Dynamique moléculaire de la prédissociation

Philippe Briet, André Martinez

Dynamique moléculaire de la prédissociation

Philippe BRIET [a], André MARTINEZ [b]

[a] *Aix-Marseille Université, CNRS, CPT UMR 7332, 13288 Marseille, France, and Université de Toulon, CNRS, CPT UMR 7332, 83957 La Garde, France*

[b] *Università di Bologna, Dipartimento di Matematica, Piazza di Porta San Donato, 40127 Bologna, Italy*

Reçu le ***** ; accepté après révision le +++++

Présenté par

Résumé

On étudie l'ampltude de survie associée à un opérateur de Schrödinger matriciel représentant la prédissociation d'une molécule arbitraire dans l'approximation de Born-Oppenheimer. On montre que celle-ci est donnée par l'habituelle contribution exponentielle, modulo un reste exponentiellement petit (par rapport au paramètre semiclassique) dont le taux est arbitrairement grand. Ce résultat s'applique en dimension quelconque, et il est possible d'y prendre en compte un nombre de résonances tendant vers l'infini lorsque le paramètre semiclassique tend vers zéro. *Pour citer cet article : P. Briet, A. Martinez, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I 340 (2005).*

Abstract

Estimates on the molecular dynamics for the predissociation process. We study the survival amplitude associated with a semiclassical matrix Schrödinger operator that models the predissociation of a general molecule in the Born-Oppenheimer approximation. We show that it is given by its usual time-dependent exponential contribution, up to a reminder term that is exponentially small (in the semiclassical parameter) with arbitrarily large rate of decay. The result applies in any dimension, and in presence of a number of resonances that may tend to infinity as the semiclassical parameter tends to 0. *To cite this article: P. Briet, A. Martinez, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I 340 (2005).*

1. Hypothèses

On étudie l'évolution quantique de l'opérateur de Schrödinger semiclassique matriciel :

$$H = H_0 + h\mathcal{W}(x, hD_x) = \begin{pmatrix} P_1 & 0 \\ 0 & P_2 \end{pmatrix} + h\mathcal{W}(x, hD_x) \tag{1}$$

Email addresses: `briet@univ-tln.fr` (Philippe BRIET), `andre.martinez@unibo.it` (André MARTINEZ).

sur l'espace de Hilbert $\mathcal{H} := L^2(\mathbb{R}^n) \oplus L^2(\mathbb{R}^n)$, avec :

$$P_j := -h^2\Delta + V_j(x) \quad (j = 1, 2),$$

$$\mathcal{W}(x, hD_x) = \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix}$$

où $W = w(x, hD_x)$ est un opérateur pseudodifférentiel de degré 1, au sens que pour tout $\alpha \in \mathbb{N}^{2n}$, on a $\partial^\alpha w(x, \xi) = \mathcal{O}(1 + |\xi|)$ uniformément sur $\mathbb{R}^{2n}$. On suppose :

Hypothèse 1. *Les potentiels V_1 et V_2 sont C^∞ et bornés sur $\mathbb{R}^n$, et vérifient :*

$$\text{L'ensemble } U := \{V_1 \leq 0\} \text{ est borné ;} \tag{2}$$

$$\liminf_{|x|\to\infty} V_1 > 0; \tag{3}$$

$$V_2 \text{ a une limite strictement négative } -\Gamma \text{ lorsque } |x| \to \infty; \tag{4}$$

$$V_2 > 0 \text{ sur } U. \tag{5}$$

En particulier, l'opérateur H de domaine $\mathcal{D}_H := H^2(\mathbb{R}^n) \oplus H^2(\mathbb{R}^n)$ est auto-adjoint. Cette situation modélise le phénomène physique de predissociation moléculaire dans l'approximation de Born-Oppenheimer (voir par exemple [Kl]). On suppose aussi :

Hypothèse 2. *Les potentiels V_1 et V_2 admettent des prolongements holomorphes dans un secteur complexe du type : $\mathcal{S}_{R_0,\delta} := \{x \in \mathbb{C}^n ; |\Re x| \geq R_0 , |\Im x| \leq \delta|\Re x|\}$, avec $R_0, \delta > 0$. De plus, V_2 tend vers sa limite à l'infini dans ce secteur, et $\inf_{\mathcal{S}_{R_0,\delta}} \Re V_1 > 0$.*

