégrant sur $\mathbb{R}^{n+p}$ lorsque v est dans le domaine $\mathscr{D}_P$ de P, et si Φ est constante pour $|x|$ grand. En effet, on sait que $\mathscr{D}_P$ est inclus dans le domaine de la forme quadratique associée à P, et donc (du fait que $P \geqq -h^2 \Delta_x + \lambda_1(x)$) :

$$\mathscr{D}_P \subset \{ v \in L^2(\mathbb{R}^{n+p}) \mid \nabla_x v \in L^2,\ \lambda_1(x)_+^{1/2} v \in L^2 \}.$$

Par suite, tout élément v de $\mathscr{D}_P$ peut s'approcher par $\chi_j(x, y) v$ — où $\chi_j \in C_0^\infty(|x|+|y| \leqq j+1)$, $\chi_j=1$ dans $\{|x|+|y| \leqq j\}$, $|\nabla^2 \chi_j| = \mathcal{O}(1)$ — pour la norme :

$$N_P(v) = \langle (P+C) v, v \rangle_{L^2}^{1/2} + \| \nabla_x v \|_{L^2} + \| (\lambda_1 + C)^{1/2} \|_{L^2} \qquad (C \gg 1)$$

ce qui permet (du fait aussi que $\mathscr{D}_P \subset H^2_{\mathrm{loc}}$) d'en déduire (2.4) lorsque Φ est constante pour $|x|$ grand, et $v \in \mathscr{D}_P$. On l'applique alors à $v=v_k$, $\lambda=\lambda_k$, et $\Phi=(1-\varepsilon)\chi_R(\psi(x))$ où $\chi_R(t)=t$ sur $[0, R]$ et $\chi_R=R$ sur $[R, +\infty[$. Le résultat s'en déduit comme dans [HeSj1] Lemme 2.7 en faisant tendre R vers $+\infty$. □

A partir des estimations de $\varphi_{j,k}$ et v_k données par le Lemme 2.2, et en utilisant le fait que $\#\, \operatorname{Sp}(P) \cap I(h)$ est $\mathcal{O}(h^{-n})$ par le théorème III.1.3 de [Ba] il est ensuite élémentaire de vérifier que tous les arguments utilisés dans [HeSj1], § 2, se généralisent à notre situation, et donnent finalement le résultat énoncé dans la Proposition 2.1. On omet ici les détails.

3. MÉTHODE DE FESHBACH FORMELLE

Cette méthode, reprise dans l'article de Combes, Duclos et Seiler [CDS], consiste à ramener l'étude de l'opérateur P à celle d'un système d'opérateurs (non différentiels) sur $L^2(\mathbb{R}^n_x)$, dont le nombre dépend du niveau d'énergie auquel on s'intéresse. On approxime ensuite ce système [essentiellement modulo $\mathcal{O}(h^4)$] par un autre ne faisant intervenir que des opérateurs différentiels, et dont le terme principal est constitué par la matrice diagonale: $\operatorname{diag}(-h^2\Delta_x+\lambda_1(x), \ldots, -h^2\Delta_x+\lambda_m(x))$ [où $\lambda_1(x), \ldots, \lambda_m(x)$ sont les m premières valeurs propres de $Q(x)$].

Dans la bande d'énergie qui nous intéresse ici (c'est-à-dire $E < \operatorname{Inf}\{\operatorname{Sp}(Q(x))\diagdown\{\lambda_1(x)\} \mid x\in\mathbb{R}^n\}$), on se propose de montrer que l'étude du spectre de P se ramène – au moins formellement – à celle d'un opérateur pseudo-différentiel sur $L^2(\mathbb{R}^n_x)$, de symbole principal $\xi^2+\lambda_1(x)$. En fait, la méthode utilisée ici (et qui consiste à faire agir P sur des expressions de type BKW) se généralise sans problème à des bandes d'énergie plus grandes, et l'on obtient alors un système $m\times m$ d'opérateurs pseudo-différentiels (ce qui est notamment nécessaire pour l'étude de la prédissociation moléculaire: *cf.* M. Klein [Kl]).

On suppose (1.1), (1.2), et que $\lambda_1(x)\in C^\infty(\Omega)$ est dans le spectre purement ponctuel de $Q(x)$ pour x dans un ouvert Ω de $\mathbb{R}^n$, et vérifie:

$$\exists\,\varepsilon_0>0/\forall\,x\in\Omega,\quad \lambda_1(x)+\varepsilon_0<\operatorname{Inf}\{\operatorname{Sp}(Q(x))\diagdown\lambda_1(x)\}. \tag{3.1}$$

On se ramène aussi, par translation, au cas où $0=\inf_\Omega\lambda_1(x)$, et pour $E<\varepsilon_0$, on considère sur $C^\infty(\Omega\times\mathbb{R}^p)\times C^\infty(\Omega)$ l'opérateur matriciel:

$$A_E(h)=\begin{pmatrix} P-E & u_1\\ \langle\,.\,,u_1\rangle_Y & 0\end{pmatrix}$$

où $u_1(x, y)$ est la fonction propre de $Q(x)$ associée à $\lambda_1(x)$. (La démonstration du Lemme 1.2 montre que $u_1\in C^\infty(\Omega;\mathscr{D}_Q)$). En s'inspirant du travail de A. Balazard-Konlein [Ba], on associe à $A_E(h)$ son symbole (qui est une application de $T^*\mathbb{R}^n$ dans l'espace des opérateurs sur $C^\infty(\mathbb{R}^p)\times\mathbb{C}$):

$$a_E(x,\xi)=\begin{pmatrix}\xi^2+Q(x)-E & u_1\\ \langle\,.\,,u_1\rangle_Y & 0\end{pmatrix}.$$

Soit ensuite $\Phi\in C^\infty(\Omega)$ telle que $|\nabla\Phi(x)|^2\leqq\lambda_2(x)-\varepsilon_0$ où $\lambda_2(x)=\operatorname{Inf}\{\operatorname{Sp}(Q(x))\diagdown\lambda_1(x)\}$.

