

JOURNÉES ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES

ANDRÉ MARTINEZ

Développements asymptotiques dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Journées Équations aux dérivées partielles (1988), p. 1-4

http://www.numdam.org/item?id=JEDP_1988__A10_0

© Journées Équations aux dérivées partielles, 1988, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Journées Équations aux dérivées partielles » (<http://www.math.sciences.univ-nantes.fr/edpa/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

Développements asymptotiques dans l'approximation de Born-Oppenheimer

ANDRÉ MARTINEZ

1. Introduction.

L'approximation de Born-Oppenheimer est une méthode introduite dans [Bo-Op] pour l'étude du spectre des molécules. Elle consiste essentiellement à traiter séparément les particules légères (électrons de masse m), et les particules lourdes (noyaux de masse M). En pratique, le quotient m/M est de l'ordre de 10^{-4} , et les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Aussi est-il légitime de considérer -dans un premier temps- que les noyaux sont fixes, et donc que les électrons sont soumis à l'action d'un potentiel coulombien statique et se répartissent suivant les états propres de ce potentiel. Les lentes vibrations des noyaux ne déformeront a priori que très peu (on dit : "adiabatement") ces états propres électroniques.

Ainsi, pour l'ion H_2^+ comportant deux noyaux (de positions x_1 et x_2) et un électron (de position y) l'hamiltonien du système s'écrit :

$$P = P_N - \frac{1}{2m}\Delta_y + V(x_1, x_2, y)$$

où V est le potentiel d'interaction et $P_N = -\frac{1}{2M}(\Delta_{x_1} + \Delta_{x_2})$ est l'hamiltonien quantique libre associé à l'énergie cinétique des noyaux. Pour étudier le spectre de P , on commence donc par faire abstraction de P_N , ce qui conduit à trouver les éléments propres de la famille d'opérateurs (indiquée par $x = (x_1, x_2)$) :

$$Q(x) = -\frac{1}{2m}\Delta_y + V(x, y) .$$

Pour une valeur propre donnée $\lambda(x)$ de $Q(x)$, associée à la fonction propre $u(x, y)$, on considère ensuite l'hamiltonien obtenu en remplaçant $Q(x)$ par $\lambda(x)$ dans l'expression de P . On a alors éliminé la variable y , le nouvel opérateur étant :

$$\tilde{P} = P_N + \lambda(x) .$$

Si \tilde{E} est une valeur propre de \tilde{P} , associée à une fonction propre $a(x)$, l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à dire que l'on aura une valeur propre E de P proche de \tilde{E} , associée à une fonction propre $v(x, y)$ proche de $a(x) u(x, y)$.

Il est à noter que les minima du potentiel $\lambda(x)$ (appelé potentiel effectif) s'interprètent physiquement comme les positions d'équilibre des noyaux, autour desquelles ceux-ci vont vibrer.

Dans un article de 1981, COMBES, DUCLOS et SEILER [CDS] ont rendu rigoureuse la méthode de Born-Oppenheimer, et montré que pour le système à N -corps décrit par l'hamiltonien :

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

(sur $L^2(\mathbb{R}_x^n \times \mathbb{R}_y^p)$), les énergies admettent un développement limité en puissances de $h^{1/2}$, jusqu'à l'ordre h^3 . Bien entendu, on a posé ici $h = (m/M)^{1/2}$.

Si maintenant le potentiel V est supposé régulier, G. HAGEDORN a montré dans [Ha] que les énergies admettent des développements asymptotiques complets en puissances de $h^{1/2}$. Pour cela, il a construit des quasi-modes de P autour des positions d'équilibre (supposées non dégénérées) des noyaux.

On se propose ici, en se plaçant sous des hypothèses analogues à celles de [Ha], de montrer en plus que les fonctions propres de P admettent des développements BKW du type $(\sum_{j \geq 0} a_j(x, y) h^{j/2}) e^{-\psi(x)/h}$ où ψ sera une distance d'Agmon associée au potentiel effectif.

2. Résultats.

On fait sur le potentiel V les hypothèses suivantes :

$$(H1) \quad V \in C^1(\mathbb{R}^{n+p}), V(\cdot, y) \in C^\infty(\mathbb{R}^n) \text{ pour tout } y \in \mathbb{R}^p,$$

$$\text{et } \exists \gamma \in \mathbb{R} \text{ tel que } V \geq \gamma.$$

Les opérateurs $P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y)$ et $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$ sont alors essentiellement auto-adjoints à partir de C_0^∞ , et on désigne par les mêmes lettres leurs extensions auto-adjointes.

On suppose en outre :

$$(H2) \quad \forall x_0 \in \mathbb{R}^n, \forall \alpha \in \mathbb{N}^n, \exists C_{\alpha, x_0} > 0$$

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

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

Sous l'hypothèse (H2), on montre que le domaine de $Q(x)$ ne dépend pas de $x \in \mathbb{R}^n$, et a une structure naturelle d'espace de Hilbert. On le note \mathcal{D}_Q .

