

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Filière: Physique

Spécialité: Physique Théorique

Thème

**Détermination des états ro-vibrationnels relatif
au potentiel de Rosen-Morse et calcul de
ses grandeurs thermodynamiques**

Soutenance présenté en vue:

Le 06/07/2019

➤ **Devant le jury composé de:**

❖ M^r : M.SADOUKI	Dr. Univ. KhemisMiliana	Président
❖ M^r : Ahmed DIAF	Prof. Univ. KhemisMiliana	Encadreur
❖ M^r : M. DOUICI	Dr. Univ. KhemisMiliana	Examineur

➤ **Présenté par :**

- ❖ HananeBENHARKAT
- ❖ IkramDAHMANI

Année universitaire 2018/2019



Dédicace

Je dédie ce travail à :

❖ Mes chers parents.

Avec ma profonde gratitude pour la patience qu'ils ont montré tout au long de mes études.

❖ Mes soeurs Saadia ,Fatma et Sihame

❖ Mes frères Kamel, Khaled et Amin.

❖ Mes familles BENHARKAT et Ali-AGHA.

❖ Mon binome Ikram

Toutes mes chères amies: Houda, Ahlem, Chahra, Sara

❖ Toute la promotion (2018-2019).

Hanane



Dédicace

Je dédie ce travail à :

❖ *Mes très chères parents*

Du fond de mon Coeur de m'avoir suivre et encourager Durant mes etudes.

❖ *Mes très chères soeurs (Souha et Lina).*

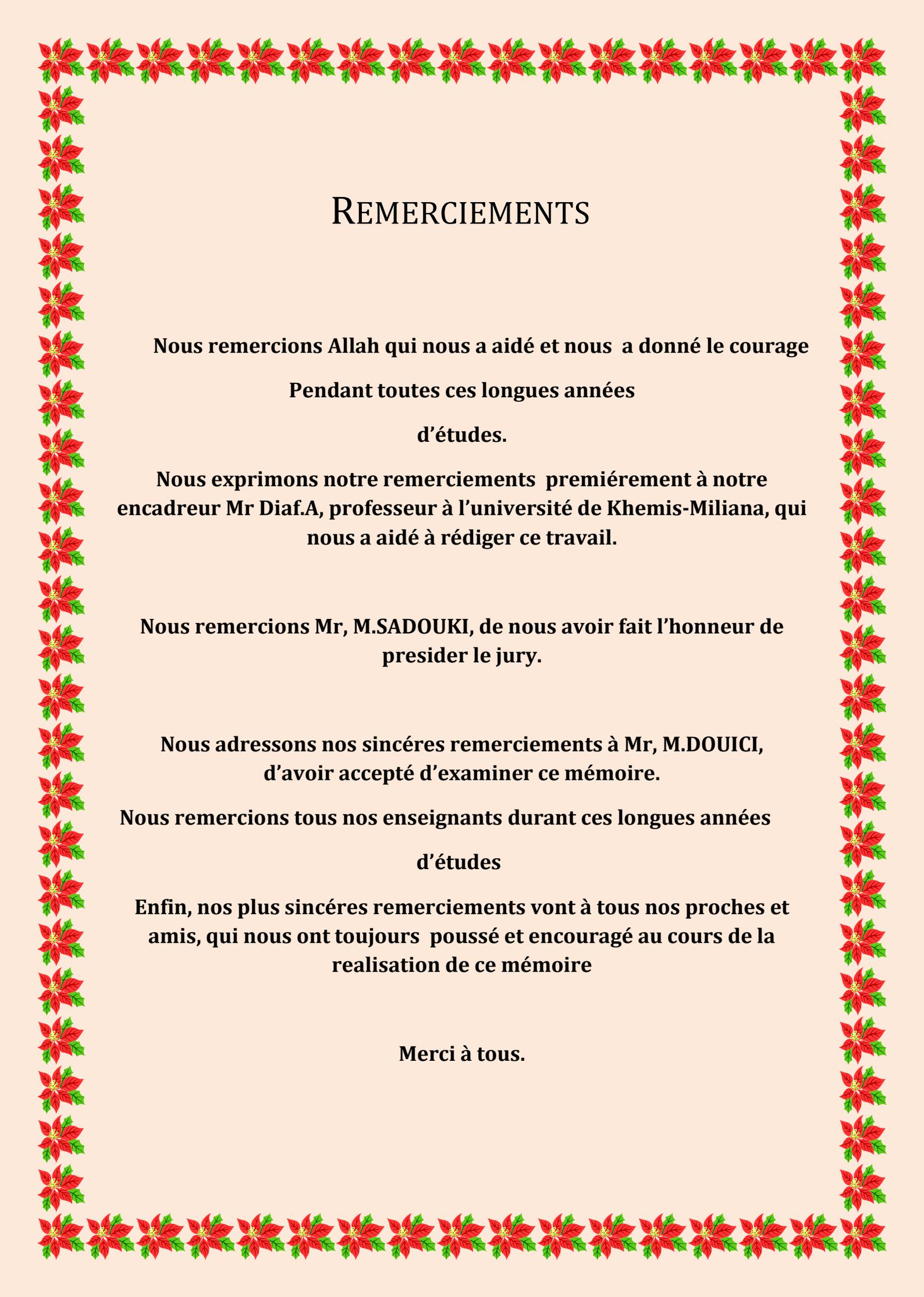
❖ *Ma famille paternelle .*

❖ *Ma famille maternelle .*

❖ *Mon binôme Hanane.*

❖ *Toutes mes proches amies (Chahra, Ahlem, Sarra, Sounna, Dthahbia) et toute la promotion (2018-2019).*

Ikram



REMERCIEMENTS

**Nous remercions Allah qui nous a aidé et nous a donné le courage
Pendant toutes ces longues années
d'études.**

**Nous exprimons notre remerciements premièrement à notre
encadreur Mr Diaf.A, professeur à l'université de Khemis-Miliana, qui
nous a aidé à rédiger ce travail.**

**Nous remercions Mr, M.SADOUKI, de nous avoir fait l'honneur de
presider le jury.**

**Nous adressons nos sincères remerciements à Mr, M.DOUCI,
d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.**

**Nous remercions tous nos enseignants durant ces longues années
d'études**

**Enfin, nos plus sincères remerciements vont à tous nos proches et
amis, qui nous ont toujours poussé et encouragé au cours de la
realisation de ce mémoire**

Merci à tous.

ملخص

في إطار الميكانيك الكمي الغير نسبي، درسنا مشكل في فيزياء الكم باستعمال تكاملات المسار لفانيمان، قمنا بالحساب تحليليا طيف الطاقة لكمون روزن مورز. هذا الأخير غير قابل للحل بالنسبة للحالات " $\ell \neq 0$ " من اجل هذا، طبقنا تقريب للحد المركزي ثم قارنا مع الصيغة المحسنة لنفس الكمون للحصول على طيف الطاقة بدلالة مقادير ترموديناميكية. و لرسم الدوال استعملنا برنامج مابل.

كلمات افتتاحية :

تكاملات المسار، الناشر، كمون روزن-مورس، الجزيئات الثنائية الذرة، الحالات الاهتزازية " ℓ ".

Résumé:

Dans ce travail, un problème de la physique quantique à été étudié, dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, ce problème à été résolue via les intégrales de chemins de Feynman. Le spectre d'énergie relatif au potentiel de Rosen-Morse à été calculé analytiquement . Ce dernier n'admet pas de solutions pour les états " $\ell \neq 0$ ". Pour se faire, une approximation du terme centrifuge a été effectué. Nous avons fait par la suite, une identification de ce potentiel avec celui de Rosen-Morse amélioré pour les molécules diatomiques du dimère Na_2 , pour avoir le spectre d'énergie en fonction des grandeurs thermodynamiques.

Dans le but de calculer et tracer des fonctions thermodynamiques tel que : la fonction de partition, l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre, ainsi que l'entropie, nous avons utilisé un logiciel Maple.

Mots clés:

Intégrales de chemin, propagateur, potentiel de Rosen-Morse, molécules diatomique, états vibrationnelle " ℓ ".

Abstract:

In this work, a problem of quantum physics has been studied, in the context of non relativistic quantum mechanics, this problem. was solved via Feynman's path integrals. The energy spectrum relative to the Rosen-Morse potential has been calculated analytically. The latter does not admit solutions for states " $\ell \neq 0$ ". To do this, an approximation of the centrifugal term has been made. We then made an identification of this potential with that of Rosen-Morse improved for the diatomic molecules of the Na_2 dimer, to have the energy spectrum according to the thermodynamic quantities.

In order to compute and plot thermodynamic functions such as: partition function, internal energy, specific heat, free energy, as well as entropy, we used Maple software.

Keywords :

Path integrals, propagator, Rosen-Morse potential, diatomic molecules, vibrational states " ℓ ".

Liste des Figures

Liste des Tables

Table des matières

Introduction	5
1 Généralités sur le formalisme des intégrales de chemins	7
1.1 Expérience de pensée de Feynman	7
1.2 L'amplitude de probabilité	9
1.3 Construction générale du propagateur	10
1.4 Application	13
2 Transformation spatio-temporelles et propriétés thermodynamiques dans le formalisme des intégrales de chemins	16
2.1 Introduction	16
2.2 Transformations spatio-temporelles en mécanique classique	16
2.3 Concept du « promotor »	18
2.4 Les transformations spatio-temporelles dans le formalisme de Feynman	18
2.4.1 Transformation de coordonnées	18
2.4.2 La transformation de la mesure	19
2.4.3 La transformation locale du temps	20
2.5 Les propriétés de la thermodynamique	22
2.5.1 Notions générales sur la thermodynamique :	22
2.5.2 Les principes de la thermodynamique	23
2.5.3 Les variables de la thermodynamique	25
2.5.4 Les propriétés thermodynamiques pour les molécules diatomiques	25
2.5.5 Classification des transformations réversibles	27

3	Spectre des énergies relatives aux états "ℓ" pour le potentiel de Rosen-	
	Morse	28
3.1	Introduction	28
3.2	La structure du potentiel de Rosen-Morse	28
3.3	Intégrale de chemins pour le potentiel de Rosen-Morse	29
3.4	Transformation des coordonnées et de temps	32
3.4.1	La fonction de Green	32
3.5	Le spectre d'énergie et les fonctions d'ondes	34
3.6	L'étude des propriétés thermodynamiques du potentiel de Rosen-Morse . . .	36
3.7	Calcul et représentation graphique des fonctions thermodynamiques vibra-	
	tionnelles	37
3.7.1	La fonction de partition vibrationnelle Q	37
3.7.2	L'énergie interne U	39
3.7.3	La chaleur spécifique C	40
3.7.4	L'énergie libre F	41
3.7.5	L'entropie S	43
3.7.6	Comparaison avec le potentiel de l'oscillateur harmonique	44
3.8	Discussion des résultats	44
	Conclusion	46
	Bibliographie	46

Introduction

La physique était décrite par les lois de Newton pour la matière et les équations de Maxwell pour les ondes, jusqu'au jour où cette physique a montré ses limites. En effet, les physiciens non pas pu donner une explication rigoureuses à plusieurs phénomènes physiques tel que: L'effet photo-électrique, effet compton, rayonnement du corp noir. Ce problème fut entièrement résolu en 1926-1927 dans une théorie qui fut appelée mécanique quantique. Cette nouvelle théorie permit de découvrir que les lois de probabilités en mécanique quantique différaient des lois classiques de Laplace [1] .

Trois formalismes mathématiques de la théorie quantique non relativiste ont été élaborés afin d'expliquer ces phénomènes: Le formalisme de Schrödinger et d'Heisenberg qui sont basés sur l'hamiltonien et le formalisme de Feynman qui est basé sur une formulation lagrangienne. C'est en étudiant la relation entre la dynamique classique et quantique que Dirac, en 1933, a observé que l'action joue un rôle central dans la mécanique classique (il considère que la formulation lagrangienne de la mécanique classique est plus fondamentale que la formulation hamiltonienne), mais qu'il ne semblait avoir aucun rôle important dans la mécanique quantique. Il a ensuite avancé que cette situation pourrait être corrigée si le propagateur de la mécanique quantique correspondait à $\left[\exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) \right]$ où S est l'action classique évaluées le long du chemin classique[2].