On considère maintenant pour un Hilbert H_1 l'espace des séries formelles $(m\in\mathbb{R})$:

$$S^m(\Omega; H_1)=\{s(x,h)=\sum_{j\geqq 0}h^{-m+j/2}s_j(x)\mid s_j\in C^\infty(\Omega; H_1)\}$$

et, en posant:

$$\Omega^*=\{(x,\xi)\in\Omega\times\mathbb{C}^n\mid \xi-i\nabla\Phi(x)\in v\}$$

où ν est un voisinage de 0 dans $\mathbb{R}^n$, on définit aussi pour deux espaces de Hilbert H_1 et H_2 :

$$S^m(\Omega^*; \mathscr{L}(H_1; H_2)) = \{b(x, \xi, h) = \sum_{j \geqq 0} h^{-m+j} b_j(x, \xi);$$

$$b_j \in C^\infty(\Omega^*; \mathscr{L}(H_1; H_2))\}$$

où on a noté $\mathscr{L}(H_1; H_2)$ l'espace normé des opérateurs linéaires continus de H_1 dans H_2.

Pour $b = \sum_{j \geqq 0} h^j b_j \in S^0(\Omega^*; \mathscr{L}(H_1; H_2))$, on définit l'action de l'opérateur B de symbole b sur $e^{-\Phi/h} S^m(\Omega; H_1)$ par la formule (qui provient d'un développement de phase stationnaire formel; *cf.* aussi [Ma1] §2) :

$$(3.2) \quad e^{\Phi/h} B(e^{-\Phi/h} s) \overset{\text{def}}{=} \sum_{\alpha \in \mathbb{N}^n} \frac{h^{|\alpha|}}{i^{|\alpha|} \alpha!} \partial_z^\alpha \left[\partial_\xi^\alpha b\left(\frac{x+z}{2}, i\nabla\Phi(x), h\right) s(z, h) e^{-\mathscr{H}(x, z)/h} \right]_{z=x}$$

où $\mathscr{H}(x, z) = \Phi(z) - \Phi(x) - (z-x)\nabla\Phi(x) = \mathscr{O}(|z-x|^2)$.

On a ainsi défini un opérateur :

$$B: \quad e^{-\Phi/h} S^m(\Omega; H_1) \to e^{-\Phi/h} S^m(\Omega; H_2)$$

et on constate que l'action naturelle de $A_E(h)$ sur $e^{-\Phi/h} S^m(\Omega; \mathscr{D}_Q \oplus \mathbb{C})$ coïncide avec celle définie en (3.2) pour l'opérateur de symbole $a_E(x, \xi)$, avec $H_2 = L^2(\mathbb{R}^p) \oplus \mathbb{C}$.

D'autre part, si l'on se donne un troisième Hilbert H_3 et $c = \sum_{j \geqq 0} h^j c_j \in S^0(\Omega^*; \mathscr{L}(H_2, H_3))$, alors, si C est l'opérateur de symbole $c(x, \xi, h)$, on voit que $B \circ C$ est un opérateur du même type, dont le symbole $d(x, \xi, h) = \sum_{j \geqq 0} h^j d_j(x, \xi) \in S^0(\Omega^*; \mathscr{L}(H_1, H_3))$ est donné par une formule identique à celle de [Ba] Théorème I-2-1, que l'on rappelle ici :

$$(3.3) \qquad d_j(x, \xi) = \sum_{|\alpha|+|\beta|+k+l=j} \frac{(-1)^{|\beta|}}{\alpha!\, \beta!\, (2i)^{|\alpha|+|\beta|}} (\partial_\xi^\alpha \partial_x^\beta b_k)(\partial_\xi^\beta \partial_x^\alpha c_l).$$

Notons maintenant $\Pi(x)$ la projection orthogonale sur u_1 dans $L^2(\mathbb{R}_y^p)$, et $\hat{\Pi}(x) = 1 - \Pi(x)$. Du fait que $E < \varepsilon_0$, on voit que l'opérateur $\xi^2 + \hat{\Pi} Q \hat{\Pi} - E \geqq \lambda_2(x) - E > 0$ est inversible (pour $x \in \Omega$) sur l'image de $\hat{\Pi}(x)$.

Il est alors élémentaire de vérifier que $a_E(x, \xi)$ est inversible, d'inverse :

$$a_E(x, \xi)^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{\Pi}(\xi^2 + \hat{\Pi} Q \hat{\Pi} - E)^{-1} \hat{\Pi} & u_1 \\ \langle \cdot, u_1 \rangle_Y & E - \xi^2 - \lambda_1(x) \end{pmatrix}$$

En particulier, $a_E(x, \xi)^{-1}$ dépend holomorphiquement de ξ dans $\{\mathrm{Re}(\xi^2)+\lambda_2(x)-E>0\}$, et donc, grâce au choix de Φ, on voit que :

$$a_E(x, \xi)^{-1} \in S^0(\Omega^*; \mathscr{L}(L^2(\mathbb{R}^p)\oplus\mathbb{C}; \mathscr{D}_Q\oplus\mathbb{C})). \tag{3.4}$$

Ceci permet, à l'aide de la formule de composition (3.3), de construire l'inverse formel de $A_E(h)$:

$$A_E(h)^{-1}: e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; L^2(\mathbb{R}^p)\oplus\mathbb{C}) \to e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; \mathscr{D}_Q\oplus\mathbb{C})$$

qui aura pour symbole $b=\sum h^j b_j \in S^0(\Omega^*; \mathscr{L}(L^2(\mathbb{R}^p)\oplus\mathbb{C}; \mathscr{D}_Q\oplus\mathbb{C}))$ avec (*cf.* [Ba] Proposition II-1.1) :

$$b_0=a_E^{-1},$$

$$b_j=\sum_{k=1}^{2j}\ \sum_{\substack{\alpha,\,\beta\in(\mathbb{N}^m)^k\\ \Sigma|\alpha_i|=\Sigma|\beta_i|=j}} c_j(\alpha, \beta)\, a_E^{-1}\prod_{i=1}^{k}(\partial_x^{\alpha_i}\partial_\xi^{\beta_i}a_E)\, a_E^{-1} \tag{3.5}$$

$$(j \geqq 1),$$

[où les $c_j(\alpha, \beta)$ sont des constantes universelles].

