

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

FRANCK DAUMER

Équations de Schrödinger avec potentiels singuliers et à longue portée dans l'approximation de liaison forte

Annales de l'I. H. P., section A, tome 64, n° 1 (1996), p. 1-31

http://www.numdam.org/item?id=AIHPA_1996__64_1_1_0

© Gauthier-Villars, 1996, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P., section A » 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/>

Équations de Schrödinger avec potentiels singuliers et à longue portée dans l'approximation de liaison forte

par

Franck DAUMER

U.R.A.-C.N.R.S. n° 758, D.M.I.,
Université de Nantes, 44072 Nantes Cedex 03, France.

RÉSUMÉ. – Cet article est une adaptation des techniques semi-classiques développées par B. Helffer et J. Sjöstrand à l'étude spectrale de molécules de type coulombien en dimension quelconque. Nous nous plaçons dans l'approximation des liaisons fortes, ce qui correspond à supposer que la distance entre les noyaux est grande. Nous obtenons en particulier, pour un nombre quelconque de noyaux, une généralisation d'une formule de « splitting » déjà connue pour la molécule H_2^+ .

ABSTRACT. – This paper is a adaptation of some techniques developed by B. Helffer and J. Sjöstrand for the spectral studies of some Coulomb-type molecules in arbitrary dimensions. We use the tight-binding approximation, which implies that the distance between the nuclei is supposed to be large. In particular, we obtain a generalization of the splitting-formula established previously for the H_2^+ molecule.

1. INTRODUCTION

On s'intéresse à l'étude spectrale de l'opérateur de Schrödinger $H := -\Delta + V$ en dimension n dans l'approximation du tight-binding.

On suppose que

$$V(x) = \sum_{j=1}^N V_j(x - R_j), \quad V_j \text{ borelien,} \quad \lim_{|x| \rightarrow +\infty} V_j = 0 \quad (1.1)$$

On suppose de plus que les potentiels V_j sont Δ -compacts, c'est-à-dire d'après [6] § B.2.2 Proposition 15, que

$$\left. \begin{aligned} \forall \varepsilon > 0, \quad \exists C_\varepsilon > 0, \quad \forall u \in H^2(\mathbf{R}^n), \\ \|V_j u\|_{L^2} \leq \varepsilon \|\Delta u\|_{L^2} + C_\varepsilon \|u\|_{L^2}. \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

Cette condition est automatiquement satisfaite si V_j est un potentiel régulier qui tend vers zéro à l'infini. Elle est également satisfaite en dimension $n = 3$ pour des potentiels $V_j \in L^2_{\text{loc}}(\mathbf{R}^3)$ qui tendent vers zéro à l'infini, ce qui est le cas des potentiels coulombiens. D'après le théorème de Kato-Rellich, H est alors un opérateur auto-adjoint (cf. [6] ou [16]) de domaine $H^2(\mathbf{R}^n)$. les paramètres du problème sont :

$$\vec{R} := (R_i - R_j)_{i < j} \in (\mathbf{R}^n)^{N(N-1)/2}, \quad R := \inf_{i < j} |R_i - R_j|. \quad (1.3)$$

L'approximation du tight-binding consiste à supposer que R est suffisamment grand ce qui a pour effet, en première approximation, de découpler les potentiels. Le problème correspondant à la molécule H_2^+ a déjà été étudié de façon très précise par Graffi, Grecchi, Harrell et Silverstone dans [8], mais il semble que leur méthode soit très spécifique au double puits coulombien en dimension 3. Ce problème a aussi fait l'objet d'une thèse [3] en dimension quelconque pour des potentiels réguliers à courte portée. le problème V périodique avec champ magnétique constant a aussi été étudié dans cette thèse ainsi que dans [4]. Une technique basée sur les déterminants de Fredholm a récemment permis à G. V. Gallonov, V. L. Oleinik et B. S. Pavlov d'aborder le cas périodique dans [7].

Pour des potentiels coulombiens $V_j = \frac{-z_j}{|x|}$ avec des noyaux $R_j = \frac{R_j^0}{h^2}$, R_j^0 étant fixé et h tendant vers zéro, le changement de variable $y = h^2 x$ transforme le problème en l'étude semi-classique de l'opérateur de Schrödinger $-h^2 \Delta + \sum_{j=1}^N V_j(x - R_j^0)$. On pourra alors consulter les travaux de B. Helffer et de J. Strömstrand [9], [10], [11], [12] qui concernent l'approximation semi-classique avec potentiels réguliers à fond de puits non dégénérés ainsi qu'un article de A. Mohamed [15] pour des potentiels à singularités coulombiennes. Dans le cas général, l'approximation du tight-binding n'est pas équivalente à l'approximation semi-classique. Cependant,

les techniques semi-classiques développées par B. Helffer et J. Sjöstrand s'adaptent bien. Rappelons que ces techniques nous ont aussi permis d'étudier des équations non linéaires de Hartree [3] et de Hartree-Fock [5].

Avant de présenter ses résultats, l'auteur tient à remercier Bernard Helffer pour les nombreuses discussions sur ce sujet et pour l'avoir invité à l'institut Mittag-Leffler de Stockholm où ce travail a été rédigé.

L'article est organisé de la façon suivante.

– Au paragraphe 1, nous utilisons une technique de découplage inspirée des travaux de B. Helffer et J. Sjöstrand précédemment cités ainsi que de ceux de Ph. Briet, J. M. Combes et P. Duclos dans [2]. Nous donnons un résultat de localisation des fonctions propres de H près des puits r_1, \dots, R_N . Nous en déduisons ensuite un résultat de comparaison entre

le spectre de H et celui de $\bigoplus_{j=1}^N H_j^0$, avec $H_j^0 := -\Delta + V_j$.

– Le paragraphe 2 est consacré à l'écriture sous forme matricielle de l'opérateur H . Nous montrons que la matrice de H est constituée d'une matrice diagonale et d'une matrice dite « d'interaction » exponentiellement petite dont les coefficients sont exprimés explicitement partir des fonctions propres d'opérateurs de Schrödinger (dits de référence) formés à partir de H en ne conservant qu'un seul puits.

– Nous en déduisons alors au paragraphe 3 des développements du type Rayleigh-Schrödinger pour les valeurs propres négatives de H lorsque celles-ci sont induites par des valeurs propres simples de H_j^0 .

– Dans le but d'étudier les effets tunnels, le paragraphe 4 est consacré à la détermination du développement asymptotique de la matrice d'interaction obtenue au paragraphe 2. De part la formule des coefficients de cette matrice, nous devons étudier le comportement à « l'infini » des fonctions propres des opérateurs de référence. Nous développons une technique WKB avec paramètre semi-classique vectoriel. Cette technique est essentiellement basée sur le principe du maximum et est inspirée des travaux de T. & M. Hoffmann-Ostenhof et J. Swetina [13].

– Au paragraphe 5, nous donnons des formules explicites du « splitting » pour certaines molécules.

2. DESCRIPTION DU SPECTRE DE H

Sous les hypothèses (1.1) et (1.2), V et V_j sont des opérateurs Δ -compact. On en déduit que le spectre essentiel de H est le même que celui de $-\Delta$,

c'est-à-dire $[0, +\infty)$. Il s'agit donc de décrire le spectre négatif de H . L'idée de base est que si les atomes sont suffisamment éloignés, alors, en première approximation, ces atomes n'interagissent pas. Le spectre de H doit donc être proche de celui de $\bigoplus_{j=1}^N H_j^0$ que nous supposons non vide. La preuve mathématique de ce résultat est essentiellement basée sur la localisation des fonctions propres de H près des noyaux R_j . Cela fait l'objet du

LEMME 2.1. – *Sous les hypothèses (1.1) et (1.2). Soit I un intervalle compact de $]-\infty, 0[$. Soit u une fonction propre normalisée de H associée à une valeur propre $\lambda \in I$. Alors pour tout $0 < \varepsilon < 1$, il existe une constante $C_{I,\varepsilon} < +\infty$ telle que*

$$\|e^{(1-\varepsilon)|\lambda|^{1/2} \min_{1 \leq j \leq N} |x-R_j|} u\|_{H^1(\mathbf{R}^n)} \leq C_{I,\varepsilon}. \quad (2.1)$$

Démonstration. – Ce type de résultat est classique chez Agmon [1] et chez Helffer-Sjöstrand [9], [10]. On utilise l'estimation d'énergie suivante obtenue à partir de la formule de Green.

$$\begin{aligned} 0 &= \langle e^\phi (H - \lambda) u, e^\phi u \rangle \\ &= \int_{\mathbf{R}^n} |\nabla (e^\phi u)|^2 dx + \int_{\mathbf{R}^n} (V - \lambda - |\nabla \phi|^2) |e^\phi u|^2 dx, \end{aligned}$$

avec $\phi := (1 - \varepsilon)|\lambda|^{1/2} \min_{1 \leq j \leq N} |x - R_j|$. On a alors $|\nabla \phi|^2 \leq -(1 - \varepsilon)^2 \lambda$.

En outre, d'après (1.1), il existe $a = a_{I,\varepsilon}$ tel que $V \geq \frac{\varepsilon \lambda}{2}$ si $\phi \geq a$. On a

alors $V - \lambda - |\nabla \phi|^2 \geq -\frac{\varepsilon \lambda}{2}$ si $\phi \geq a$ et donc

$$\begin{aligned} &\|\nabla (e^\phi u)\|_{L^2}^2 - \frac{\varepsilon \lambda}{2} \|e^\phi u\|_{L^2}^2 \\ &\leq - \int_{\phi < a} \left(V - \lambda - |\nabla \phi|^2 + \frac{\varepsilon \lambda}{2} \right) |e^\phi u|^2 dx. \end{aligned}$$

On en déduit alors que

$$\begin{aligned} \|e^\phi u\|_{H^1(\mathbf{R}^n)}^2 &\leq C_{I,\varepsilon} \left(1 + \int_{\mathbf{R}^n} |V| u^2 dx \right) \\ &\leq C_{I,\varepsilon} (1 + \|u\|_{L^2(\mathbf{R}^n)} \|Vu\|_{L^2(\mathbf{R}^n)}). \end{aligned}$$

En outre, puisque u est une fonction normalisée de H , d'après (1.2), $\|Vu\|_{L^2}$ est majorée par une constante qui ne dépend que I . ■

Ce résultat de localisation permet alors, suivant une technique due à B. Helffer et J. Sjöstrand, de montrer le

THÉORÈME 2.2. – 1. *Sous les hypothèses (1.1) et (1.2). Soit I un intervalle compact de $] - \infty, 0[$ tel que*

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \text{Sp } H_j^0 \cap \partial I = \emptyset. \quad (2.2)$$

($\text{Sp } H_j^0$ désignant le spectre de H_j^0). *Alors il existe $R_I > 0$ tel que, pour $R \geq R_I$, on ait une bijection*

$$\gamma_{I, \bar{R}} : \text{Sp } \bigoplus_{j=1}^N H_j^0 \cap I \rightarrow \text{Sp } H \cap I \quad (2.3)$$

qui converge uniformément vers Id_I (i.e. : l'identité de I) quand R tend vers l'infini. (Il est sous-entendu que les valeurs propres doivent être répétées avec leur multiplicité).