Sur le plan mathématique, de nombreux inconvénients ont été rencontrés, jusqu'à l'introduction en 1979, de la transformation spatio-temporelles de Duru et Kleinert [3] pour construire le propagateur de Feynman associé au problème de l'atome d'hydrogène. Le succès de calcul de ce propagateur marqua un tournant important dans le développement du formalisme des intégrales de chemin. Des exemples de problèmes non relativistes ou relativistes résolus exactement à l'aide de cette transformation spatio-temporelle de Duru et Kleinert sont donnés dans la référence [4]. La formulation spatio-temporelles de Feynman repose sur le fait que le propagateur, solution de l'équation de Schrödinger et qui définit l'amplitude de la probabilité d'évolution d'une particule du point x_a à l'instant t_a au point x_b à l'instant t_b , peut être exprimé comme une somme d'une infinité d'amplitudes partielles associées à chacun des chemins d'espace-temps.

Il est bien connu que seul un nombre limité de potentiels admet solutions exactes de l'équation de Schrödinger [5, 6], en particulier dans l'espace tridimensionnel lorsque le moment cinétique $\ell \neq 0$. Ceci est dû à la présence du terme centrifuge ($1/r^2$).

Pour faire face à cette limitation, plusieurs techniques ont été proposées. Parmi lesquels on peut citer la méthode des perturbations vibrationnelles, l'approches numériques et la technique des transformations d'espace-temps qu'ont été développé pour étendre le formalisme à des cas plus compliqués [7, 8].

Les auteurs dans la littérature ont travaillé sur le potentiel amélioré de Rosen-Morse, déduit du potentiel original afin qu'ils puissent trouver le spectre d'énergie en fonction des paramètres thermodynamiques, puis étudier la vibration des molécules diatomiques et de calculer les fonctions thermodynamiques [9, 10].

Par ailleurs, le calcul de la fonction de partition est très utile et informative. Cette dernière peut être calculée par sommation directe sur tous les niveaux d'énergie vibratoire possibles. De nombreux efforts ont été faits pour arriver à des expressions explicites pour des autres fonctions thermodynamiques telles que : l'énergie moyenne de vibration, la chaleur spécifique vibrationnelle, l'énergie libre vibrationnelle et l'entropie vibrationnelle pour les systèmes des molécules diatomiques de dimère de sodium.

Notre objectif, est la détermination des états ro-vibrationnels relatif au potentiel de Rosen-Morse et calcul des grandeurs thermodynamiques des états vibrationnels.

Dans le premier chapitre, nous présenterons des généralités sur le formalisme des intégrales de chemin notamment la structure générale du propagateur par le produit de Lie-Trotter, puis nous appliquerons la formule de Von-Vleck-Pauli-Morette pour déterminer le propagateur d'une particule libre à deux dimensions.

Nous présenterons, dans le deuxième chapitre, la méthode des transformations spatio-temporelles de Duru-Kleinert pour passer d'un propagateur compliqué a un propagateur simple à calculer puis nous étudierons les différentes propriétés de la thermodynamiques.

Le dernier chapitre sera consacré à la détermination du spectre d'énergie des états" ℓ " pour le potentiel de Rosen-Morse, ensuite nous ferons une identification avec le potentiel amélioré de Rosen-Morse et nous déterminerons une nouvelle expression du spectre d'énergie contenant des paramètres thermodynamiques. Nous donnerons des expressions explicites pour l'énergie moyenne de vibration, la chaleur spécifique vibrationnelle, l'énergie libre vibrationnelle et l'entropie vibrationnelle pour les systèmes de molécules diatomiques de dimère de sodium.

1

Généralités sur le formalisme des intégrales de chemins

En 1942, Feynman a présenté une nouvelle formulation de la mécanique quantique nommée intégrales de chemin, il a mis en correspondance de façon très explicite les deux mécaniques classique et quantique.

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur cette formulation.

1.1 Expérience de pensée de Feynman

Feynman a transporté par la pensée une expérience identique dans laquelle la source lumineuse est remplacé par une source d'électron, cette expérience est illustrée par la figure (Fig 1.1) en A une source d'électrons qui ont tous la même énergie et partent dans toutes les directions pour rencontrer l'écran B . L'écran B a deux trous, (1) et (2), à travers lesquels les électrons peuvent passer.

Derrière l'écran B existe un détecteur d'électrons dans le plan C , qui peut être placé à une distance (x) variable du centre de l'écran [11].

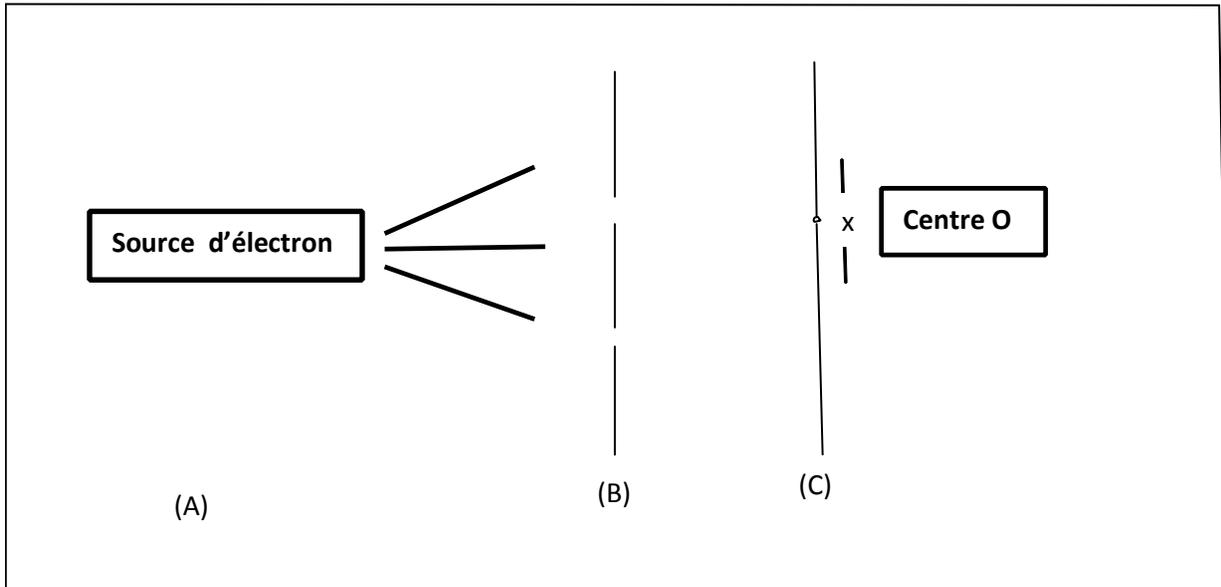


Fig.1.1. Expérience de Feynman.

Autrement dit, on mesure la probabilité $P(x)$ qu'un électron arrive en (x) :

- Lorsque les deux fentes sont ouvertes.
- Lorsque l'un seulement est ouvert.

Les résultats de cette expérience sont représentés dans la figure (Fig1.2) :

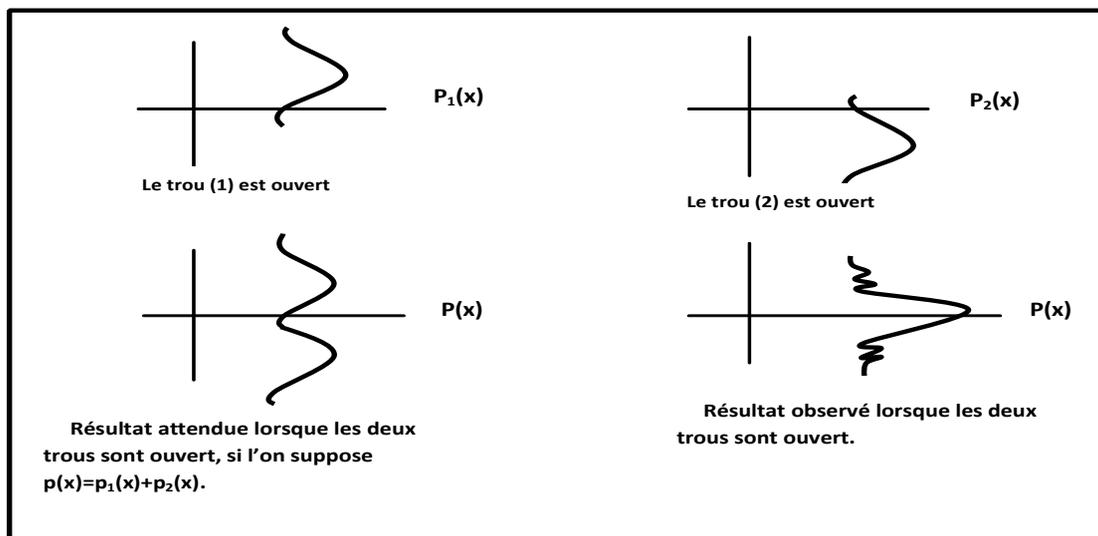


Fig.1.2. Représentation des résultats d'expérience de Feynman.

- $P(x)$ donne l'intensité enregistrée sur le détecteur le long de la plaque d'enregistrement avec les deux fentes ouvertes.

$-P_1(x)$ représente l'intensité enregistrée sachant que la fente (1) ouverte et la fente (2) fermée.

$-P_2(x)$ représente l'intensité enregistrée sachant que la fente (1) fermée et la fente (2) ouverte.

Les résultats enregistrés permettent de constater que :

$$P_1(x) + P_2(x) \neq P(x). \quad (1.1)$$

On ne peut pas dire: l'électron est passé soit par (1) soit par (2) [1].

1.2 L'amplitude de probabilité

La probabilité d'arriver en (x) avec les deux trous ouverts n'est pas la somme de la probabilité avec le trou (1) ouvert plus celle avec le trou (2) ouvert. En fait la courbe $P(x)$ est connue : il s'agit de la même courbe que celle de la diffraction d'une onde par deux fentes. Nous pouvons énoncer la loi pour $P(x)$ en disant que $P(x)$ est la valeur absolue au carré d'une certaine quantité complexe $\Phi(x)$ qu'on appelle amplitude de probabilité d'arriver en (x) . De plus $\Phi(x)$ est la somme de deux contributions :

Φ_1 l'amplitude d'arriver à travers le trou (1) plus Φ_2 l'amplitude d'arriver à travers le trou (2). En d'autres termes, nous avons les nombres complexes Φ_1 et Φ_2 tels que: [12].

$$P(x) = |\Phi(x)|^2. \quad (1.2)$$

$$\Phi(x) = \Phi_1(x) + \Phi_2(x). \quad (1.3)$$

$$P_1(x) = |\Phi_1(x)|^2. \quad (1.4)$$

$$P_2(x) = |\Phi_2(x)|^2. \quad (1.5)$$

Maintenant nous devons savoir comment chaque trajectoire contribue à l'amplitude totale pour aller du point de départ x_a au point d'arrivée x_b . En mécanique quantique, ce n'est pas seulement le chemin pour lequel l'action est minimal qui est important mais tous les chemins possibles. Ils contribuent de façon égale à l'amplitude totale mais avec des

phases différentes. La probabilité $P(x_a, x_b)$ d'aller du point x_a à l'instant t_a au point x_b à l'instant t_b est la valeur absolue au carré $P(x_a, x_b) = |K(x_b, t_b; x_a, t_a)|^2$ d'une amplitude $K(x_b, t_b; x_a, t_a)$ pour aller de x_a à x_b . Cette amplitude est la somme des contributions de chaque chemin [13].

