



**HAL**  
open science

# Autour de l'approximation de Born-Oppenheimer de collisions moléculaires

Thierry Jecko

► **To cite this version:**

Thierry Jecko. Autour de l'approximation de Born-Oppenheimer de collisions moléculaires. Physique mathématique [math-ph]. Université Rennes 1, 2004. tel-00008136v1

**HAL Id: tel-00008136**

**<https://theses.hal.science/tel-00008136v1>**

Submitted on 20 Jan 2005 (v1), last revised 21 Jan 2005 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*À Kiliann, à Christina,  
à mes parents.*

Autour de l'approximation de  
Born-Oppenheimer  
de collisions moléculaires.

Document de synthèse pour  
l'habilitation à diriger des recherches.

Thierry Jecko  
IRMAR, Université de Rennes I,  
Campus Beaulieu,  
F-35042 Rennes Cédex, France  
thierry.jecko@univ-rennes1.fr  
[http ://perso.univ-rennes1.fr/thierry.jecko/](http://perso.univ-rennes1.fr/thierry.jecko/)  
09-12-2004

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction.</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Travaux constituant la présente habilitation.</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Approximation de Born-Oppenheimer pour les collisions moléculaires.</b>	<b>8</b>
3.1	Modèle étudié. . . . .	8
3.2	Théorie stationnaire de la diffusion. . . . .	10
3.3	Estimations semi-classiques de résolvante. . . . .	13
3.4	Le problème des croisements de niveaux électroniques. . . . .	14
3.5	Prolongements. . . . .	18
<b>4</b>	<b>Travaux d'ouverture.</b>	<b>19</b>
4.1	Une étude asymptotique en physique statistique. . . . .	19
4.2	Un problème non-linéaire. . . . .	21
4.3	Projets. . . . .	22
	<b>Bibliographie.</b>	<b>23</b>

# 1 Introduction.

L'essentiel de ma recherche et de mes projets de recherche se place dans le cadre de la physique mathématique, qui vise à démontrer mathématiquement des résultats intéressants pour la physique. J'attache un intérêt particulier aux résultats "semi-classiques" (ou asymptotiques) qui, souvent, fournissent des informations quantitatives. Les techniques mathématiques en jeu relèvent surtout de l'analyse microlocale, de la théorie spectrale et de l'analyse semi-classique.

Concrètement, je distingue deux axes dans mon activité de recherche. Le premier est dans le prolongement de ma thèse de doctorat et, pour en comprendre la logique, il est indispensable de revenir sur les deux publications tirées de cette thèse. C'est pourquoi je les fais figurer dans la liste des travaux constituant cette habilitation (cf. partie 2) et j'en ferai une description assez détaillée. Le second axe est nettement plus ouvert, consiste essentiellement à aborder d'autres thèmes en utilisant les techniques mentionnées précédemment, intersecte le cadre de l'ACI "Jeunes Chercheurs" de Francis Nier, professeur à l'IRMAR à Rennes, et prolonge l'expérience de mon post-doc à l'université technique de Berlin. Étant donné que j'ai récemment obtenu des résultats encourageants dans le premier axe et qu'il constitue, à mon sens, un programme cohérent et intéressant pour les applications physiques (comme on le verra), je m'y suis beaucoup consacré ces dernières années. Ceci explique le développement plus limité du second axe, qui est relancé maintenant, en partie par ma collaboration à l'ACI de Francis Nier.

Le présent document de synthèse est organisé de la façon suivante. À l'issue de l'introduction, la liste des travaux constituant cette habilitation est donnée dans la partie 2. Dans tout le présent document de synthèse, toute référence à l'un de ces travaux utilisera le numéro correspondant fourni par cette liste. Les deux axes de recherche évoqués plus hauts et les travaux qui s'y insèrent seront abordés en détail dans les parties 3 et 4 respectivement. Enfin, une bibliographie clôture ce document. La table des matières est disponible en page 2. La fin de l'introduction est consacrée à un survol des axes et travaux susmentionnés.

Cette première direction de recherche se place dans le cadre de l'étude semi-classique des équations aux dérivées partielles linéaires à l'aide de méthodes microlocales. Plus précisément, on s'intéresse à la théorie stationnaire du "scattering" (ou diffusion) pour des opérateurs de Schrödinger à plus de trois corps. Du côté physique (et même chimique), cela correspond à étudier les collisions d'ions (c'est-à-dire des réactions chimiques). En introduisant un petit paramètre  $h$ , qui exprime la petitesse de la masse électronique devant celle des nucléons, l'objectif essentiel est d'obtenir des développements asymptotiques, quand  $h$  tend vers 0, d'objets de la théorie stationnaire de la diffusion, ce qui valide essentiellement l'approximation de Born-Oppenheimer (introduite en 1927 dans [BO]), qui est utilisée avec un large succès par les chimistes quantiques.

Ma thèse de doctorat, soutenue à Nantes en octobre 1996, donne quelques résultats de ce type. Les publications t1 et t2, qui contiennent ma thèse, traitent d'estimations semi-classiques de résolvante, d'une part, et de développements asymptotiques de sections efficaces totales (des objets observables lors d'expériences physiques de collisions), d'autre part. Essentiellement, les premières estimations interdisent les phénomènes de

résonance et constituent des estimations a priori vitales pour obtenir l'asymptotique des sections efficaces totales. À partir d'estimations semi-classiques de résolvante dans un cadre plus restrictif, obtenues dans des travaux de M.Klein, A. Martinez et X.P. Wang (cf. [KMW1, KMW2]), les publications 1 et 2 donnent des études semi-classiques similaires. Il est à noter que dans la publication 2, les vrais potentiels physiques sont considérés et qu'une étude à haute énergie est en préparation (cf. paragraphe 3.5), et que, pour la publication 1, j'ai bénéficié de l'aide désintéressée de mon directeur de thèse X.P. Wang. Le cadre de validité des résultats précédents est, du point de vue physique, un peu trop restrictif et empêche essentiellement d'aborder les phénomènes inélastiques de la diffusion. C'est pourquoi j'ai relancé ma recherche dans cette direction. À l'origine des difficultés pour traiter une situation plus générale se trouve un problème mathématique rencontré dans ma thèse, qui fut traité à l'époque sous une hypothèse simplificatrice responsable des restrictions susnommées. Cette difficulté, principalement localisée au niveau des estimations semi-classiques de résolvante, provient essentiellement du fait que l'on doit considérer des opérateurs semi-classiques de Schrödinger avec un potentiel (de type) matriciel, dont les valeurs propres, comme fonctions sur l'espace des configurations, peuvent se croiser. L'hypothèse simplificatrice précédente interdisait ces croisements, ce qui n'est pas raisonnable pour les applications physiques. À cause de ce phénomène de croisement, bon nombre de techniques ne sont plus valables. Il est à noter que des travaux s'attaquent à ce problème, en particulier ceux de L. Nédélec ([Né1, Né2]) et ceux de A. Martinez ([Ma1, Ma2]) sur l'étude des résonances. Par ailleurs, l'étude à temps fini de l'évolution générée par ce type d'opérateurs est actuellement en progrès avec, notamment, des travaux récents autour de la formule de Landau-Zener d'Y. Colin de Verdière, M. Lombardi et J. Pollet (cf. [CLP]), d'une part, et de C. Fermanian-Kamerer et P. Gérard (cf. [FG]), d'autre part, des travaux prolongeant ceux de [Ha, J, HJ]. À la différence de ces derniers, notre problème concerne cette évolution en temps infini, mesurée avec une certaine norme, comme indirectement ceux de L. Nédélec et d'A. Martinez. Mais, contrairement à ces derniers, notre problème se présente plutôt comme un principe de correspondance de Bohr. En gros, il s'agit de savoir si l'on peut caractériser les estimations semi-classiques de la résolvante de l'opérateur près d'une énergie donnée (qui correspond à une interaction rapide des ions entre eux) par une propriété, appelée condition de non-capture, satisfaite par le symbole de l'opérateur et l'énergie considérée. Pour des potentiels scalaires, la question est complètement résolue de manière positive. On veut donc généraliser ce résultat à des opérateurs matriciels. Outre l'intérêt mathématique de ce problème, sa résolution permettrait de définir théoriquement, à l'aide du symbole de l'opérateur, des situations dans lesquelles les techniques existantes pour estimer semi-classiquement les objets usuels de la théorie stationnaire du "scattering" devraient fonctionner et donc d'aborder par une approche théorique rigoureuse l'étude générale des collisions d'ions non résonantes (cf. publication t2).

Alors que la publication t1 traitait avec succès, au moyen de techniques existantes (version semi-classique de la théorie du commutateur de Mourre introduite dans [Mo]), les potentiels matriciels dont les valeurs propres ne se croisent pas, la publication 5, par le caractère restreint de ses résultats en présence de croisements de valeurs propres, semble indiquer que l'adaptation de ces techniques au cas matriciel est difficile. C'est pourquoi je me suis engagé dans une nouvelle stratégie, introduite par N. Burq dans le cas scalaire (cf.

[B]). Ne pouvant utiliser directement ce travail, qui était surtout axé sur un problème de diffusion avec obstacle dans une région bornée, j'ai repris à mon compte sa stratégie dans le cadre qui m'occupe, pour des potentiels scalaires dans un premier temps. Ce travail constitue la publication 6.

En me limitant à un certain type de croisement dans le cas matriciel, j'ai découvert une condition de non-capture portant sur le symbole de l'opérateur matriciel qui est équivalente aux estimations semi-classiques de résolvante cherchées. Pour démontrer cela (cf. prépublication p1), j'adapte au cas matriciel ma version de la stratégie de N. Burq, d'une part, et une méthode de X.P. Wang, valable dans le cas scalaire (cf. [W2]), pour la réciproque. Le problème mentionné plus haut étant complètement résolu dans un certain cadre qui contient essentiellement les molécules diatomiques, on dispose en principe des moyens d'étudier semi-classiquement les objets du scattering stationnaire élastiques et inélastiques ainsi que l'influence des croisements de valeurs propres sur ceux-ci (cf. paragraphe 3.5). De plus, la résolution de ce problème dans le cas général, qui est toujours ouvert, est intéressante du point de vue mathématique mais peut-être aussi physique (cf. paragraphe 3.5).

D'autre part, j'ai commencé une collaboration (cf. paragraphe 3.5) avec Ulf Karlsson, qui a soutenue à Stockholm en 2002 sa thèse, dirigée par A. Laptev. Cette collaboration devrait apporter un éclairage sur le problème précédent, éclairage similaire à celui apporté par des travaux de Hagedorn et Hagedorn-Joye (cf. [Ha, HJ]) et les résultats récents sur la formule de Landau-Zener cités plus haut.

On voit ainsi que cet axe de recherche a donné lieu à un important changement de stratégie. Ce dernier m'a obligé à me familiariser avec les mesures semi-classiques, qui constituent l'outil principal utilisé par N. Burq. Pour généraliser la résolution évoquée à l'instant, il semble, à première vue, que les notions de mesures 2-microlocales ou de mesures semi-classiques à deux échelles (cf. [BoL, FG, N]) peuvent s'avérer utiles. Je vais donc me pencher sur elles en détail.

A la différence de la première partie, cette seconde partie est plus hétérogène et moins étroite thématiquement. Vu de loin, il s'agit d'EDP linéaires et non-linéaires, mêlées à des questions de théorie spectrale et à un peu de théorie des champs. Voyons ces différentes directions en détails, en commençant par les résultats obtenus puis en passant aux projets en cours.