2. *Si de plus, les potentiels vérifient l'estimation*

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \limsup_{|x| \rightarrow \infty} |x|^\sigma |V_j(x)| < +\infty, \text{ avec } \sigma > 0, \quad (2.4)$$

alors

$$\forall R \geq R_I, \quad \|\gamma_{I, \bar{R}} - \text{Id}_I\|_{L^\infty} \leq C_I R^{-\sigma}. \quad (2.5)$$

Démonstration. – Le spectre de H et de H_j^0 étant discret dans I , on a

$$\text{Sp } H_j^0 \cap I = \{\lambda_{j,1}^0, \dots, \lambda_{j,m_j}^0\} \quad \text{et} \quad \text{Sp } H \cap I = \{\lambda_1, \dots, \lambda_{m_j}\},$$

chacune de ces valeurs propres étant comptée avec sa multiplicité. Soit $\{u_{j,1}^0, \dots, u_{j,m_j}^0\}$ un système orthonormé de fonctions propres de H_j^0 :

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \forall 1 \leq k \leq m_j, \quad H_j^0 u_{j,k}^0 = \lambda_{j,k}^0 u_{j,k}^0.$$

Soit \mathcal{E} l'espace spectral de H associé à l'intervalle I et \mathcal{F} l'espace engendré par les fonctions $\tau_j u_{j,k}^0$, $1 \leq j \leq N$, $1 \leq k \leq m_j$. τ_j étant la translation de vecteur R_j sur $L^2(\mathbf{R}^n)$: $\tau_j f(x) := f(x - R_j)$. On définit alors une distance non symétrique entre \mathcal{E} et \mathcal{F} par

$$\begin{aligned} \vec{d}(\mathcal{E}, \mathcal{F}) &:= \sup_{\substack{\phi \in \mathcal{E} \\ \|\phi\|=1}} d(\phi, \mathcal{F}) = \|(\text{Id} - \Pi_{\mathcal{F}})/_{\mathcal{E}}\| \\ &= \|\Pi_{\mathcal{E}} - \Pi_{\mathcal{F}} \Pi_{\mathcal{E}}\| = \|\Pi_{\mathcal{E}} - \Pi_{\mathcal{E}} \Pi_{\mathcal{F}}\|, \end{aligned} \quad (2.6)$$

$\Pi_{\mathcal{E}}$ et $\Pi_{\mathcal{F}}$ étant les projecteurs orthogonaux de $L^2(\mathbf{R}^2)$ sur \mathcal{E} et \mathcal{F} . La démonstration du théorème repose sur le résultat suivant :

LEMME 2.3 :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \vec{d}(\mathcal{F}, \mathcal{E}) = \lim_{R \rightarrow \infty} \vec{d}(\mathcal{E}, \mathcal{F}) = 0. \quad (2.7)$$

Démonstration. – D’après (2.2), il existe un voisinage compct J de ∂I tel que

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \text{Sp } H_j^0 \cap J = \emptyset. \quad (2.8)$$

Montrons tout d’abord que, si R est assez grand, alors

$$\text{Sp } H \cap J = \emptyset. \quad (2.9)$$

Supposons par l’absurde que dans un ensemble Λ de valeurs arbitrairement grandes de R , il existe $\lambda \in J$ et $u \in H^2(\mathbf{R}^n)$ tels que $H u = \lambda u$ et $\|u\|_{L^2} = 1$. Soit $\zeta \in C_0^\infty(\mathbf{R}^n)$ valant 1 au voisinage de 0 et à support dans $B\left(0, \frac{1}{2}\right)$. On pose $\zeta_j(x) := \zeta\left(\frac{x - R_j}{R}\right)$ si $1 \leq j \leq N$. D’après (2.1), si $R \in \Lambda$ est assez grand, il existe $1 \leq j \leq N$ tel que

$$\|\zeta_j u\|_{L^2} \geq \frac{1}{\sqrt{2N}}.$$

En outre, $\zeta_j u$ est un quasi-mode de H_j^0 . En effet,

$$(\tau_j H_j^0 \tau_j^* - \lambda) \zeta_j u = -[\Delta, \zeta_j] u - \sum_{i \neq j} V_i(\cdot - R_i) \zeta_j u.$$

D’après (1.1) et (2.1),

$$\sup_{\substack{R \rightarrow \infty \\ R \in \Lambda}} (\tau_j H_j^0 \tau_j^* - \lambda) (\zeta_j u) = 0 \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n).$$

On en déduit alors que

$$d(\lambda, \text{Sp } \tau_j H_j^0 \tau_j^*) \leq \frac{\|(H_j - \lambda) \zeta_j u\|_{L^2}}{\|\zeta_j u\|_{L^2}} \rightarrow 0,$$

ce qui contredit (2.8) et démontre (2.9). En outre,

$$(H - \lambda_{j,k}^0) \tau_j u_{j,k}^0 = \sum_{i \neq j} V_i(\cdot - R_i) \tau_j u_{j,k}^0.$$

D’après (2.1), avec $N = 1$, on a

$$\|e^{(1-\varepsilon)|\lambda_{j,k}^0|^{1/2}|x-R_j|} \tau_j u_{j,k}^0\|_{H^1(\mathbf{R}^n)} \leq C_{I,\varepsilon}. \quad (2.10)$$

On en déduit alors, d’après (1.1), que

$$\lim_{R \rightarrow \infty} (H - \lambda_{j,k}^0) \tau_j u_{j,k}^0 = 0 \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n).$$

D'après la proposition 2.3 de [H-S 1], on a alors

$$\vec{d}(\mathcal{F}, \mathcal{E}) \leq \frac{(\dim \mathcal{F})^{1/2} \sup_{j,k} \|(H - \lambda_{j,k}^0) \tau_j u_{j,k}^0\|_{L^2}}{|J| (\lambda_{\min}^0)^{1/2}}$$

où $|J|$ est la longueur de J et λ_{\min}^0 est la plus petite valeur propre de la matrice de Gram $S^0 := (\langle u_{j,k}^0, u_{i,l}^0 \rangle)$. Puisque les fonctions propres $u_{j,1}^0, \dots, u_{j,m_j}^0$ sont orthonormées, on déduit de (2.10) que $\lim_{R \rightarrow \infty} \lambda_{\min}^0 = 1$. Par conséquent, $\lim_{R \rightarrow \infty} \vec{d}(\mathcal{F}, \mathcal{E}) = 0$. En particulier, grâce au lemme 1.3 de [H-S 1], si R est assez grand, $\dim \mathcal{F} \leq \dim \mathcal{E}$.

Il reste alors à établir la seconde limite. Soit u_1, \dots, u_m une base orthonormée de \mathcal{E} telle que $H u_j = \lambda_j u_j$, $\lambda_j \in I$. On pose alors $u_{j,k}(x) := (\zeta_k u_j)(x + R_k)$, $1 \leq j \leq m$, $0 \leq k \leq N$. D'après (1.1) et (2.1), on a

$$\lim_{R \rightarrow \infty} (H_k^0 - \lambda_j) u_{j,k} = 0 \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n).$$

On en déduit alors, grâce à la proposition 2.5 de [H-S 1], que

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \forall 1 \leq j \leq m, \\ d(u_{j,k}, \text{Vect}\{u_{k,1}^0, \dots, u_{k,m_k}^0\}) \leq \frac{\|(H_k^0 - \lambda_j) u_{j,k}\|_{L^2}}{|J|}.$$

Par conséquent,

$$\forall 1 \leq j \leq m, \quad \lim_{R \rightarrow \infty} d(u_j, \mathcal{F}) = 0.$$

Ceci démontre que $\lim_{R \rightarrow \infty} \vec{d}(\mathcal{E}, \mathcal{F}) = 0$ à condition de montrer que $m = \dim \mathcal{E}$ soit borné indépendamment de R . Plus précisément, montrons que $m \leq \dim \mathcal{F}$. Par l'absurde, supposons que $m > \dim \mathcal{F}$. On a alors

$$\vec{d}(\text{Vect}\{u_1, \dots, u_{\dim \mathcal{F}+1}\}, \mathcal{F}) \leq \sum_{j=1}^{\dim \mathcal{F}+1} d(u_j, \mathcal{F}) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0.$$

D'après le lemme 1.3 de [HS 1], si R est assez grand, il existe une injection de $\text{Vect}\{u_1, \dots, u_{\dim \mathcal{F}+1}\}$ dans \mathcal{F} ce qui est absurde. ■

Pour R assez grand, il existe donc bien une bijection $\gamma_{I, \bar{R}}$ entre $\text{Sp} \bigoplus_{j=1}^N H_j^0 \cap I$ et $\text{Sp} H \cap I$. Soient $\mu_1^0, \dots, \mu_\alpha^0$ les valeurs propres distinctes

de $\text{Sp} \bigoplus_{j=1}^N H_j^0$ situées dans I . On note ν_j^0 la multiplicité de μ_j^0 . Soit $\varepsilon > 0$ tel que

$$\forall 1 \leq j \leq \alpha, \quad \text{Sp} \bigoplus_{j=1}^N H_j^0 \cap [\mu_j^0 - \varepsilon, \mu_j^0 + \varepsilon] = \{\mu_j^0\}.$$

D'après ce qui précède, en remplaçant I par $[\mu_j^0 - \varepsilon, \mu_j^0 + \varepsilon]$, si R est assez grand, H possède exactement ν_j^0 valeurs propres (comptées avec leur multiplicité) dans l'intervalle $[\mu_j^0 - \varepsilon, \mu_j^0 + \varepsilon]$. En outre, on a vu que $m = \nu_1^0 + \dots + \nu_\alpha^0$. On en déduit que, si R est assez grand, alors

$$\text{Sp} H \cap I \subset \bigcup_{j=1}^{\alpha} [\mu_j^0 - \varepsilon, \mu_j^0 + \varepsilon].$$

On peut donc bien choisir la bijection $\gamma_{I, \bar{R}}$ de telle sorte qu'elle tende uniformément vers Id_I quand R tend vers l'infini.

Pour établir le point 2, on vérifie, d'après (2.4) et (2.10), que

$$(H - \lambda_{j,k}^0) \tau_j u_{j,k}^0 = \mathcal{O}(R^{-\sigma}) \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n).$$

On en déduit alors que

$$d(\mu_j, \text{Sp} H) = \mathcal{O}(R^{-\sigma}).$$

De même, on montre que

$$d(\lambda_j, \text{Sp} \bigoplus_{j=1}^n H_j^0) = \mathcal{O}(R^{-\sigma}).$$

Par suite, la bijection $\gamma_{I, \bar{R}}$ vérifie nécessairement (2.5).