L'amplitude de probabilité correspondante est appelée propagateur, il est donné par :

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \sum_{\text{Sur tout les chemins possible}} \Phi[x(t)]. \quad (1.6)$$

1.3 Construction générale du propagateur

Considérons une particule se déplace entre deux points x_a et x_b dans un intervalle de temps $[t_a, t_b]$, en divisant cette intervalle en "N" intervalles égaux de largeur ε ; nous obtenons ainsi un ensemble de valeurs t_i espacées de ε . A chaque instant t_i correspond le point x_i . Nous construisons un chemin en reliant tous les points par des segments. Il est possible de définir une somme sur tous les chemins construits de cette manière en prenant une intégrale multiple sur toutes les valeurs de x_i pour i variant de 1 à $N - 1$, avec :

$$\begin{aligned} t_0 &= t_a \quad , & t_N &= t_b \\ x_0 &= x_a \quad , & x_N &= x_b \\ \text{et } \varepsilon &= t_{i+1} - t_i \quad , & N\varepsilon &= t_b - t_a. \end{aligned}$$

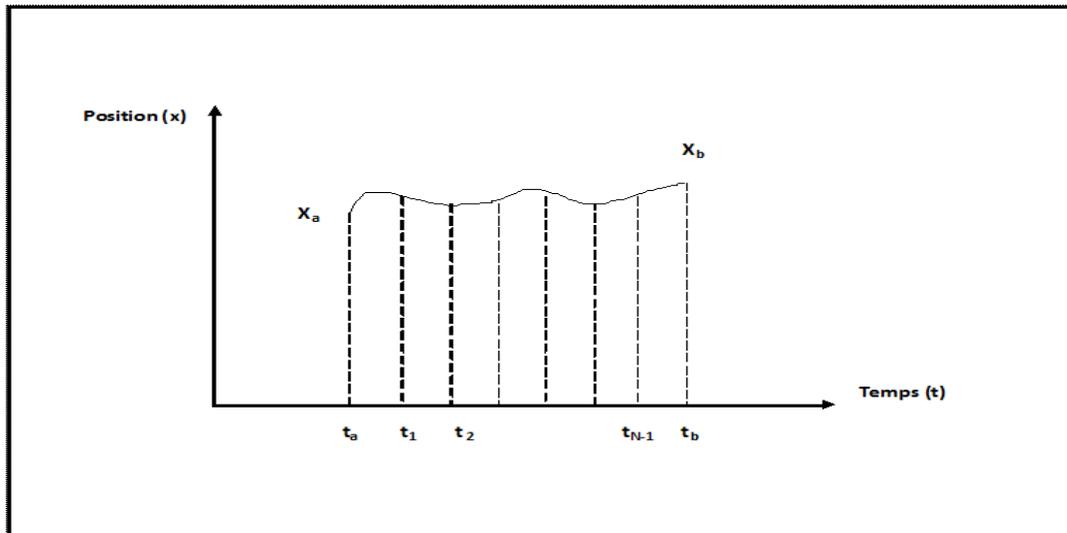


Fig.1.3. La division de la trajectoire

Le propagateur relatif de cette particule qui est soumise un potentiel $V(x)$ peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} K(x_{n+1}, t_{n+1}; x_n, t_n) &= K(x_{n+1}, x_n; \varepsilon) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{i\varepsilon}{\hbar} \left[\frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\varepsilon^2} - V(x_n) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Par ailleurs, le propagateur de Feynman n'est autre que l'élément de matrice de l'opérateur évolution dans le temps entre deux états $|x_a\rangle$ et $|x_b\rangle$,

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \langle x_b | e^{-i\frac{T\hat{H}}{\hbar}} | x_a \rangle, \quad (1.8)$$

avec :

$$T = t_b - t_a, \quad (1.9)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \widehat{V}(x), \quad (1.10)$$

où T est le temps dans lequel, il s'effectue le passage $|x_a, t_a\rangle \rightarrow |x_b, t_b\rangle$.

\hat{H} est l'hamiltonien donné par $\hat{H} = E_c + V$.

Où E_c : l'énergie cinétique et V : l'énergie potentiel .

Comme E_c et V ne commutent pas : $e^{-\lambda(E_c+V)} \neq e^{-\lambda E_c - \lambda V}$.

L'idée de Feynman consiste à utiliser ce qu'on appelle la formule de Trotter qui stipule que :

$$e^{A+B} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{A}{N}} e^{\frac{B}{N}} \right)^N. \quad (1.11)$$

Ceci nous permet de mettre le propagateur $K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \langle x_b | e^{-i\frac{T\hat{H}}{\hbar}} | x_a \rangle$ sous forme d'intégrale multiple de Reinman de dimension N , il en résulte :

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle x_b | e^{-\lambda \frac{\hat{p}^2}{2mN}} e^{-\lambda \frac{\hat{V}}{N}} \dots \dots \dots e^{-\lambda \frac{\hat{p}^2}{2mN}} e^{-\lambda \frac{\hat{V}}{N}} | x_a \rangle, \quad (1.12)$$

avec :

$$\lambda = i \frac{T}{\hbar}. \quad (1.13)$$

En injectant $(N - 1)$ fois la relation de fermeture :

$$\int |x_j\rangle \langle x_j| dx_j = 1.$$

$$\begin{aligned}
 K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_{N-1} \langle x_b | e^{-\lambda \frac{\hat{p}^2}{2mN}} e^{-\lambda \frac{\hat{V}}{N}} | x_{N-1} \rangle \\
 &\quad \int dx_{N-2} \langle x_{N-1} | e^{-\lambda \frac{\hat{p}^2}{2mN}} e^{-\lambda \frac{\hat{V}}{N}} | x_{N-2} \rangle \dots \dots \dots \\
 &\quad \dots \dots \int dx_a \langle x_1 | e^{-\lambda \frac{\hat{p}^2}{2mN}} e^{-\lambda \frac{\hat{V}}{N}} | x_a \rangle.
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Où encore :

$$\begin{aligned}
 K(x_b, t_b; x_a, t_a) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{j=1}^N \exp \{ -\lambda V(x_{j-1}) \} \\
 &\quad \langle x_j | \exp \left\{ -\frac{\lambda \hat{p}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle \prod_{j=1}^{N-1} dx_j.
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

Maintenant, nous pouvons calculer l'élément de matrice de l'opérateur énergie cinétique, en injectant la relation de fermeture de l'espace et des impulsions :

$$\langle x_j | \exp \left\{ -\frac{\lambda \hat{p}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle = \int \langle x_j | \exp \left\{ -\frac{\lambda \hat{p}^2}{2mN} \right\} | p_j \rangle \langle p_j | x_{j-1} \rangle dp_j, \tag{1.16}$$

en remplaçant $\langle p_j | x_{j-1} \rangle$ par son expression, tel que :

$$\langle x_j | p_j \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i \frac{p_j x_j}{\hbar}}. \tag{1.17}$$

$$\langle p_j | x_{j-1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i \frac{p_j x_{j-1}}{\hbar}}. \tag{1.18}$$

L'expression (1.16) devient :

$$\langle x_j | \exp \left\{ -\frac{\lambda \hat{p}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\lambda p_j^2}{2mN} - P_j(x_j - x_{j-1}) \right) \right\} dp_j, \tag{1.19}$$

en utilisant cette l'intégrale connue :

$$\int e^{-\alpha x^2 - \beta x} dx = e^{\frac{\beta^2}{2\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \tag{1.20}$$

Et on remplace λ par son expression, la relation (1.19) devient :

$$\begin{aligned}
 \langle x_j | \exp \left\{ -\frac{\lambda \hat{p}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle &= \langle x_j | \exp \left\{ -\frac{it\hat{p}^2}{2mN\hbar} \right\} | x_{j-1} \rangle \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar\varepsilon}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar\varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 \right\}.
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

La substitution de (1.21) dans (1.15) donne :

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{j=1}^N \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar \varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon V(x_j) \right\} \prod_{j=1}^{N-1} dx_j. \quad (1.22)$$

On utilise la relation suivante :

$$\prod_{j=1}^N e^{iw_j} = e^{i \sum_{j=1}^N w_j}. \quad (1.23)$$

Il en découle :

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{N}{2}} \int \dots \int \exp \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{im}{2\hbar \varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon V(x_j) \right\} \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \quad (1.24)$$

ou sous forme condensée :

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \int \mathfrak{D}[x(t)] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[x(t)] \right\}, \quad (1.25)$$

avec la mesure différentielle $\mathfrak{D}[x(t)]$ et l'action $S[x(t)]$ sont données respectivement par:

$$\mathfrak{D}[x(t)] = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^{N-1} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{N}{2}} dx_j. \quad (1.26)$$

$$S[x(t)] = \sum_{j=1}^N \left[\frac{m}{2\varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon V(x_j) \right]. \quad (1.27)$$

1.4 Application

Il existe de nombreuses techniques de calcul du propagateur, nous pouvons citer parmi ces dernières :

-Le calcul direct : gaussienne.

-L'algèbre des matrices où l'argument de l'exponentielle est exprimé en fonction d'un produit de matrice.

- Dans le cas où le potentiel étudié à une forme compliquée, nous utilisons les transformations spatio-temporelles.

-Pour des l'agrangien de forme quadratique nous utilisons la formule de Von-Vleck-Pauli-Morette :

$$K(r_b, t_b; r_a, t_a) = \left(\frac{1}{2\pi i \hbar} \det \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial q_i \partial q_j} \right)^{\frac{D}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} S_{cl}}, \quad (1.28)$$

où : $q_{i,j}$ prend les valeurs de x_b, x_a, y_b, y_a .

Afin d'illustrer cette méthode, nous l'appliquons au lagrangien de la particule libre à deux dimensions; ce dernier est donné par :

$$L(x, y, \dot{x}, \dot{y}) = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2). \quad (1.29)$$

Avec les conditions aux limites suivantes : $x(0) = x_0, x(T) = x_T, y(0) = y_0$ et $y(T) = y_T$.

Les équations de lagrange donnent :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \implies \ddot{x} = 0. \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} - \frac{\partial L}{\partial y} = 0 \implies \ddot{y} = 0. \end{cases} \quad (1.30)$$

Les solutions de ces équations sont :

$$x(t) = \alpha_1 t + \beta_1 \quad (1.31)$$

$$y(t) = \alpha_2 t + \beta_2 \quad (1.32)$$

Pour trouver les constantes $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$ on utilise les conditions aux limites. On trouve :

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0 = \beta_1 \\ x(t=T) = x_T = \alpha_1 T + x_0 \implies \alpha_1 = \frac{x_T - x_0}{T} \\ y(t=0) = y_0 = \beta_2 \\ y(t=T) = y_T = \alpha_2 T + y_0 \implies \alpha_2 = \frac{y_T - y_0}{T} \end{cases}. \quad (1.33)$$

Donc :

$$\begin{cases} x(t) = \left(\frac{x_T - x_0}{T} \right) t + x_0 \\ y(t) = \left(\frac{y_T - y_0}{T} \right) t + y_0 \end{cases}. \quad (1.34)$$

D'autre part :

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = \left(\frac{x_T - x_0}{T}\right) = \alpha_1 \\ \dot{y}(t) = \left(\frac{y_T - y_0}{T}\right) = \alpha_2 \end{cases}. \quad (1.35)$$

Par conséquent, l'action classique devient :

$$\begin{aligned} S_{cl} &= \int L(x, y, \dot{x}, \dot{y}) dt = \int_0^T \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) dt \\ &= \int_0^T \frac{m}{2} (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) dt \\ &= \frac{m}{2} \left[\int_0^T \alpha_1^2 dt + \int_0^T \alpha_2^2 dt \right] \\ &= \frac{m}{2} \left[\frac{(x_T - x_0)^2}{T} + \frac{(y_T - y_0)^2}{T} \right]. \end{aligned} \quad (1.36)$$

De même le déterminant est donné par :

$$\begin{aligned} \det \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial q_i \partial q_j} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_0 \partial x_T} & \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_0 \partial y_T} \\ \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial y_0 \partial x_T} & \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial y_0 \partial y_T} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} -\frac{m}{T} & 0 \\ 0 & -\frac{m}{T} \end{vmatrix} = \frac{m^2}{T^2}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Il en résulte;

$$K(r_b, t_b; r_a, t_a) = \left(\frac{m^2}{2\pi i \hbar T^2} \right) \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar} \left[\frac{(x_T - x_0)^2}{T} + \frac{(y_T - y_0)^2}{T} \right] \right\}. \quad (1.38)$$

Ceci est le propagateur relatif à la particule libre à deux dimensions.

2

Transformation spatio-temporelles et propriétés thermodynamiques dans le formalisme des intégrales de chemins

2.1 Introduction

Après le succès de calcul de propagateur de l'oscillateur harmonique (l'OH) et de la particule libre, le formalisme des intégrales de chemins est resté coincé. Il a rencontré des difficultés dans l'étude de l'atome d'hydrogène, il a fallu attendre l'année (1978), grâce à l'introduction de la transformation de Duru-Kleinert [14].

Il ya deux types de transformations temporelles :

◀Transformation locale du temps: elle dépend de la position où $dt = f[q(t)] ds$ où $f[q(t)]$ est une fonction connue.