À l'issue de ma thèse de doctorat en 1996, je suis parti faire un post-doc comme "Marie Curie fellow" d'un programme TMR à l'université technique de Berlin. Sous la direction de V. Bach (actuellement professeur à l'université de Mayence, en Allemagne), je me suis intéressé à la mécanique statistique (classique, surtout). En utilisant des méthodes spectrales à la place de méthodes probabilistes, j'ai obtenu en collaboration avec V. Bach et J. Sjöstrand (École polytechnique) un résultat de décroissance exponentielle pour les corrélations d'un système continu de spin à basse température pour une fonction de Hamilton non convexe (cf. publication 3). La difficulté principale était d'avoir une décroissance uniforme par rapport à la taille du système afin d'avoir un contrôle lorsqu'on passe à la limite thermodynamique. Un laplacien de Witten et des techniques semi-classiques en théorie spectrale sont essentiels pour obtenir le résultat, qui a été étendu ensuite dans différentes directions par V. Bach et J. Moeller dans [BM1, BM2]) d'une part et par J.

Sjöstrand dans [S2] d'autre part.

À la fin de mon post-doc, J.C. Léger, maître de conférence à l'université de Paris Sud à Orsay, m'a parlé d'un problème parabolique (fortement) non-linéaire. Il s'agissait de trouver une version discrète de l'évolution par courbure moyenne des courbes de Jordan planes. L'évolution des courbes étant relativement bien connue, il proposait un modèle discret qui fait évoluer des polygones (un système différentiel non-linéaire), bon candidat pour approcher l'évolution des courbes. Essentiellement, il voulait répondre aux deux questions suivantes : comment évoluent asymptotiquement les polygones ? Cette évolution approche-t-elle, dans un sens à préciser, celle des courbes si le nombre de côtés des polygones tend vers l'infini ? Après avoir essayé sans succès des techniques spectrales, nous nous sommes rabattus sur l'évolution des quadrilatères et avons découvert que qualitativement leur évolution se comporte comme celle des courbes à quelques exceptions près. De plus, nous sommes capables de caractériser les conditions initiales donnant lieu à ce comportement exceptionnel et des indices montrent que ce comportement risque apparaître pour des polygones dont le nombre de côtés est un multiple de 4, ce qui constitue un obstacle à l'approximation espérée. Ces résultats figurent dans la publication 4.

En discutant avec F. Castella, professeur à l'université de Rennes I, des études récentes sur l'équation d'Helmholtz à haute fréquence, il nous a paru raisonnable d'importer des techniques en provenance du premier axe de ma recherche pour traiter certaines questions. Cela n'a pas échappé à X.P. Wang, qui a dirigé ma thèse de doctorat et qui connaît bien ces techniques. En se basant sur la méthode du commutateur de Mourre, il a obtenu dans une prépublication (à ma connaissance), en collaboration avec P. Zhang, des résultats intéressants sur ce sujet. Ma collaboration avec F. Castella (cf paragraphe 4.3) devrait apporter des résultats similaires mais pas tout à fait identiques. De plus, notre approche utilise une méthode différente basée sur une nouvelle version de la stratégie de N. Burq évoquée dans le premier axe de ma recherche.

Pour terminer cette description du second axe, je vais évoquer un projet (cf paragraphe 4.3) qui constitue un premier pas vers les objectifs définis par F. Nier dans le cadre de son ACI "Jeunes chercheurs". Z. Ammari, S. Keraani, F. Nier et moi-même, nous avons commencé un travail de fond sur la construction de mesures semi-classiques en dimension infinie. Nous comptons utiliser ces nouveaux objets pour aborder quelques problèmes de la théorie des champs.

À la vue de la liste de mes publications (cf. partie 2) et de mes projets (cf. paragraphes 3.5 et 4.3), on constate que mon activité de recherche est un mélange de collaborations et de travaux personnels. Dans les deux axes de recherche, évoqués ci-dessus, les compétences acquises pendant ma thèse de doctorat sont bien sûr engagées mais de nouvelles ont dû être acquises. Tandis que la première direction de ma recherche vise à s'attaquer à une difficulté qui résiste et, après résolution (partielle), à en tirer les conséquences sur le domaine concerné, l'autre direction consiste à s'intéresser à un environnement différent mais relativement proche du domaine précédent, donc à élargir mon domaine de compétences tout en participant à l'étude de l'un des thèmes majeurs de la physique mathématique actuelle, la théorie quantique des champs.

## 2 Travaux constituant la présente habilitation.

### Publications de la thèse de doctorat :

- t1. Th. Jecko : *Estimations de la résolvente pour une molécule diatomique dans l'approximation de Born-Oppenheimer*. Comm. Math. Phys. 195, 585-612 (1998).
- t2. Th. Jecko : *Approximation de Born-Oppenheimer de sections efficaces totales diatomiques*. Asympt. Ana. 24 (2000), 1-35.

### Publications (hors thèse de doctorat) :

1. Th. Jecko : *Classical limit of elastic scattering operator of a diatomic molecule in the Born-Oppenheimer approximation*. Ann. Inst. H. Poincaré, vol. 69, no 1, 1998, p. 83-131.
2. Th. Jecko, M. Klein, X.P. Wang : *Existence and Born-Oppenheimer asymptotics of the total scattering cross-section in ion-atom collisions*. in *Long time behaviour of classical and quantum systems*, proceeding (avec comité de lecture) de la conférence internationale APTEX à Bologne (Italie), sept. 1999, édité en 2001 par S. Graffi et A. Martinez.
3. V. Bach, Th. Jecko, J. Sjöstrand : *Correlation asymptotics of classical lattice spin systems with nonconvex Hamilton function at low temperature*. Ann. H. Poincaré 1 (2000), p. 59-100.
4. Th. Jecko, J.C. Léger : *Polygon shortening makes (most) quadrilaterals circular*. Bull. Korean Math. Soc. 39 (2002), no. 1, p. 97-111.
5. Th. Jecko : *Semiclassical resolvent estimates for Schrödinger matrix operators with eigenvalues crossing*. Math. Nach. 257, p. 36-54 (2003).
6. Th. Jecko : *From classical to semiclassical non-trapping behaviour*. C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I 338 (2004), p. 545-548 (article à part entière).

### Prépublication :

- p1. Th. Jecko : *Non-trapping condition for semiclassical Schrödinger operators with matrix-valued potentials*. prépublication de l'IRMAR 04-18, mars 2004.

Les travaux ci-dessus sont accessibles sous forme de prépublication en format pdf et ps sur ma page personnelle à l'adresse suivante :

<http://perso.univ-rennes1.fr/thierry.jecko/>



### 3 Approximation de Born-Oppenheimer pour les collisions moléculaires.

En 1927, M. Born et R. Oppenheimer introduisait une version approchée de la jeune théorie quantique décrivant les molécules (cf. [BO]). Sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer, elle a eu un succès expérimental énorme et constitue encore aujourd'hui un point central dans la chimie quantique. En 1992, prolongeant le travail pionnier de [CDS], M. Klein, A. Martinez, R. Seiler et X.P. Wang ont fourni une preuve rigoureuse de cette approximation en ce qui concerne les états liés d'une molécule, c'est-à-dire le spectre ponctuel de l'opérateur la décrivant (cf. [KMSW]). En revanche, les collisions moléculaires (réactions chimiques) n'étaient pas étudiées sous cet angle à part dans la thèse de Raphaelian [Ra] et dans des travaux de A. Martinez sur les résonances (cf. [Ma1, Ma2]). À partir de 1994, j'ai commencé ma thèse de doctorat sous la direction de X.P. Wang avec pour objectif essentiel de valider l'approximation de Born-Oppenheimer dans le cadre de la théorie stationnaire de la diffusion (hors résonance). Ce fut fait dans une certaine mesure et dans certaines conditions. Il restait cependant beaucoup à faire et à améliorer, ce qui m'a incité à reprendre cette recherche après mon post-doc à Berlin. Alors que les résultats peu encourageant de ma publication 5 semblaient indiquer qu'une révision à la baisse de mes objectifs était inévitable, j'eus la chance, en assistant à un séminaire de N. Burq à Rennes, de découvrir une stratégie alternative (la sienne) pour attaquer le problème traité dans la publication 5. En adaptant cette stratégie dans la publication 6 et la prépublication p1, le problème en question s'est notablement éclairci. Naturellement, je projette, dans le cadre "éclairci", de développer la théorie stationnaire de la diffusion et d'éclaircir la partie obscure dudit problème. C'est l'histoire de ce rebondissement que je vais maintenant décrire en détails.

#### 3.1 Modèle étudié.

Dans ce paragraphe, je vais introduire le système moléculaire pour lequel j'essaie de valider l'approximation de Born-Oppenheimer. Ce cadre d'étude et les notations correspondantes seront utilisés dans toute la partie 3.

L'objectif étant de décrire les collisions moléculaires, on se limite à un cas simple, à savoir la collision de deux ions. On entend par ion un noyau entouré d'électrons. Vu globalement, le système étudié est une molécule diatomique dissociée à  $N$  électrons. L'opérateur d'énergie, agissant dans  $L^2(\mathbb{R}^{d(N+2)})$ , est

$$H = -\frac{1}{2M_1}\Delta_{x_1} - \frac{1}{2M_2}\Delta_{x_2} - \frac{1}{2}\sum_{j=3}^{N+2}\Delta_{x_j} + \sum_{l<j}V_{lj}(x_l - x_j). \quad (3.1)$$

On a fixé la masse des électrons à 1 ainsi que la constante de Planck et on suppose que les particules se meuvent dans  $\mathbb{R}^d$ , pour  $d \geq 2$ . Les masses respectives des deux noyaux,  $M_1$  et  $M_2$ , sont grandes devant 1, les fonctions réelles  $V_{lj}$  représentent les interactions bilatérales entre particules et  $\Delta_{x_j}$  désigne le laplacien en la variable  $x_j \in \mathbb{R}^d$ . Par commodité, on

pose, pour  $l < j$ ,  $V_{jl}(z) = V_{lj}(-z)$ , pour tout  $z \in \mathbb{R}^d$ . Soit  $a = (A_1, A_2)$  une décomposition de  $\{1, \dots, N+2\}$  en deux amas telle que  $j \in A_j$ , pour  $j \in \{1, 2\}$ . Pour  $k \in \{1, 2\}$ , notons par  $A'_k$  l'ensemble des électrons de l'amas  $A_k$ , par  $|A'_k|$  le cardinal de cet ensemble et par  $M'_k = M_k + |A'_k|$  la masse totale de l'amas  $A_k$ . Les amas  $A_1$  et  $A_2$  représentent les deux ions considérés. En effectuant un changement de variables convenable, on est amené, après retrait du mouvement du centre de masse, à étudier l'opérateur

$$P(h) = -h^2 \Delta_x + P^a(h) + I_a(h), \quad (3.2)$$

agissant dans  $L^2(\mathbb{R}^{d(N+1)})$  avec  $x \in \mathbb{R}^d$ ,  $y \in \mathbb{R}^{dN}$  et