3. REPRÉSENTATION MATRICIELLE DE H

Afin d'obtenir les développements asymptotiques des valeurs propres de H et pour étudier les effets tunnels, nous allons représenter H sous forme matricielle. Plus précisément, nous déterminerons une base de l'espace spectral de H correspondant à un intervalle I vérifiant les mêmes hypothèses qu'au théorème 2.2. On en déduira alors la matrice de H dans cette base. Nous devons définir les opérateurs de référence. Les opérateurs H_j^0 définis au paragraphe 1 ne sont pas assez « proches » de H (sauf si les potentiels V_j sont à décroissance exponentielle). On définit alors

$$H_j := -\Delta + V_j(x - R_j) + \chi(x - R_j) \sum_{i \neq j} V_i(x - R_i) \quad \text{sur } H^2(\mathbf{R}^n), \quad (3.1)$$

avec $\chi \in C_0^\infty(B(0, (1 - \delta)R))$, valant 1 sur $B(0, (1 - 2\delta)R)$, $\delta \in (0, 1/2)$ arbitrairement petit. En procédant comme au paragraphe précédent, on montre la

PROPOSITION 3.1. – *Sous les hypothèses (1.1) et (1.2). Soit I un intervalle compact de $(-\infty, 0)$ vérifiant l'hypothèse (2.2). Alors il existe $R_I > 0$ tel que pour $R \geq R_I$, on ait les bijections suivantes*

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \gamma_{j,I,\bar{R}} : \text{Sp } H_j^0 \cap I \rightarrow \text{Sp } H \cap I, \quad (3.2)$$

où $\gamma_{j,I,\bar{R}}$ tend uniformément vers Id_I quand R tend vers l'infini. Si de plus, les potentiels V_j vérifient l'estimation (2.4), alors

$$\forall R \geq R_I, \quad \forall 1 \leq j \leq N, \quad \|\gamma_{j,I,\bar{R}} - \text{Id } I\|_{L^\infty} \leq C_I R^{-\sigma}. \quad (3.3)$$

On numérote les valeurs propres de H_j (en tenant compte de leur multiplicité) de la façon suivante :

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \text{Sp } H_j \cap I = \{\lambda_{j,1}, \dots, \lambda_{j,m_j}\}. \quad (3.4)$$

Soit $\{u_{j,1}, \dots, u_{j,m_j}\}$ un système orthonormé de fonctions réelles de H_j :

$$\left. \begin{array}{l} \forall 1 \leq j \leq N, \quad \forall 1 \leq k, \ell \leq m_j, \\ H_j u_{j,k} = \lambda_{j,k} u_{j,k}, \quad \langle u_{j,k}, u_{j,\ell} \rangle = \delta_{k,\ell}. \end{array} \right\} \quad (3.5)$$

Soit \mathcal{E} l'espace spectral de H associé à l'intervalle $I := [I_-, I_+] \subset (-\infty, 0)$ et soit \mathcal{G} l'espace engendré par les fonctions u_α , avec $\alpha := (j, k)$, $1 \leq j \leq N$, $1 \leq k \leq m_j$. Pour des raisons de commodité, on utilisera les notations $j(\alpha) := j$, $k(\alpha) := k$. En procédant comme au lemme 2.1, on montre que

$$\forall 0 < \varepsilon < 1, \quad \forall \alpha, \quad \|e^{(1-\varepsilon)|\lambda_\alpha|^{1/2}|x-R_{j(\alpha)}|} u_\alpha\|_{H^1(\mathbf{R}^n)} \leq C_{I,\varepsilon}. \quad (3.6)$$

On en déduit alors, en procédant comme au lemme 2.3, que si R est assez grand,

$$\vec{d}(\mathcal{E}, \mathcal{G}) = \vec{d}(\mathcal{G}, \mathcal{E}) = \tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R}), \quad (3.7)$$

la notation $\tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R})$ signifiant que pour tout $0 < \eta < 1$, il existe $\delta > 0$ suffisamment petit tel que

$$\vec{d}(\mathcal{E}, \tilde{\mathcal{G}}) = \vec{d}(\mathcal{G}, \mathcal{E}) = \mathcal{O}(e^{-(1-\eta)|I_+|^{1/2}R}).$$

Soit $\Pi_{\mathcal{E}}$ le projecteur orthogonal de $L^2(\mathbf{R}^n)$ sur \mathcal{E} . On pose

$$\forall \alpha, \quad \tilde{u}_\alpha := \Pi_{\mathcal{E}} u_\alpha. \quad (3.8)$$

D'après (3.7), $\{\tilde{u}_\alpha\}$ est une base (non orthonormée) de \mathcal{E} telle que

$$\forall \alpha, \quad \tilde{u}_\alpha = u_\alpha + \tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R}) \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n). \quad (3.9)$$

LEMME 3.2. – *On a les estimations suivantes :*

1. $\forall \alpha, \langle \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle = 1 + \mathcal{O}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})$.
2. $\forall \alpha \neq \beta, \langle \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle = \langle u_\alpha, u_\beta \rangle + \tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R}) = \tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R})$.
3. $\forall \alpha, \langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\alpha \rangle = \lambda_\alpha + \mathcal{O}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})$.
4. $\forall \alpha \neq \beta, \langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle = \lambda_\alpha \langle u_\alpha, u_\beta \rangle + \langle r_\alpha, u_\beta \rangle + \tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R}) = \tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R})$, avec

$$\begin{aligned} r_\alpha &:= (H - \lambda_\alpha) u_\alpha = (1 - \chi(x - R_{j(\alpha)})) \sum_{i \neq j(\alpha)} V_i(x - R_i) u_\alpha \\ &= \tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R}) \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n). \end{aligned}$$

Démonstration. – D'après (3.7), on a

$$\begin{aligned} \langle \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle &= \langle u_\alpha, u_\beta \rangle - \langle (1 - \Pi_\mathcal{E}) u_\alpha, (1 - \Pi_\mathcal{E}) u_\beta \rangle \\ &= \langle u_\alpha, u_\beta \rangle + \tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R}), \end{aligned}$$

ce qui prouve les points 1 et 2. Puisque H commute avec $\Pi_\mathcal{E}$, on a aussi

$$\langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle = \langle H u_\alpha, u_\beta \rangle - \langle (1 - \Pi_\mathcal{E}) H u_\alpha, (1 - \Pi_\mathcal{E}) u_\beta \rangle.$$

En outre, d'après (3.6), $\langle \tilde{r}_\alpha \rangle = \tilde{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R})$ dans $L^2(\mathbf{R}^n)$. On en déduit alors le point 4 grâce à (3.7). Le point 3 se déduit du point 4 en remarquant que $\langle r_\alpha, u_\alpha \rangle = \tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})$ (d'après (3.6)). ■

Afin d'orthonormaliser la base $\{\tilde{u}_\alpha\}$, on considère la matrice de Gram définie par $\tilde{S} := (\langle \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle)_{\alpha, \beta}$. D'après le lemme précédent, on a

$$\tilde{S}^{-1/2} = I - \frac{1}{2}(\langle \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle)_{\alpha \neq \beta} + \tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R}). \quad (3.10)$$

On pose alors

$$\check{u}_\alpha := \sum_{\beta} (\tilde{S}^{-1/2})_{\alpha, \beta} \tilde{u}_\beta.$$

$\{\check{u}_\alpha\}$ est alors une base orthonormée de \mathcal{E} . Calculons la matrice de H dans cette base. D'après (3.10) et le lemme 3.2, on a

$$\forall \alpha, \quad \langle H \check{u}_\alpha, \check{u}_\alpha \rangle \equiv \lambda_\alpha \pmod{[\tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})]}. \quad (3.11)$$

Si $\alpha \neq \beta$, et $j(\alpha) = j(\beta)$, on a d'après (3.6), (3.10) et le lemme 3.2

$$\langle H \check{u}_\alpha, \check{u}_\beta \rangle \equiv 0 \pmod{[\tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})]}. \quad (3.12)$$

Il reste alors à calculer $\langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle$ pour $j(\alpha) \neq j(\beta)$. On a, d'après (3.10) et le lemme 3.2,

$$\begin{aligned} \langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle &\equiv \langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle - \frac{\langle \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle}{2} \\ &\quad \times (\langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\alpha \rangle + \langle H \tilde{u}_\beta, \tilde{u}_\beta \rangle) \text{ mod } [\tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})] \\ &\equiv \frac{\lambda_\alpha - \lambda_\beta}{2} \langle u_\alpha, u_\beta \rangle + \langle r_\alpha, u_\beta \rangle \text{ mod } [\tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})]. \end{aligned}$$

On en déduit la formule symétrique

$$\begin{aligned} \langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle &= \frac{\langle H \tilde{u}_\alpha, \tilde{u}_\beta \rangle + \langle H \tilde{u}_\beta, \tilde{u}_\alpha \rangle}{2} \\ &\equiv \frac{\langle r_\alpha, u_\beta \rangle + \langle r_\beta, u_\alpha \rangle}{2}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Si de plus, on suppose que

$$\lambda_\alpha = \lambda_\beta, \quad (3.14)$$

en procédant comme F. Klopp dans [14], on peut obtenir une formule plus simple à utiliser. On définit

$$\Omega_{\alpha, \beta} := \{x \in \mathbf{R}^n, |x - R_{j(\alpha)}| > |x - R_{j(\beta)}|\} \quad \text{et} \quad \Sigma_{\alpha, \beta} := \partial\Omega_{\alpha, \beta}.$$

On a

$$\langle r_\alpha, u_\beta \rangle = \int_{\Omega_{\alpha, \beta}} r_\alpha \cdot u_\beta \, dx + \int_{\Omega_{\beta, \alpha}} r_\alpha \cdot u_\beta \, dx.$$

En utilisant (3.14) et la formule de Green, la première intégrale est donnée par :

$$\begin{aligned} &\int_{\Omega_{\alpha, \beta}} r_\alpha \cdot u_\beta \, dx \\ &= \int_{\Sigma_{\alpha, \beta}} \left(u_\alpha \frac{\partial u_\beta}{\partial \vec{n}} - u_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial \vec{n}} \right) dS + \int_{\Omega_{\alpha, \beta}} u_\alpha \cdot r_\beta \, dx, \end{aligned}$$

où \vec{n} est la normale à $\Sigma_{\alpha, \beta}$ orientée de $R_{j(\alpha)}$ vers $R_{j(\beta)}$, et dS est la mesure de surface sur $\Sigma_{\alpha, \beta}$. En outre, d'après (3.6), cette dernière intégrale est négligeable. On obtient alors

$$\begin{aligned} \langle r_\alpha, u_\beta \rangle &\equiv \int_{\Sigma_{\alpha, \beta}} \left(u_\alpha \frac{\partial u_\beta}{\partial \vec{n}} - u_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial \vec{n}} \right) dS \text{ mod } [\tilde{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})]. \end{aligned}$$

En échangeant les rôles de α et de β , on obtient une formule analogue pour $\langle r_\beta, u_\alpha \rangle$. On a alors, d'après (3.13),

$$\begin{aligned} & \langle H \check{u}_\alpha, \check{u}_\beta \rangle \\ & \equiv \int_{\Sigma_{\alpha, \beta}} \left(u_\alpha \frac{\partial u_\beta}{\partial \vec{n}} - u_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial \vec{n}} \right) dS \text{ mod } [\check{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

On a donc le

THÉORÈME 3.3. – *Sous les hypothèses (1.1), (1.2) et (2.2), il existe $R_I > 0$ tel que pour $R \geq R_I$, le spectre de H dans I soit, modulo $\check{\mathcal{O}}(e^{-2|I_+|^{1/2}R})$, le même que celui de la matrice*

$$\text{Diag}(\lambda_\alpha) + (\theta_{\alpha, \beta})_{j(\alpha) \neq j(\beta)}. \quad (3.16)$$

Les coefficients $\theta_{\alpha, \beta}$ étant définis par (3.13) dans le cas général et par (3.15) dans le cas où l'hypothèse (3.14) est vérifiée.