Hypothèse 3. *Le symbole $w(x, \xi)$ de W admet un prolongement holomorphe en (x, ξ) dans un voisinage de l'ensemble*

$$\widetilde{\mathcal{S}}_{R_0,\delta} := \mathcal{S}_{R_0,\delta} \times \{\xi \in \mathbb{C}^n ; |\Im\xi| \leq \delta\langle\Re x\rangle\},$$

et w est une fonction C^∞ de $x \in \mathbb{R}^n$ à valeurs dans l'ensemble des fonctions holomorphes en ξ prs de $\{|\Im\xi| \leq \delta\}$. De plus, on suppose que, pour tout $\alpha \in \mathbb{N}^{2n}$, w vérifie :

$$\partial^\alpha w(x, \xi) = \mathcal{O}(\langle\Re\xi\rangle) \quad \text{uniformly on } \widetilde{\mathcal{S}}_{R_0,\delta} \cup (\mathbb{R}^n \times \{|\Im\xi| \leq \delta\}) . \tag{6}$$

Les deux hypothèses précédentes permettent de définir les résonances de H près de 0 comme les valeurs propres de l'opérateur distordu $H_\theta := U_\theta H U_\theta^{-1}$, où $\theta > 0$ est fixé assez petit, et U_θ est une distorsion du type (cf. [Hu]) :

$$U_\theta\phi(x) := \det(I + i\theta dF(x))^{\frac{1}{2}}\phi(x + i\theta F(x)) \quad ; \quad F(x) \in C^\infty(\mathbb{R}^n, \mathbb{R}^n) \quad ; \quad F(x) = x \text{ pour } |x| >> 1.$$

Hypothèse 4. *Le niveau d'énergie $E = 0$ est non-captif pour $p_2(x, \xi) := \xi^2 + V_2(x)$.*

Cela signifie que, pour tout $(x, \xi) \in p_2^{-1}(0)$, on a $|\exp tH_{p_2}(x, \xi)| \to \infty$ lorsque $|t| \to \infty$, où $H_{p_2} := (\nabla_\xi p_2, -\nabla_x p_2)$ désigne le champs Hamiltonien de p_2.

Hypothèse 5. *Il existe $a(h) > 0$ tel que :*

$$\frac{h^2}{a(h)} \to 0 \text{ lorsque } h \to 0_+, \text{ et } \sigma(P_1) \cap ((I(h) + [-2a(h), 2a(h)])\backslash I(h)) = \emptyset.$$

2. Résultats

Notons $(u_1, \dots, u_m)$ une famille orthonormée de fonctions propres de P_1 associées aux valeurs propres $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ de P_1 dans $I(h)$, et, pour $j = 1, \dots, m$, posons :

$$\phi_j := \begin{pmatrix} u_j \\ 0 \end{pmatrix} \in L^2(\mathbb{R}^n) \oplus L^2(\mathbb{R}^n).$$

(ϕ_j est donc un vecteur propre de H_0 associé à la valeur propre λ_j plongée dans son spectre continu $[-\Gamma, +\infty[$.)

Notre résultat principal est le suivant :

Theorem 2.1 *Sous les hypothèses 1 à 5, soit $g \in L^\infty(\mathbb{R})$ à support dans $(I(h)+(-2a(h), 2a(h)))$ vérifiant $g = 1$ sur $I(h) + [-a(h), a(h)]$ et telle que, pour un certain $\nu \geq 0$ on ait :*

$$g, g', \dots, g^{(\nu)} \in L^\infty(R);$$
$$g^{(k)} = \mathcal{O}(a(h)^{-k}) \quad (k = 1, \dots, \nu).$$