On pose $\lambda_1(x) = \text{Inf Sp} Q(x)$ et, par translation, on se ramène à $\text{Inf}_{\mathbb{R}^n} \lambda_1(x) = 0$. On se place alors dans le cas d'un seul minimum non dégénéré pour $\lambda_1(x)$, en supposant aussi que le spectre de P est discret près de 0 :

$$(H3) \quad \lim_{|x|+|y| \rightarrow \infty} V(x, y) > 0, \lambda_1^{-1}(0) = \{0\}, \lambda_1''(0) > 0.$$

Finalement, on suppose que $\lambda_1(x)$ est dans le spectre discret de $Q(x)$ pour x voisin de la position d'équilibre. Plus précisément :

$$(H4) \quad \exists \Omega \text{ voisinage ouvert de } 0 \text{ dans } \mathbb{R}^n$$

$$\text{tel que } \lambda_1(x) < \lim_{|y| \rightarrow \infty} V(x, y) \text{ pour tout } x \in \Omega.$$

Un exemple d'hamiltonien vérifiant (H1) à (H4) est donné par le potentiel : $V(x, y) = (1 + x^2)^2 y^2$.

On note $u_1(x, y)$ la fonction propre positive de $Q(x)$ associée à $\lambda_1(x)$, et normalisée dans $L^2(\mathbb{R}_y^p)$. Il est alors assez facile de montrer que $\lambda_1 \in C^\infty(\Omega)$ et $u_1 \in C^\infty(\Omega; \mathcal{D}_Q)$.

Notons aussi H_0 l'oscillateur harmonique associé à $\lambda_1(x)$ en 0, c'est-à-dire :

$$H_0 = -\Delta_x + \frac{1}{2} \langle \lambda_1''(0)x, x \rangle .$$

Notre résultat est alors :

THÉORÈME. *Sous les hypothèses (H1) à (H4), fixons $C_0 > 0$ arbitrairement grand, avec $C_0 \notin \text{Sp } H_0$, et notons :*

$$\{e_1, \dots, e_{N_0}\} = \text{Sp } H_0 \cap [0, C_0] .$$

Alors :

$$\text{Sp } P \cap [0, C_0 h] = \{E_1(h), \dots, E_{N_0}(h)\}$$

où $E_k(h)$ admet le développement asymptotique :

$$(1) \quad E_k(h) \sim e_k h + \sum_{j \geq 1} \alpha_{j,k} h^{1+j/2} , \quad (\alpha_{j,k} \in \mathbb{R}) .$$

Si de plus $E_k(h)$ est asymptotiquement simple - au sens qu'elle est simple et que le développement (1) la définit de manière unique - alors la fonction propre normalisée v_k associée vérifie :

$$(2) \quad e^{\psi(x)/h} v_k(x, y, h) \sim h^{-m_k} \sum_{j \geq 0} a_{j,k}(x, y) h^{j/2}$$

dans $C^\infty(\Omega'; \mathcal{D}_Q)$. Ici on a noté $\psi(x) = d(x, 0)$, d étant la distance d'Agmon associée à la métrique dégénérée $\lambda_1(x) dx^2$, et Ω' est le voisinage de 0 défini par l'intersection de Ω et de l'intérieur de l'union des géodésiques minimales (relativement à d) issues de 0.

D'autre part, pour $j = 0$ dans le développement (2), on a :

$$a_{0,k}(x, y) = a_k(x) u_1(x, y)$$

avec $a_k \in C^\infty(\Omega')$. On a aussi pour $k = 0$:

$$a_0 \text{ est elliptique et } m_0 = \frac{n}{4} .$$

On renvoie à [Ma] pour la démonstration de ce résultat, où on trouvera aussi une application dans le cas où λ_1 admet deux puits ponctuels non dégénérés : à savoir une estimation du splitting entre les deux premières valeurs propres de P , qui est à rapprocher de celle obtenue par HELFFER et SJÖSTRAND dans [He-Sj]§.6.

Bibliographie

- [Bo-Op] M. BORN-R. OPPENHEIMER, *Zur quantentheorie der Molekeln*, Annalen der Physik, 84, (1927), 457.
- [CDS] J.P. COMBES-P. DUCLOS-R. SEILER, *The Born-Oppenheimer approximation*, Rigorous atomic and molecular physics (eds G. Velo, A. Wightman), p. 185-212, New-York : Plenum 1981.
- [Ha] G.A. HAGEDORN, *High order corrections to the time independant Born-Oppenheimer approximation I : smooth potentials*, Annals of Math. 124, (1986), p. 571-590 [erratum 126 (1987), p. 219].
- [He-Sj] B. HELFFER-J. SJÖSTRAND, *Multiple wells in the semiclassical limit I*, Comm. P.D.E., 9(4), (1984), 337-408.
- [Ma] A. MARTINEZ, *Développements asymptotiques et effet tunnel dans l'approximation de Born-Oppenheimer*, Preprint Univ. Paris-Sud, (1988).