◀Transformation globale du temps: elle transforme le paramètre temps (t) en un nouveau paramètre (τ), s'écrit en fonction de (τ) comme suit :

$$t \longrightarrow g(\tau) \longrightarrow \tau = g^{-1}(t). \quad (2.1)$$

2.2 Transformations spatio-temporelles en mécanique classique

La transformation locale du temps apparait naturellement en mécanique classique dans le cas des forces centrales (force de gravitation). Le principe variationnel $\delta S = 0$; conduit en coordonnées polaires à deux équations :

$$m\ddot{r} - \frac{\ell^2}{mr^3} + \frac{dV}{dr} = 0. \quad (2.2)$$

$$mr^2\dot{\theta} = \ell = cte. \quad (2.3)$$

L'équation (2.3) présente la conservation du moment orbital $\ll \ell \gg$; alors que l'équation (2.2) présente la conservation de l'énergie E de système. Si en intégrant l'expression de (2.2), on trouve :

$$\frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{\ell^2}{2mr^2} + V(r) = E = cte. \quad (2.4)$$

En intégrant (2.4), nous trouvons la trajectoire classique : $r(t)$.

On s'intéresse, au calcul de l'équation de l'orbite en fonction de $r = f(\theta)$: Ceci peut se réaliser en réécrivant l'équation (2.3) comme suit :

$$d\theta = \frac{\ell}{mr^2} dt. \quad (2.5)$$

Cette équation est notée comme une transformation locale du temps. Elle devient plus intéressante encore lorsqu'elle est suivie de la transformation de coordonnée $r \mapsto u = f(r)$, avec $u = \frac{1}{r}$. L'équation de l'orbite et s'écrit comme suit :

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = -\frac{m}{\ell^2} \frac{d}{du} [V(u)]. \quad (2.6)$$

Dans le cas de la gravitation :

$$V(r) = -\frac{K}{r} \implies V(u) = -Ku. \quad (2.7)$$

L'équation (2.6) devient :

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = \frac{mK}{\ell^2} = cte. \quad (2.8)$$

Cette équation n'est autre que celle d'un oscillateur harmonique de fréquence unité soumis à une force constante $\left(\frac{mK}{\ell^2}\right)$.

2.3 Concept du \ll promotor \gg

Dans ce concept on utilise la transformé de Fourier du propagateur, qui est donnée par la fonction de Green :

$$G(\vec{q}_b, \vec{q}_a; E) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty \varrho^{\frac{iET}{\hbar}} K(\vec{q}_b, \vec{q}_a; T) dT, \quad (2.9)$$

avec :

$$G(\vec{q}_b, \vec{q}_a; E) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty P(\vec{q}_b, \vec{q}_a; T) dT, \quad (2.10)$$

$P(\vec{q}_b, \vec{q}_a; T) = \varrho^{\frac{iET}{\hbar}} k(\vec{q}_b, \vec{q}_a; T)$: représente le "promotor" Sous sa forme intégrale, ce dernier s'écrit comme :

$$P(\vec{q}_b, \vec{q}_a; T) = \int \varrho^{\frac{iW}{\hbar}} \mathfrak{D}(\vec{q}(t)). \quad (2.11)$$

Où :

$$W = \int L dt + E(t_b - t_a). \quad (2.12)$$

2.4 Les transformations spatio-temporelles dans le formalisme de Feynman

Considérons le cas à une dimension ($D = 1$) :

On a la forme discrète du propagateur :

$$K(x_b, x_a; t_b, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \int \dots \int \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N S_j \right] \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \quad (2.13)$$

avec :

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon V(x_j). \quad (2.14)$$

2.4.1 Transformation de coordonnée

On pose : $x = f(q)$

$$\Delta x_j = x_j - x_{j-1}, \quad (2.15)$$

où : $x_j = f(q_j)$

$$x_{j-1} = f(q_{j-1})$$

On utilise la notion de mid-point :

$$\begin{aligned}\tilde{q}_j &= \frac{q_j + q_{j-1}}{2} \implies q_j = \tilde{q}_j + \frac{\Delta q_j}{2} \\ \implies q_{j-1} &= \tilde{q}_j - \frac{\Delta q_j}{2}.\end{aligned}\tag{2.16}$$

On remplace q_j et q_{j-1} par son expression :

$$\begin{aligned}f(q_j) &= f\left(\tilde{q}_j + \frac{\Delta q_j}{2}\right) = f(\tilde{q}_j) + f'(\tilde{q}_j) \frac{\Delta q_j}{2} + f^{(2)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^2}{8} \\ &\quad + f^{(3)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^3}{48} + \dots\end{aligned}\tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}f(q_{j-1}) &= f\left(\tilde{q}_j - \frac{\Delta q_j}{2}\right) = f(\tilde{q}_j) - f'(\tilde{q}_j) \frac{\Delta q_j}{2} + f^{(2)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^2}{8} \\ &\quad - f^{(3)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^3}{48} + \dots\end{aligned}\tag{2.18}$$

D'où :

$$\begin{aligned}\Delta x_j &= x_j - x_{j-1} \\ &= f'(\tilde{q}_j) \Delta q_j + f^{(3)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^3}{24},\end{aligned}\tag{2.19}$$

donc :

$$(\Delta x_j)^2 = f'^2(\tilde{q}_j) (\Delta q_j)^2 \left[1 + \frac{f^{(3)}(\tilde{q}_j) (\Delta q_j)^2}{f'(\tilde{q}_j) 12} \right] + 0 [\varepsilon^2].\tag{2.20}$$

2.4.2 La transformation de la mesure

Sachant que : $dx_j = f'(q_j) dq_j$

$$\begin{aligned}\prod_{j=1}^{N-1} dx_j &= \prod_{j=1}^{N-1} f'(q_j) dq_j \\ &= [f'(q_N) f'(q_0)]^{-\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^N \sqrt{f'(q_j) f'(q_{j-1})} \prod_{j=1}^{N-1} dq_j.\end{aligned}\tag{2.21}$$

2.4.3 La transformation locale du temps

Faisons la transformation $t \rightarrow s$ où :

$$dt = [f'(q(s))]^2 ds. \quad (2.22)$$

On a l'intervalle de temps ε donnée par :

$$\varepsilon = f'(q_j) f'(q_{j-1}) \sigma_j, \quad (2.23)$$

où σ_j est le nouvelle intervalle de temps donnée par :

$$\sigma_j = s_j - s_{j-1}. \quad (2.24)$$

D'où :

$$\left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dx_j = [f'(q_N) f'(q_0)]^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \sigma_j}\right)^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dq_j. \quad (2.25)$$

Nous avons :

$$\begin{aligned} f'(q_j) &= f'(\tilde{q}_j) + f^{(2)}(\tilde{q}_j) \frac{\Delta q_j}{2} \\ &\quad + f^{(3)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^2}{8} + \dots \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} f'(q_{j-1}) &= f'(\tilde{q}_j) - f^{(2)}(\tilde{q}_j) \frac{\Delta q_j}{2} \\ &\quad + f^{(3)}(\tilde{q}_j) \frac{(\Delta q_j)^2}{8} + \dots \end{aligned} \quad (2.27)$$

D'où :

$$f'(q_j) f'(q_{j-1}) = f'^2(\tilde{q}_j) \left[1 + \frac{1}{4} (\Delta q_j)^2 \left\{ \frac{f^{(3)}(\tilde{q}_j)}{f'(\tilde{q}_j)} - \left(\frac{f^{(2)}(\tilde{q}_j)}{f'(\tilde{q}_j)} \right)^2 \right\} \right]. \quad (2.28)$$

$$\varepsilon = \sigma_j f'^2(\tilde{q}_j) \left\{ 1 + \frac{1}{4} (\Delta q_j)^2 \left[\frac{f^{(3)}(\tilde{q}_j)}{f'(\tilde{q}_j)} - \left(\frac{f^{(2)}(\tilde{q}_j)}{f'(\tilde{q}_j)} \right)^2 \right] \right\}. \quad (2.29)$$

On note que :

$$f(\tilde{q}_j) = f_j. \quad (2.30)$$

Donc l'énergie cinétique devient :

$$\begin{aligned} \frac{m}{2\varepsilon} (\Delta x_j)^2 &= \frac{m}{2} f_j' (\Delta q_j)^2 \left[1 + \frac{f_j^{(3)}}{12 f_j'} (\Delta q_j)^2 \right] \\ &\times \frac{1}{\sigma_j f_j'^2 \left[1 + \frac{1}{4} (\Delta q_j)^2 \left\{ \frac{f_j^{(3)}}{f_j'} - \left(\frac{f_j^{(2)}}{f_j'} \right)^2 \right\} \right]}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

il vient :

$$\frac{m}{2\varepsilon} (\Delta x_j)^2 = \frac{m}{2\sigma_j} (\Delta q_j)^2 + \frac{m}{8\sigma_j} (\Delta q_j)^4 \lambda_j, \quad (2.32)$$

où :

$$\lambda_j = \frac{f_j^{(2)^2}}{f_j'^2} - \frac{2}{3} \frac{f_j^{(3)}}{f_j'}. \quad (2.33)$$

Alors, l'énergie potentielle devient :

$$\varepsilon V(x_j) = \sigma_j f_j'^2 V f(q_j) = \sigma_j f_j'^2 V_j. \quad (2.34)$$

Le terme exponentiel du propagateur est donné par :

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\right) S_j = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\sigma_j} (\Delta q_j)^2 + \frac{m}{8\sigma_j} (\Delta q_j)^4 \lambda_j - \sigma_j f_j'^2 V_j \right\}\right]. \quad (2.35)$$

En utilisant la relation de démocratie :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dq_j = \prod_{j=1}^{N-1} d(\Delta q_j). \quad (2.36)$$

En utilisant l'intégrale suivant :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-ax^2 - bx^4] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-ax^2 - \frac{3b}{4a^2}\right] dx. \quad (2.37)$$

Dans notre cas : $a = \frac{m}{2i\hbar\sigma_j}$ et $b = \frac{m\lambda_j}{8i\hbar\sigma_j}$.

On remplace a et b dans la relation (2.37) on aboutit :

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\right) S_j = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\sigma_j} (\Delta q_j)^2 - \sigma_j (f_j'^2 V_j + \frac{3\hbar^2}{8m} \lambda_j) \right\}\right]. \quad (2.38)$$

On remplace (2.38) dans (2.13) on obtient l'expression finale du propagateur :

$$K(q_b, q_a; t_b, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \int \dots \int \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\sigma_j} (\Delta q_j)^2 - \sigma_j (f_j'^2 V_j + \frac{3\hbar^2}{8m} \lambda_j) \right\} \right] \\ [f'(q_N) f'(q_0)]^{-\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^N \sqrt{f'(q_j) f'(q_{j-1})} \prod_{j=1}^{N-1} dq_j. \quad (2.39)$$

Maintenant, nous allons présenter les différentes propriétés de la thermodynamiques :

2.5 Les propriétés de la thermodynamique

La thermodynamique est une science qui naît à la fin du 17^{ème} siècle. L'essentiel à l'époque était de construire des machines indispensables à l'industrie naissante .

Grâce aux deux aspects : macroscopique et microscopique, on distingue deux types de la thermodynamiques :

◆ Thermodynamique classique : elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie.

◆ Thermodynamique statistique : elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques (P, T_e) et des notions de chaleurs , de travail et l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire [15].

2.5.1 Notions générales sur la thermodynamique :

Notion de température :

La température est liée au degré d'agitation moléculaire de la matière, lorsque l' énergie cinétique E augmentent, alors le degré d'agitation thermique du milieu est plus grand. On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius qui précède toute autre échelle [15].

$$T_e (K) = T_e (^\circ C) + 273. \quad (2.40)$$

Cette relation définit l'échelle de température absolue (K) en kelvin en fonction du Celsius.

La chaleur :

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie, exprimé en $[J]$ ou en $[Kcal]$, elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide [15].

Notion de pression :

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient [15].

Le travail :

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique), exprimé en $[J]$ ou en $[Cal]$. Cette énergie échangée de façon ordonnée à l'échelle microscopique [15]. D'où le travail élémentaire est défini par la relation:

$$dW = -pdV. \quad (2.41)$$

Pour une transformation finie entre l'état initial (1) et l'état final (2); la variation du travail est :

$$W_{12} = - \int_1^2 PdV. \quad (2.42)$$

Notion d'un gaz parfait :

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. Un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro, l'équation d'un gaz parfait pour n moles [17] :

$$PV = nRT_e. \quad (2.43)$$

Avec :

P : pression en (Pa) .

V : volume en (m^3) .

n : nombre de moles.

R : constante des gaz parfaits $R = 8,32 J.K^{-1}.mole^{-1}$.

T_e : température en (K) .

2.5.2 Les principes de la thermodynamique

Le principe zéro (équilibre thermique) de la thermodynamique :

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux » [15].