Alors, pour tout $t \geq 0$ et $\varphi \in \mathrm{Span}\{\phi_1, \dots, \phi_m\}$, on a :

$$\langle e^{-itH} g(H)\varphi, \varphi\rangle = \sum_{j=1}^{m} e^{-it\rho_j} b_j(\varphi, h) + r(t, \varphi, h), \tag{7}$$

où $\rho_1, \dots, \rho_m$ sont les résonances de H dans $\Omega(h) := I(h) + [-a(h), a(h)] - i[0, \varepsilon_1]$ (et vérifient $\rho_j = \lambda_j + \mathcal{O}(h^2)$), et le terme de reste $r(t, \varphi, h)$ est tel que, pour tout $M \geq 1$, on ait :

$$r(t, \varphi, h) = \mathcal{O}\left((1+t)^{-\nu} e^{-M/h} \|\varphi\|^2\right), \tag{8}$$

uniformément par rapport à $h > 0$ assez petit, $t \geq 0$, et $\varphi \in \mathrm{Span}(\phi_1, \dots \phi_m)$. D'autre part, pour $j = 1, \dots, m$, $b_j(\varphi, h)$ désigne le résidu en ρ_j de l'extension méromorphe à partir de $\{\Im z > 0\}$ de la fonction :

$$z \mapsto \langle (z - H)^{-1}\varphi, \varphi\rangle,$$

et vérifie : il existe une matrice $M(z)$ de taille $m \times m$, dépendant analytiquement de $z \in \Omega(h)$, et vérifiant :

$$\|M(z)\| = \mathcal{O}(h^2), \tag{9}$$

telle que :

$$b_j(\varphi, h) \text{ est le résidu en } \rho_j \text{ de la fonction méromorphe} \tag{10}$$
$$z \mapsto \langle (z - \Lambda + M(z))^{-1}\alpha_\varphi, \alpha_\varphi\rangle_{\mathbb{C}^m}, \tag{11}$$

où l'on a noté $\alpha_\varphi := (\langle\varphi, \phi_1\rangle, \dots, \langle\varphi, \phi_m\rangle)$ et $\Lambda := \mathrm{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$.

Si l'on suppose en outre que $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ sont toutes simples, et que l'écart $\widetilde{a}(h) := \min_{j\neq k} |\lambda_j - \lambda_k|$ vérifie :

$$h^2/\widetilde{a}(h) \to 0 \text{ as } h \to 0_+, \tag{12}$$

alors $b_j(\varphi, h)$ vérifie :

$$b_j(\varphi, h) = |\langle\varphi, \phi_j\rangle|^2 + \mathcal{O}\left((h^2 + h^4(a\widetilde{a})^{-1})\|\varphi\|^2\right), \tag{13}$$

uniformément par rapport à $h > 0$ assez petit et $\varphi \in \mathrm{Span}(\phi_1, \dots \phi_m)$.

On obtient également comme corollaire :

Corollary 2.2 *Sous les hypothèses générales du Théorème 2.1 (sans l'hypothèse de simplicité des λ_j), on a,*

$$\langle e^{-itH}\varphi,\varphi\rangle = \sum_{j=1}^{m} e^{-it\rho_j} b_j(\varphi,h) + \mathcal{O}\left((h^2 + h^4 a(h)^{-2})\|\varphi\|^2\right).$$

3. Idée de la preuve

On part de la formule de Stone, qui donne ici :

$$\langle e^{-itH} g(H)\varphi,\varphi\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0_+} \frac{1}{2i\pi}\int_{\mathbb{R}} e^{-it\lambda} g(\lambda)\langle (R(\lambda+i\varepsilon) - R(\lambda - i\varepsilon))\varphi,\varphi\rangle d\lambda, \tag{14}$$

avec $R(z) := (H-z)^{-1}$. A l'aide d'une légère déformation dans le complexe du contour d'intégration, et en notant $R_\theta(z) := (H_\theta - z)^{-1}$ la résolvante distordue, et $\varphi_\theta := U_\theta \varphi$, on obtient,

$$\langle e^{-itH} g(H)\varphi,\varphi\rangle = \frac{1}{2i\pi}\int_{\gamma_+} e^{-itz} g(\Re z)\langle R_\theta(z)\varphi_\theta,\varphi_{-\theta}\rangle dz - \frac{1}{2i\pi}\int_{\gamma_-} e^{-itz} g(\Re z)\langle R_{-\theta}(z)\varphi_{-\theta},\varphi_\theta\rangle dz,$$