Notons $A_E(h)^{-1}=\begin{pmatrix} G_E & G_E^+ \\ G_E^- & G_E^{-+}\end{pmatrix}$.

Pour $s\in S^m(\Omega; \mathscr{D}_Q)$ et $t\in S^m(\Omega; \mathbb{C})$, on a donc :

$$A_E(h)\begin{pmatrix} se^{-\Phi/h} \\ 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ te^{-\Phi/h}\end{pmatrix}$$

si et seulement si :

$$(P-E)(se^{-\Phi/h})=0 \qquad \text{et} \qquad t=\langle s, u_1\rangle_Y$$

encore équivalent à :

$$G_E^{-+}(te^{-\Phi/h})=0 \qquad \text{et} \qquad se^{-\Phi/h}=G_E^+(te^{-\Phi/h}).$$

On a donc finalement montré :

PROPOSITION 3.1. — *Dans la situation décrite ci-dessus, et en notant* P_f *l'opérateur* P *agissant sur l'espace* $e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; \mathscr{D}_Q)$, ($m\in\mathbb{R}$ *fixé*), *on a une bijection* $\mathscr{I}_E$ *entre* $\mathrm{Ker}(P_f-E)$ *et* $\mathrm{Ker}\,G_E^{-+}$ *donnée par :*

$$\mathscr{I}_E(se^{-\Phi/h})=\langle s, u_1\rangle_Y e^{-\Phi/h}$$
$$\mathscr{I}_E^{-1}(te^{-\Phi/h})=G_E^+(te^{-\Phi/h})$$

où $G_E^+ : e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; \mathbb{C})\to e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; \mathscr{D}_Q)$ *a pour symbole principal* u_1, *et :*

$$G_E^{-+}: e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; \mathbb{C})\to e^{-\Phi/h}S^m(\Omega; \mathbb{C})$$

a pour symbole principal $E-\xi^2-\lambda_1(x)$.

Cette proposition ramène ainsi le problème de trouver des fonctions propres BKW formelles de P à celui de trouver des fonctions BKW dans le noyau de G_E^{-+}, qui lui est un opérateur pseudo-différentiel formel sur Ω dans un sens analogue à [Ma1], § 2.

Si l'on avait pris, à la place de $\lambda_1(x)$, un paquet de valeurs propres de $Q(x)$: $\lambda_1(x), \ldots, \lambda_N(x) \in C^\infty(\Omega)$, vérifiant :

$$\exists \varepsilon_0 > 0 \mid \forall x \in \Omega,\ \forall j \leqq N,\quad \lambda_j(x) + \varepsilon_0 < \operatorname{Inf}\{\operatorname{Sp} Q(x) \diagdown \{\lambda_1(x), \ldots, \lambda_N(x)\}\};$$

alors la même technique ramène formellement l'étude de P à celle d'un système $N \times N$ d'opérateurs pseudo-différentiels formels sur Ω, de symbole principal :

$$\operatorname{diag}(E - \xi^2 - \lambda_1(x), \ldots, E - \xi^2 - \lambda_N(x))$$

agissant sur des espaces $e^{-\Phi/h}(S^m(\Omega;\mathbb{C}))^N$ où cette fois Φ doit vérifier :

$$|\nabla\Phi|^2 \leqq \lambda_{N+1}(x) - \varepsilon_0$$

avec $\lambda_{N+1}(x) = \operatorname{Inf}\{\operatorname{Sp} Q(x) \diagdown \{\lambda_1(x), \ldots, \lambda_N(x)\}\}$.

4. DÉVELOPPEMENTS BKW

On retourne maintenant à notre situation de départ, c'est-à-dire que l'on se place à nouveau sous les conditions (1.1) à (1.5). On reprend aussi les notations des paragraphes 2 et 3. D'autre part, on suppose en plus que les puits U_j sont ponctuels et non dégénérés, c'est-à-dire :

$$U_j = \{a_j\} \quad \text{et} \quad \lambda_1''(a_j) > 0 \quad (j = 1, 2). \tag{4.1}$$

Soit $C_0 > 0$ (arbitrairement grand) tel que

$$C_0 \notin \operatorname{Sp}(-\Delta_x + (1/2)\langle \lambda_1''(a_1)x, x\rangle).$$

On va s'intéresser au spectre de P_1 dans $[0, C_0 h]$, et on pose $\psi_1(x) = d(x, a_1)$ où comme avant d désigne la distance d'Agmon associée à la métrique dégénérée $\lambda_1(x)\,dx^2$.

D'après [HeSj1] § 3, on sait que ψ_1 est C^∞ dans un voisinage Ω de a_1, où Ω contient l'intérieur de l'union de toutes les géodésiques minimales (relativement à d) issues de a_1, et de longueur strictement inférieure à S_0 (où $S_0 = d(a_1, a_2)$).