$$h = \left( \frac{1}{2M'_1} + \frac{1}{2M'_2} \right)^{1/2}, \quad (3.3)$$

$$P^a(h) = \sum_{k=1}^2 \left[ \sum_{j \in A'_k} \left( -\frac{1}{2} \Delta_{y_j} + V_{kj}(y_j) \right) - \frac{1}{2M_k} \sum_{l, j \in A'_k} \nabla_{y_l} \cdot \nabla_{y_j} + \frac{1}{2} \sum_{l, j \in A'_k} V_{lj}(y_l - y_j) \right],$$

$$\begin{aligned} I_a(x; h) &= \sum_{l \in A'_1, j \in A'_2} V_{lj}(y_l - y_j + x + f_2 - f_1) + \sum_{l \in A'_1} V_{l2}(x - f_1 + f_2 + y_l) \\ &\quad + \sum_{j \in A'_2} V_{1j}(x - f_1 + f_2 - y_j) + V_{12}(x - f_1 + f_2), \end{aligned} \quad (3.4)$$

où les quantités  $f_k = (1/M'_k) \sum_{j \in A'_k} y_j$ , pour  $k \in \{1, 2\}$ , dépendent de  $h$ . Tandis que la variable  $x \in \mathbb{R}^d$  repère la position relative des centres de masse des amas, on prend des coordonnées atomiques dans chaque amas. On obtient ainsi  $N$  variables internes que l'on désigne par  $y \in \mathbb{R}^{dN}$ . L'hamiltonien interne  $P^a(h)$  est la somme des opérateurs d'énergie de chaque amas, considéré comme isolé, et le potentiel inter-amas  $I_a(h)$  rassemble les interactions entre particules appartenant à deux amas différents. On considère la famille des hamiltoniens électroniques  $P_e(x; h)$ ,  $x \in \mathbb{R}^d$ ,  $h \leq h_0$ , pour un certain  $h_0 > 0$  petit, définis par

$$P_e(x; h) = P^a(h) + I_a(x; h). \quad (3.5)$$

En physique, ce sont précisément ces opérateurs pour  $h = 0$  (c'est-à-dire pour une masse nucléaire infinie) qui représentent la molécule dans l'approximation de Born-Oppenheimer. En notant  $\langle x \rangle = (1 + |x|^2)^{1/2}$ , les interactions bilatérales  $V_{jl}$  seront (sauf indication contraire) des fonctions  $V \in C^\infty(\mathbb{R}^d; \mathbb{R})$ , vérifiant, pour un certain  $\rho > 0$ ,

$$\forall \alpha \in \mathbb{N}^d, \exists C_\alpha > 0; \forall x \in \mathbb{R}^d, \quad |\partial_x^\alpha V(x)| \leq C_\alpha \langle x \rangle^{-\rho - |\alpha|}. \quad (3.6)$$

Notons que, dans le cas physique,  $d = 3$  et les  $V_{jl}(z)$  sont des multiples de  $|z|^{-1}$ .

L'intuition physique du phénomène de collision est essentiellement la suivante. Le système global étant considéré comme isolé, son énergie est fixé à une valeur  $E$  assez basse. Comme les électrons sont plus légers donc plus rapides que les noyaux, ils se mettent spontanément dans un état propre de  $P_e(x; h)$  d'énergie inférieure à  $E$  et ce pendant toute la collision.

Leur état influence en retour le mouvement des centres de gravité des amas (i.e. le mouvement repéré par  $x$ ). Ainsi, la collision devrait être fidèlement retranscrite si l'on remplace l'opérateur  $P(h)$  par un opérateur adiabatique noté  $P^{AD}(h)$  qui simule l'intuition précédente. Bien entendu, on a besoin d'hypothèses adéquates pour traiter tout cela.

On suppose qu'il existe  $\delta, h_0 > 0$  et quatre fonctions régulières  $e_{\pm}, E_{\pm} : \mathbb{R}^d \longrightarrow \mathbb{R}$  tels que

$$\begin{aligned} \forall x \in \mathbb{R}^d, \quad & |E_{\pm}(x) - e_{\pm}(x)| \geq \delta, \\ \forall x \in \mathbb{R}^d, \quad & e_-(x) < E_-(x) < e_+(x) < E_+(x), \\ \forall x \in \mathbb{R}^d, \forall h \in ]0; h_0], \quad & \sigma(P_e(x; h)) \cap ([e_-(x); E_-(x)] \cup [e_+(x); E_+(x)]) = \emptyset. \end{aligned}$$

Ici  $\sigma(P_e(x; h))$  désigne le spectre de l'opérateur  $P_e(x; h)$ . On suppose de plus que ces fonctions  $e_{\pm}, E_{\pm}$  admettent respectivement les réels  $e_{\pm}(\infty), E_{\pm}(\infty) \in ]-\infty; E[$  pour limite, quand  $|x| \rightarrow \infty$ , et que la dimension du sous-espace spectral de  $P_e(x; h)$  associé à l'intervalle  $[E_-(x); e_+(x)]$  est, pour tout  $x$  et tout  $h \in ]0; h_0]$ , égale à  $m$ , celle du sous-espace spectral de  $P^a(0)$  associé à l'intervalle  $[E_-(\infty); e_+(\infty)]$  qui est supposée finie. En notant par  $\Pi(x; h)$  le projecteur spectral orthogonal sur le sous-espace spectral de  $P_e(x; h)$  en question, on définit, au moyen d'une intégrale directe,

$$\Pi(h) := \int_{\mathbb{R}^d}^{\oplus} \Pi(x; h) dx.$$

La partie adiabatique de  $P(h)$  est donnée par

$$P^{AD}(h) = \Pi(h)P(h)\Pi(h). \quad (3.7)$$

Il se trouve que, pour un aspect du problème qui nous occupe, l'opérateur adiabatique  $P^{AD}(h)$  a un comportement proche de celui de l'opérateur matriciel suivant :

$$\hat{P}_m(h) = -h^2 \Delta_x I_m + V(x), \quad (3.8)$$

où  $V$  est une fonction lisse, à valeurs matrice  $m \times m$  auto-adjointe et vérifiant (3.6).

### 3.2 Théorie stationnaire de la diffusion.

Le grand mérite de la théorie stationnaire de la diffusion (par rapport à l'approche temporelle) est de fournir des formules exactes de représentation pour l'opérateur de diffusion (et les objets dérivés de lui), à condition d'avoir le théorème d'absorption limite. La théorie du commutateur de Mourre (cf. [Mo]) est précieuse puisqu'elle permet d'obtenir ce dernier et, en principe, tout ceci peut se faire dans un cadre semi-classique (cf. partie 3.3). Dans le présent paragraphe, on va donner des résultats semi-classiques sur des opérateurs de diffusion élastique et sur des sections efficaces totales (cf. publications 1, 2 et t2) qui sont basés sur des estimations semi-classiques de résolvante (cf. [KMW1, KMW2] et la publication t1).

Dans le cadre du paragraphe 3.1, l'évolution libre de référence sera la restriction à un sous-espace propre de  $P^a(h)$  de

$$t \mapsto e^{ih^{-1}tP_a(h)} \text{ avec } P_a(h) := -h^2 \Delta_x + P^a(h).$$

On introduit donc la notion de canal (de réaction). On appelle canal de décomposition  $\alpha$  un triplet  $\alpha := (a, E(h), \phi(h))$  où  $\phi(h)$  est un vecteur propre normalisé de  $P^\alpha(h)$  associé à la valeur propre  $E(h)$ . Pour un tel canal, on peut définir les opérateurs d'onde

$$\Omega_\pm^\alpha(h) := s - \lim_{t \rightarrow \pm\infty} e^{itP(h)/h} e^{-itP_\alpha(h)/h} \pi(h),$$

où  $\pi(h)$  est la projection orthogonale sur  $\phi(h)$ . D'après [SS], l'opérateur de diffusion de canal d'entrée  $\alpha$  précédent et de canal de sortie  $\beta = (b, e(h), \psi(h))$ , donné par  $S_{\beta\alpha}(h) := (\Omega_+^\beta(h))^* \Omega_-^\alpha(h)$ , est bien défini, pour  $\rho > 1$  (cf. (3.6)). Pour la définition des sections efficaces totales à angle d'incidence fixé, on suit l'approche de [RW]. Soit  $\omega \in \mathbb{S}^{d-1}$  et  $g \in C_0^\infty(\]E(h); +\infty[; \mathbb{C})$ . On pose

$$g_\omega(x) := \frac{1}{2\sqrt{\pi h}} \int_{\mathbb{R}} e^{ih^{-1}x \cdot \omega \sqrt{\lambda - E(h)}} \frac{g(\lambda)}{(\lambda - E(h))^{1/4}} d\lambda.$$

La section efficace totale  $\sigma_{\beta\alpha}(\cdot, \omega; h)$ , d'angle d'incidence  $\omega$ , de canal d'entrée  $\alpha$  et de canal de sortie  $\beta$ , est définie (quand il y a lieu et dans un sens faible approprié, cf. publication t2) par, pour tout  $g \in C_0^\infty(\]E(h); +\infty[; \mathbb{C})$ ,

$$\int_{\mathbb{R}} \sigma_{\beta\alpha}(\lambda, \omega; h) |g(\lambda)|^2 d\lambda = \lim_{R \rightarrow \infty} \left\| (S_{\beta\alpha} - \delta_{\beta\alpha}) H_{R,\omega} g_\omega \phi(h) \right\|^2 \quad (3.9)$$

où  $\delta_{\beta\alpha}$  est le symbole de Kronecker, et où  $H_{R,\omega}$  est une certaine famille de fonction dans l'espace de Schwartz tendant ponctuellement vers 1 quand  $R \rightarrow \infty$ . On définit de même la section efficace totale  $\sigma_\alpha(\cdot, \omega; h)$ , d'angle d'incidence  $\omega$  et issue du canal d'entrée  $\alpha$ , en remplaçant dans (3.9) le terme de droite par

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \sum_{\beta \in \mathcal{C}} \left\| (S_{\beta\alpha} - \delta_{\beta\alpha}) H_{R,\omega} g_\omega \phi(h) \right\|^2,$$

où  $\mathcal{C}$  désigne l'ensemble de tous les canaux possibles. D'après [RW],  $\sigma_{\beta\alpha}(\cdot, \omega; h)$  et  $\sigma_\alpha(\cdot, \omega; h)$  sont bien définies et coïncident avec une fonction continue de  $\lambda$ , en dehors des seuils de l'opérateur  $P(h)$ , à condition que  $\rho > (d+1)/2$ .