Le premier principe de la thermodynamique (conservations de l'énergie) :

Le premier principe de la thermodynamique stipule que :

- L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système.
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme.
- L'énergie d'un système isolé reste constante ($\Delta U = 0$).
- L'énergie d'un système non isolé peut varier par suite d'échange d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur.

Si la transformation est élémentaire (infinitésimale) [15] :

$$dU = dW + dQ. \quad (2.44)$$

Le deuxième principe de la thermodynamique :

Il existe pour tout système isolé une fonction d'état extensive du système appelée entropie. L'entropie est une mesure statistique du désordre, on la note S , elle est donnée par [18] :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{e\Sigma}} + \delta S_{irrev}. \quad (2.45)$$

Avec:

S : Entropie.

Q : Transferts thermiques vers le système.

$T_{e\Sigma}$: Température de surface du système.

$\delta S_{irrev} \geq 0$: création d'entropie.

Lorsque l'on supprime une contrainte interne d'un système isolé, son entropie ne peut qu'augmenter [16].

$$dS \geq 0. \quad (2.46)$$

Le troisième principe de la thermodynamique:

On peut montrer que l'entropie d'un système est liée à l'état de désorganisation de celui-ci. Plus un système est désordonné et plus l'entropie est grande [19]

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

2.5.3 Les variables de la thermodynamique

L'état d'un système est défini à l'aide d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques appelées variables thermodynamiques ou variables d'état, telque : le volume, la pression, la température, la densité, la conductibilité, la viscosité...[17]

2.5.4 Les propriétés thermodynamiques pour les molécules diatomiques

Les molécules diatomiques :

Ce sont des molécules constituées uniquement de deux atomes, de mêmes où de différentes éléments chimiques, telque : Na_2 , H_2 .

Un dimère de sodium en physique :

est une situation où deux molécules de structure similaire sont fortement approchées par des interactions intermoléculaires, sans former des liaisons chimiques .

Les fonctions thermodynamiques :

La fonction de partition : C'est une fonction de température et d'autres paramètres comme: l'énergie totale, l'entropie, l'énergie libre, l'énergie interne. Elle est données par [28]:

$$Q = \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (2.47)$$

où : $\beta = \frac{1}{KT_e}$.

K : la constante de Boltzmann, T_e : la température.

L'énergie interne :

C'est une fonction d'état, elle peut être défini en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état de système . Donnée par [28] :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \quad (2.48)$$

La chaleur spécifique :

La capacité massique, anciennement appelée chaleur massique où chaleur spécifique, est la capacité thermique d'un matériau rapportée à sa masse. Elle est exprimée sous la forme suivante [28]:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T_e}. \quad (2.49)$$

L'énergie libre :

L'énergie libre F est la transformation de Legendre de l'énergie interne du système qui remplace l'entropie par la température comme variable indépendante [20].

$$F = U - T_e S. \quad (2.50)$$

D'un autre côté, c'est une fonction d'état, reliée à la fonction de partition Q par la relation suivante [28] :

$$F = -KT_e \ln Q. \quad (2.51)$$

L'entropie :

L'entropie est une fonction d'état, désignée par la lettre S correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique.

Définit par la relation suivante [28]:

$$S = K \ln Q + KT_e \frac{\partial \ln Q}{\partial T_e}. \quad (2.52)$$

L'enthalpie:

L'enthalpie est une fonction d'état, désignée par la lettre H correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique.

Définit par la relation suivante [18] :

$$H = U + PV. \quad (2.53)$$

2.5.5 Classification des transformations réversibles

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de la matière peut subir différentes transformations de cette nature [15]

Transformation isobare ($P = \text{cste}$)

Elle se fait à une pression constante ou $P_1 = P_2$.

$$\frac{T_{e1}}{V_1} = \frac{T_{e2}}{V_2}. \quad (2.54)$$

Transformation isochore ($V = \text{cte}$)

Elle se fait à volume constant, Autrement dit on peut passer d'une pression P_1 aux pression P_2 ou l'inverse mais le volume reste constant et la pression elle varie.

$$\frac{T_{e1}}{p_1} = \frac{T_{e2}}{p_2} \quad (2.55)$$

Transformation isotherme ($T_e = \text{cste}$)

Elle se fait à température constante c'est-à-dire que la température ne varie pas à tout instant, et cette transformation doit avoir un transfert thermique : $Q \neq 0$.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (2.56)$$

Transformation adiabatique ($Q = 0$)

Elle s'effectue sans échange de chaleur c-à-d y'a pas de transfert thermique ($Q = 0$).

$$P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma = Cte. \quad (2.57)$$

3

Spectre des énergies relatives aux états " ℓ " pour le potentiel de Rosen-Morse

3.1 Introduction

L'intégrale de chemins est un formalisme mathématique, basé sur une formulation lagrangienne de la mécanique quantique non relativiste [21].

Il ya des problèmes physiques simple, qui peuvent être résolu facilement et avec précision; mais il existe aussi des problèmes physiques complexes, qu'on ne peut pas les résoudre d'une manière analytique. Pour solutionner ces problèmes rigoureusement, on utilise des méthodes d'approximations, comme la méthode numérique, et la méthode d'approximation du terme centrifuge [22].

Dans ce chapitre, nous commençons par le calcul du potentiel de Rosen-Morse dans le cadre des intégrales de chemins. Ensuite, nous déterminons les spectres d'énergies des états " ℓ " vibrationnelles, et nous terminons par l'étude des propriétés thermodynamiques de ce potentiel.

3.2 La structure du potentiel de Rosen-Morse

Le potentiel de Rosen-Morse est l'un des modèles, les plus utiles et pratiques pour étudier le spectre d'énergie des molécules diatomiques. L'expression générale de ce potentiel est donnée par la forme suivante :

$$V_{RM}(r) = \frac{-4V_1 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right)}{\left(1 + q \exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\right)^2} + V_2 \frac{\left(1 - q \exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\right)}{\left(1 + q \exp\left(-\frac{2r}{a}\right)\right)}, \quad (3.1)$$

d'où ; $\alpha = \frac{1}{a}$.

Alors

$$V_{RM}(r) = -\frac{4V_1 \exp(-2\alpha r)}{\left(1 + q \exp(-2\alpha r)\right)^2} + V_2 \frac{\left(1 - q \exp(-2\alpha r)\right)}{\left(1 + q \exp(-2\alpha r)\right)}. \quad (3.2)$$

Où α , q sont respectivement le paramètre d'écran et la déformation réelle.

Et V_1, V_2 sont des constantes positives.

3.3 Intégrale de chemins pour le potentiel de Rosen-Morse

Le propagateur relatif au potentiel de Rosen-Morse entre deux points d'espace-temps (\vec{r}_a, t_a) et (\vec{r}_b, t_b) a pour forme [22] :

$$K(\vec{r}_b, t_b; \vec{r}_a, t_a) = \frac{1}{4\pi r_b r_a} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \times K_{\ell}(r_b, t_b; r_a, t_a) P_{\ell}(\cos \theta), \quad (3.3)$$

où $P_{\ell}(\cos \theta)$ est le polynôme de Legendre et $\theta \equiv (\vec{r}_a; \vec{r}_b)$.

Avec :

$$K_{\ell}(r_b, t_b; r_a, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{j=1}^N \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_j\right) \times \prod_{j=1}^N \left[\frac{m}{2\pi \hbar i \varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dr_j, \quad (3.4)$$

d'où :

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} (\Delta r_j)^2 - \varepsilon V_{eff}, \quad (3.5)$$

et : $\Delta r_j = r_j - r_{j-1}, \varepsilon = t_j - t_{j-1}, t_a = t_0, t_b = t_N$.

Alors que :

$$V_{eff} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r_j r_{j-1}} - \frac{4V_1 \exp(-2\alpha r)}{\left(1 + q \exp(-2\alpha r)\right)^2} + V_2 \frac{\left(1 - q \exp(-2\alpha r)\right)}{\left(1 + q \exp(-2\alpha r)\right)}. \quad (3.6)$$

En utilisant, le changement de variable suivant :

$$q \exp(-2\alpha r) = \frac{t}{(1-t)} \implies \exp(-2\alpha r) = \frac{t}{q(1-t)}. \quad (3.7)$$

La substitution de (3.7) dans (3.2) donne :

$$V_{RM}(r) = -4V_1 \frac{\frac{t}{q(1-t)}}{\left(1 + \frac{t}{(1-t)}\right)^2} + V_2 \frac{\left(1 - \frac{t}{(1-t)}\right)}{\left(1 + \frac{t}{(1-t)}\right)}. \quad (3.8)$$

Donc :

$$V_{RM}(r) = \frac{4V_1}{q} t^2 + \left(\frac{-4V_1}{q} - 2V_2\right) t + V_2. \quad (3.9)$$

D'autre part, nous montrons que le potentiel (3.2), n'est pas absolument dissoluble pour les états $\ell \neq 0$, et pour vaincre cette difficulté, nous appliquons l'approximation suivante :

Approximation du terme centrifuge [22] :

$$\frac{1}{r^2} \approx \frac{1}{r_0^2} \left\{ c_0 + c_1 \frac{-\exp(-2\alpha r)}{1 + q \exp(-2\alpha r)} + c_2 \left[\frac{-\exp(-2\alpha r)}{1 + q \exp(-2\alpha r)} \right]^2 \right\}. \quad (3.10)$$

En utilisant la relation (3.7), nous obtenons :

$$\frac{1}{r^2} \approx \frac{1}{r_0^2} \left[\frac{c_2}{q^2} t^2 - \frac{c_1}{q} t + c_0 \right]. \quad (3.11)$$

La substitution de (3.9) et (3.11) dans (3.6) donne :

$$V_{eff} = Ft^2 + Rt + H, \quad (3.12)$$

avec :

$$\begin{cases} F = \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)c_2}{2mr_0^2 q^2} + \frac{4V_1}{q} \right) \\ R = - \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)c_1}{2mr_0^2 q} + \frac{4V_1}{q} + 2V_2 \right) \\ H = \frac{\hbar^2 l(l+1)c_0}{2mr_0^2} + V_2 \end{cases} \quad (3.13)$$

Par ailleurs, les fonctions hyperboliques déformées, ont été introduites pour la première fois par Arai [23] comme suit :

$$\begin{cases} \cosh_q(x) = \frac{1}{2} (\exp(x) + q \exp(-x)) \\ \sinh_q(x) = \frac{1}{2} (\exp(x) - q \exp(-x)) \\ \tanh_q(x) = \frac{\sinh_q(x)}{\cosh_q(x)} \end{cases} \quad (3.14)$$

Dans ce qui suit, nous pouvons noter :

$$\tanh_q(\alpha r) = \frac{\sinh_q(\alpha r)}{\cosh_q(\alpha r)} = \frac{(1 - q \exp(-2\alpha r))}{(1 + q \exp(-2\alpha r))} = \frac{\left(1 - \frac{t}{(1-t)}\right)}{\left(1 + \frac{t}{(1-t)}\right)} = 1 - 2t, \quad (3.15)$$

ceci donne :

$$t = \frac{1 - \tanh_q(\alpha r)}{2}. \quad (3.16)$$

La substitution de (3.16) dans (3.12) donne:

$$V_{eff} = \frac{F}{4} \tanh_q^2(\alpha r) + \left(-\left(\frac{F+R}{2}\right) \tanh_q(\alpha r)\right) + \frac{F}{4} + \frac{R}{2} + H. \quad (3.17)$$

En appliquant la relation :

$$\tanh_q^2(\alpha r) = \frac{\cosh_q^2(\alpha r) - 1}{\cosh_q^2(\alpha r)}. \quad (3.18)$$

Donc V_{eff} , s'écrit :

$$V_{eff} = \left(-\frac{\frac{F}{4}}{\cosh_q^2(\alpha r)} + \left(\frac{R-F}{2}\right) \tanh_q(\alpha r) + \frac{F+R}{2} + H\right), \quad (3.19)$$

en tenant :

$$V_{eff} = -\frac{A}{\cosh_q^2(\alpha r)} + B \tanh_q(\alpha r) + C, \quad (3.20)$$

avec :

$$\begin{cases} A = \frac{F}{4} \\ B = \left(\frac{R-F}{2}\right) \\ C = \frac{F+R}{2} + H \end{cases}. \quad (3.21)$$

Pour arriver à la formule V_{eff} non déformé, nous effectuons le changement suivant [24].