Le résultat principal de cette section est alors :

THÉORÈME 4.1. — *Sous les hypothèses* (1.1) *à* (1.5) *et* (4.1), *et pour* $S < S_0$, P_1 *n'a qu'un nombre fini de valeurs propres* $E_k(h)$, $1 \leqq k \leqq N_0$, *dans* $[0, C_0 h]$ (*égal au nombre de valeurs propres de* $-\Delta_x + (1/2)\langle \lambda_1''(a_1)x, x\rangle$ *dans* $[0, C_0]$), *et elles admettent des développements asymp-*

totiques (lorsque $h \to 0$) du type :

(4.2) $$E_k(h) \sim h\Big(e_k + \sum_{j \geq 1} \alpha_{j,k} h^{j/2}\Big)$$

où e_k est la k-ième valeur propre de $-\Delta_x + (1/2) \langle \lambda_1''(a_1)x, x \rangle$. De plus, si $E_k(h)$ est asymptotiquement simple [au sens que le développement (4.2) la définit de manière unique], alors, si $\varphi_{1,k}(x, y, h)$ désigne la fonction propre normalisée associée, $e^{\psi_1(x)/h} \varphi_{1,k}$ admet un développement asymptotique du type :

(4.3) $$e^{\psi_1(x)/h} \varphi_{1,k}(x, y, h) \sim h^{-m_k} \sum_{j \geq 0} a_{j,k}(x, y) h^{j/2}$$

dans $C^\infty(\Omega_S, \mathscr{D}_Q)$, où Ω_S est l'intérieur de l'union des géodésiques minimales (relativement à d) issues de a_1, et de longueur strictement inférieure à S. Pour $k=1$, on a aussi : $a_{0,1}(x, y) = \tilde{a}_0(x) u_1(x, y)$ avec $\tilde{a}_0(x) \neq 0$ pour tout $x \in \Omega$, et $m_1 = n/4$.

Démonstration. — Eu égard à la proposition 3.1, on commence par étudier le spectre de l'opérateur $E - G_E^{-+}$ sur $e^{-\psi_1/h} S^m(\Omega_S; \mathbb{C})$, pour $0 < E < \varepsilon_0 < \operatorname*{Inf}_{x \in \Omega} \{\lambda_2(x) - \lambda_1(x)\}$, où comme avant

$$\lambda_2(x) = \operatorname{Inf}\{\operatorname{Sp}(Q(x)) \setminus \lambda_1(x)\}.$$

[Ceci est rendu possible grâce à l'hypothèse (1.5) et le fait que $(\nabla\psi_1)^2 = \lambda_1$.]

Étant donné les hypothèses faites sur $\lambda_1(x)$, on voit que ce spectre peut s'étudier comme dans [HeSj1], § 3, et on obtient ainsi l'existence d'un nombre fini N_0 (égal au nombre de valeurs propres de $-\Delta_x + \frac{1}{2} \langle \lambda_1''(a_1)x, x \rangle$ dans $[0, C_0]$) de valeurs propres $\hat{E}_1(E, h), \ldots, \hat{E}_{N_0}(E, h)$ qui sont des séries formelles en $h^{1/2}$ du type :

$$\hat{E}_j(E, h) = e_j h + \sum_{k \geq 1} \alpha_{j,k}(E) h^{1+k/2}$$

où les $\alpha_{j,k}$ sont des fonctions bornées de E, en général non analytiques (sauf si e_j est simple).

Fixant ensuite $j \in \{1, \ldots, N_0\}$, et utilisant le fait que le symbole total de G_E^{-+} dépend analytiquement de $E \in [0, \varepsilon_0]$ pour (x, ξ) dans Ω_S^* [*cf.* (3.5) et l'expression de $a_E(x, \xi)^{-1}$], on peut définir l'opérateur $F_j(E_1)$ dont le symbole est obtenu en remplaçant formellement E par $e_j h + E_1 h^{3/2}$ dans le symbole de $E - G_E^{-+}$. (Ici, E_1 est un nouveau paramètre dans $[0, C_1]$, $C_1 > 0$ fixé assez grand).

Il résulte alors des constructions de [HeSj1], § 3 que celles des valeurs propres de $F_j(E_1)$ dont le premier terme est $e_j h$ s'écrivent :

$$E_k^{(j)}(E_1, h) = e_j h + \alpha_{k,1}^{(j)} h^{3/2} + \sum_{l \geq 2} \alpha_{k,l}^{(j)}(E_1) h^{1+l/2}$$

où cette fois $\alpha_{k,1}^{(j)}$ ne dépend pas de E_1.

Remplaçant ensuite formellement E_1 par $\alpha_{k,1}^{(j)}+E_2 h^{1/2}$ (avec E_2 comme nouveau paramètre) et itérant ce processus, on obtient finalement pour tout j une série formelle :

$$\tilde{E}_j(h)=e_j h+\sum_{k\geq 1}\alpha_{j,k}h^{1+k/2}$$

telle que, si $\tilde{G}_j^{-+}$ désigne l'opérateur dont le symbole est obtenu en substituant formellement $\tilde{E}_j(h)$ à E dans le symbole de G_E^{-+}, on puisse résoudre dans $S^{m_j}(\Omega_S;\mathbb{C})$ l'équation en $\tilde{u}_j$:

$$\tilde{G}_j^{-+}(e^{-\psi_1/h}\tilde{u}_j)=0 \tag{4.5}$$

avec en plus, dans le cas où $\tilde{E}_j=\tilde{E}_{j+1}=\ldots=\tilde{E}_{j+k}$: $(\tilde{u}_j,\ldots,\tilde{u}_{j+k})$ est orthonormée pour le produit scalaire formel $\langle u, v\rangle_{\psi_1}$ obtenu par le développement de phase stationnaire en a_1 (justifié par le fait que ψ_1 admet un point critique non dégénéré en a_1) de l'expression :

$$\int u(x,h)\,\overline{v(x,h)}\,e^{-2\psi_1(x)/h}\,dx.$$

Bien entendu, toutes les solutions $\tilde{u}_j$ de (4.5) seront supposées normalisées pour ce produit scalaire, ce qui impose le choix des m_j, et en particulier $m_1=n/4$ du fait que $\tilde{u}_1(x,h)$ est elliptique en a_1 (donc partout dans Ω_S par propagation).