Dans la publication 1, on s'intéresse à l'opérateur  $S_{\alpha\alpha}(h)$  de diffusion élastique lorsque  $m = 1$ . Soit  $\chi \in C_0^\infty(\mathbb{R}; \mathbb{R})$  à support dans un intervalle compact (au-dessus de  $E(h)$ ) sur lequel on a le théorème d'absorption limite pour  $P(h)$  et une borne en  $O(h^{-1})$  pour la valeur au bord de sa résolvante. Dans [KMW1], des conditions suffisantes sont données pour avoir un tel intervalle compact. Soit  $(x_0, \xi_0)$  dans le support de  $\chi$  et soit  $U_h(x_0, \xi_0)$  un certain opérateur unitaire sur  $L^2(\mathbb{R}^d)$  qui microlocalise près de  $(x_0, \xi_0)$ . Pour tout symbole borné  $c$ , à valeurs dans les applications linéaires continues sur  $L^2(\mathbb{R}_y^{dN})$ , on pose

$$S_{c,\alpha}(h) := U_h(x_0, \xi_0)^* S_{\alpha\alpha}(h)^* \chi(P_\alpha(h)) c(x, hD) \chi(P_\alpha(h)) S_{\alpha\alpha}(h) U_h(x_0, \xi_0).$$

En notant par  $S_{cl}$  l'opérateur de diffusion classique pour le couple de fonctions de Hamilton  $(|\xi|^2 + \lambda_1(x; 0), |\xi|^2)$  (il se trouve qu'il est bien défini sous les hypothèses précédentes), le résultat principal de la publication 1 est le suivant. Au sens fort,

$$\lim_{h \rightarrow 0} S_{c,\alpha}(h) = \pi(0) (c \circ S_{cl})(x_0, \xi_0) \pi(0). \quad (3.10)$$

Il s'agit donc d'un principe de correspondance pour l'opérateur de diffusion élastique. Pour la preuve, on approxime d'abord  $S_{\alpha\alpha}$  par un opérateur de diffusion  $S^{AD}(h)$ , construit à partir de l'opérateur adiabatique  $P^{AD}(h)$  (cf. (3.7)). Ensuite, on utilise, en provenance de [KMW1], des estimations semi-classiques de résolvante et des approximations d'opérateurs d'ondes de canal obtenues à l'aide des techniques d'Isozaki-Kitada (cf. [IK]), qui sont valables pour  $P^{AD}(h)$ . En s'inspirant de [W1], on établit des propriétés de propagation pour  $P^{AD}(h)$ . En suivant une stratégie de [KMW1], développée pour obtenir la limite classique d'opérateurs d'onde, on obtient (3.10).

Dans la publication 2, on conserve le cadre précédent avec  $m = 1$  et  $d = 3$  mais on veut traiter un cas physique. Les interactions  $V_{j\ell}(z)$  sont des multiples de  $|z|^{-1}$  et on ne peut appliquer les résultats précédents. La singularité en 0 n'est pas trop gênante car le potentiel tronqué près de 0 est  $\Delta_z$ -compact. La difficulté vient de la faible décroissance à l'infini des interactions. Cependant, pour la diffusion ion-atome, c'est-à-dire, lorsque l'un des amas est neutre, on s'attend tout de même, à cause d'un phénomène de symétrie, à avoir la finitude de  $\sigma_\alpha(\cdot, \omega; h)$ , pour un certain canal d'entrée  $\alpha$  et pour tout angle d'incidence  $\omega$  (cf. [CT]). Le premier résultat de la publication 2 confirme cette intuition. Ensuite, en utilisant les estimations semi-classiques de résolvante de [KMW2], qui tiennent compte des singularités coulombiennes, une étude de l'approximation de Born-Oppenheimer de  $\sigma_\alpha(\cdot, \omega; h)$  est réalisée en suivant essentiellement la publication t2.

Un désavantage des deux travaux précédents réside dans le fait que  $m = 1$ . Cela empêche de considérer des phénomènes de diffusion inélastiques comme, par exemple, d'un canal  $\alpha$  vers un canal  $\beta$  différent mais de même décomposition. L'intérêt principal de ma thèse de doctorat est d'avoir remédié à cette restriction, au prix d'une hypothèse de non-croisement des valeurs propres de l'hamiltonien électronique  $P_e(x; 0)$ . Grâce à cette hypothèse, j'ai généralisé dans la publication t1 les estimations semi-classiques de résolvante de [KMW1] (cf. paragraphe 3.3). Dans la publication t2, j'ai tiré profit de cette amélioration pour étudier l'approximation de Born-Oppenheimer de sections efficaces totales  $\sigma_\alpha(\cdot, \omega; h)$  et  $\sigma_{\beta\alpha}(\cdot, \omega; h)$  dans un cadre plus général et aussi pour  $\alpha \neq \beta$ , sous l'hypothèse  $\rho > (d+1)/2$  (cf. (3.6)). Comme dans la publication 1, les sections efficaces totales étudiées sont approximées par des équivalents adiabatiques  $\sigma_\alpha^{AD}(\cdot, \omega; h)$ , c'est-à-dire des sections efficaces totales construites pour l'opérateur adiabatique  $P^{AD}(h)$  (cf. (3.7)). Plus précisément, pour  $J$  un intervalle compact sur lequel on a les estimations semi-classiques de résolvante en  $O(h^{-1})$  (cf. paragraphe 3.3), je montre que, uniformément pour  $\lambda \in J$  et  $\omega \in \mathbb{S}^{d-1}$ , en notant  $\gamma = 1/(\rho - 1) > 0$ , il existe  $\epsilon > 0$  tel que

$$\sigma_\alpha(\lambda, \omega; h) = O\left(h^{-\gamma(d-1)}\right),$$

$$\sigma_\alpha(\lambda, \omega; h) - \sigma_{\alpha\alpha}(\lambda, \omega; h) = O\left(h^{-\gamma(d-1)+\epsilon}\right),$$

$$\sigma_\alpha(\lambda, \omega; h) - \sigma_\alpha^{AD}(\lambda, \omega; h) = O\left(h^{-\gamma(d-1)+1+\epsilon}\right), \quad (3.11)$$

$$\sigma_{\beta\alpha}(\lambda, \omega; h) - \sigma_{\beta\alpha}^{AD}(\lambda, \omega; h) = O\left(h^{-\gamma(d-1)+1+\epsilon}\right), \quad (3.12)$$

pour les canaux  $\beta$  de même décomposition (a) que  $\alpha$ . De plus, je donne différents termes dominants  $T$  vérifiant  $\sigma_\alpha(\lambda, \omega; h) - T = O(h^{-\gamma(d-1)+\epsilon})$ . Les techniques de la preuve s'inspirent de [RT, I]. En adaptant un argument de [Y], je montre que, dans certains

cas,  $\sigma_\alpha(\lambda, \omega; h)$  est réellement de taille  $h^{-\gamma(d-1)}$ . Une conséquence de ces résultats, qui ne figure pas dans ma thèse de doctorat mais dans la publication t2, est l'estimation  $\sigma_{\delta\alpha}(\lambda, \omega; h) = O(h^{-\gamma(d-1)+1+\epsilon})$ , lorsque la décomposition du canal de sortie  $\delta$  est différente de celle (a) de  $\alpha$ .

### 3.3 Estimations semi-classiques de résolvante.

Comme on l'a vu au paragraphe 3.2, il est intéressant d'avoir des estimations semi-classiques de résolvante lorsque  $m \geq 2$ . Un premier pas dans cette direction fut fait dans ma thèse de doctorat. Il est utile de revenir dessus en détail ici car un deuxième pas sera abordé dans le paragraphe 3.4.

L'objectif principal est d'obtenir, pour la résolvante  $R^{AD}(\cdot; h)$  de l'opérateur adiabatique  $P^{AD}(h)$  (cf. (3.7)) et pour  $m \geq 2$ , une estimation du type

$$\left\| \langle x \rangle^{-s} R^{AD}(\lambda \pm i0; h) \langle x \rangle^{-s} \right\| = O(h^{-1}), \quad (3.13)$$

pour  $s > 1/2$ , uniformément pour  $\lambda$  dans un certain intervalle compact et uniformément pour  $h$  assez petit. Notons que dans (3.13), on affirme implicitement l'existence des valeurs au bord de la résolvante, à savoir  $R^{AD}(\lambda \pm i0; h) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} R^{AD}(\lambda \pm i\epsilon; h)$  (dans un sens à préciser). Sous des hypothèses raisonnables, il est montré dans [KMW1] comment ce type d'estimation se transmet à la résolvante  $R(\cdot; h)$  de l'opérateur  $P(h)$  (cf. (3.2)) et que la différence  $R - R^{AD}$ , mesurée comme dans (3.13), est un  $O(h^0)$ . C'est d'ailleurs grâce à ce dernier résultat que j'ai obtenu, dans la publication t2, les résultats d'approximation (3.11) et (3.12). Dans le cas  $m = 1$ , (3.13) est obtenue dans [KMW1, KMW2].

La question de l'existence des valeurs au bord  $R(\lambda \pm i0; h)$ ,  $R^{AD}(\lambda \pm i0; h)$  est traitée par la méthode du commutateur de Mourre (cf. [Mo]) en prenant comme opérateur conjugué le générateur des dilatations en la variable  $x$ . Pour "presque tout"  $\lambda$  dans le spectre continu de l'opérateur correspondant, les limites, en norme d'opérateur continu sur  $L^2(\mathbb{R}^{d(N+1)})$ ,  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \langle x \rangle^{-s} R^{AD}(\lambda \pm i\epsilon; h) \langle x \rangle^{-s}$  existent (de même pour  $R$ ). Le point important ici est d'avoir une borne  $O(h^{-1})$  sur ces valeurs au bord et cela a un autre sens. Pour bien sentir cela, considérons un cas bien connu, celui de l'opérateur de Schrödinger semi-classique à deux corps :  $\hat{P}_1(h)$  (cf. (3.8)). Il est bien connu dans ce cas (cf. [W2]) que (3.13) pour tout  $s > 1/2$  est équivalente à une propriété de non-capture pour les énergies de l'intervalle compact considéré vis à vis du flot hamiltonien défini par le symbole de l'opérateur  $p(x, \xi) = |\xi|^2 + V(x)$ . Si  $\phi^t$  désigne le flot en question et  $\lambda$  une énergie alors la condition de non-capture s'écrit

$$\forall (x, \xi) \in p^{-1}(\lambda), \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} |\phi^t(x, \xi)| = \infty \quad \text{et} \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} |\phi^t(x, \xi)| = \infty. \quad (3.14)$$

De plus, lorsque l'on peut définir les résonances, l'estimation (3.13) pour l'opérateur  $\hat{P}_1(h)$  implique l'absence de résonance de partie imaginaire  $O(h)$ , quand  $h \rightarrow 0$  (cf. [B, Ma3]). En cherchant des conditions pour obtenir (3.13) avant de l'utiliser pour de la théorie stationnaire de la diffusion, on choisit donc d'en traiter la version "non résonante". Cela

signifie que, dans le cadre du paragraphe 3.1, on s'intéresse aux collisions moléculaires macroscopiquement rapides et non à celles donnant lieu à une existence prolongée d'un composé qui finit par se "désintégrer".