où le contour $\gamma_\pm$ est paramétrisés par $\Re z$, coïncide avec $\mathbb{R}$ en dehors de $I(h)+]-a(h),a(h)[$, et est inclus dans $\{\pm\Im z > 0\}$ sur $I(h)+]-a(h),a(h)[$. Procédant ensuite d'une manière analogue à ce qui est fait dans [CGH], on obtient,

$$\langle e^{-itH} g(H)\varphi,\varphi\rangle = \sum_{j=1}^{m} e^{-it\rho_j} b_j(\varphi,h) + r(t,\varphi,h),$$

où $b_j(\varphi,h)$ est le résidu en ρ_j de la fonction méromorphe $z \mapsto -\langle R_\theta(z)\varphi_\theta,\varphi_{-\theta}\rangle$, et $r(t,\varphi,h)$ est donné par :

$$r(t,\varphi,h) := \frac{1}{2i\pi}\int_{\gamma_-} e^{-itz} g(\Re z)\left(\langle R_\theta(z)\varphi_\theta,\varphi_{-\theta}\rangle - \langle R_{-\theta}(z)\varphi_{-\theta},\varphi_\theta\rangle\right) dz, \tag{15}$$

où le contour γ_- est choisi de telle sorte qu'il reste en dessous des ρ_j $(j = 1,\dots,m)$.

Pour estimer $r(t,\varphi,h)$, on se donne $M \geq 1$ arbitrairement grand, et on choisit la distorsion $x \mapsto x + i\theta F(x)$ de sorte que l'on ait $F(x) = 0$ pour $|x| \leq M$, et $F(x) = x$ pour $|x| \geq 2M$. On utilise ensuite un résultat de [Ma] qui implique que, pour $z \in \gamma_-$, on a :

$$\|R_{\pm\theta}(z)\| = \mathcal{O}(e^{2C\theta M/h}),$$

où $C > 0$ est une constante indépendante de M, θ et h. D'autre part, à l'aide d'inégalités d'Agmon sur $P_1^{\pm\theta}$, on montre l'existence d'une constante $c > 0$ independante de θ et M, telle que :

$$\|\mathbf{1}_{|x|\geq M}\varphi_{\pm\theta}\|_{L^2} = \mathcal{O}(e^{-2cM/h})\|\varphi\|.$$

En prenant θ suffisamment petit, on en déduit :

$$\langle R_\theta(z)\varphi_\theta,\varphi_{-\theta}\rangle - \langle R_{-\theta}(z)\varphi_{-\theta},\varphi_\theta\rangle = \mathcal{O}(e^{2(C\theta - c)M/h}) = \mathcal{O}(e^{-cM/h}),$$

et l'estimation sur $r(t,\varphi,h)$ en découle.

Pour estimer les $b_j(\varphi, h)$, on projette la résolvante de H à l'aide d'un problème de Grushin, que l'on parvient comparer avec le problème de Grushin analogue pour H_0. Les estimations sur la matrice effective ainsi obtenue résultent ensuite d'estimations de résolvantes telles qu'elle se trouvent par exemple dans [HeSj]. On renvoie à [BrMa] pour plus de détails.

Références

[BrMa] Briet, Ph., Martinez, A., *Estimates on the molecular dynamics for the predissociation process*, Preprint 2015 et http ://arxiv.org/abs/1503.05507

[CGH] Cattaneo, L., Graf, G. M., Hunziker, W., *A general resonance theory based on Mourre's inequality*, Ann. H. Poincaré 7, 2006 No. 1, 583-601.

[HeSj] Helffer, B., Sjöstrand, J., *Résonances en limite semi-classique* , Bull. Soc. Math. France 114, Nos. 24-25 (1986).

[Hu] Hunziker, W., *Distortion analyticity and molecular resonance curves*, Ann. Inst. H. Poincaré Phys. Théor. 45 (1986), no. 4, pp. 339-358.

[Kl] Klein, M., *On the mathematical theory of predissociation*, Annals of Physics, Vol. 178, No. 1, 48-73 (1987).

[Ma] Martinez, A., *Resonance free domains for non globally analytic potentials*, Ann. Henri Poincaré 4, 739-756 (2002), Erratum : Ann. Henri Poincaré 8 (2007), 1425-1431