D'autre part, si $\tilde{E}_j\neq\tilde{E}_k$ — par exemple

$$e_j=e_k,\qquad \alpha_{j,1}=\alpha_{k,1},\ \ldots,\ \alpha_{j,N}=\alpha_{k,N},\ \alpha_{j,N+1}\neq\alpha_{k,N+1}$$

— alors, du fait que $E-G_E^{-+}$ a un symbole du type $\xi^2+\lambda_1(x)+hf(x,\xi,E,h)$ avec f analytique en E, on voit que (pour tout m réel) :

$$(\tilde{E}_j-\tilde{G}_j^{-+})-(\tilde{E}_k-\tilde{G}_k^{-+}):\ e^{-\psi_1/h}S^m(\Omega_S)\to e^{-\psi_1/h}S^{m-2-(N+1)/2}(\Omega_S).$$

Comme de plus G_E^{-+} est formellement auto-adjoint pour le produit scalaire $\langle .,.\rangle_{\psi_1}$, on en déduit (avec une notation évidente) :

$$(\tilde{E}_j-\tilde{E}_k)\langle\tilde{u}_j,\tilde{u}_k\rangle_{\psi_1}=\mathcal{O}(h^{-m_j-m_k+\rho_j+\rho_k+2+(n+N+1)/2}) \tag{4.6}$$

où on a noté $2\rho_j$ (resp. $2\rho_k$) l'ordre d'annulation en a_1 du terme principal de $\tilde{u}_j$(resp. $\tilde{u}_k$). ρ_j ne diminue pas par l'action de $e^{\psi_1/h}G_E^{-+}e^{-\psi_1/h}$ (*cf.* [HeSj1], § 3), et vérifie par normalisation des $\tilde{u}_j$: $\rho_j+n/4=m_j$.

De (4.6), il vient donc (du fait aussi que $\tilde{E}_j-\tilde{E}_k\sim h^{1+(N+1)/2}$)

$$\langle\tilde{u}_j,\tilde{u}_k\rangle_{\psi_1}=\mathcal{O}(h) \tag{4.7}$$

ce qui assure finalement que la famille $(\tilde{u}_j)_{1\leq j\leq N_0}$ est libre.

En se référant encore à la proposition 3.1, on pose ensuite :

$$\tilde{v}_j=e^{\psi_1/h}\tilde{G}_j^{+}(\tilde{u}_j e^{-\psi_1/h})\in S^{m_j}(\Omega_S;\mathscr{D}_Q)$$

où $\tilde{G}_j^+$ est obtenu à partir de G_E^+ par substitution formelle de $\tilde{E}_j$ à E dans son symbole.

Les $\tilde{v}_j$ sont donc solution de :

$$e^{\psi_1/h}(P_f-\tilde{E}_j(h))(e^{-\psi_1(x)/h}\tilde{v}_j(x, y, h))=0 \tag{4.8}$$

dans $S^{m_j}(\Omega_S; L^2(\mathbb{R}^p))$.

D'autre part, du fait que $\tilde{u}_j=\langle \tilde{v}_j, u_1\rangle_Y$, la famille $(\tilde{v}_j)_{1\leqq j\leqq N_0}$ est nécessairement libre d'après (4.7) et, par le caractère formellement auto-adjoint de P_f, elle peut être supposée orthonormée pour le produit scalaire $\int_{\mathbb{R}^p}\langle .,.\rangle_{\psi_1} dy$. On a donc construit N_0 fonctions propres BKW formelles de P_1, associées à des valeurs propres dans $[0, C_0 h]$.

Par des arguments proches de ceux de [CDS], montrons maintenant :

LEMME 4.2. — $\# \operatorname{Sp}(P_1)\cap[0, C_0 h]=N_0$ *pour h assez petit, et* $\operatorname{Sp}(P_1)\cap[0, C_0 h]\subset\{e_1 h, \ldots, e_{N_0} h\}+\mathcal{O}(h^{3/2})$ *où les* e_j *sont les valeurs propres de* $-\Delta_x+(1/2)\langle\lambda_1''(a_1)x, x\rangle$ *dans* $[0, C_0]$.

Démonstration. — Considérons l'opérateur $A_E(h)=\begin{pmatrix} P_1-E & u_1\\ \langle ., u_1\rangle_Y & 0\end{pmatrix}$ comme agissant cette fois sur $L^2(M_1\times\mathbb{R}^p)\oplus L^2(M_1)$. Puisque u_1 est normalisée dans $L^2(\mathbb{R}^p)$, on vérifie que $A_E(h)$ est auto-adjoint de domaine $\mathcal{D}_{P_1}\oplus L^2(M_1)$. D'autre part, en notant encore $\Pi(x)$ la projection orthogonale sur u_1 dans $L^2(\mathbb{R}^p)$, et $\hat{\Pi}(x)=1-\Pi(x)$, et en utilisant le fait que $\hat{\Pi}P_1\hat{\Pi}-E\geqq(\lambda_2(x)-E)\hat{\Pi}\geqq\alpha\hat{\Pi}$ avec $\alpha>0$ pour $E>0$ assez petit, on montre facilement que $A_E(h)$ est inversible sur son image, d'inverse :

$$A_E(h)^{-1}=\begin{pmatrix} X & u_1-XP_1(.\,u_1)\\ \langle(1-P_1X)(.), u_1\rangle_Y & \langle(P_1XP_1-P_1+E)(.\,u_1), u_1\rangle_Y\end{pmatrix}$$

où $X=\hat{\Pi}(\hat{\Pi}P_1\hat{\Pi}-E)^{-1}\hat{\Pi}$ et l'on a noté $(.\,u_1)$ la multiplication par u_1 de $L^2(M_1)$ dans $L^2(M_1\times\mathbb{R}^p)$.

Posons

$$F_E=\langle(P_1-P_1\hat{\Pi}(\hat{\Pi}P_1\hat{\Pi}-E)^{-1}\hat{\Pi}P_1)(.\,u_1), u_1\rangle_Y$$

(opérateur de Feshbach). C'est donc un opérateur auto-adjoint sur $L^2(M_1)$, qui de plus vérifie :

$$\langle(P_1-(E_1-E)^{-1}P_1\hat{\Pi}P_1)(.\,u_1), u_1\rangle_Y\leqq F_E\leqq\langle P_1(.\,u_1), u_1\rangle_Y \tag{4.10}$$

avec $E_1=\operatorname{Inf}_{\mathbb{R}^n}\lambda_2(x)\,(>0)$.