COROLLAIRE 3.4. – *Sous les hypothèses (1.1), (1.2) et (2.2), il existe $R_I > 0$ tel que pour $R \geq R_I$, le spectre de H dans I soit $\{\lambda_\alpha\}$ modulo $\check{\mathcal{O}}(e^{-|I_+|^{1/2}R})$.*

4. DÉVELOPPEMENTS DE RAYLEIGH-SCHRÖDINGER

Pour $x \in \mathbf{R}^n \setminus \{0\}$, on adopte la notation $r = |x|$ et $\omega = x/r$. On suppose que les potentiels V_j admettent des développements asymptotiques à l'infini uniforme par rapport à $\omega \in S^{n-1}$ du type

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad V_j(x) \approx \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_{j,k}(x)}{r^k} \quad \text{si } r \rightarrow \infty. \quad (4.1)$$

$A_{j,k}$ étant une fonction de classe C^∞ sur $\mathbf{R}^n \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0. On a alors le

THÉORÈME 4.1. – *Sous les hypothèses (1.1), (1.2) et (4.1). Soit I un intervalle compact de $(-\infty, 0)$ vérifiant la condition (2.2) et tel que pour tout $1 \leq j \leq N$, les valeurs propres de H_j soient simples dans I . Alors les valeurs propres de H dans I admettent des développements asymptotiques (dits de Rayleigh-Schrödinger) du type*

$$\lambda \approx \lambda_0 + \sum_{\gamma \in \mathbf{N}^{N(N-2)/2} \setminus \{0\}} \frac{\lambda_\gamma(\vec{R})}{\vec{R}^\gamma} \quad \text{si } R \rightarrow \infty. \quad (4.2)$$

Avec $\gamma = (\gamma_{i,j})_{i < j}$, $\vec{R}^\gamma := \prod_{i < j} |R_i - R_j|^{\gamma_{i,j}}$, $\lambda_0 \in \text{Sp} \bigoplus_{j=1}^n H_j^0$ et λ_γ de classe C^∞ sur $\mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ homogène de degré zéro.

Démonstration. – D’après le corollaire 3.4, il s’agit de montrer que les valeurs propres de $\bigoplus_{j=1}^n H_j$ dans I admettent des développements asymptotiques du type (4.2). Soit $1 \leq j \leq N$. Quitte à découper l’intervalle I ; on peut supposer que $\text{Sp} H_j^0 \cap I = \{\lambda_0\}$, $\lambda_0 \in \overset{\circ}{I}$ étant une valeur propre simple. Soit $P_j := H_j^0 + Q_j$, avec $Q_j := \chi(x) \sum_{i \neq j} V_i(x + R_j - R_i)$. Il est clair que H_j et P_j sont unitairement équivalents. D’après la proposition 3.1, si $R \geq R_I$, on a $\text{Sp} P_j \cap I = \{\lambda_0\}$, $\lambda = \lambda_0 \mathcal{O}(R^{-1})$. Soient u_0 et $u \in H^2(\mathbf{R}^n)$ des fonctions propres normalisées de H_j^0 et P_j :

$$H_j^0 u_0 = \lambda_0 u_0, \quad P_j u = \lambda u, \quad \|u_0\|_{L^2} = \|u\|_{L^2} = 1.$$

Soit J_0 le pseudo-inverse de $H_j^0 - \lambda_0$ (cf. calcul fonctionnel [6] ou [16]):

$$J_0 (H_j^0 - \lambda_0) = (H_j^0 - \lambda_0) J_0 = I - \Pi_0,$$

où $\Pi_0 = \langle \cdot, u_0 \rangle u_0$ est le projecteur orthogonal sur $\text{Ker}(H_j^0 - \lambda_0)$. On a

$$(H_j^0 - \lambda_0) u = K u, \quad K := \lambda - \lambda_0 - Q_j = \mathcal{O}(R^{-1}) \quad \text{dans } L^\infty(\mathbf{R}^n). \quad (4.3)$$

En appliquant le pseudo-inverse J_0 , on en déduit que

$$(I - J_0 K) u = \Pi_0 u.$$

On a donc, pour R assez grand,

$$u = \sum_{\ell=0}^{\infty} (J_0 K)^\ell \Pi_0 u \quad \text{dans } L^\infty(\mathbf{R}^n). \quad (4.4)$$

On en déduit alors, d’après (4.3), que

$$0 = \langle K u, u_0 \rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} \langle K (J_0 K)^\ell \Pi_0 u, u_0 \rangle.$$

En outre, d’après (4.4), $\Pi_0 u_0 \neq 0$, donc

$$0 = \sum_{\ell=0}^{\infty} \langle K (J_0 K)^\ell u_0, u_0 \rangle. \quad (4.5)$$

On pose $t := (t_1, \dots, t_{j-1}, t_{j+1}, \dots, t_N) \in \mathbf{R}^{N-1}$ avec $t_i := |R_j - R_i|^{-1}$, $i \neq j$. Admettons provisoirement les deux résultats suivants.

LEMME 4.2. — Sous l'hypothèse (4.1), il existe des polynômes $a_\alpha(x)$, $\alpha \in \mathbf{N}^{N-1}$, de degré inférieur à $|\alpha|$, tels que pour tout $k \geq 1$, on ait

$$\left. \begin{aligned} \forall x \in \mathbf{R}^n, \quad \forall y \in B(O, 1/R_I), \\ |Q_j(x) - \sum_{|\alpha| \leq k} a_\alpha(x) t^\alpha| \leq C_k (1 + |x|)^{k+1} |t|^{k+1}. \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

LEMME 4.3. — Il existe $\eta > 0$ tel que $J_0 \in \mathcal{L}(L^2(\mathbf{R}^n, e^{\eta|x|/2} dx), H^2(\mathbf{R}^n, e^{\eta|x|/2} dx))$, $L^2(\mathbf{R}^n, e^{\eta|x|/2} dx)$ et $H^2(\mathbf{R}^n, e^{\eta|x|/2} dx)$ étant respectivement l'espace de Hilbert des fonctions u telles que $e^{\eta|x|} u \in L^2(\mathbf{R}^n)$ respectivement $e^{\eta|x|} u \in H^2(\mathbf{R}^n)$.

On déduit de ces deux lemmes, que la formule (4.5) s'écrit sous la forme

$$\forall k \geq 1, \quad F_k(\lambda, t) = \mathcal{O}(|t|^{k+1}), \quad (4.7)$$

où la fonction $F_k(\lambda, t)$ est définie à partir de la série (4.5) en ne sommant que sur les indices $\ell = 0, \dots, k$ (cf. (4.3)) et en remplaçant $K = \lambda - \lambda_0 - Q_j(x)$ par le développement (4.6). Cette deuxième manipulation est possible grâce au lemme (4.3) et à (2.10) : $\forall 0 < \varepsilon < 1$, $u_0 \in L^2(\mathbf{R}^n, e^{(1-\varepsilon)|\lambda|^{1/2}} |x| dx)$. La fonction F_k est alors polynomiale en $\lambda \in \mathbf{R}$ et $t \in \mathbf{R}^{N-1}$. En outre,

$$F_k(\lambda_0, 0) = 0, \quad \frac{\partial F_k}{\partial \lambda}(\lambda_0, 0) = \|u_0\|_{L^2}^2 = 1.$$

D'après le théorème des fonctions implicites, il existe une fonction $\lambda_k(t)$ de classe C^∞ au voisinage de 0 telle que

$$F_k(\lambda_k(t), t) = 0, \quad \lambda_k(0) = \lambda_0.$$

Grâce à (4.7) et au théorème des accroissements finis, il existe $\mu_k(t)$ tel que

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(t^{k+1}) &= F_k(\lambda, t) - F_k(\lambda_k, t) = \frac{\partial F_k}{\partial \lambda}(\mu_k(t), t)(\lambda - \lambda_k(t)), \\ \lim_{t \rightarrow 0} \mu_k(t) &= \lambda_0. \end{aligned}$$

On en déduit alors que $\lambda = \lambda_k(t) + \mathcal{O}(t^{k+1})$. On obtient alors (4.2) en développant λ_k en série de Taylor à l'origine. ■

Démonstration du lemme 4.2. — On suppose que $|x| \leq (1 - 2\delta)R$ (le cas $|x| \geq (1 - 2\delta)R$ étant évident). On a

$$Q_j(x) = \sum_{i \neq j} V_i(x + R_j - R_i).$$

Il s'agit donc de montrer le résultat pour chaque potentiel $V_i(x + R_j - R_i)$. D'après (4.1), on a

$$\forall K \geq 1, \quad |V_i(x + R_j - R_i) - \sum_{k=1}^K t_i^k B_{i,k}(t_i x)| \leq C_K |t|^{K+1},$$

avec

$$B_{i,k} := \frac{A_{i,k}(\nu_i + x)}{|\nu_i + x|^k}, \quad \nu_i := t_i(R_j - R_i) \in S^{n-1}.$$

$B_{i,k}$ est de classe C^∞ au voisinage de 0. On obtient alors le résultat en développant $B_{i,k}$ en série de Taylor à l'origine. ■

Démonstration du lemme 4.3. – Il existe une constante C telle que

$$\phi \in H^2(\mathbf{R}^n), \quad \|\phi\|_{H^2} \leq C (\|(H_j^0 - \lambda_0)\phi\|_{L^2} + \|\Pi_0 \phi\|_{L^2}).$$

En remplaçant ϕ par $e^{f_k} \phi$ avec $\phi \in H^2(\mathbf{R}^n)$, $f_k(x) := \eta(1 + |x|^2)^{1/2} \chi(x/k)$, $\chi \in C_0^\infty(\mathbf{R}^n)$ valant 1 au voisinage de l'origine, on déduit de l'estimation précédente que

$$\|e^{f_k} \phi\|_{H^2} \leq C (\|(e^{f_j} (H_j^0 - \lambda_0)\phi)\|_{L^2} + \|[\Delta, e^{f_k}] \phi\|_{L^2} + \|\Pi_0(e^{f_k} \phi)\|_{L^2}).$$

D'après (2.10), si $0 < \eta < |\lambda_0|^{1/2}$, alors

$$\|\Pi_0(e^{f_k} \phi)\|_{L^2} \leq C_\eta \|\phi\|_{L^2}.$$

En outre,

$$\|[\Delta, e^{f_k}] \phi\|_{L^2} \leq C(\eta + 1/k) \|e^{f_k} \phi\|_{H^1}.$$

On en déduit que si η est assez petit et si k est assez grand, alors

$$\forall \phi \in H^2(\mathbf{R}^n), \quad \|e^{f_k} \phi\|_{H^2} \leq C (\|(e^{f_k} H_j^0 - \lambda_0)\phi\|_{L^2} + \|\phi\|_{L^2}).$$

En remplaçant ϕ par $J_0 \psi$, $\psi \in L^2(\mathbf{R}^n)$, on en déduit que

$$\forall \psi \in L^2(\mathbf{R}^n), \quad \|e^{f_k} J_0 \psi\|_{H^2} \leq C (\|(e^{f_k} \psi)\|_{L^2} + \|\psi\|_{L^2}).$$