Pour obtenir l'estimation (3.13) lorsque  $m \geq 2$ , il est naturel de chercher à adapter la version semi-classique de la méthode du commutateur de Mourre, qui fonctionne si bien pour l'opérateur  $\hat{P}_1(h)$  (cf. [RT, GM]) et pour l'opérateur  $P(h)$  lorsque  $m = 1$  (cf. [KMW1]). Étant donnée une fonction  $\chi \in C_0^\infty(\mathbb{R}; \mathbb{R})$  valant 1 sur l'intervalle d'énergie où l'on veut avoir (3.13), on cherche donc un opérateur  $F^{AD}(h)$ , dit conjugué, qui doit surtout fournir l'estimation semi-classique de Mourre suivante : il existe  $c > 0$  tel que, pour  $h$  assez petit,

$$\chi(P^{AD}(h)) ih^{-1} [P^{AD}(h), F^{AD}(h)] \chi(P^{AD}(h)) \geq c \chi(P^{AD}(h))^2. \quad (3.15)$$

Il est également naturel (cf. [GM]) de chercher  $F^{AD}(h)$  parmi les opérateurs  $h$ -pseudo-différentiels en la variable  $x$  dont le symbole est à valeurs opérateur continu sur  $L^2(\mathbb{R}_y^{dN})$ , puisque  $P^{AD}(h)$  en fait partie. Dans la publication t1, j'impose l'hypothèse de "non-croisement des niveaux électroniques" suivante. Pour tout  $x$ , les valeurs propres de  $P_e(x; 0)$  comprises entre  $E_-(x)$  et  $e_+(x)$  ont une multiplicité indépendante de  $x$  (et donc ne se croisent pas). Grâce à cette hypothèse, j'évite essentiellement les problèmes de commutation des opérateurs continus sur  $L^2(\mathbb{R}_y^{dN})$  et je peux déduire la positivité requise dans (3.15) d'une positivité similaire pour des commutateurs scalaires faisant intervenir les opérateurs scalaires  $-h^2\Delta_x + \lambda(x; 0)$ , où  $\lambda(x; 0)$  est une des valeurs propres précédentes de  $P_e(x; 0)$ . L'estimation semi-classique de Mourre pour ces opérateurs scalaires  $-h^2\Delta_x + \lambda(x; 0)$  provient bien sûr d'une hypothèse de non-capture sur le flot engendré par  $|\xi|^2 + \lambda(x; 0)$  (cf. (3.14) et [GM]). On verra au paragraphe 3.4 un autre éclairage de ce résultat.

De la même manière, je traite, dans la publication t1, le cas de l'opérateur  $\hat{P}_m(h)$  avec  $m \geq 2$  (cf. (3.8)) et aussi l'opérateur semi-classique de Dirac avec potentiel électrique scalaire. Pour ce dernier, l'hypothèse de "non-croisement des valeurs propres" est automatiquement réalisée. Il est à noter que pour l'opérateur  $\hat{P}_m(h)$  avec  $m \geq 2$ , sous l'hypothèse de "non-croisement des valeurs propres", je démontre, dans la prépublication p1, la nécessité des hypothèses de non-capture sur les flots engendrés par les valeurs propres du symbole de l'opérateur pour avoir l'estimation du type (3.13). Ce dernier point est une adaptation assez directe du même résultat pour  $\hat{P}_1(h)$  obtenu dans [W2].

### 3.4 Le problème des croisements de niveaux électroniques.

L'introduction de l'hypothèse de "non-croisement des niveaux électroniques" dans ma thèse a permis de lever le problème évoqué dans le paragraphe 3.3 mais je savais qu'il faudrait bientôt l'abandonner. En regardant les spectres (approximatifs) des hamiltoniens électroniques pour des molécules réelles, on constate qu'il est restrictif d'adopter une telle hypothèse. D'autre part, d'après [MNS], la diffusion inélastique (cf. paragraphe 3.2) en l'absence de croisements de valeurs propres est négligeable. Ainsi, il faut renoncer à cette hypothèse si l'on veut réellement étudier les phénomènes inélastiques en théorie de la diffusion.

À la lumière de la publication t1, on sent que les difficultés soulevées par les croisements de valeurs propres sont de nature essentiellement matricielle. C'est pourquoi, dans le souci de simplifier le cadre d'étude, je me concentre sur le cas de l'opérateur  $\hat{P}_m(h)$  (cf. (3.8)). En notant  $R_m(\cdot; h)$  la résolvante de  $\hat{P}_m(h)$ , il s'agit donc d'obtenir l'estimation

$$\left\| \langle x \rangle^{-s} R_m(\lambda \pm i0; h) \langle x \rangle^{-s} \right\| = O(h^{-1}), \quad (3.16)$$

pour  $s > 1/2$ , uniformément pour  $\lambda$  dans un certain intervalle compact inclu dans  $]0; +\infty[$  et uniformément pour  $h$  assez petit. Dans la publication 5, je reformule la démarche suivie dans la publication t1. Cette interprétation, que l'on va détailler maintenant, est inspirée d'une suggestion d'André Martinez. L'idée essentielle est, comme dans le cas scalaire de l'opérateur  $\hat{P}_1(h)$  (cf. [GM]), de voir l'estimation semi-classique de Mourre (3.15) au niveau des symboles principaux des opérateurs puis de revenir à l'inégalité opératorielle via l'inégalité de Gårding. On cherche donc comme précédemment l'opérateur conjugué  $F^{AD}(h)$  sous forme d'opérateur  $h$ -pseudo-différentiel de Weyl à symbole à valeurs matrice auto-adjointe  $A^w(x, hD)$ . Soit  $\chi \in C_0^\infty(\mathbb{R}; \mathbb{R})$  valant 1 sur l'intervalle d'énergie où l'on veut avoir (3.16). Le commutateur du membre de gauche de (3.15) est essentiellement, en désignant par  $P_m$  le symbole de  $\hat{P}_m(h)$ ,

$$ih^{-1} \left( [P_m, A] \right)^w(x, hD) + \left( \{P_m, A\} \right)^w(x, hD),$$

où  $\{P_m, A\}$  est une généralisation matricielle du crochet de Poisson usuel. Si  $i[P_m, A](x, \xi)$ , qui est une matrice auto-adjointe, est positive alors elle doit être nulle car sa trace est nulle. On cherche donc à obtenir une positivité en provenance de l'autre terme et on s'assure que le premier ne la détruit pas en imposant  $[P_m, A] = 0$  (sur le support de  $\chi(P_m)$ ). Dans la publication 5, on montre, par la méthode semi-classique du commutateur de Mourre, le résultat "abstrait" suivant. Si l'on a un symbole  $A$  convenable, à valeurs matrice auto-adjointe, et s'il existe  $c > 0$  tel que, près du support de  $\chi(P_m)$ , on a  $\{P_m, A\} \geq c$  et  $[P_m, A] = 0$ , alors on obtient l'estimation (3.16) là où  $\chi$  vaut 1.

Le problème de ce résultat est qu'il n'est pas clair que l'on puisse concilier les contraintes  $\{P_m, A\} \geq c$  et  $[P_m, A] = 0$ . En l'absence de croisement de valeurs propres, comme dans la publication t1 étudiée au paragraphe 3.3, on choisit essentiellement de garantir  $[P_m, A] = 0$  et on constate que l'inégalité  $\{P_m, A\} \geq c$  découle d'inégalités scalaires du type  $\{|\xi|^2 + \lambda_j(x; 0), a_j\} \geq c$ , valables à des endroits différents de l'espace des phases  $\mathbb{R}^{2d}$  (cf. publication 5). En présence de croisement, la situation est beaucoup moins favorable comme on va le voir maintenant.

Dans la publication 5, on simplifie au maximum l'étude en considérant l'opérateur  $\hat{P}_2(h)$  muni du potentiel

$$V(x) := u(x) I_2 + \tau(x) \begin{pmatrix} v_1(x) & v_2(x) \\ v_2(x) & -v_1(x) \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

où les fonctions  $u, \tau, v_1, v_2 : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{R}$  sont lisses. On choisit deux jeux d'hypothèses. Dans le premier,  $\rho := (v_1^2 + v_2^2)^{1/2}$  ne s'annule pas et  $\tau = 0$  définit une sous-variété de codimension 1. Les valeurs propres de  $V(x)$ ,  $\lambda_\pm(x) = u(x) \pm \tau(x)\rho(x)$  sont lisses et se



croisent sur la sous-variété  $\tau^{-1}(0)$ . Dans le second jeu, on prend  $\tau = 1$  et on suppose que  $\rho = 0$  définit une sous-variété de codimension 2. Dans ce cas, les valeurs propres  $\lambda_{\pm}$  se croisent sur la sous-variété  $\rho^{-1}(0)$  et y ont une singularité. Chaque jeu est une version globale d'un type important de croisement local introduit dans [Ha].

Si, dans le premier jeu d'hypothèses, on suppose de plus que les projecteurs spectraux de  $V(x)$  (qui sont lisses aussi) sont indépendants de  $x$ , alors je montre, comme si le croisement était absent, que les hypothèses du résultat "abstrait" ci-dessus sont remplies. De plus, ceci reste vrai si l'on tolère une variation assez petite de ces projecteurs spectraux. Bref, j'ai une sorte de résultat de stabilité près d'un cas particulier trivial. La preuve utilise des équations différentielles non-linéaires et semble difficile à généraliser. Sous le second jeu d'hypothèses, je montre un résultat "négatif". Si une certaine condition géométrique au croisement, portant sur  $u, \tau, v_1, v_2$  et l'énergie considérée  $\lambda$ , est satisfaite et si le croisement est compact alors les hypothèses du résultat "abstrait" ne peuvent être remplies.

À la lumière de ces résultats, j'étais plutôt enclin à ne pas poursuivre mes investigations sur ce problème. Cependant, en lisant des travaux sur la propagation d'états cohérents pour des opérateurs matriciels et sur la formule de Landau-Zener (cf. [JP, J]), j'avais l'impression que la plupart du temps le croisement de valeurs propres n'empêche pas d'avoir l'estimation (3.16). En considérant par exemple [Ha, CLP, FG], on constate qu'aucun phénomène de capture produit par le croisement n'apparaît même si la répartition de la masse  $L^2$  peut être compliquée. D'autre part, le résultat "négatif" obtenu ci-dessus, peut être valable pour  $\lambda$  décrivant un intervalle et on a du mal à imaginer que cet intervalle soit truffé de parties réelles de résonances de partie imaginaire  $O(h)$ . Ceci m'amena à la conclusion que l'estimation (3.16) doit être "souvent" valable et que l'approche par la méthode semi-classique du commutateur de Mourre ne me montre pas assez bien la nature de problème. En fait, le résultat "négatif" indique qu'il faut chercher l'opérateur conjugué dans une classe d'opérateurs plus grande que celle des opérateurs  $h$ -pseudo-différentiels à symbole matriciel mais il m'est difficile de voir laquelle.

Par chance, N. Burq présenta, dans un exposé à Rennes en 2001, une méthode alternative pour démontrer des estimations de résolvante similaires à (3.16) pour des opérateurs scalaires. Certes, une autre approche était disponible dans [VZ] mais n'était pas, du point de vue du problème qui m'occupe, assez alternative car elle utilise essentiellement une estimation de Mourre semi-classique (du type (3.15)). La stratégie par l'absurde de N. Burq est nettement différente. Son résultat, disponible dans [B], est obtenu dans un cadre très général mais, si on l'intersecte avec la classe d'opérateurs de Schrödinger scalaires qui m'intéresse ici, on doit se restreindre aux potentiels à support compact. C'est pourquoi j'ai repris sa stratégie en détail pour l'opérateur  $\hat{P}_1(h)$  (cf. (3.8)) et sous l'hypothèse (3.6) dans la publication 6.