Dans la double inégalité (4.10), les deux membres extrêmes sont des opérateurs différentiels de degré 2, qui en tant qu'opérateurs dépendant d'un petit paramètre h, admettent tous deux comme h-symbole principal $\xi^2+\lambda_1(x)$. Leurs j-ième valeurs propres admettent donc, par les techniques usuelles ([HeSj1], [Si]), un développement asymptotique en $h^{1/2}$ de terme principal $e_j h$. On en déduit que la j-ième valeur propre $\nu_j(\mathrm{E}, h)$ de $\mathrm{F_E}$ vérifie :

$$(4.11) \qquad \nu_j(\mathrm{E}, h) = e_j h + \mathcal{O}(h^{3/2})$$

où le $\mathcal{O}$ est uniforme par rapport à E (> 0 assez petit).

Notons $w_j(\mathrm{E}, h)$ une fonction propre normalisée réelle de $\mathrm{F_E}$ associée à $\nu_j(\mathrm{E}, h)$. Remarquons aussi que, vu l'expression de $\mathrm{A_E}(h)^{-1}$, on a (*cf.* aussi [CDS]) :

$$(4.12) \qquad \mathrm{E} \in \mathrm{Sp}(\mathrm{P}_1) \Leftrightarrow \mathrm{E} \in \mathrm{Sp}(\mathrm{F_E}).$$

Montrons que, pour tout j, l'équation $\nu_j(\mathrm{E}, h) = \mathrm{E}$ admet une solution unique dans $[0, \mathrm{C}_0 h]$. Quitte à réindexer les ν_j, on sait par la théorie standard (*cf.* [ReSi], [Ka]) que l'on peut les supposer analytiques en E, ainsi que les w_j (à $h > 0$ fixé). On a alors :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \nu_j}{\partial \mathrm{E}} &= \frac{\partial}{\partial \mathrm{E}}(\langle \mathrm{F_E} w_j(\mathrm{E}), w_j(\mathrm{E}) \rangle)\\ &= \langle \frac{\partial \mathrm{F_E}}{\partial \mathrm{E}} w_j(\mathrm{E}), w_j(\mathrm{E}) \rangle + 2\nu_j(\mathrm{E}) \langle w_j(\mathrm{E}), \frac{\partial w_j(\mathrm{E})}{\partial \mathrm{E}} \rangle\\ &= -\left\| (\hat{\Pi} \mathrm{P}_1 \hat{\Pi} - \mathrm{E})^{-1} \hat{\Pi} \mathrm{P}_1 (w_j(\mathrm{E}) u_1) \right\|^2\end{aligned}$$

où on a utilisé le fait que, $w_j(\mathrm{E})$ étant normalisée, $w_j(\mathrm{E})$ et $\dfrac{\partial w_j}{\partial \mathrm{E}}(\mathrm{E})$ sont nécessairement orthogonales.

On a donc $\partial \nu_j / \partial \mathrm{E} \leqq 0$, et [du fait aussi que $\nu_j(0, h) > 0$, $\nu_j(\varepsilon_0, h) - \varepsilon_0 < 0$] l'équation $\nu_j(\mathrm{E}, h) = \mathrm{E}$ admet une solution unique $\mathrm{E}_j(h)$ dans $[0, \varepsilon_0]$ ($\varepsilon_0 > 0$ et h assez petits). D'après (4.11), cette solution vérifie (après une nouvelle réindexation) :

$$\mathrm{E}_j(h) = e_j h + \mathcal{O}(h^{3/2}).$$

Les $\mathrm{E}_j(h)$, ($1 \leqq j \leqq \mathrm{N}_0$), sont donc d'après (4.12) les valeurs propres de P_1 dans $[0, \mathrm{C}_0 h]$, et du fait que les fonctions propres $v_j(h)$ associées vérifient $\langle v_j, u_1 \rangle_{\mathrm{Y}} = w_j(\mathrm{E}_j, h)$, celles-ci forment nécessairement une famille libre de $\mathrm{L}^2(\mathrm{M}_1 \times \mathbb{R}^p)$. (Il suffit en effet de considérer les v_j associées à une même valeur propre $\mathrm{E}_j = \mathrm{E}_{j_0}$, les différents espaces correspondants étant automatiquement orthogonaux par le caractère auto-adjoint de P.) $\square$

Pour finir la démonstration du théorème 4.1, on adopte maintenant la stratégie de [HeSj1], § 5, avec l'opérateur P_1.

Tout d'abord, notons $\hat{v}_j$ une somme asymptotique de $\tilde{v}_j$, $1 \leqq j \leqq \mathrm{N}_0$, et $\hat{\mathscr{E}}$ l'espace engendré par ~~les~~ $\chi \hat{v}_j e^{-\psi_1/h}$, où $\chi \in \mathrm{C}_0^\infty(\mathbb{R}^n)$, $\mathrm{Supp}\,\chi \subset \Omega_\mathrm{S}$, $\chi = 1$ sur $\mathrm{K} \subset\subset \Omega_\mathrm{S}$ (K arbitraire). Notons aussi $\mathscr{E}$ l'espace propre de P_1 associé aux valeurs propres dans $[0, \mathrm{C}_0 h]$. D'après le lemme 4.2, on a donc

$\dim \mathscr{E} \dim \hat{\mathscr{E}} = \mathrm{N}_0$. De plus, d'après (4.8) et la proposition 2.5 de [HeSj1] :

$$\sup_{v \in \mathscr{E},\ \| v \| = 1} d(v, \mathscr{E}) = \mathcal{O}(h^\infty) \tag{4.13}$$

[où $d(v, \mathscr{E}) = \inf_{w \in \mathscr{E}} \| v - w \|_{\mathrm{L}^2(\mathrm{M}_1 \times \mathbb{R}^p)}$), et les valeurs propres de P_1 admettent les $\tilde{\mathrm{E}}_j(h)$ comme développements asymptotiques.