$$\begin{cases} \cosh_q(\alpha r) = \sqrt{z} \cosh(\alpha y) \\ \sinh_q(\alpha r) = \sqrt{z} \sinh(\alpha y) \\ \tanh_q(\alpha y) = \frac{\sinh_q(\alpha r)}{\cosh_q(\alpha r)} = \frac{\sinh(\alpha y)}{\cosh(\alpha y)} = \tanh(\alpha y) \end{cases}. \quad (3.22)$$

Où :

$$r = y + \frac{2}{\alpha} \ln z. \quad (3.23)$$

Ceci conduit à :

$$V_{eff} = -\frac{A'}{\cosh^2(\alpha y)} + B \tanh(\alpha y) + C, \quad (3.24)$$

avec :

$$A' = \frac{A}{z}. \quad (3.25)$$

3.4 Transformation des coordonnées et de temps

Nous pouvons utiliser dans notre étude, une double transformation d'espace-temps pour passer d'un propagateur difficile à calculer, et aller à une forme d'un propagateur plus maniable. Nous effectuons le changement d'espace-temps suivant :

$$\begin{cases} y = f(z) \\ dt = f'^2(z) ds \end{cases}. \quad (3.26)$$

Où (z, s) sont les nouvelles coordonnées espace-temps, la transformation de coordonnée choisie est:

$$y = f(z) \equiv \frac{1}{\alpha} \operatorname{arctanh} [2(\tanh(z))^2 - 1]. \quad (3.27)$$

Ce qui donne :

$$f'^2(z) = \frac{\cosh^2(z)}{\alpha^2 \sinh^2(z)}. \quad (3.28)$$

3.4.1 La fonction de Green

Pour avoir la fonction de Green, nous introduisons une transformation locale du temps, suivie d'un changement de coordonnées. Cette fonction nous donnera le spectre d'énergie à partir de ses pôles, et les fonctions d'ondes correspondantes à partir des résidus aux pôles. Cette fonction n'est autre que la transformées de Fourier du propagateur $K(r_b; r_a; T)$ comme suit :

$$K_\ell(r_b, r_a; T) = \frac{1}{2\pi i} \int \exp\left(\frac{-iET}{\hbar}\right) G(r_b, r_a; E) dE, \quad (3.29)$$

avec : $T = t_b - t_a$.

Nous avons:

$$G(r_b, r_a; E) = \frac{i}{\hbar} \left[f'(z_a) f'(z_b) \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \widehat{K}_\ell(z_b, z_a; s_b) ds_b. \quad (3.30)$$

Le propagateur devient :

$$\widehat{K}_\ell(z_b, z_a; s_b) = \int \mathcal{D}q(s) \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_0^{s_b} \left(\frac{m}{2} \dot{z}^2 - f'^2(z) [V(f(z)) - E] - \Delta V(z) \right) ds \right) \quad (3.31)$$

Les dérivées des différents ordres de $f(z)$ sont :

$$\begin{cases} f'(z) = \frac{\cosh(z)}{\alpha \sinh(z)} \\ f''(z) = -\frac{1}{\alpha \sinh^2(z)} \\ f'''(z) = \frac{2 \cosh(z)}{\alpha \sinh^3(z)} \end{cases} \quad (3.32)$$

La correction quantique ΔV est donnée par :

$$\Delta V(z) = \frac{\hbar^2}{8m} \left[3 \frac{[f''(z)]^2}{[f'(z)]^2} - 2 \frac{f'''(z)}{f'(z)} \right]. \quad (3.33)$$

La substitution de (3.32) dans (3.33) donne :

$$\Delta V(z) = -\frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3}{\cosh^2(z)} + \frac{1}{\sinh^2(z)} \right). \quad (3.34)$$

Moyennant, la transformation (3.27) nous obtenons une nouvelle expression du potentiel (3.24):

$$V_{eff}(f(z)) = -A' \left[1 - (-1 + 2 \tanh^2(z))^2 \right] + B (-1 + 2 \tanh^2(z)) + C. \quad (3.35)$$

D'un autre coté, nous avons :

$$\begin{aligned} (f'(z))^2 [V(f(z)) - E] + \Delta V(z) &= \frac{(E - B - C) + \left(\frac{\hbar^2}{8\mu}\right)}{\alpha^2 \sinh^2(z)} \\ &+ \frac{\frac{4B'}{\alpha^2} + \left(\frac{3\hbar^2}{8\mu}\right)}{\cosh^2(z)} - \frac{(E - C + B)}{\alpha^2}. \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\widehat{K}_\ell(z_b, z_a; s_b) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}s_b(E - C + B)/\alpha^2\right] \times \int \mathcal{D}q(s) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_0^{s_b} \frac{m}{2}z'^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\eta(\eta-1)}{\sinh^2(z)} - \frac{\nu(\nu-1)}{\cosh^2(z)}\right] ds\right) \quad (3.37)$$

Alors :

$$\widehat{K}_\ell(z_b, z_a; s_b) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}s_b(E - C + B)/\alpha^2\right] K_\ell^{MPT}(z_b, z_a; s_b). \quad (3.38)$$

Et

$$\begin{cases} \eta = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{-2m(E+C+B)}{\alpha^2\hbar^2}} \\ \nu = \frac{1}{2} \pm \sqrt{1 + \frac{8mA'}{\alpha^2\hbar^2}} \end{cases}. \quad (3.39)$$

Nous utiliserons, la notation de Frank et wolf : $2s \equiv \eta(\eta - 1)$, $-2C = \nu(\nu - 1)$. Ensuite, nous écrivons les nombres K_1 et K_2 qui sont définis en fonction de C et s comme suit :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{1}{2} \left[1 \pm \left(\frac{1}{4} - 2C\right)^{\frac{1}{2}}\right] \\ K_2 = \frac{1}{2} \left[1 \pm \left(\frac{1}{4} + 2s\right)^{\frac{1}{2}}\right] \end{cases}. \quad (3.40)$$

Dans ce qui suit, on donne l'expression du propagateur de Pöschl-Teller modifié ; qui est un problème résolu et connu :

$$K_\ell^{MPT} = \sum_{n=0}^{N_m} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}s_b E_n^{MPT}\right) \chi_{\ell,n}^{(K_1, K_2)}(z_b) \chi_{\ell,n}^{*(K_1, K_2)}(z_a). \quad (3.41)$$

3.5 Le spectre d'énergie et les fonctions d'ondes

La substitution de (3.41) dans (3.38) donne :

$$K_\ell(z_b, z_a; s_b) = \sum_{n=0}^{N_m} \exp\left(\frac{i}{\hbar}s_b [(E - C + B)/(\alpha^2) - E_n^{MPT}]\right) \chi_{\ell,n}^{RM(K_1, K_2)}(z_b) \chi_{\ell,n}^{RM*(K_1, K_2)}(z_a). \quad (3.42)$$

Où N_m le nombre maximal des états excités.

Puis, en intégrant (3.42) sur le paramètre pseudo-temps s_b , la fonction de Green donnée par (3.30) devient :

$$G_\ell(r_b, r_a; E) = \sum_{n=0}^{N_m} \frac{\chi_{\ell,n}^{RM(K_1, K_2)}(r_b) \chi_{\ell,n}^{RM*(K_1, K_2)}(r_a)}{E_{n,\ell}^{RM} - E}, \quad (3.43)$$

d'où, les valeurs de K_1 et K_2 sont :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8mA'}{\alpha^2 \hbar^2}} \right) \equiv \frac{1}{2} (1 + s) \\ K_2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2} (s - 2n - 1) - \frac{2mB}{\alpha^2 (s - 2n - 1)} \right] \end{cases}. \quad (3.44)$$

En considérant $u = \frac{1}{2} [1 + \tanh(\alpha r)]$, et à travers le potentiel de Pöschl-Teller, et l'équation du propagateur (3.42), nous trouvons la fonction d'onde de Rosen -More suivante:

$$\begin{aligned} \chi_{\ell,n}^{RM(K_1, K_2)} &= \frac{N_n^{(K_1, K_2)}}{\sqrt{1/\alpha}} u^{K_2 - (\frac{1}{2})} (1 - u)_2^{(\frac{s}{2}) - K_2 - n} F_1(-n, s - n; 2K_2; u) \\ &= \left[\left(1 - \frac{4\mu A}{\alpha^2 \hbar (s - 2n - 1)^2} \right) \frac{(s - 2K_2 - 2n) n! \Gamma(s - n)}{\Gamma(s + 1 - n - 2K_2) \Gamma(2K_2 + n)} \right]^{\frac{1}{2}} 2^{n + \frac{(1-s)}{2}} \\ &\quad \times [1 - \tanh(\alpha r)]^{\frac{s}{2} - K_2 - n} [1 + \tanh(\alpha r)]^{K_2 - \frac{1}{2}} \\ &\quad \times P_n^{(s - 2K_2 - 2n, 2K_2 - 1)} \tanh(\alpha r). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Où, $P_n^{\alpha, \beta}$ est le polynôme de Jacobi.

Dans cette partie, nous avons le spectre d'énergie en fonction des paramètres du potentiel[28]:

$$\begin{aligned} E_{n,\ell}^{RM} &= -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} [2(K_1 - K_2 - n) - 1]^2 - B + C \\ &= -\left[\frac{\hbar^2 \alpha^2 (s - 2n - 1)^2}{8m} + \frac{2mB^2}{\hbar^2 \alpha^2 (s - 2n - 1)^2} \right] + C, \end{aligned} \quad (3.46)$$

avec:

$$s = \sqrt{1 + \frac{8mA'}{\hbar^2 \alpha^2}}. \quad (3.47)$$

3.6 L'étude des propriétés thermodynamiques du potentiel de Rosen-Morse

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques, nous allons utiliser le modèle du potentiel de Rosen -Morse amélioré, pour la molécule diatomique du dimère de Na_2 en posant $q = 1$, sa forme est donné par [25] :

$$V_{RM} = D_e \left(1 - \frac{\exp(\alpha r_e) - 1}{\exp(\alpha r) + 1} \right)^2, \quad (3.48)$$

avec: r_e : la longueur d'équilibre, D_e : L'énergie de dissociation, α : Un paramètre d'écran.

En posant:

$$\begin{cases} P'_1 = D_e; \\ P'_2 = -2D_e(\exp(2\alpha r_e) + 1); \\ P'_3 = D_e(\exp(2\alpha r_e) + 1)^2 \end{cases} \quad (3.49)$$

Ce qui donne :

$$V_{RM}(r) = \left[P'_1 + \frac{P'_2}{(\exp(2\alpha r_e) + 1)} + \frac{P'_3}{(\exp(2\alpha r_e) + 1)^2} \right], \quad (3.50)$$

On fait identifier les expressions (3.2) et (3.50); nous obtenons :

$$\begin{cases} A = \frac{P'_3}{4} = \frac{D_e(\exp(2\alpha r_e) + 1)^2}{4} \\ B = -(P'_3 + P'_1) = -D_e((\exp(2\alpha r_e) + 1)^2 + 1) \\ C = P'_2 = -2D_e(\exp(2\alpha r_e) + 1) \end{cases} \quad (3.51)$$

Le spectre d'énergie ro-vibrationnelle relatif au potentiel de Rosen-Morse :

$$E_{n,\ell} = D_e + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} d_0 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left[\frac{\frac{\frac{2\mu}{\hbar^2 \alpha^2} D_e (e^{2\alpha r_e} - 1) + \frac{\ell(\ell+1)}{\alpha^2 r_e^2} (d_1 + d_2)}{2n+1 - \sqrt{1 + \frac{4\ell(\ell+1)}{\alpha^2 r_e^2} d_2 + \frac{8\mu}{\hbar^2 \alpha^2} D_e (e^{\alpha r_e} + 1)^2}}}{2n+1 - \sqrt{1 + \frac{4\ell(\ell+1)}{\alpha^2 r_e^2} d_2 + \frac{8\mu}{\hbar^2 \alpha^2} D_e (e^{\alpha r_e} + 1)^2}} - \frac{1}{4} \right]^2, \quad (3.52)$$

avec : n et ℓ sont respectivement les nombres quantiques vibrationnelle et rotationnelle.

Les coefficients d_0, d_1, d_2 sont données par [26].