Ceci termine la démonstration du lemme en faisant tendre k vers l'infini. ■

Remarque 4.4. – D'après (4.2), (4.4) et (4.6), u admet un développement asymptotique quand R tend vers l'infini du type

$$u(x) \equiv u_0(x) + \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{u_{i,j,k}(x, \vec{R})}{|R_i - R_j|^k} \quad \text{dans } L^2(\mathbf{R}^n), \quad (4.8)$$

avec $u_{i,j,k}(x, \vec{R})$ homogène de degré zéro par rapport à \vec{R} . En fait, puisque

$$J_0 \in \mathcal{L}(L^2(\mathbf{R}^n), H^2(\mathbf{R}^n)),$$

ce développement est aussi valable dans $H^2(\mathbf{R}^n)$. Si de plus, les développements asymptotiques (4.1) sont dérivables formellement :

$$\forall |x| \geq r_0, \quad \forall \alpha \in \mathbf{N}^n, \quad \forall K \geq 1,$$

$$\left| \frac{\partial^\alpha}{\partial x^\alpha} \left(V_j(x) - \sum_{k=1}^K \frac{A_{j,k}(x)}{r^k} \right) \right| \leq C_{K,\alpha} r^{-K-1},$$

avec $r_0 > 0$ assez grand, $A_{j,k}$ de classe C^∞ sur $\mathbf{R}^n \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0. Alors, en utilisant l'équation $P_i u = \lambda u$, ainsi qu'un théorème de régularité pour P_i , on en déduit que (4.8) est valable dans tous les espaces de Sobolev H^s ($|x| > r_0$). Grâce à un théorème d'injection de Sobolev, de développement (4.8) est donc aussi valable dans l'espace

$$B^\infty(|x| \geq r_0)$$

$$:= \left\{ \phi \in C^\infty(|x| \geq r_0), \forall \alpha \in \mathbf{N}^n, \frac{\partial^\alpha u}{\partial x^\alpha} \in L^\infty(|x| \geq r_0) \right\}$$

muni de ses semi-normes standards.

5. ASYMPTOTIQUE DE LA MATRICE D'INTERACTION

Dans ce paragraphe, on suppose que les potentiels V_j vérifient les estimations (1.1), (1.2), (4.1) ainsi que

$$\forall 1 \leq j \leq N, \quad \forall |x| \geq r_0, \quad \left| \frac{\partial^\alpha V_j}{\partial x^\alpha}(x) \right| \leq C_\alpha \langle x \rangle^{-1-|\alpha|}. \quad (5.1)$$

On suppose également, que dans I , les valeurs propres de tous les opérateurs H_j sont simples. Dans le but d'obtenir un équivalent asymptotique de la matrice d'interaction $\theta_{\alpha, \beta})_{j(\alpha) \neq j(\beta)}$ définie par (3.15), nous allons étudier le comportement des fonctions propres \tilde{u}_α et \tilde{u}_β sur $\Sigma_{\alpha, \beta}$. On observe les notations du paragraphe précédent et on pose

$$u(x) := u_\alpha(x + R_j(\alpha)), \quad \lambda := \lambda_\alpha, \quad j := j(\alpha).$$

Nous allons commencer par construire une solution approchée de l'équation $P_j u = \lambda u$. On considère la fonction v définie pour $|x| \geq r_0$ par

$$v(r, \omega) := e^{-\int_{r_0}^r \phi(t, \omega) dt}, \quad \phi := \frac{n-1}{2r} + \sqrt{V_j + Q_j - \lambda}. \quad (5.2)$$

(r_0 étant choisi assez grand pour que $V_j + Q_j - \lambda > 0$.)

LEMME 5.1. — On a les estimations suivantes valables pour $r = |x| \geq r_0$:

$$\left| \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{n-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + V_j + Q_j - \lambda \right) v \right| \leq C \frac{v}{r^2}, \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} & |(-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) (\ln^k r \cdot v) - 2k| \\ & \times \lambda \left| \frac{\ln^{k-1} r}{r} v \right| \leq C_k \frac{\ln^{k+2} r}{r^2} v, \end{aligned} \quad (5.4)$$

avec des constantes C et C_k indépendantes de R . En outre, quitte à prendre r_0 suffisamment grand, il existe deux fonctions w_1 et w_2 définie pour $|x| \geq r_0$, de classe C^∞ , telles que

$$\left. \begin{aligned} & (-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) w_1 \geq 0 \quad \text{et} \quad \frac{v}{2} \leq w_1 \leq v, \\ & w_1(x) = \frac{1}{2} \quad \text{si} \quad |x| = r_0. \\ & (-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) w_2 \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{v}{2} \leq w_2 \leq v. \\ & w_2(x) = 1 \quad \text{si} \quad |x| = r_0. \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Démonstration. — On a

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{n-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + V_j + Q_j - \lambda \right) v &= \left(\left(\frac{n-1}{2r} \right)^2 + \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) v, \\ \text{supp } Q_j &\subset B(0, R). \end{aligned}$$

Ceci démontre (5.3) grâce à (5.1) (on choisit χ telle que $\forall \alpha \in \mathbf{N}^n$, $\frac{\partial^\alpha \chi}{\partial x^\alpha} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^{|\alpha|}}\right)$ dans $L^\infty(\mathbf{R}^n)$). Pour établir (5.4), on écrit le laplacien en coordonnées polaires :

$$\begin{aligned} & (-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) (\ln^k r \cdot v) \\ &= \ln^k r \cdot \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{n-1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + V_j + Q_j - \lambda \right) v \\ & \quad - 2k - \frac{\ln^{k-1} r}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{\ln^k r}{r^2} \Delta_\omega v + k \frac{\ln^{k-2} r}{r^2} (\ln r - 1) v, \end{aligned}$$

où Δ_ω désigne l'opérateur de Laplace-Beltrami sur la sphère S^{n-1} .

D'après (5.3), le premier terme est de l'ordre de $\frac{\ln^k r}{r^2} \cdot v$. En outre,

$\frac{\partial v}{\partial r} = -\phi v = -|\lambda|^{1/2} v + \mathcal{O}\left(\frac{v}{r}\right)$. Il reste alors à estimer $\Delta_\omega v$. Pour cela, on considère les champs de vecteurs tangents à la sphère S^{n-1} définis par $L_{k,\ell} := x_k \frac{\partial}{\partial x_\ell} - x_\ell \frac{\partial}{\partial x_k}$, $k < \ell$. On a $\Delta_\omega = \sum_{k < \ell} L_{k,\ell}^2$. Par conséquent,

$$\Delta_\omega v = \left(\sum_{k < \ell} \left(\int_{r_0}^r L_{k,\ell} \phi dt \right)^2 - \int_{r_0}^r L_{k,\ell}^2 \phi dt \right) v.$$

D'après (5.1), $L_{k,\ell} \phi$ et $L_{k,\ell}^2 \phi$ sont de l'ordre de $1/r$ et donc $\Delta_\omega v$ est de l'ordre de $\ln^2 r \cdot v$ ce qui démontre (5.4).

Pour établir (5.5), il suffit de choisir $w_1 := \left(1 - \frac{r_0}{2r}\right) v$ et $w_2 := \frac{1}{2} \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) v$ avec r_0 assez grand. ■

Avant de chercher un équivalent asymptotique de u , nous allons commencer par donner des majorations. Cela fait l'objet du

LEMME 5.2. – *Pour tout $\gamma \in \mathbf{N}^n$, pour tout $k_1 < \ell_1, \dots, k_m < \ell_m$, il existe une constante $C_{\gamma, m}$ telle que*

$$\forall |x| \geq r_0, \quad \left| L_{k_1, \ell_1} \cdots L_{k_m, \ell_m} \frac{\partial^\gamma u}{\partial x^\gamma} \right| \leq C_{\gamma, m} \ln^m r v. \quad (5.6)$$

Démonstration. – Commençons d'abord par le cas $\gamma = 0$ et $m = 0$. Grâce à un résultat de régularité pour l'opérateur P_j , u est bornée indépendamment de R dans tous les espaces de Sobolev H^s ($|x| \geq r_0$). En particulier, u est bornée indépendamment de R sur tout compact de \mathbf{R}^n . Il existe donc une constante $C > 0$ telle que

$$\forall R \geq R_I, \quad \forall |x| \geq r_0, \quad |u| \leq C w_1.$$

En outre, d'après (5.5) :

$$\forall |x| \geq r_0, \quad (-\Delta + V_j + Q_j - \lambda)(C w_1 \pm u) \geq 0.$$

Par conséquent, d'après le principe du maximum,

$$\forall R \geq R_I, \quad \forall |x| \geq r_0, \quad C w_1 \pm u \geq 0.$$

Ce qui prouve le résultat pour $\gamma = 0$ et $m = 0$.

Pour le cas général, on procède par récurrence sur $|\gamma| + m$. Supposons que le résultat soit vrai pour $|\gamma| + m \leq M - 1$. Montrons le pour $|\gamma| + m = M$. Puisque les champs de vecteurs $\frac{\partial}{\partial x_i}$ et $L_{k,\ell}$ commutent avec le laplacien Δ

sur \mathbf{R}^n , en appliquant l'opérateur différentiel $D := L_{k_1, \ell_1} \cdots L_{k_m, \ell_m} \frac{\partial^\gamma}{\partial x^\gamma}$ à l'équation $P_j u = \lambda u$, on a

$$(-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) Du = [V_j + Q_j, D] u.$$

$[V_j + Q_j, D] u$ est une combinaison linéaire de termes de la forme

$$L_{k_1, \ell_1} \cdots L_{k_p, \ell_p} \frac{\partial^\alpha u}{\partial x^\alpha} \cdot L_{k_{p+1}, \ell_{p+1}} \cdots L_{k_m, \ell_m} \frac{\partial^\beta (V_j + Q_j)}{\partial x^\beta},$$

avec $p + |\alpha| \leq M - 1$, $p \leq m$, et $\alpha + \beta = \gamma$. D'après (5.1) et l'hypothèse de récurrence, un tel terme est majoré par

$$C \frac{\ln^p r}{r^{1+|\beta|}} v.$$

On a donc

$$|[V_j + Q_j, D] u| \leq C \frac{\ln^{m-1} r}{r^2} v.$$

D'après (5.4), il existe $a > 0$ assez grand tel que

$$\begin{cases} (-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) (a \ln^m r \cdot v \pm Du) \geq 0, \\ a \ln^m r \cdot v \pm Du \geq 0, \quad \text{si } |x| = r_0. \end{cases}$$

D'après le principe du maximum, on en déduit que

$$\forall |x| \geq r_0, \quad Du \leq a \ln^m r \cdot v$$

ce qui démontre (5.6). ■

Les estimations (5.6) vont nous permettre d'obtenir le comportement asymptotique de la fonction u en utilisant des techniques d'équations différentielles ordinaires. Cela fait l'objet de la

PROPOSITION 5.3. – *Il existe une fonction Ω , indépendante de R , continue sur $\mathbf{R}^n \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0 telle que pour $|x| \geq R/2$, on ait, lorsque R tend vers l'infini*

$$\left. \begin{aligned} u(x) &= v(r) (\Omega(x) + o(1)), \\ \frac{\partial u}{\partial x_i} &= -|\lambda|^{1/2} v(r) (\Omega(x) + o(1)) \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

En outre, si λ correspond au niveau fondamental de P_j , alors la fonction Ω ne s'annule pas.