Ensuite, l'inégalité d'Agmon (2.4) appliquée à P_1 montre comme dans [HeSj1], proposition 5.5, qu'il existe $\mathrm{C} > 0$ tel que pour tout $j \leqq \mathrm{N}_0$, on ait :

$$\| v_j e^{\psi_1/h} \|_{\mathrm{H}^1(\mathrm{M}_1;\ \mathrm{L}^2(\mathbb{R}^p))} = \mathcal{O}(h^{-\mathrm{C}})$$

(où les v_j désignent ici les fonctions propres normalisées de P_1 dans $\mathscr{E}$).

En suivant finalement la preuve du théorème 5.8 de [HeSj1] (et qui exploite essentiellement le fait que l'estimation (4.13) est optimale lorsqu'on restreint les fonctions à $\{\psi_1(x) \leqq \mathrm{c}h\}$, $c > 0$ arbitraire, et s'améliore loin du puits à l'aide d'une inégalité d'Agmon), on obtient :

$$\| e^{\psi_1/h} v_j - \hat{v}_j^* \|_{\mathrm{H}^1(\mathrm{K};\ \mathrm{L}^2(\mathbb{R}^p))} = \mathcal{O}(h^\infty) \tag{4.14}$$

avec $\hat{v}_j^* = \sum_k c_{j,k}(h) \hat{v}_j$ où $(c_{j,k}(h))_{1 \leqq j,k \leqq \mathrm{N}_0}$ est une matrice orthogonale, et $c_{j,k}(h) = \delta_{j,k}$ pour tout k si la valeur propre $\mathrm{E}_j(h)$ associée à v_j est asymptotiquement simple.

Pour en déduire un développement dans $\mathrm{C}^\infty(\Omega_\mathrm{S}, \mathscr{D}_\mathrm{Q})$, posons, j étant fixé, $\omega = e^{\psi_1} v_j - \hat{v}_j^*$. On a donc $\| \omega \|_{\mathrm{H}^1(\mathrm{K},\ \mathrm{L}^2)} = \mathcal{O}(h^\infty)$ et :

$$e^{\psi_1/h}(\mathrm{P} - \mathrm{E}_j)(e^{-\psi_1/h}\omega) = \mathcal{O}(h^\infty) \quad \text{dans } \mathrm{C}^\infty(\mathrm{K};\ \mathrm{L}^2(\mathbb{R}^p)) \tag{4.15}$$

d'après (4.8).

On en déduit :

$$\mathrm{P}\omega + 2h\nabla_x\psi_1 . \nabla_x\omega + h\omega\Delta\psi_1 - (\lambda_1(x) + \mathrm{E}_j)\omega = \mathcal{O}(h^\infty)$$

dans $\mathrm{C}^\infty(\mathrm{K}, \mathrm{L}^2)$, et donc, d'après (4.14) :

$$\| \mathrm{P}\omega \|_{\mathrm{H}^1(\mathrm{K};\ \mathrm{L}^2)} = \mathcal{O}(h^\infty).$$

Prenons maintenant $\mathrm{K}_1 \subset\subset \mathrm{K}$, $\chi \in \mathrm{C}_0^\infty(\mathring{\mathrm{K}})$, $\chi = 1$ sur K_1. On a alors dans $\mathrm{H}^1(\mathbb{R}^n;\ \mathrm{L}^2)$:

$$\mathrm{P}\chi(x)\omega(x, y) = \chi\mathrm{P}\omega + [\mathrm{P}, \chi]\omega = \chi\mathrm{P}\omega + \mathcal{O}(|\omega\nabla\chi| + |\chi\nabla_x\omega|) = \mathcal{O}(h^\infty)$$

et donc (en supposant, quitte à rajouter une constante à P, que $\mathrm{V} \geqq 1$) :

$$h^2 \| \nabla_x(\chi\omega) \|^2 + | \nabla_y(\chi\omega) \|^2 + \| \mathrm{V}^{1/2}\chi\omega \|^2 = \langle \mathrm{P}\chi\omega, \chi\omega \rangle_{\mathrm{L}^2(\mathbb{R}^{n+p})} = \mathcal{O}(h^\infty);$$

puis, en écrivant (à l'aide d'intégrations par parties et de (1.2)) :

$$\begin{aligned} \| \mathrm{P}\chi\omega \|_{\mathrm{L}^2}^2 = \| (h^2\Delta_x + \Delta_y)\chi\omega \|^2 + \| \mathrm{V}\chi\omega \|^2 \\ + 2h^2 \| \mathrm{V}^{1/2}\nabla_x(\chi\omega) \|^2 + 2 \| \mathrm{V}^{1/2}\nabla_y(\chi\omega) \| \\ + \mathcal{O}(\| \mathrm{V}\chi\omega \| [h \| \nabla_x(\chi\omega) \| + \| \nabla_y(\chi\omega) \|]) \end{aligned}$$

on en déduit

$$\chi\omega = \mathcal{O}(h^\infty) \quad \text{dans } L^2(\mathbb{R}^n; \mathcal{D}_Q) \cap H^2(\mathbb{R}^n, L^2).$$

Itérant ensuite le processus en dérivant l'équation (4.15) par rapport à x, on en déduit finalement :

$$\omega = \mathcal{O}(h^\infty) \quad \text{dans } C^\infty(K_1; \mathcal{D}_Q),$$

d'où le résultat du fait que K, et donc aussi K_1, sont des compacts arbitraires de Ω_S.

5. APPLICATION : EFFET TUNNEL ENTRE DEUX PUITS PONCTUELS NON DÉGÉNÉRÉS DE λ_1

On revient ici à la situation de départ, où λ_1 possède exactement deux puits de potentiel U_1 et U_2 [*cf.* (1.3)], qui sont de plus ponctuels et non dégénérés [*cf.* (4.1)].