Dans cette publication 6, je redémontre donc que, si le symbole  $P_1$  (noté  $p$  ici) de l'opérateur  $\hat{P}_1(h)$  engendre un flot pour lequel la condition de non-capture (3.14) est satisfaite pour toute énergie  $\lambda$  dans un intervalle compact  $I \subset ]0; +\infty[$ , alors l'estimation (3.16) pour  $m = 1$  est valable sur cet intervalle  $I$ . La négation de cette estimation (3.16) sur  $I$  implique l'existence d'une suite  $0 < h_n \rightarrow 0$ , d'une suite  $(z_n)_n$  de complexes tels que

$\Re(z_n)$  converge vers un point de  $I$  et  $\Im(z_n) = o(h_n)$ , d'une suite de fonctions  $(f_n)_n$  telles que  $\|\langle x \rangle^{-s} f_n\| = 1$  et  $\|\langle x \rangle^s (\hat{P}_1(h_n) - z_n) f_n\| = o(h_n)$ . On peut supposer la suite  $(\langle x \rangle^{-s} f_n)_n$  pure et introduire  $\mu_s$  sa mesure semi-classique (cf. [GL]). En posant  $\mu = \langle x \rangle^{2s} \mu_s$ , un argument de [B] montre que  $\{p, \mu\} = c\mu$  au sens des distributions, pour une certaine constante  $c$  ( $\{\cdot, \cdot\}$  désigne le crochet de Poisson usuel). En fait, je montre que  $c = 0$  c'est-à-dire que  $\mu$  est invariante sous le flot engendré par  $p$ . Ensuite, je montre, en utilisant une sorte d'estimation semi-classique de Mourre (cf. (3.15)) à l'infini et le fait que  $s > 1/2$ , que la masse  $L^2$  des  $\langle x \rangle^{-s} f_n$  se concentre dans un compact, ce qui implique que  $\mu$  est non nulle et supportée dans ce compact. Le fait que  $\mu$  ait un support compact est trivial dans le cas traité par N. Burq dans [B]. Maintenant, l'hypothèse de non-capture (3.14), le fait que  $\mu$  est invariante par le flot et le fait que  $\mu$  est à support compact, impliquent que  $\mu = 0$ , fournissant la contradiction souhaitée.

Dans le cas matriciel (cf. (3.8) avec  $m \geq 2$ ), la situation n'est pas aussi confortable mais a le mérite d'éclairer le problème posé par le croisement de valeurs propres. Dans la prépublication p1, je reprends la stratégie précédente. Sans hypothèse supplémentaire, je montre de même que  $\mu$  est non nulle et à support compact. En revanche, il n'est pas clair que  $\{P_m, \mu\}$  soit nul (sauf s'il n'y pas de croisement). Ici,  $\{\cdot, \cdot\}$  désigne une version matriciel du crochet de Poisson usuel. De plus,  $\{P_m, \cdot\}$  ne commute pas avec la diagonalisation de  $P_m$  (qui de surcroît peut ne pas être lisse). Cependant, je peux montrer que  $\{P_m, \mu\}$  est une distribution d'ordre 1 supportée dans le croisement.

Au lieu de traiter le cas général, j'ai préféré me concentrer sur un cas simple, intéressant pour les applications physiques. Ce cas correspond à une généralisation du cas étudié dans la publication 5 avec le premier jeu d'hypothèses (cf. (3.17)). En particulier, la taille matricielle et le nombre de valeurs propres se croisant est arbitraire. Dans ce cadre, les projecteurs spectraux et les valeurs propres sont lisses, et l'hypothèse de non-capture (3.14) pour les flots qu'elles engendrent a donc un sens. En étudiant la distribution  $\{P_m, \mu\}$  dans le présent cadre, je me suis aperçu que, sous une certaine hypothèse, on peut essentiellement découpler les contributions des différentes valeurs propres et terminer la preuve comme dans le cas scalaire. Cette hypothèse dit que les dérivées premières tangentielles au croisement des projecteurs spectraux sont nulles et elle est satisfaite en particulier dans le cas radial. Rappelons que pour les molécules diatomiques avec les vrais potentiels physiques (cf. paragraphe 3.1), le modèle matriciel correspondant (cf. (3.8)) a un potentiel radial.

Comme je l'ai signalé au paragraphe 3.3, l'estimation (3.16) caractérise essentiellement la diffusion semi-classique non résonante. Il est donc utile de pouvoir la caractériser en termes classiques. C'est pourquoi j'ai essayé de montrer la réciproque du résultat précédent. Dans le cas scalaire (cf. (3.8) avec  $m = 1$ ), X. P. Wang donne une preuve élégante de la réciproque (cf. [W2]), que je tente d'adapter. L'estimation (3.16) implique, par la théorie de Kato des opérateurs localement  $\hat{P}_m(h)$ -lisses (cf. [RS]), qu'il existe  $C > 0$  tel que, pour tout  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^d; \mathbb{C}^m)$  et tout  $h$  petit,

$$\int_{\mathbb{R}} \langle \theta(\hat{P}_m(h)) \psi, U(t)^* \langle x \rangle^{-2s} U(t) \theta(\hat{P}_m(h)) \psi \rangle dt \leq C_s \|\psi\|^2, \quad (3.18)$$

où  $U(t) := \exp(-ih^{-1}t\hat{P}_m(h))$  et où  $\theta \in C_0^\infty(\mathbb{R}; \mathbb{R})$  est localisée là où l'on a (3.16). Dans

le cas scalaire, X. P. Wang utilise le théorème d'Egorov semi-classique pour approximer  $U(t)^* \langle x \rangle^{-2s} U(t)$  puis remplace  $\psi$  par des états cohérents convenablement microlocalisés. Il obtient une propriété d'intégrabilité du flot engendré par le symbole  $P_1$  qui implique la condition de non-capture (3.14). Dans le cas matriciel en l'absence de croisement de valeurs propres, la démarche précédente marche très bien car on peut par microlocalisation séparer les contributions des différentes valeurs propres (cf. prépublication p1), ce qui n'est pas étonnant puisque l'on dispose dans ce cas du théorème d'Egorov semi-classique (cf. [BN]). En revanche, même en présence de la classe relativement simple de croisements introduite plus haut, on ne dispose pas d'un tel résultat. À l'aide d'un argument à la Gronvall et d'une hypothèse sur l'éventuel croisement de valeurs propres à l'infini, j'ai contourné cette difficulté et terminé la preuve comme dans le cas sans croisement.

Comparé à la version semi-classique de la méthode du commutateur de Mourre, l'adaptation au cas matriciel de la stratégie de N. Burq m'a permis de mieux comprendre les difficultés provoquées par les croisements de valeurs propres. En tout cas, la classe des potentiels traités dans la prépublication p1 est bien plus générale que celle abordée dans la publication 5. De plus, je n'ai pas optimisé l'emploi de la version matricielle de la stratégie de N. Burq puisque je l'ai restreint à un cas particulier. On peut espérer qu'une analyse plus détaillée de cette version donnera un meilleur résultat. Cette remarque vaut aussi pour la réciproque étudiée dans la prépublication p1.

### 3.5 Prolongements.

Dans ce paragraphe, je vais indiquer plusieurs prolongements naturels des travaux exposés précédemment. À l'exception d'un projet relié à la publication 2, ils s'inscrivent tous dans le problème et le programme évoqués plus haut.

Profitant des résultats favorables de la prépublication p1, il est naturel de reprendre la démarche du paragraphe 3.2 pour l'étude des sections efficaces totales (au moins) en présence de croisements de niveaux électroniques. Dans un premier temps, il s'agit au niveau des estimations semi-classiques de résoudre de passer de l'opérateur matriciel à l'opérateur  $P^{AD}(h)$  (cf. (3.7)). Ensuite, il est raisonnable d'étendre les estimations semi-classiques de sections efficaces totales mais il est surtout intéressant d'essayer de voir les effets des croisements sur les sections efficaces totales inélastiques (cf. [MNS]). La généralisation de la publication 1 risque être plus délicate puisque l'on a besoin d'une variante matricielle des techniques d'Isozaki-Kitada, mais semble réalisable.

À l'instar de l'éclairage apporté par les travaux autour de la formule de Landau-Zener sur le problème des croisements de valeurs propres (cf. paragraphe 3.4), une approximation du propagateur de l'opérateur  $\hat{P}_m(h)$  (cf. (3.8)) peut en donner un intéressant. Dans une collaboration en cours avec U. Karlsson, une approximation à temps fini de ce propagateur par un opérateur intégral de Fourier est en passe d'être réalisée. Notons que les croisements de valeurs propres sont tels que ces valeurs propres et leurs projecteurs associés sont lisses. Non seulement, cette approximation compléterait le résultat d'Hagedorn sur les propagations d'états cohérents pour un certain type de croisement (cf. [Ha]) en

décrivant la situation où le paquet d'onde est centré sur une trajectoire classique qui arrive tangentiellement au croisement, mais elle devrait aussi permettre de dénicher dans ce cadre un éventuel phénomène de capture.

À mon sens, le cas général du problème des croisements de valeurs propres abordé au paragraphe 3.4 mérite d'être étudié. Même si, pour l'étude de l'approximation de Born-Oppenheimer des molécules diatomiques, le résultat de la prépublication p1 est suffisant, il est probable que ce cas général réapparaisse pour traiter des molécules à plus de trois noyaux ou des molécules diatomiques dans un champ extérieur de Stark. Du point de vue mathématique, il est intéressant de voir si l'estimation (3.16) peut être équivalente à une condition portant sur le symbole de l'opérateur matriciel. Il est aussi intéressant de reprendre le cas traité dans la prépublication p1 et de voir si l'on peut éliminer les hypothèses autres que celle de non-capture. Même du point de vue physique, cette équivalence joue un rôle puisque, dans le cas favorable, elle donne un principe de correspondance pour (une version simplifiée) des collisions moléculaires et fournit la dynamique "classique" pertinente, qui est limite de la dynamique quantique.

Enfin, j'indique un prolongement de la publication 2, qui ne concerne pas l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette publication 2 donne l'existence d'une certaine section efficaces totales pour la diffusion ion-atome (cf. paragraphe 3.2) mais laisse ouverte la question de l'asymptotique à haute énergie. Plus intéressant encore est le point suivant. Dans [W3], X.P. Wang a donné une telle asymptotique pour des potentiels "moins sauvages" que ceux de la publication 2 et, si l'on écrit le terme dominant à haute énergie dans le cadre défini par la publication 2, ce terme est infini. Il y a donc une asymptotique non triviale à découvrir. Une collaboration en cours avec X.P. Wang vise à fournir cette asymptotique.

## 4 Travaux d'ouverture.

En parallèle de mes travaux dans le prolongement direct de ma thèse de doctorat, que j'ai détaillés dans la partie 3, je me suis engagé dans une démarche d'ouverture en intervenant dans des domaines extérieurs à la théorie stationnaire de la diffusion. Dans les paragraphes 4.1 et 4.2, je vais décrire en détail les publications 3 et 4. Dans le paragraphe 4.3, je présenterai des projets qui sont en cours de réalisation.

### 4.1 Une étude asymptotique en physique statistique.

Lors de mon post-doc à l'université technique de Berlin, j'ai collaboré avec V. Bach et J. Sjöstrand sur une asymptotique en physique statistique classique. Dans ce contexte, de nombreux efforts sont faits pour décrire rigoureusement les phénomènes de transition de phase. Une manière d'apporter de l'information sur ces phénomènes est d'étudier la décroissance de fonctions dites de corrélation. L'intérêt de notre travail (cf. publication 3) a été de donner une description très précise de cette décroissance à basse température et

dans certaines conditions et ce par des méthodes spectrales, ce qui était assez inhabituel (les méthodes probabilistes étant essentiellement la règle). Il s'inscrit cependant dans le prolongement de travaux de B. Helffer et J. Sjöstrand sur les intégrales de Laplace en grande dimension (cf. [He, HS, S1]). De plus, nous avons affaibli une hypothèse de convexité qui était utilisée antérieurement. Il est à noter que V. Bach et J.S. Møller ont étendu nos résultats, en affaiblissant encore cette hypothèse (cf. [BM1, BM2]), aboutissant ainsi à une situation plus satisfaisante du point de vue physique. D'autre part, J. Sjöstrand a donné, dans des conditions proches de notre publication 3, une description encore plus précise de la décroissance en question (cf. [S2]).