Démonstration. – On pose $\tilde{u} := r^{\frac{n-1}{2}} u$ et $\tilde{v} := r^{\frac{n-1}{2}} v = e^{-\int_{r_0}^r \psi dt}$, $\psi := \sqrt{V_j + Q_j - \lambda}$. Un calcul simple montre que

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_j + Q_j - \frac{\partial \psi}{\partial r} - \lambda \right) \tilde{v} = 0, \quad (5.8)$$

et

$$\left. \begin{aligned} \left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_j + Q_j - \frac{\partial \psi}{\partial r} - \lambda \right) \tilde{u} &= \tilde{f}, \\ \tilde{f} &= \frac{1}{r^2} \Delta_\omega \tilde{u} - \frac{\partial \psi}{\partial r} \tilde{u} - \frac{(n-1)(n-3)}{4r^2} \tilde{u}. \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

D'après (5.1) et (5.6), on a

$$\forall |x| \geq r_0, \quad |\tilde{f}(x)| \leq C \frac{\ln^2 r}{r^2} \tilde{v}. \quad (5.10)$$

En utilisant la méthode de variation des constantes, on obtient une solution particulière de l'équation (5.9) sous la forme

$$\left. \begin{aligned} \tilde{u}_0(r, \omega) &= -\tilde{v}(r, \omega) \int_r^\infty \tilde{v}(t, \omega)^{-2} \int_t^\infty \tilde{v} \tilde{f}(s, \omega) ds dt, \\ r &\geq r_0, \quad \omega \in S^{n-1}. \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

D'après (5.10), cette solution vérifie

$$\forall r \geq r_0, \quad \forall \omega \in S^{n-1}, \quad |\tilde{u}_0(r, \omega)| \leq C \frac{\ln^2 r}{r} \tilde{v}. \quad (5.12)$$

On en déduit qu'il existe une fonction $\Omega_R(\omega)$ telle que

$$\forall r \geq r_0, \quad \forall \omega \in S^{n-1}, \quad \tilde{u}(r, \omega) = \Omega_R(\omega) \tilde{v}(r, \omega) + \tilde{u}_0. \quad (5.13)$$

Puisque \tilde{u} , \tilde{v} et \tilde{u}_0 sont de classe C^∞ , il en va de même de Ω_R . En outre, d'après (5.1), on a $\psi = \psi_\infty \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right) \right)$, avec $\psi_\infty := \sqrt{V_j - \lambda}$. On en déduit alors que

$$\tilde{v} = \tilde{v}_\infty \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{r}{R}\right) \right) \quad \text{si } \frac{r}{R} \rightarrow 0, \quad \text{avec } \tilde{v}_\infty := e^{-\int_{r_0}^r \psi dt}. \quad (5.14)$$

D'après la remarque 4.4, on a aussi

$$\tilde{u} = \tilde{u}_\infty + \mathcal{O}\left(\frac{r}{R}\right) \quad \text{dans } L^\infty(\mathbf{R}^n), \quad (5.15)$$

$r^{\frac{n-1}{2}} \tilde{u}_\infty$ étant une fonction propre (indépendante de R) de l'opérateur $H_j^0 = -\Delta + V_j$. D'après (5.12) et (5.13), on a

$$\Omega_R(\omega) = \frac{\tilde{u}}{\tilde{v}}(r, \omega) + \mathcal{O}\left(\frac{\ln^2 r}{r}\right).$$

Par conséquent, d'après (5.14) et (5.15),

$$\limsup_{R \rightarrow \infty} \Omega_R \leq \frac{\tilde{u}_\infty}{\tilde{v}_\infty} + \mathcal{O}\left(\frac{\ln^2 r}{r}\right)$$

$$\liminf_{R \rightarrow \infty} \Omega_R \leq \frac{\tilde{u}_\infty}{\tilde{v}_\infty} + \mathcal{O}\left(\frac{\ln^2 r}{r}\right).$$

On en déduit donc que

$$\limsup_{r \rightarrow \infty} \frac{\tilde{u}_\infty}{\tilde{v}_\infty} \leq \liminf_{R \rightarrow \infty} \Omega_R \leq \limsup_{R \rightarrow \infty} \Omega_R \leq \liminf_{r \rightarrow \infty} \frac{\tilde{u}_\infty}{\tilde{v}_\infty}.$$

Ceci prouve l'existence d'une fonction Ω telle que

$$\Omega_R(\omega) = \Omega(\omega) + o(1) \quad \text{quand } R \rightarrow \infty.$$

Toutes les estimations précédentes sont uniformes en ω . Par conséquent, la convergence de Ω_R est uniforme sur S^{n-1} . En particulier, la fonction Ω est continue. La première égalité de (5.7) est alors une conséquence de (5.12) et (5.13). Pour obtenir le comportement asymptotique de $\frac{\partial u}{\partial x_i}$, on dérive l'équation $P_j u = \lambda u$ par rapport à x_i :

$$(-\Delta + V_j + Q_j - \lambda) \frac{\partial u}{\partial x_i} = -\left(\frac{\partial V_j}{\partial x_i} + \frac{\partial Q_j}{\partial x_i}\right) u.$$

D'après (5.1) et (5.6), le second membre est de l'ordre de $r^{-2} v$. En passant en coordonnées polaires, on a alors

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_j + Q_j - \frac{\partial \psi}{\partial r} - \lambda\right) \frac{\partial u}{\partial x_i} = \tilde{f}_i$$

avec

$$\frac{\partial u}{\partial x_i} := r^{\frac{n-1}{2}} \frac{\partial u}{\partial x_i} \quad \text{et} \quad \tilde{f}_i = \mathcal{O}\left(\frac{\ln^2 r}{r^2}\right).$$

On procède alors comme précédemment et on montre qu'il existe une fonction $\Omega_i \in C^0(s^{s-1})$ telle que

$$\forall |x| \geq R/2,$$

$$\frac{\partial u}{\partial x_i}(r, \omega) = (\Omega_i(\omega) + o(1)) v(r) \quad \text{quand } R \rightarrow \infty.$$

En particulier,

$$\begin{aligned} u(R, \omega) &= - \int_R^\infty \frac{\partial u}{\partial x_i}(r, \omega) dr \\ &= (-\Omega_i(\omega) + o(1)) \int_R^\infty v(r, \omega) dr. \end{aligned}$$

En outre, d'après (5.1) et (5.2),

$$\int_R^\infty v(r, \omega) dr = (|\lambda|^{1/2} + o(1)) v(R, \omega) \quad \text{quand } R \rightarrow \infty.$$

Par conséquent,

$$u(R, \omega) = (-|\lambda|^{-1/2} \Omega_i(\omega) + o(1)) v(R, \omega) \quad \text{si } R \rightarrow \infty,$$

ce qui prouve que $\Omega_i = -|\lambda|^{-1/2} \Omega$.

Si $\lambda = \inf \text{Sp } P_j$, alors, d'après la remarque 4.4, u converge uniformément sur \mathbf{R}^n vers une fonction propre u_∞ correspondant au niveau fondamental de H_j^0 . Il est classique que u_∞ ne s'annule pas. On suppose par exemple que $u_\infty > 0$. Si R est assez grand, on a alors

$$\forall |x| = r_0, \quad u(x) \geq \delta, \quad \text{avec } \delta := \frac{1}{2} \inf_{|x|=r_0} u_\infty(x) > 0.$$

D'après (5.5), on a alors

$$\begin{cases} (-\Delta + V_j + Q_j - \lambda)(u - \delta w_2) \geq 0 \\ u - \delta w_2 \geq 0 \quad \text{si } |x| = r_0. \end{cases}$$

D'après le principe du maximum, on en déduit que $u \geq \delta w_2 \geq \frac{\delta}{2} v$ si $|x| \geq r_0$. Par conséquent, $\Omega \geq \frac{\delta}{2} > 0$. ■

Afin d'obtenir le comportement asymptotique des coefficients d'interaction $\theta_{\alpha, \beta}$, nous allons étudier le comportement de v à l'infini. Cela fait l'objet du

LEMME 5.4. – *Il existe une fonction $f = f((t_i)_{i \neq j}, x, \vec{R}) > 0$ de classe C^∞ sur $[0, 1 - 2\delta]^{N-1} \times \mathbf{R}^n \setminus \{0\} \times \mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ homogène de degré 0 par rapport à \vec{R} et à x séparément telle que pour $\frac{R}{2} \leq |x| \leq (1 - 2\delta)R$, on ait, pour R tendant vers l'infini*

$$v = f \left(\left(\frac{r}{|R_i - R_j|} \right)_{i \neq j}, x, \vec{R} \right) \cdot r^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{j,1}(x)}{2|\lambda_0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}} (1 + o(1)). \quad (5.16)$$

(la fonction $A_{j,1}$ étant définie dans l'hypothèse (4.1)).

Démonstration. – Soit $r_0 \leq |x| \leq (1 - 2\delta)R$. On a $v(x) = e^{-\int_{r_0}^r \phi(t, \omega) dt}$, avec

$$\phi = \frac{n-1}{2r} + \sqrt{V_j + Q_j - \lambda} \quad \text{et} \quad Q_j(x) = \sum_{i \neq j} V_j(x + R_i - R_j).$$

D'après (4.2), on a

$$\lambda = \lambda_0 + \sum_{i \neq j} \frac{\lambda_i(\vec{R})}{|R_j - R_j|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (5.17)$$

où $\lambda_i(\vec{R})$ est une fonction de classe C^∞ sur $\mathbf{R}^N \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0. On pose

$$\tilde{Q}_j = Q_j + \lambda_0 - \lambda = \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right) \quad \text{dans } L^\infty(\mathbf{R}^n). \quad (5.18)$$

On a alors

$$\phi = \frac{n-1}{2r} + \sqrt{V_j - \lambda_0} + \frac{\tilde{Q}_j}{2\sqrt{V_j - \lambda_0}} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^2}\right) \quad \text{dans } L^\infty(\mathbf{R}^n).$$

On a donc

$$\begin{aligned} \int_{r_0}^r \phi(t, \omega) dt &= \frac{n-1}{2r} \ln \frac{r}{r_0} + \int_{r_0}^r \sqrt{V_j - \lambda_0} dt \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{r_0}^r \frac{\tilde{Q}_j}{\sqrt{V_j - \lambda_0}} dt + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

En outre, d'après (4.1), on a

$$\sqrt{V_j - \lambda_0} = |\lambda_0|^{1/2} + \frac{A_{j,1}(x)}{2|\lambda_0|^{1/2}r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right) \quad \text{si } r \rightarrow \infty.$$

La première intégrale de (5.19) vérifie alors

$$\begin{aligned} &\int_{r_0}^r \sqrt{V_j - \lambda_0} dt \\ &= |\lambda_0|^{1/2} r + \frac{A_{j,1}(x)}{2|\lambda_0|^{1/2}} \ln r + g_0(\omega) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right), \end{aligned} \quad (5.20)$$

où g_0 est une fonction indépendante de r et de \vec{R} , homogène de degré 0, de classe C^∞ sur $\mathbf{R}^n \setminus \{0\}$. En outre, d'après (5.1) et (5.17), on a

$$\frac{\tilde{Q}_j}{\sqrt{V_j - \lambda_0}} = \frac{\tilde{Q}_j}{|\lambda_0|^{1/2}} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R \cdot |x|}\right) \quad \text{si } R|x| \rightarrow \infty.$$