Pour $\ell = 0$, nous avons le spectre d'énergie vibrationnelle relatif à ce potentiel :

$$E_n = D_e - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \left[\frac{\frac{2\mu}{\hbar^2 \alpha^2} D_e (e^{2\alpha r_e} - 1)}{2n + 1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu}{\hbar^2 \alpha^2} D_e (e^{2\alpha r_e} + 1)^2}} - \frac{2n + 1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu}{\hbar^2 \alpha^2} D_e (e^{2\alpha r_e} + 1)^2}}{4} \right]^2. \quad (3.53)$$

En tenant : $n = 0, 1, 2, 3, \dots, n_{\max}$; où n_{\max} : est le nombre maximal des niveaux, il est donné par :

$$\frac{dE_n}{dn} = 0. \quad (3.54)$$

Ceci donne :

$$\frac{-1}{\mu} \left(\begin{array}{c} \hbar^2 \alpha^2 \left(\frac{2\mu D_e (e^{2\alpha r_e} - 1)}{\hbar^2 \alpha^2 \left(2n + 1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu D_e (e^{2\alpha r_e} + 1)^2}{\hbar^2 \alpha^2}} \right)} - \frac{1}{2}n - \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \sqrt{1 + \frac{8\mu D_e (e^{2\alpha r_e} + 1)^2}{\hbar^2 \alpha^2}} \right) \\ \left(-\frac{4\mu D_e (e^{2\alpha r_e} - 1)}{\hbar^2 \alpha^2 \left(2n + 1 - \sqrt{1 + \frac{8\mu D_e (e^{2\alpha r_e} + 1)^2}{\hbar^2 \alpha^2}} \right)^2} - \frac{1}{2} \right) \end{array} \right) = 0 \quad (3.55)$$

L'équation (3.55) a pour solution :

$$n_{\max} = \left[\sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2\mu D_e (e^{2\alpha r_e} + 1)^2}{\hbar^2 \alpha^2}} - \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{8\mu D_e (e^{2\alpha r_e} - 1)}{\hbar^2 \alpha^2}} \right) \right]. \quad (3.56)$$

3.7 Calcul et représentation graphique des fonctions thermodynamiques vibrationnelles

Dans cette partie, chaque fonction thermodynamique est calculée et représentée graphiquement.

3.7.1 La fonction de partition vibrationnelle Q

Cette fonction peut être exprimée comme une sommation directe, elle s'écrit comme suit :

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \exp(-\beta E_n), \quad (3.57)$$

avec : $\beta = \frac{1}{KT_e}$.

Ceci donne :

$$\begin{aligned}
 Q = & e^{\left(\frac{-8518.582306}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8613.338618}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8615.275611}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8613.222488}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8607.205884}{T_e}\right)} \\
 & + e^{\left(\frac{-8597.252134}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8607.384577}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8235.157382}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8179.909782}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8121.042228}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-8489.327817}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8456.288214}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8419.487873}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8378.950902}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8583.387286}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-8565.637096}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8544.027038}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7609.477578}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7609.477578}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7522.443451}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-7431.984156}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8058.577305}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7849.820547}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8286.762197}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6818.433405}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-6704.560286}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6587.420174}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6467.031923}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7338.120201}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7240.871881}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-7140.259276}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7036.302255}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7773.187188}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7693.065807}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-5817.014974}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-5677.523070}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-5534.909674}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-5389.192142}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-5240.387656}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6343.414194}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-6216.585453}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6086.563975}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-5953.367848}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6929.020479}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3032.524520}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-4450.650103}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4283.675038}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4113.728504}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3940.826343}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3764.984234}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-5088.513221}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4933.585669}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4775.621664}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4614.637700}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1641.016325}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-1431.062812}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1218.359611}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2842.212483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2649.051363}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2453.055783}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-2254.240223}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3586.217704}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3404.542122}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3219.972705}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-114.0714237}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-1002.920373}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-784.7586140}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-563.8877200}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-340.3209472}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1848.206367}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2052.619019}{T_e}\right)}.
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

Représentation graphique :

La fonction de partition est représenté dans le graphe suivant : On donne $Q = Q(T_e)$

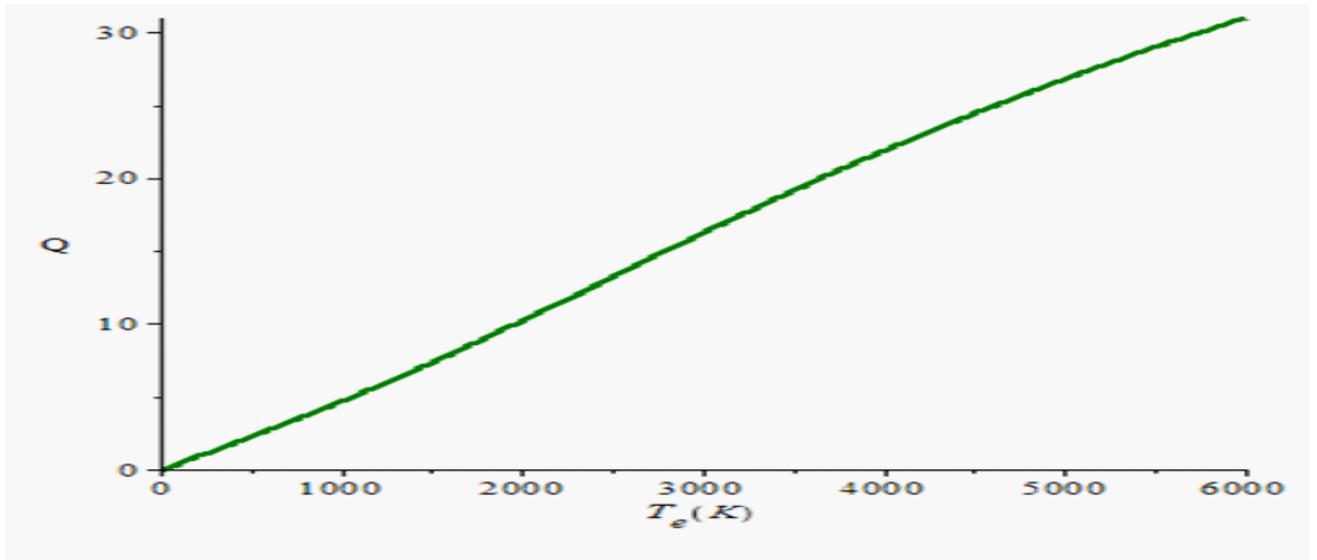


Fig.1. La fonction de partition vibratoire Q en fonction de température T_e pour le dimère de Na_2 .

D'après Fig.1. Nous constatons que la fonction de partition Q augmente avec l'augmentation de la température.

Les autres grandeurs thermodynamiques sont déterminées en utilisant la fonction de partition Q :

3.7.2 L'énergie interne U

Cette fonction est donnée par la relation suivante :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned}
 U = & 1.380658000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \left(\frac{8286.762197 e^{\left(\frac{-8286.762197}{T}\right)}}{T_e^2} + \right. \\
 & \frac{8613.338618 \cdot e^{\left(\frac{-8613.338618}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8607.384577 \cdot e^{\left(\frac{-8607.384577}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8597.252134 \cdot e^{\left(\frac{-8597.252134}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8607.205884 \cdot e^{\left(\frac{-8607.205884}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8613.222488 \cdot e^{\left(\frac{-8613.222488}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8615.275611 \cdot e^{\left(\frac{-8615.275611}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8518.582306 \cdot e^{\left(\frac{-8518.582306}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8235.157382 \cdot e^{\left(\frac{-8235.157382}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8179.909782 \cdot e^{\left(\frac{-8179.909782}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8121.042228 \cdot e^{\left(\frac{-8121.042228}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8489.327817 \cdot e^{\left(\frac{-8489.327817}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8456.288214 \cdot e^{\left(\frac{-8456.288214}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8419.487873 \cdot e^{\left(\frac{-8419.487873}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{8378.950902 \cdot e^{\left(\frac{-8378.950902}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8334.701147 \cdot e^{\left(\frac{-8334.701147}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{6343.414194 e^{\left(\frac{-6343.414194}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{5240.387656 \cdot e^{\left(\frac{-5240.387656}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{5389.192142 \cdot e^{\left(\frac{-5389.192142}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{5534.909674 \cdot e^{\left(\frac{-5534.909674}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{5677.523070 \cdot e^{\left(\frac{-5677.523070}{T}\right)}}{T_e^2} + \\
 & \left. \frac{4450.650103 \cdot e^{\left(\frac{-4450.650103}{T}\right)}}{T_e^2} + \frac{4614.637700 \cdot e^{\left(\frac{-4614.637700}{T}\right)}}{T_e^2} + \dots \right) \quad (3.60)
 \end{aligned}$$

Il en résulte;

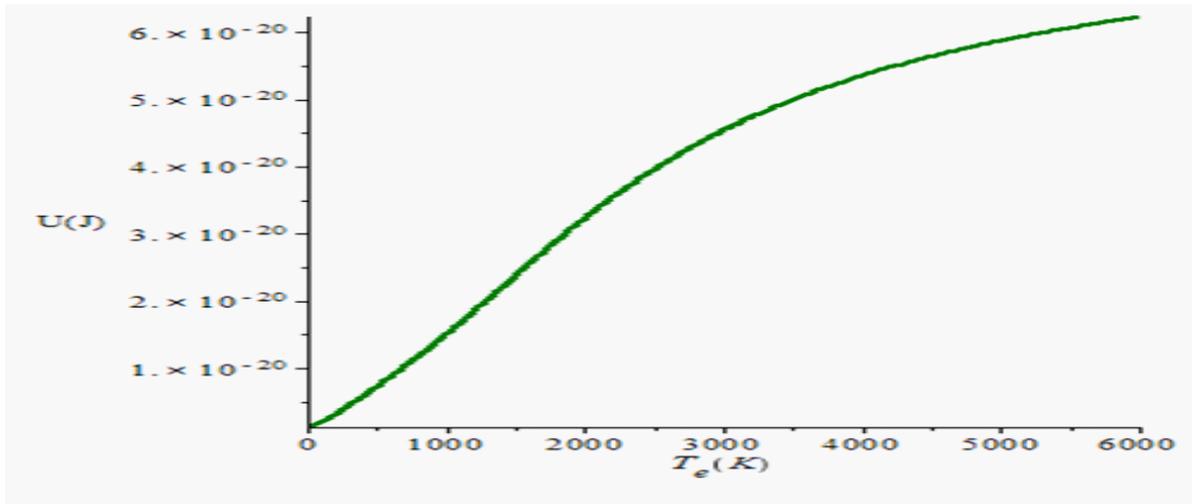


Fig.2. L'énergie interne vibratoire U en fonction de température T_e pour le dimère de Na_2 .

Fig .2, donne la variation de l'énergie interne U en fonction de la température, nous observons que l'énergie interne augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température.

3.7.3 La chaleur spécifique C

Elle est donnée par :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T_e}. \quad (3.61)$$

Après calcul, nous aboutissons à :

$$\begin{aligned}
 C = & 2.761316000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \left(\frac{7522.443451 \cdot e^{(-7522.443451/T)}}{T_e^2} + \frac{7609.477578 \cdot e^{(-7609.477578/T)}}{T_e^2} + \right. \\
 & \frac{7693.065807 \cdot e^{(-7693.065807/T)}}{T_e^2} + \frac{6929.020479 \cdot e^{(-6929.020479/T)}}{T_e^2} \\
 & + \frac{8583.387286 \cdot e^{(-8583.387286/T)}}{T_e^2} + \frac{8334.701147 \cdot e^{(-8334.701147/T)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8378.950902 \cdot e^{(-8378.950902/T)}}{T_e^2} + \frac{8419.487873 \cdot e^{(-8419.487873/T)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8456.288214 \cdot e^{(-8456.288214/T)}}{T_e^2} + \frac{8489.327817 \cdot e^{(-8489.327817/T)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8121.042228 \cdot e^{(-8121.042228/T)}}{T_e^2} + \frac{8179.909782 \cdot e^{(-8179.909782/T)}}{T_e^2} + \\
 & \frac{8235.157382 \cdot e^{(-8235.157382/T)}}{T_e^2} + \frac{8286.762197 \cdot e^{(-8286.762197/T)}}{T_e^2} + \\
 & \left. \frac{8613.338618 \cdot e^{(-8613.338618/T)}}{T_e^2} + \frac{8607.384577 \cdot e^{(-8607.384577/T)}}{T_e^2} + \dots \right)^2
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

Le graphe

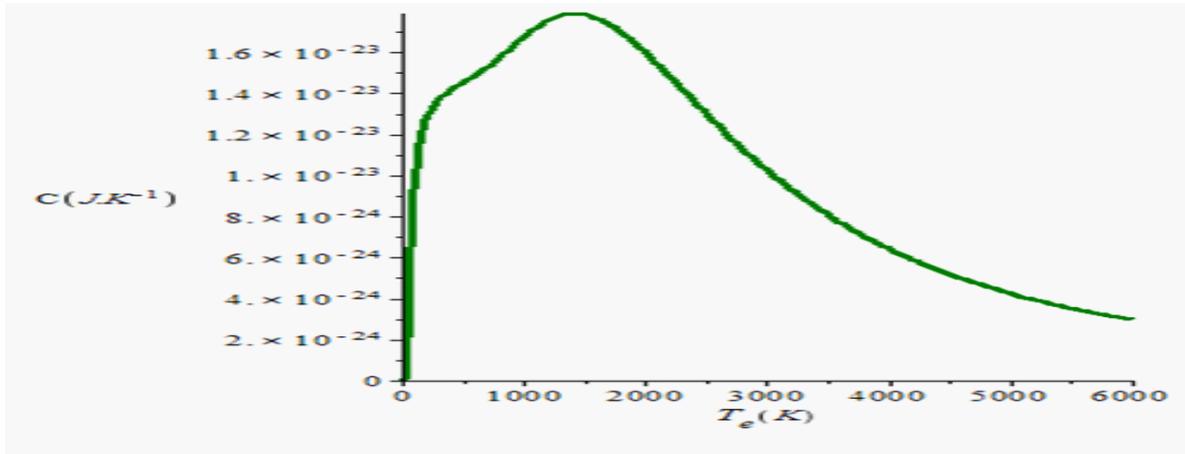


Fig.3. La chaleur spécifique vibratoire C en fonction de température T_e pour le dimère de Na_2 .

