C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I 354 (2016) 912–915

Contents lists available at ScienceDirect

C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I

www.sciencedirect.com

Équations aux dérivées partielles/Physique mathématique

Dynamique moléculaire de la prédissociation

Estimates on the molecular dynamics for the predissociation process

Philippe Briet [a,b], André Martinez [c]

[a] *Aix-Marseille Université, CNRS, CPT UMR 7332, 13288 Marseille, France*
[b] *Université de Toulon, CNRS, CPT UMR 7332, 83957 La Garde, France*
[c] *Università di Bologna, Dipartimento di Matematica, Piazza di Porta San Donato, 40127 Bologna, Italy*

INFO ARTICLE

Historique de l'article :
Reçu le 23 novembre 2015
Accepté après révision le 27 juin 2016
Disponible sur Internet le 16 juillet 2016

Présenté par le comité de rédaction

RÉSUMÉ

On étudie l'amplitude 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 qui est petit par rapport au paramètre semiclassique, et dont la contribution principale est explicite. 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.

ABSTRACT

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 small relative to the semiclassical parameter, and for which we find the main contribution. The result applies in any dimension, and in the presence of a number of resonances that may tend to infinity as the semiclassical parameter tends to 0.

1. Hypothèses

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

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

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

Adresses e-mail : briet@univ-tln.fr (P. Briet), andre.martinez@unibo.it (A. Martinez).

http://dx.doi.org/10.1016/j.crma.2016.06.003

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

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

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 émet les hypothèses (1)–(5).

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

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

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

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

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

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 prédissociation moléculaire dans l'approximation de Born–Oppenheimer (voir par exemple [5]). On suppose aussi les hypothèses (2)–(5).

Hypothèse 2. Les potentiels V_1 et V_2 admettent des prolongements holomorphes dans un secteur complexe du type : $\mathcal{S}_{R_0,\delta} := \{x \in \mathbb{C}^n\,;\, |\Re x| \ge R_0\,,\, |\Im x| \le \delta|\Re x|\}$, avec R_0, $\delta > 0$. De plus, V_2 tend vers $-\Gamma$ 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

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

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

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

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. [4]) :

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

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 champ hamiltonien de p_2.

On considère maintenant un intervalle d'énergie $I(h) \subset [-\varepsilon_0, \varepsilon_0]$ avec $\varepsilon_0 > 0$ suffisamment petit pour que le spectre de H_θ soit discret dans un voisinage complexe de $[-\varepsilon_0, \varepsilon_0]$, et on fait l'hypothèse (5) ci-après.

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 $(u_1, \ldots, u_m)$ (avec $m = m(h) = \mathcal{O}(h^{-n})$) une famille orthonormée de fonctions propres de P_1 associées aux valeurs propres $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$ de P_1 dans $I(h)$, et, pour $j = 1, \ldots, m$, 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.

Théorème 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 :*

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

Alors, pour tout $t \geq 0$ et $\varphi \in \operatorname{Span}\{\phi_1, \dots, \phi_m\}$, 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 $r(t, \varphi, h)$ vérifie :

$$r(t, \varphi, h) = \mathcal{O}\left(\frac{h^2}{a(h)} \min_{0\leq k\leq\nu} \{\frac{1}{[(1+t)a(h)]^k}\} \|\varphi\|^2\right), \tag{8}$$

uniformément par rapport à $h > 0$ assez petit, $t \geq 0$, et $\varphi \in \operatorname{Span}(\phi_1, \dots \phi_m)$. Par ailleurs, 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 :

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

De plus, 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 $\Lambda := \operatorname{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$.

Si 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 $\varphi \in \operatorname{Span}(\phi_1, \dots \phi_m)$.

On obtient également comme corollaire :

Corollaire 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 :

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

avec $R(z) := (H - z)^{-1}$. À 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 :

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

où le contour $\gamma_\pm$ est paramétré 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 [2], on obtient,

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

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 :

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

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 exprime la résolvante (sortante ou entrante) de H à partir de celle de P_2, ce qui permet d'obtenir,

$$r(t,\varphi,h) = r_0(t,\varphi,h) + \mathcal{O}(h^4a^{-2}\|\varphi\|^2) \tag{16}$$

avec

$$r_0(t,\varphi,h) := \frac{h^2}{2\mathrm{i}\pi}\sum_{j,k}\int_{\gamma_-}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}tz}g(\Re z)}{(\lambda_k-z)(\lambda_j-z)}\langle(\widetilde{R}_2(z)-R_2(z))W^*u_j,W^*u_k\rangle. \tag{17}$$

L'estimation voulue pour $\nu=0$ s'en déduit directement. Le cas $\nu\geq 1$ s'obtient de manière analogue, à l'aide d'intégrations par parties en z.

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 à 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'on en trouve, par exemple, dans [3]. On renvoie à [1] pour plus de détails.

Références

[1] P. Briet, A. Martinez, Estimates on the molecular dynamics for the predissociation process, Preprint, arXiv:1503.05507, 2015.
[2] L. Cattaneo, G.M. Graf, W. Hunziker, A general resonance theory based on Mourre's inequality, Ann. Henri Poincaré 7 (1) (2006) 583–601.
[3] B. Helffer, J. Sjöstrand, Résonances en limite semi-classique, Bull. Soc. Math. Fr. 114 (24–25) (1986).
[4] W. Hunziker, Distortion analyticity and molecular resonance curves, Ann. Inst. Henri Poincaré A, Phys. Théor. 45 (4) (1986) 339–358.
[5] M. Klein, On the mathematical theory of predissociation, Ann. Phys. 178 (1) (1987) 48–73.