La seconde intégrale de (5.19) vérifie alors

$$\int_{r_0}^r \frac{\tilde{Q}_j}{\sqrt{V_j - \lambda_0}} dt = \frac{1}{|\lambda_0|^{1/2}} \int_{r_0}^r \tilde{Q}_j dt + \mathcal{O}\left(\frac{\ln R}{R}\right) \quad (5.21)$$

En outre, d'après (4.1) et (5.17), on a pour $r_0 \leq x \leq (1 - 2\delta)R$,

$$\tilde{Q}_j(x) = \sum_{i \neq j} \frac{A_{i,1}(x + R_j - R_i)}{|x + R_j - R_i|} - \sum_{i \neq j} \frac{\lambda_i(\vec{R})}{|R_i - R_j|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R^2}\right).$$

On a donc

$$\begin{aligned} \int_{r_0}^r \tilde{Q}_j dt &= \sum_{i \neq j} \int_{r_0}^r \frac{A_{i,1}(t\omega + R_j - R_i)}{|t\omega + R_j - R_i|} dt \\ &\quad - \sum_{i \neq j} \frac{\lambda_i(\vec{R})r}{|R_i - R_j|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right). \end{aligned}$$

En faisant le changement de variable $t = |R_i - R_j|s$, on obtient

$$\int_{r_0}^r \tilde{Q}_j dt = \sum_{i \neq j} g_i\left(\frac{r}{|R_i - R_j|}, \omega, \vec{R}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{R}\right) \quad (5.22)$$

avec

$$g_i(t, \omega, \vec{R}) := \int_0^t \frac{A_{j,1}(s\omega + \nu_{j,i})}{|s\omega + \nu_{j,i}|} ds - \lambda_i(\vec{R})t,$$

et

$$\nu_{j,k} := \frac{R_j - R_i}{|R_j - R_i|}.$$

Les fonctions g_i sont de classe C^∞ sur $[0, 1 - 2\delta] \times S^{n-1} \times \mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0 par rapport à \vec{R} . Finalement, d'après (5.19) à (5.22), on obtient

$$\begin{aligned} \int_{r_0}^r \phi(t, \omega) dt &= |\lambda_0|^{1/2} r + \left(\frac{n-1}{2} + \frac{A_{j,1}(x)}{2|\lambda_0|^{1/2}}\right) \ln r \\ &\quad + g\left(\left(\frac{r}{|R_i - R_j|}\right)_{i \neq j}, \omega, \vec{R}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{\ln R}{R}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right). \end{aligned}$$

La fonction g étant définie par

$$g((t_j)_{i \neq j}, \omega, \vec{R}) := g_0(\omega) + \frac{1}{2|\lambda_0|^{1/2}} \sum_{i \neq j} g_i(t_i, \omega, \vec{R}).$$

La fonction g est donc de classe C^∞ sur $[0, 1 - 2\delta] \times S^{n-1} \times \mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ et est homogène de degré 0 par rapport à \vec{R} . On obtient alors (5.16) en posant $f_j := e^{-g}$ et en la prolongeant et une fonction homogène de degré 0 par rapport à x .

On en déduit alors, grâce à (5.7) et (5.6) que $u = u_\alpha(\cdot + R_{j(\alpha)})$ admet un équivalent asymptotique, pour $R/2 \leq |x| \leq (1 - 2\delta)R$, du type

$$u_\alpha(x + R_{j(\alpha)}) = F_\alpha \cdot r^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{j(\alpha),1}(x)}{2|\lambda_\alpha^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda_\alpha^0|^{1/2} r} (1 + o(1)), \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_i}(x + R_{j(\alpha)}) = -|\lambda_\alpha^0|^{1/2} u_\alpha(x + R_{j(\alpha)}) (1 + o(1)), \quad (5.24)$$

avec

$$F_\alpha = F_\alpha \left(\left(\frac{r}{|R_i - R_{j(\alpha)}|} \right)_{i \neq j(\alpha)}, x, \vec{R} \right) \\ := \Omega(x) f \left(\left(\frac{r}{|R_i - R_{j(\alpha)}|} \right)_{i \neq j(\alpha)}, x, \vec{R} \right).$$

F_α est donc continue sur $[0, 1 - 2\delta]^{N-1} \times \mathbf{R}^n \setminus \{0\} \times \mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0 par rapport à x et \vec{R} séparément. En outre, d'après la proposition 4.3, si λ_α^0 correspond au niveau fondamental de $H_{j(\alpha)}^0$, alors F_α ne s'annule pas.

Ce résultat permet d'obtenir le comportement de la matrice d'interaction, à condition que les asymptotiques (5.23) et (5.24) soient valables sur $\Sigma_{\alpha, \beta}$. C'est le cas si on suppose que

$$|R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)}| < kR, \quad (5.25)$$

avec $0 < k < 2$ fixe et indépendant de R . On choisit alors $0 < \delta < 1/2$ tel que $k/2 < 1 - 2\delta$. On a alors le

THÉORÈME 5.5. — *Sous les hypothèses du théorème 3.3 ainsi que (4.1), (5.1) et (5.25). Il existe, pour $j(\alpha) \neq j(\beta)$, une fonction $H_{\alpha, \beta}(\vec{R})$ continue sur $\mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0 telle que*

$$\theta_{\alpha, \beta} = H_{\alpha, \beta}(\vec{R}) |R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)}|^{-a} e^{-b|R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)}|} (1 + o(1)), \quad (5.26)$$

avec

$$a := \frac{n-1}{2} - \frac{A_{j(\alpha),1}(R_{j(\beta)} - R_{j(\alpha)})}{2|\lambda_\alpha^0|^{1/2}} + \frac{A_{j(\beta),1}(R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)})}{2|\lambda_\beta^0|^{1/2}}$$

et

$$b := (|\lambda_\alpha^0|^{1/2} + |\lambda_\beta^0|^{1/2})/2.$$

En outre, $H_{\alpha,\beta}(\vec{R}) = H_{\beta,\alpha}(\vec{R})$ et si λ_α^0 et λ_β^0 correspondent aux niveaux fondamentaux de $H_{j(\alpha)}^0$ et $H_{j(\alpha)}^0$, alors $H_{\alpha,\beta}(\vec{R})$ ne s'annule pas.

Démonstration. – Quitte à faire un changement de variable affine (ce qui laisse invariant \vec{R}), on peut supposer que

$$\left. \begin{aligned} R_{j(\alpha)} &= (-d, 0) \in \mathbf{R} \times \mathbf{R}^{n-1}, & R_{j(\beta)} &= (d, 0), \\ |R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)}| &= 2d, & \Sigma_{\alpha,\beta} &= \{0\} \times \mathbf{R}^{n-1}. \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

En substituant u_α dans (3.15) par les asymptotiques (5.23) et (5.24), on obtient :

$$\begin{aligned} \theta_{\alpha,\beta} &= C_{\alpha,\beta} \int_{\mathbf{R}^{n-1}} (d^2 + y^2)^{-\sigma_{\alpha,\beta}}(y, \vec{R}) \\ &\quad \times F_{\alpha,\beta}(y, \vec{R}) e^{-\phi_{\alpha,\beta}(y, \vec{R})} dy (1 + o(1)), \end{aligned} \quad (5.28)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} C_{\alpha,\beta} &:= |\lambda_\alpha^0|^{1/2} + |\lambda_\beta^0|^{1/2}, & \phi_{\alpha,\beta}(y, \vec{R}) &:= C_{\alpha,\beta} \sqrt{d^2 + y^2}, \\ \sigma_{\alpha,\beta} &:= \frac{n-1}{2} + \frac{A_{j(\alpha),1}(d, y)}{4|\lambda_\alpha^0|^{1/2}} + \frac{A_{j(\beta),1}(-d, y)}{4|\lambda_\beta^0|^{1/2}}, \\ F_{\alpha,\beta} &:= F_\alpha \left(\left(\frac{\sqrt{d^2 + y^2}}{|R_i - R_{j(\alpha)}|} \right)_{i \neq j(\alpha)}, (d, y), \vec{R} \right) \\ &\quad \times F_\beta \left(\left(\frac{\sqrt{d^2 + y^2}}{|R_i - R_{j(\beta)}|} \right)_{i \neq j(\beta)}, (d, y), \vec{R} \right). \end{aligned} \right\} \quad (5.29)$$

On applique alors un théorème de phase stationnaire. On procède de la façon suivante (on laisse les détails au lecteur) : on remplace la phase $\phi_{\alpha,\beta}$ par $C_{\alpha,\beta} \left(d + \frac{y^2}{2d} \right)$ dans (5.28). Puis on fait le changement de variable $y = \sqrt{d}z$. On obtient alors

$$\begin{aligned} \theta_{\alpha,\beta} &= C_{\alpha,\beta} d^{\frac{n-1}{2}} e^{-C_{\alpha,\beta} d} \\ &\quad \times \int_{\mathbf{R}^{n-1}} (d^2 + dz^2)^{-\sigma_{\alpha,\beta}}(\sqrt{d}z, \vec{R}) e^{-C_{\alpha,\beta} z^2/2} dz (1 + o(1)). \end{aligned}$$

Grâce à la Gaussienne, il suffit d'intégrer sur $|z| < R^\tau$, avec $0 < \tau < 1/2$. Dans cette région, on a

$$\begin{aligned} & (d^2 + dz^2)^{-\sigma_{\alpha, \beta}}(\sqrt{dz}, \vec{R}) \\ &= d^{-(n-1)} - \frac{A_{j(\alpha), 1}(R_{j(\beta)} - R_{j(\alpha)})}{2|\lambda_\alpha^0|^{1/2}} - \frac{A_{j(\beta), 1}(R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)})}{2|\lambda_\beta^0|^{1/2}} \quad (1 + o(1)) \end{aligned}$$

et

$$F_{\alpha, \beta}(\sqrt{dz}, \vec{R}) = G_{\alpha, \beta}(\vec{R})(1 + o(1))$$

avec

$$\begin{aligned} G_{\alpha, \beta} := & F_\alpha \left(\left(\frac{d}{|R_i - R_{j(\alpha)}|} \right)_{i \neq j(\alpha)}, R_{j(\beta)} - R_{j(\alpha)}, \vec{R} \right) \\ & \times F_\beta \left(\left(\frac{d}{|R_i - R_{j(\beta)}|} \right)_{i \neq j(\beta)}, R_{j(\alpha)} - R_{j(\beta)}, \vec{R} \right). \end{aligned}$$

$G_{\alpha, \beta}(\vec{R})$ est donc une fonction continue sur $\mathbf{R}^{N(N-1)/2} \setminus \{0\}$ et homogène de degré 0. Ceci démontre (5.26), la fonction $H_{\alpha, \beta}$ étant égale à $G_{\alpha, \beta}$ à une constante multiplicative > 0 près.