En appliquant la proposition 2.1 et la formule de Green, on voit que l'écart entre les deux premières valeurs propres de P est donné par :

$$E_1^+(h) - E_1^-(h) = 2h^2 \int_{\Gamma \times \mathbb{R}_y^p} \left(\varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \nu} - \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \nu} \right) ds\, dy + \mathcal{O}(e^{-(S_0+\varepsilon_0)/h})$$

avec $\varepsilon_0 > 0$, où φ_j ($j = 1, 2$) désigne la première fonction propre normalisée de P_j, Γ est une hypersurface régulière à bord contenant $\{d(x, U_1) = d(x, U_2) = S_0/2\}$ dans son intérieur, ν est la normale unitaire de Γ dirigée vers U_2, et ds son élément de volume.

Appliquant ensuite le théorème 4.1, on voit que φ_j est de la forme (pour x près de Γ) :

$$\varphi_j(x, y) = h^{-n/4} (\alpha_j(x)\, u_1(x, y) + \mathcal{O}(h^{1/2}))\, e^{-d(x, U_j)/h}$$

où $\alpha_j(x)$ ne s'annule pas, et où le $\mathcal{O}(h^{1/2})$ est valable dans $C^\infty(K, \mathcal{D}_Q)$ (K étant un voisinage de Γ).

On en déduit immédiatement l'estimation (à rapprocher de celle de [HeSj1], théorème 6.6) :

THÉORÈME 5.1. — *Sous les hypothèses* (1.1) *à* (1.5) *et* (4.1), *les deux premières valeurs propres* $E_1^\pm(h)$ *de* P *vérifient :*

$$\frac{1}{c} h^{1/2} e^{-S_0/h} \leqq E_1^+(h) - E_1^-(h) \leqq c h^{1-n/2} e^{-S_0/h}$$

uniformément pour $h > 0$ *assez petit, et avec* $S_0 = d(U_1, U_2)$, $c > 0$ *étant une constante.*

Remarque 5.2. — Si l'on suppose en plus que λ_1 est symétrique par rapport à un hyperplan de $\mathbb{R}^n$, on peut aussi obtenir des estimations sur l'écart entre les valeurs propres plus hautes de P, d'une manière analogue à celles de [Ma1], [Ma2]. De même, les résultats sur les puits ponctuels dégénérés de [MaRo] doivent s'adapter sans problème à l'étude de l'approximation de Born-Oppenheimer.

RÉFÉRENCES

[AvSe] P. AVENTINI et R. SEILER, On the Electronic Spectrum of the Diatomic Molecular Ion, *Comm. Math. Phys.*, vol. **41**, 1975, p. 119-134.

[Ba] A. BALAZARD-KONLEIN, Calcul fonctionnel pour des opérateurs h-admissibles à symbole opérateur et applications, *Thèse de 3e cycle*, Université de Nantes, 1985.

[BoOp] M. BORN et R. OPPENHEIMER, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*, vol. **84**, 1927, p. 457.

[CDS] J. P. COMBES, P. DUCLOS et R. SEILER, *The Born-Oppenheimer approximation*, Rigorous atomic and molecular physics, G. VELO, A. WIGHTMAN ed., p. 185-212, New York : Plenum, 1981.

[CoSe] J. M. COMBES et R. SEILER, Regularity and Asymptotic Properties of the Discrete Spectrum of Electronic Hamiltonians, *Int. J. of Quantum Chemistry*, vol. **XIV**, 1978, p. 213-229.

[Ha] G. A. HAGEDORN, High order corrections to the time-independant Born-Oppenheimer Approximation I: smooth potentials, *Ann. Inst. H. Poincaré*, Sect. A, 47 (1987), p. 1-19.

[HeRo] B. HELFFER et D. ROBERT, Calcul fonctionnel par la transformation de Mellin et opérateurs admissibles, *J. Funct. An.*, **53**, n° 3, 1983.

[HeSj1] B. HELFFER et J. SJÖSTRAND, Multiple wells in the semiclassical limit I, *Comm. P.D.E.*, vol. **9**, (4), 1984, p. 337-408.

[HeSj2] B. HELFFER et J. SJÖSTRAND, Puits multiples en limite semi-classique II - Interaction moléculaire, Symétries, Perturbation, *Ann. I.H.P.*, vol. **42**, n° 2, 1985, p. 127-212.

[Ka] T. KATO, *Perturbation Theory for Linear Operators*, Springer Verlag.

[Kl] M. KLEIN, On the Mathematical Theory of Predissociation, *Ann. of Physics*, vol. **178**, n° 1, 1987, p. 48-73.

[Le] S. LEFEBVRE, Manuscrit, juin 1986.

[Ma1] A. MARTINEZ, Estimations de l'effet tunnel pour le double puits I, *J. Math. Pures et Appl.*, vol. **66**, 1987, p. 195-215.

[Ma2] A. MARTINEZ, Estimations de l'effet tunnel pour le double puits II, États hautement excités, *Bull. S.M.F.*, 116, 1988, p. 199-229.

[MaRo] A. MARTINEZ et M. ROULEUX, Effet tunnel entre puits dégénérés, *Comm. P.D.E.* 13 (9), 1157-1187, (1988).

[ReSi] M. REED et B. SIMON, *Methods of Modern Mathematical Physics*, Academic Press, 1978.

[Ro] D. ROBERT, *Autour de l'approximation semi-classique*, Birkäuser, 1987.

[Si] B. SIMON, Semiclassical Limit of Low Lying Eigenvalues I, Non Degenerate Minima: Asymtotic Expansions, *Ann. I.H.P.*, vol. **38**, n° 3, 1983, p. 295-307.

(*Manuscrit reçu le* 28 *avril* 1988)
(*Version révisée reçue le* 29 *novembre* 1988.)