L'objet d'étude est un système de spins à valeurs réelles disposés sur un réseau multi-dimensionnel. Étant donné deux entiers naturels  $n, L$ , les spins sont situés sur le réseau  $\Lambda_L := (\mathbb{Z}/L\mathbb{Z})^n$ . En tout point  $j \in \Lambda_L$ , la valeur du spin au site  $j$  est un réel  $x_j$  et la famille  $(x_j)_{j \in \Lambda_L}$  est une configuration de spins. Puisque l'on veut analyser ce système de spins dans le cadre de la mécanique statistique classique à une température donnée  $1/(2\beta)$  ( $\beta \in ]0; +\infty[$ ), l'énergie des configurations de spins est donnée par une fonction de Hamilton  $H \in C^2(\mathbb{R}^{\Lambda_L}; \mathbb{R})$ , dépendant de  $\beta$  et satisfaisant certaines hypothèses. En particulier, on impose que  $\exp(-2\beta H)dx$  soit une mesure de probabilité sur  $\mathbb{R}^{\Lambda_L}$  (la mesure de Gibbs). En notant par  $E_L$  son espérance, on définit la (fonction de) corrélation tronquée entre les sites  $j, k \in \Lambda_L$  par

$$E_L^T(j, k) := E_L(x_j \cdot x_k) - E_L(x_j) \cdot E_L(x_k).$$

Sous certaines conditions, il s'agit de montrer que ces corrélations tronquées décroissent exponentiellement en la distance (naturelle)  $d(j; k)$  entre les sites  $j$  et  $k$  et ce de manière uniforme par rapport à la taille du système qui est contrôlée par  $L$ . L'importance de l'uniformité par rapport à  $L$  vient du fait que les résultats donnent une information lorsque l'on prend la limite thermodynamique ( $L \rightarrow \infty$ ). Bien entendu, les hypothèses faites sur  $H$  ont aussi une certaine uniformité par rapport à  $L$ . Essentiellement, nous demandons que  $H$  soit confinante, ait un unique minimum en 0 qui est non dégénéré et aucun autre point critique. Il s'agit bien d'un affaiblissement d'une hypothèse de convexité sur  $H$  et une amélioration importante de [BM1, BM2] par rapport à la publication 3 est d'autoriser d'autres points critiques à des énergies strictement supérieures au minimum en 0.

L'approche spectrale de ce type de questions, qui a été développée par B. Helffer et J. Sjöstrand, se résume par la formule exacte suivante

$$E_L^T(j, k) = \frac{1}{\beta^2} \langle e^{-\beta H}, (W_L^{-1})_{j,k} e^{-\beta H} \rangle_L, \quad (4.1)$$

où  $\langle \cdot, \cdot \rangle_L$  est le produit scalaire associé à  $E_L$ ,  $(W_L^{-1})_{j,k}$  désigne l'élément matriciel d'indices  $j, k$  de l'opérateur matriciel  $W_L^{-1}$  et  $W_L$  est un laplacien de Witten sur les 1-formes. Étant donné que ce laplacien de Witten est un opérateur de Schrödinger semi-classique pour la "constante de Planck"  $1/\beta$ , il est naturel d'utiliser les résultats connus sur le bas du spectre de tels opérateurs pour en déduire une asymptotique en  $1/\beta \rightarrow 0$  et en  $d(j; k) \rightarrow \infty$  des corrélations tronquées. La principale difficulté à gérer est de faire tout ceci de manière uniforme par rapport à  $L$ .

Les principaux résultats de la publication 3 sont les suivants. Une étude spectrale du laplacien de Witten donne directement, via une version plus générale de la formule (4.1), une extension d'un résultat de Brascamp et Lieb (cf. [BrL]) dont la preuve était compliquée. Cette même étude spectrale permet de trouver des constantes  $c, \mu > 0$  telles que, pour  $\beta$  assez grand,

$$\forall j, k \in \Lambda_L, \quad |E_L^T(j, k)| \leq \frac{c}{\beta} \exp(-\mu d(j; k)).$$

Ce résultat de décroissance exponentielle est établi par un argument à la Combes-Thomas, qui exploite essentiellement le fait que les caractéristiques spectrales précédentes sont stables par conjugaison par de convenables poids exponentiels en la variable  $j \in \Lambda_L$ . Le dernier résultat donne le vrai taux de décroissance exponentielle ainsi que le préfacteur sous la forme suivante

$$E_L^T(j, 0) = p(j; \beta) \exp(-\mu(\beta) d'(j; 0)).$$

Ici,  $j$  décrit une (grosse) partie de  $\Lambda_L$ ,  $d'$  est une semi-distance adéquate,  $\mu(\beta)$  et  $p(j; \beta)$  admettent un développement asymptotique à l'ordre 1 en  $1/\beta$  et en  $1/\beta$  et  $1/d'(j; 0)$  respectivement. La démarche suivie consiste à introduire la transformée de Fourier de  $j \mapsto E_L^T(j, 0)$ , d'étudier son prolongement méromorphe dans le complexe puis de revenir à  $E_L^T(j, 0)$  par la formule d'inversion de Fourier et un calcul de résidu, ce dernier permettant de trouver le premier ordre des développements asymptotiques de  $\mu(\beta)$  et  $p(j; \beta)$ . Dans [S2], J. Sjöstrand a ensuite obtenu des développements complets de ces quantités.

## 4.2 Un problème non-linéaire.

Alors que je terminais mon post-doc à l'université technique de Berlin, J-C. Léger, maître de conférence à l'université de Paris Sud à Orsay, me parla d'un problème de discrétisation d'une équation aux dérivées partielles parabolique (fortement) non-linéaire. J'eus l'impression que des techniques spectrales pourraient contribuer à la résolution de son problème et je décidai d'y regarder de plus près.

D'après le théorème de Gage-Grayson-Hamilton (cf. [GH, Ga, Gr]), une courbe plane de Jordan, de classe  $C^2$ , devient circulaire lorsqu'on la laisse évoluer selon sa courbure moyenne. Précisément, si  $c_0 : \mathbb{S}^1 \rightarrow \mathbb{C}$  est une courbe de Jordan de classe  $C^2$  alors il existe  $T > 0$  et une fonction lisse  $c : \mathbb{S}^1 \times [0; T[ \rightarrow \mathbb{C}$  tels que  $c(\cdot, 0) = c_0$  et  $(\partial/\partial t)c = (\partial^2/\partial s^2)c$ , où  $s$  désigne l'abscisse curviligne sur la courbe  $c(\cdot, t)$ . De plus  $c(\cdot, t)$  est une courbe de Jordan tendant vers une fonction constante, quand  $t \rightarrow T$ , et si l'on renormalise les courbes de sorte que l'aire qu'elles délimitent soit  $\pi$ , alors elles tendent vers le cercle. J-C. Léger proposait une évolution discrète sensée approximer dans un sens à préciser cette évolution de courbe. Pour la décrire, donnons deux définitions. Étant donné un entier  $n \geq 3$ , on appelle  $n$ -gone toute application  $y : \mathbb{Z}/n\mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{C}$  telle que, pour tout  $i \in \mathbb{Z}/n\mathbb{Z}$ , les points  $y_{i-1}, y_i, y_{i+1}$  sont deux à deux distincts, et on définit la courbure de Menger d'un tel  $n$ -gone comme étant l'application  $c(y) : \mathbb{Z}/n\mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{C}$  qui, à  $i \in \mathbb{Z}/n\mathbb{Z}$ , associe

$$c_i(y) := \left( \frac{y_{i-1} - y_i}{y_{i-1} - y_i} - \frac{y_{i+1} - y_i}{y_{i+1} - y_i} \right) \cdot \frac{1}{y_{i-1} - y_{i+1}}.$$

L'évolution discrète proposée est définie par le système différentiel non-linéaire d'inconnue  $y : \mathbb{Z}/n\mathbb{Z} \times [0; T[ \longrightarrow \mathbb{C}$  (avec  $T \in [0; +\infty[$ ) donné par  $(d/dt)y_i = c_i(y)$ , pour tout  $i \in \mathbb{Z}/n\mathbb{Z}$ . L'idée poursuivie était de montrer que, avec une certaine uniformité en temps, la dynamique discrète approche, lorsque  $n$  devient grand et dans un sens à préciser, celle des courbes.

En parcourant de la littérature sur les équations aux dérivées partielles paraboliques non-linéaires (dont nous ne sommes pas spécialistes), il nous a semblé qu'il y avait peu de choses sur le contrôle en temps long, autres que la preuve du résultat de Gage-Grayson-Hamilton. Postérieurement, j'ai eu une confirmation de cette impression par P. Cardaliaguet (de Brest), qui est bien plus compétent que nous sur ce sujet. En m'inspirant d'un travail de [HL], j'ai esquissé une approche spectrale de la question. Étant donné que, d'après [HL], le cercle a une propriété extrémale vis à vis de la seconde valeur propre d'un opérateur de type Schrödinger associé à une courbe plane de Jordan, j'espérais en suivant cette seconde valeur propre retrouver le théorème de Gage-Grayson-Hamilton (dans un cas particulier) et utiliser cette approche pour étudier la discrétisation proposée. Une simulation numérique nous a montré des signes encourageant dans cette direction mais aussi l'absence de monotonie de la valeur propre en question qu'on espérait avoir pour mener à bien ma stratégie. C'est pourquoi nous nous sommes rabattus sur une question plus modeste que je vais détailler maintenant.

Pour que l'évolution discrète proposée soit considérée comme un candidat raisonnable pour approcher l'évolution des courbes, il serait bon de montrer qu'elle a beaucoup de propriétés en commun avec celle-là. L'intérêt principal de notre travail dans la publication 4 est de traiter cette question complètement pour l'évolution par courbure de Menger des quadrilatères ou 4-gones. Notre résultat montre qu'à certaines exceptions près, le résultat de Gage-Grayson-Hamilton est valide pour l'évolution par courbure de Menger des quadrilatères (en admettant qu'une droite est un cercle de rayon infini). La "petite" classe d'exceptions est caractérisée explicitement et l'évolution asymptotique de ces exceptions est donnée. De plus, nous donnons, pour  $n \geq 3$  quelconque, tous les  $n$ -gones dont la forme est conservée au cours de l'évolution. Parmi eux, il y en a qui ne sont contenus ni dans un cercle ni dans une droite et qui pourraient aussi être des formes limites pour d'autres  $n$ -gones. Du point de vue du problème d'approximation de l'évolution des courbes, il faut donc s'attendre à avoir à éliminer une certaine classe de  $n$ -gones dont l'évolution ne peut ressembler à celle des courbes.

Notons pour terminer que les preuves des résultats de cette publication 4 sont élémentaires et que le point clé pour l'étude des quadrilatères est le fait que l'on puisse extraire les informations pertinentes de l'équation différentielle non-linéaire satisfaite par le birapport des quatre points.