6. APPLICATIONS

Les théorèmes 3.3 et 5.5 permettent d'étudier les effets tunnels de certaines molécules. L'exemple le plus simple étant celui de la molécule H_2^+ qui a déjà été étudié par Zinn-Justin, Cizek, Damburg, Graffi, Grecchi, Harrell, Harris, Nakai, Paldus, Propin, Silverstone dans [8] et par A. Mohamed dans [15]. Mais notre approche permet également d'étudier des molécules plus complexes comportant un nombre quelconque de noyaux.

1^{er} *exemple*. – $N = 2$, $V_2(x) = V_1(-x)$ vérifient les hypothèses de ces deux théorèmes. Quitte à faire un changement de variable, on peut supposer que

$$R_1 = \left(-\frac{R}{2}, 0 \right) \in \mathbf{R} \times \mathbf{R}^{n-1} \quad \text{et} \quad R_2 = \left(\frac{R}{2}, 0 \right). \quad (6.1)$$

Les opérateurs de référence $H_j^0 = -\Delta + V_j$ sont alors unitairement équivalents. Soit $\lambda^0 < 0$ une valeur propre simple de H_1^0 et H_2^0 . On choisit $I \subset (-\infty, 0)$ tel que

$$\text{Sp } H_j^0 \cap I = \{\lambda^0\} \quad \text{et} \quad \lambda^0 \in \overset{\circ}{I}. \quad (6.2)$$

D'après le théorème 3.3, pour R assez grand, le spectre de H dans I est donné, modulo $\tilde{O}(e^{-2|\lambda^0|^{1/2}R})$, par celui de la matrice 2×2

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & \theta \\ \theta & \lambda_1 \end{pmatrix}$$

où λ_1 est la valeur propre commune des opérateurs H_1 et H_2 définis par la formule (3.1). Le coefficient θ vérifie, d'après le théorème 5.5

$$\theta = R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} \left(\frac{C}{2} + o(1) \right). \quad (6.3)$$

C est une constante non nulle dans le cas générique ou si λ^0 correspond au niveau fondamental de H_1^0 et H_2^0 . Le splitting $\Delta\lambda$ (i.e. l'écart entre les deux valeurs propres de $H = -\Delta + V_1(x - R_1) + V_2(x - R_2)$ dans I) vérifie alors l'asymptotique suivante

$$\Delta\lambda = 2\theta = CR^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} (1 + o(1)). \quad (6.4)$$

Dans le cas de la dimension $n = 3$ avec des potentiels coulombiens

$$V_1(x) = V_2(x) = \frac{Z}{|x|},$$

les hypothèses sont alors vérifiées avec la fonction

$$A_{1,1}(x) = Z. \quad (6.5)$$

On obtient alors le résultat classique

$$\Delta\lambda = CR^{-1 - \frac{Z}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} (1 + o(1)). \quad (6.6)$$

2^e exemple. – On considère une situation à trois noyaux ($N = 3$) en dimension n quelconque. On suppose que les potentiels V_1 , V_2 et V_3 vérifient les hypothèses du théorème 5.5. Afin d'observer l'effet tunnel, on se place dans la situation où

$$V_2(x) = V_1(-x), \quad R_3 \in \Sigma_{1,2}, \quad V_3(\Pi_{1,2}x - R_3) = V_3(x - R_3), \quad (6.7)$$

$\Pi_{1,2}$ étant la symétrie orthogonale par rapport à l'hyperplan $\Sigma_{1,2}$ défini le théorème 2.3. Dans ce cas, les opérateurs H_1 et H_2 définis par la formule (3.1) sont unitairement équivalents. Soit $\lambda^0 < 0$ une valeur propre simple commune de H_1^0 et H_2^0 .

1. Si $\lambda^0 \notin \text{Sp}H_3^0$.

D'après les théorèmes 3.3 et 5.5, le spectre de

$$H = -\Delta + V_1(x - R_1) + V_2(x - R_2) + V_3(x - R_3)$$

est donné, modulo $\tilde{O}(e^{-2|\lambda^0|^{1/2}R})$, par celui de la matrice 2×2 suivante

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & \theta_{1,2} \\ \theta_{1,2} & \lambda_1 \end{pmatrix}$$

où λ_1 est la valeur propre simple commune de H_1 et H_2 qui tend vers λ^0 quand R tend vers l'infini et le coefficient d'interaction $\theta_{1,2}$ vérifie l'asymptotique

$$\theta_{1,2} = (\vec{R}) R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} (H_{1,2} + o(1)). \quad (6.8)$$

$H(\vec{R})$ étant une fonction continue sur \mathbf{R}^3 homogène de degré 0. L'opérateur H possède alors exactement deux valeurs propres qui tendent vers λ^0 quand R tend vers l'infini et l'écart entre ces deux valeurs propres vérifie l'asymptotique

$$\Delta\lambda = 2H_{1,2} = (\vec{R}) R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} (1 + o(1)). \quad (6.9)$$

2. Si λ^0 est une valeur propre simple H_3^0 , et $|R_1 - R_3| = |R_2 - R_3| \geq kR$ avec $k > 1$.

D'après les théorèmes 3.3 et 5.5, le spectre de H est donnée, modulo $\tilde{O}(e^{-2|\lambda^0|^{1/2}R})$, par celui de la matrice 3×3 suivante

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & \theta_{1,2} & \theta_{1,3} \\ \theta_{1,2} & \lambda_1 & \theta_{2,3} \\ \theta_{1,3} & \theta_{2,3} & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

où λ_1 est la valeur propre commune de H_1 et H_2 qui tend vers λ^0 quand R tend vers l'infini, λ_3 est la valeur propre simple de H_3 qui tend vers λ^0 quand R tend vers l'infini, les coefficients d'interaction $\theta_{i,j}$ vérifient les asymptotiques (5.26). Les coefficients $\theta_{1,3}$ et $\theta_{2,3}$ sont négligeables. Les trois valeurs propres de H qui tendent vers λ^0 sont donc de la forme, modulo $o(R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R})$,

$$\lambda_1 \pm \Delta\lambda \quad \text{et} \quad \lambda_3, \quad (6.10)$$

avec

$$\Delta\lambda = 2H_{1,2}(\vec{R}) R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R}. \quad (6.11)$$

Génériquement, d'après le théorème 3.1, les valeurs propres λ_1 et λ_3 diffèrent de l'ordre de $1/R$.

3. Si R_1, R_2, R_3 forment un triangle équilatéral et si $V_1 = V_2 = V_3$ sont invariants par rapport aux isométries du triangle.

Dans ce cas, H_1^0, H_2^0 et H_3^0 sont unitairement équivalents. Il en va également de même des trois opérateurs H_1, H_2 et H_3 . Soit λ^0 une valeur propre simple commune de H_1^0, H_2^0 et H_3^0 . D'après les théorèmes 3.3 et 5.5, l'opérateur H possède exactement trois valeurs propres (distinctes ou confondues) qui tendent vers λ^0 quand R tend vers l'infini. Ces trois valeurs propres sont données, modulo $\tilde{O}(e^{-2|\lambda^0|^{1/2}R})$, par le spectre de la matrice 3×3 suivante

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & \theta & \theta \\ \theta & \lambda_1 & \theta \\ \theta & \theta & \lambda_1 \end{pmatrix},$$

λ_1 étant la valeur propre commune simple de H_1, H_2 et H_3 qui tend vers λ^0 quand R tend vers l'infini. Le coefficient θ correspond aux coefficients $\theta_{i,j}$, lesquels sont tous égaux grâce à l'invariance par rotation des potentiels V_j . Il vérifie l'asymptotique (5.26). En outre, grâce aux symétries du problème, la matrice exacte de H est aussi de la forme (6.12). On en déduit alors H possède une valeur propre double

$$\lambda_1 + R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} (C + o(1))$$

et une valeur propre simple

$$\lambda_1 + R^{-\frac{n-1}{2} - \frac{A_{1,1}(R_2-R_1)}{|\lambda^0|^{1/2}}} e^{-|\lambda^0|^{1/2}R} (2C + o(1)).$$

Dans le cas où λ^0 correspond au niveau fondamental de H_j^0 , la constance C est non nulle.

En procédant de façon analogue, la méthode développée dans cet article permet également d'étudier des molécules plus complexes.

RÉFÉRENCES

- [1] S. AGMON, Lectures on exponential decay of solutions of second order elliptic equations: bound on eigenfunctions of N body Schrödinger operators, *Math. notes*, vol. **29**, University Press, 1982.
- [2] Ph. BRIET, J. M. COMBES et P. DUCLOS, Spectral stability under tunneling for Schrödinger operators, *Proceedings of the conference on P.D.E., Holzgau (DDR)*, April 1988.
- [3] F. DAUMER, Équation de Schrödinger dans l'approximation du tight binding, *Thèse*, Université de Nantes, 1990.
- [4] F. DAUMER, Équation de Schrödinger avec potentiel périodique dans l'approximation du tight binding, *Comm. in P.D.E.*, vol. **18**(5&6), 1993, p. 1021-1041.

- [5] F. DAUMER, Équation de Hartree-Fock dans l'approximation du tight binding, à paraître dans *Helvetica Physica Acta*, 1994.
- [6] R. DAUTRAY et J. L. LIONS, Analyse mathématique et calculs numériques pour les sciences et les techniques, Masson, 1988.
- [7] G. V. GALLONOV, V. L. OLEINIC et B. S. PAVLOV, Estimations for negative spectral bands of three-dimensional periodical Schrödinger operator, *J. Math. Phys.* vol. **34**, (3), 1993.
- [8] S. GRAFFI, V. GRECCHI, M. HARRELL et J. SILVERSTONE, The $1/R$ expansion for H_2^+ : analyticity, summability and asymptotics, *Ann. of Physics*, 1983.
- [9] B. HELFFER, Semi-classical analysis of the Schrödinger operator and applications, Springer *Lecture Notes in Math.*, n° 1336, 1988.
- [10] B. HELFFER et J. SJÖSTRAND, Multiple wells in the semi-classical limit I, *Comm. in P.D.E.*, vol. **9**, (4), 1984, p. 337-408.
- [11] B. HELFFER et J. SJÖSTRAND, Puits multiples en limite semi-classique II. Interaction moléculaire. Symétries. Perturbations *Ann. I.H.P.*, vol. **42**, n° 2, 1985, p. 127-212.
- [12] B. HELFFER et J. SJÖSTRAND, Multiple wells in the semi-classical limit III. Interaction through non-resonant wells, *Math. Nachr.*, vol. **124**, 1985, p. 263-313.
- [13] M. et T. HOFFMANN-OSTENHOF et J. SWETINA, Asymptotics and continuities properties near infinity of solutions of Schrödinger equation in exterior domains, *Ann. I.H.P.*, vol. **47**, n° 3, 1987, p. 247-280.
- [14] F. KLOPP, Étude semi-classique d'une perturbation d'un opérateur de Schrödinger périodique, *Ann. I.H.P.*, vol. **55**, n° 1, 1991, p. 459-509.
- [15] A. MOHAMED, Estimations semi-classiques pour l'opérateur de Schrödinger à potentiel de type coulombien et avec champ magnétique, *Asymptotic Analysis*, vol. **4**, 1991, p. 235-255.
- [16] M. REED et B. SIMON, *Methods of Modern Mathematical Physics: Analysis of Operators*, Academic Press, Tome IV, 1972.

*(Manuscrit reçu le 20 mai 1994;
version révisée reçue le 9 mars 1995.)*