### 4.3 Projets.

Poursuivant ma démarche d'ouverture, je me suis engagé dans deux projets qui sont en cours de réalisation. Le premier, en collaboration avec F. Castella, concerne l'étude à

haute fréquence de l'équation d'Helmholtz et le second, en collaboration avec Z. Ammari, S. Keraani et F. Nier, vise à construire des mesures semi-classiques en dimension infinie avec application en théorie quantique des champs.

L'étude à haute fréquence de l'équation d'Helmholtz consiste à décrire le comportement asymptotique, quand  $0 < \epsilon \rightarrow 0$ , des solutions  $w_\epsilon$  de l'équation

$$-i\alpha\epsilon w_\epsilon(x) + \Delta_x w_\epsilon(x) + n^2(\epsilon x)w_\epsilon(x) = -S(x),$$

où  $x \in \mathbb{R}^d$ ,  $\alpha > 0$  est le paramètre d'absorption,  $n$  est l'indice (positif) de réfraction du milieu et  $S$  est la source. En faisant le changement d'inconnue  $w_\epsilon(x) = u_\epsilon(\epsilon x)$  (avec une normalisation convenable), l'étude renvoie au comportement de la valeur au bord de la résolvante de l'opérateur de Schrödinger semi-classique  $-\epsilon^2 \Delta_y - n^2(y)$ . C'est précisément cette idée que nous voulons suivre. Notre objectif est d'obtenir des résultats proches de ceux de [WZ] mais sous un jeu différent d'hypothèses et ce en utilisant une autre méthode. Tandis que la méthode du commutateur de Mourre est utilisée dans [WZ] sur l'opérateur  $-\Delta_x + n^2(\epsilon x)$ , notre approche passe par l'opérateur semi-classique précédent et utilise une adaptation de la technique développée dans la publication 6 et inspirée de celle de N. Burq (cf. [B]).

Dans le cadre de son "ACI Jeunes Chercheurs", F. Nier a proposé à Z. Ammari, S. Keraani et moi-même, un programme de recherche touchant à la théorie quantique des champs. Le premier pas dans cette direction est la construction d'une notion de mesure semi-classique en dimension infinie. Rappelons que, étant donné un paramètre semi-classique  $0 < h \rightarrow 0$ , les mesures semi-classiques d'une famille  $(u_h)_h$ , uniformément bornée dans  $L^2(\mathbb{R}^d)$ , permettent de décrire les phénomènes de concentration de cette famille (cf. [GL]). Ce sont des mesures de Radon sur l'espace des phases  $T^*\mathbb{R}^d$ . Pour les systèmes physiques ayant un nombre limité de particules, ces objets sont bien adaptés mais pas pour décrire l'infinité de bosons de modèles de la théorie quantique des champs. L'idée est de construire une mesure semi-classique sur un "espace des phases" de dimension infinie en prenant la limite projective de mesures (convenables) sur chaque sous-espace de dimension finie.

## Références

- [BM1] V. Bach, J. S. Møller : *Correlation at low temperature : I. Exponential decay*. J. of Funct. Anal. 203 (2003) 93-148.
- [BM2] V. Bach, J. S. Møller : *Correlation at low temperature : II. Asymptotics*. Prépublication de l'université de Mayence.
- [BoL] J-M. Bony, N. Lerner : *Quantification asymptotique et microlocalisations d'ordre supérieur I*. Ann. Sci. École Norm. Sup.(4) 22 (1989), no. 3, 377-433.
- [BO] M. Born, R. Oppenheimer : *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik 84, 457, 1927.
- [BrL] : H. J. Brascamp, E. H. Lieb : *On extensions of the Brunn-Minkowski and Prékopa-Leindler theorems including inequalities for log concave functions, and with applications to the diffusion equation*. J. Funct. Anal. 22, 366-389, 1976.



- [BN] R.Brummelhuis, J.Nourrigat : *Scattering amplitude for Dirac operators*. Comm. PDE 24 (1 & 2), 377-394 (1999).
- [B] N. Burq : *Semiclassical estimates for the resolvent in non trapping geometries*. Int. Math. Res. Notices 2002, 5, 221-241.
- [CLP] Y. Colin de Verdière, M. Lombardi, J. Pollet : *The microlocal Landau-Zener formula*. Ann. Inst. Henri Poincaré, Phys. Théor. 71, 1, 95-127 (1999).
- [CDS] J-M.Combes, P.Duclos, R.Seiler : *The Born-Oppenheimer Approximation*. Rigorous Atomic and Molecular Physics, eds. Wightman and Velo, Plenum, New York, 1981.
- [CT] : J-M. Combes, A. Tip : *Properties of the scattering amplitude for electron-atom collisions*. Ann. Inst. Henri Poincaré, Phys. Théor. 40, 2, 117-139 (1984).
- [FG] C. Fermanian, P. Gérard : *Mesures semi-classiques et croisement de modes*. Bull. Soc. math. France 130 (1), 2002, p. 123-168.
- [Ga] M. Gage : *Curve shortening makes convex curves circular*. Invent. Math. 76, 357-364, 1984.
- [GH] M. Gage and R. S. Hamilton : *The heat equation shrinking convex plane curves*. J. Differential Geometry 26, 69-96, 1986.
- [GM] C. Gérard, A. Martinez : *Principe d'absorption limite pour des opérateurs de Schrödinger à longue portée*. C.R. Acad. Sci. Paris, Série I 306, 121-123, 1988.
- [GL] P. Gérard, E. Leichtnam : *Ergodic properties of eigenfunctions for the Dirichlet problem*. Duke Math. J. 71, 2, 1993.
- [Gr] M. A. Grayson : *The heat equation shrinks embeded plane curves to round points*. J. Differential Geometry 26, 285-314, 1987.
- [Ha] G. A. Hagedorn : *Molecular propagation through electron energy level crossings*. Memoirs AMS 536, vol. 111, 1994.
- [HJ] G. A. Hagedorn, A. Joye : *Landau-Zener transition though small eigenvalue gaps in the Born-Oppenheimer approximation*. Ann. IHP Phys. Théor. 68, no. 1, 85-134, 1998.
- [HL] E.M. Harrel II, M. Loss : *On the Laplace operator penalized by mean curvature*. Comm. Math. Phys. 195, 643-650 (1998).
- [He] B. Helffer : *On Laplace integrals and transfer operators in large dimension : example in the non-convex case*. 1994.
- [HS] B. Helffer, J. Sjöstrand : *On the correlations for Kac like models in the convex case*. J. Stat. Phys. 74, 349-369, 1994.
- [IK] H. Isozaki, H. Kitada : *Modified wave operators with time-dependent modifiers*. J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, vol. 32, 1985, pp. 77-104.
- [I] H. T. Ito : *The semiclassical asymptotics of the total cross-sections for elastic scattering in  $N$ -body systems*. J. Math Kyoto Univ. 33 (4), pp. 1143-1164 (1993).
- [J] A. Joye : *Proof of the Landau-Zener formula*. Asymp. Ana. 9 (1994), no 3, p. 209-258.
- [JP] A. Joye, C.-E. Pfister : *Superadiabatic evolution and adiabatic transition probability between two nondegenerate levels isolated in the spectrum*. J. Math. Phys. 34 (1993), no 2, p. 454-479.

- [KMW1] M. Klein, A. Martinez, X. P. Wang : *On the Born-Oppenheimer approximation of wave operators in molecular Scattering*. Comm. Math. Phys 152, 73-95 (1993).
- [KMW2] M. Klein, A. Martinez, X. P. Wang : *On the Born-Oppenheimer approximation of diatomic wave operators. II. Singular potentials*. J. Math. Phys. 38 (3), March 1997.
- [KMSW] M. Klein, A. Martinez, R. Seiler, X. P. Wang : *On the Born-Oppenheimer expansion of polyatomic molecules*. Comm. Math. Phys 143, 606-639, (1992).
- [Ma1] A. Martinez : *Résonances dans l'approximation de Born-Oppenheimer I*. J. Diff. Eq. 91 (1991), no. 2, 204-234.
- [Ma2] A. Martinez : *Résonances dans l'approximation de Born-Oppenheimer II. Largeur des résonances*. Comm. Math. Phys. 135 (1991), no. 3, 517-530.
- [Ma3] A. Martinez : *Resonance free domains for non globally analytic potentials*. Ann. H. Poincaré 4 (2002), p. 739-756.
- [MNS] A. Martinez, S. Nakamura, V. Sordani : *Phase space tunneling in multistate scattering*. J. Funct. Anal. 191 (2002), no. 2, 297-317.
- [Mo] E. Mourre : *Absence of singular continuous spectrum for certain self-adjoint operators*. Comm. Math. Phys. 78, 391-408, 1981.
- [Né1] L. Nédélec : *Résonances pour l'opérateur de Schrödinger matriciel*. Ann. IHP 65 (2), 129-162 (1996).
- [Né2] L. Nédélec : *Resonances for matrix Schrödinger operators*. Duke Math. J. 106, 2, 209-236 (2001).
- [N] F. Nier : *A semiclassical picture of quantum scattering*. Ann. Sci. École Norm. Sup. (4) 29 (1996), 2, 149-183.
- [Ra] A. Raphaelian : *Ion-Atom Scattering within a Born-Oppenheimer Framework*. Dissertation TU Berlin, 1986.
- [RS] M. Reed, B. Simon : *Methods of Modern Mathematical Physics, Tome IV : Analysis of operators*. Academic Press 1979.
- [RT] D. Robert, H. Tamura : *Semiclassical estimates for resolvents and asymptotics for total cross-section*. Ann. IHP 46, 1987, pp. 415-442.
- [RW] D. Robert, X.P. Wang : *Pointwise semiclassical asymptotics for total cross sections in  $N$ -body problems*. Spectral and scattering theory, lectures notes in pure and applied mathematic, vol. 161, Dekker, 1994, pp. 181-196.
- [SS] I. M. Sigal, A. Soffer : *The  $N$ -particle scattering problem : asymptotic completeness for short range systems*. Ann. of Math, vol. 126, 1987, pp. 35-108.
- [S1] J. Sjöstrand : *Correlation asymptotics and Witten Laplacians*. St. Petersburg Math. J. (AMS) 8, 123-148, 1997. Aussi dans St. Petersburg Math. J. 8 (1996), no. 1, pp. 160-161.
- [S2] J. Sjöstrand : *Complete asymptotics for correlations of Laplace integrals in the semiclassical limit*. Mém. Soc. Math. Fr. (N.S.), no. 83.
- [VZ] A. Vasy, M. Zworski : *Semiclassical estimates in asymptotically euclidean scattering*. Comm. Math. Phys. 212, 1, pp. 205-217 (2000).

- [W1] X. P. Wang : *Time-decay of scattering solutions and classical trajectories*. Ann. IHP, vol. 47, 1987, pp. 25-37.
- [W2] X. P. Wang : *Semiclassical resolvent estimates for  $N$ -body Schrödinger operators*. J. Funct. Anal. 97, 466-483 (1991).
- [W3] X. P. Wang : *Total cross sections in  $N$ -body problems : Finiteness and high energy asymptotics*. Comm. Math. Phys. 156, no. 2, p. 333-354 (1993).
- [WZ] X. P. Wang, P. Zhang : *High frequency limit of the Helmholtz equation with variable refraction index*. Prépublication.
- [Y] D.R. Yafaev : *The eikonal approximation and the asymptotics of the total scattering cross-section for Schrödinger equation*. Ann. IHP 44 (4), pp. 397-425 (1986).