D'après Fig.3, la chaleur spécifique C augmente d'abord rapidement jusqu'à une valeur maximale, puis diminue lentement.

3.7.4 L'énergie libre F

L'expression de cette fonction est :

$$F = KT_e \ln Q. \quad (3.63)$$

Ceci donne :

$$\begin{aligned}
 F = & -1.380658000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \cdot \ln \left(e^{\left(\frac{-5953.367848}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8583.387286}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6929.020479}{T_e}\right)} + \right. \\
 & e^{\left(\frac{-5817.014974}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6818.433405}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8607.205884}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3940.826343}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-3764.984234}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-5088.513221}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7693.065807}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6704.560286}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7609.477578}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-6587.420174}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-6467.031923}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7338.120201}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7522.443451}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7431.984156}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7240.871881}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-7140.259276}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7036.302255}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8597.252134}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8607.384577}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4775.621664}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-4614.637700}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4450.650103}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8058.577305}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8613.338618}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8286.762197}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-8235.157382}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-4933.585669}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1848.206367}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1641.016325}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-7992.537354}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-7922.944480}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1431.062812}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1218.359611}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2842.212483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2649.051363}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-2453.055783}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2254.240223}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-2052.619019}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-1002.920373}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-784.7586140}{T_e}\right)} + \\
 & e^{\left(\frac{-563.8877200}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-114.0714237}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-340.3209472}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8565.637096}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{-8544.027038}{T_e}\right)}. \quad (3.64)
 \end{aligned}$$

Le graphe:

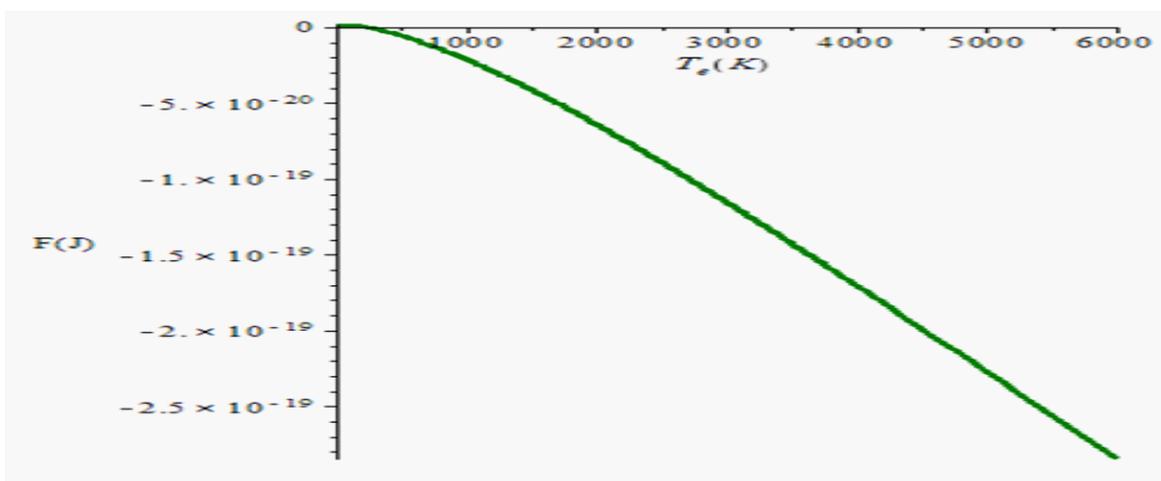


Fig .4. L'énergie libre vibratoire F en fonction de température T_e pour dimère de Na_2 .

Fig. 4, montre que l'énergie libre F augmente jusqu'à une valeur maximale, puis elle diminue de façon monotone avec l'augmentation de la température.

3.7.5 L'entropie S

L'entropie a pour expression :

$$S = KT_e Q - K\beta \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} S = & 1.380658000 \cdot 10^{(-23)} \cdot (e^{(\frac{-3586.217704}{T_e})} + e^{(\frac{-3404.542122}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-3219.972705}{T_e})} + e^{(\frac{-3032.524520}{T_e})} + e^{(\frac{-4283.675038}{T_e})} + e^{(\frac{-4113.728504}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-6818.433405}{T_e})} + e^{(\frac{-3940.826343}{T_e})} + e^{(\frac{-5088.513221}{T_e})} + e^{(\frac{-5817.014974}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-4933.585669}{T_e})} + e^{(\frac{-1848.206367}{T_e})} + e^{(\frac{-1641.016325}{T_e})} + e^{(\frac{-3764.984234}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-5677.523070}{T_e})} + e^{(\frac{-5534.909674}{T_e})} + e^{(\frac{-5389.192142}{T_e})} + e^{(\frac{-5240.387656}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-6343.414194}{T_e})} + e^{(\frac{-6216.585453}{T_e})} + e^{(\frac{-6086.563975}{T_e})} + e^{(\frac{-1431.062812}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-1218.359611}{T_e})} + e^{(\frac{-2842.212483}{T_e})} + e^{(\frac{-2649.051363}{T_e})} + e^{(\frac{-2453.055783}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-2254.240223}{T_e})} + e^{(\frac{-2052.619019}{T_e})} + e^{(\frac{-1002.920373}{T_e})} + e^{(\frac{-784.7586140}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-563.8877200}{T_e})} + e^{(\frac{-114.0714237}{T_e})} + e^{(\frac{-340.3209472}{T_e})} + e^{(\frac{-4614.637700}{T_e})} + \\ & e^{(\frac{-6704.560286}{T_e})} + e^{(\frac{-4450.650103}{T_e})} + e^{(\frac{-7140.259276}{T_e})} + e^{(\frac{-7036.302255}{T_e})} + \dots) \end{aligned} \quad (3.66)$$

Son calcul donne:

Le graphe

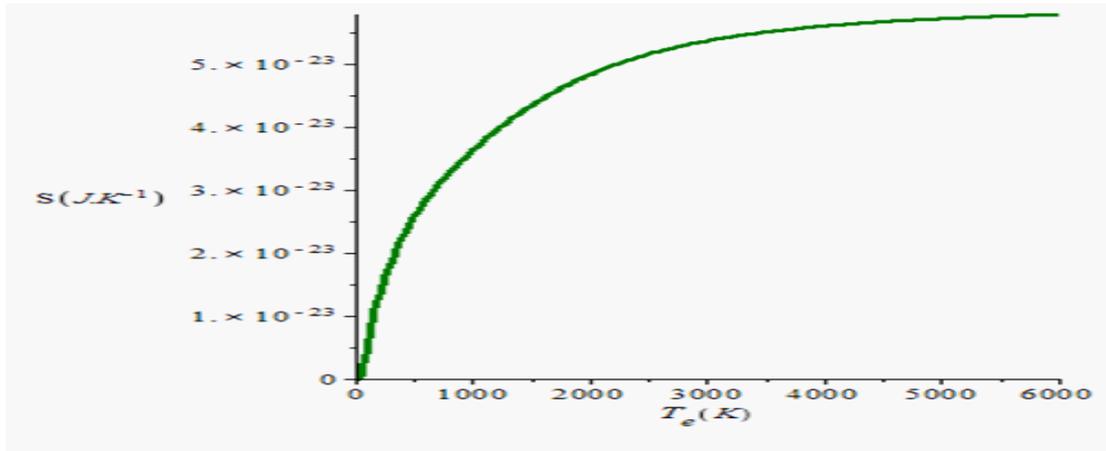


Fig.5. L'entropie vibratoire S en fonction de la température T_e pour dimère de Na_2 .

Fig.5, montre que l'entropie S augmente de façon monotone jusqu'à une valeur constante.

3.7.6 Comparaison avec le potentiel de l'oscillateur harmonique

D'un autre côté, pour l'étude des vibrations moléculaires, on utilise le modèle de l'oscillateur harmonique qui a la forme du potentiel suivante :

$$V(x)_{OH} = \frac{1}{2}m\omega x^2. \quad (3.67)$$

La fonction de partition vibrationnelle de l'oscillateur harmonique est donné par [29] :

$$Q_{OH} = \frac{e^{\frac{hcw_e}{2KT_e}}}{e^{\frac{hcw_e}{2KT_e}} - 1}. \quad (3.68)$$

Le graphe suivant montre la comparaison entre la chaleur spécifique du potentiel de Rosen-Morse améliorés avec celle de l'oscillateur harmonique pour le dimère de Na_2 .

Graphe

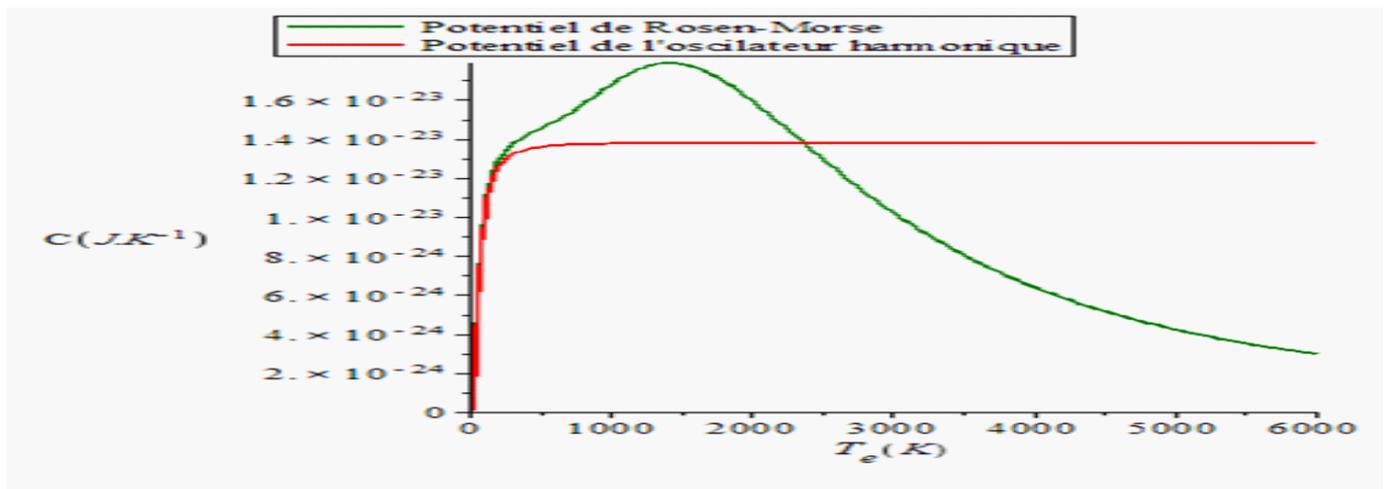


Fig.6. Comparaison de la chaleur spécifique du potentiel Rosen-Morse et l'oscillateur harmonique pour Na_2 .

Fig.6, montre que la chaleur spécifique du potentiel de Rosen-Morse est supérieure à celui de l'oscillateur harmonique pour le calcul de la chaleur spécifique de dimère de sodium.

3.8 Discussion des résultats

Après avoir déterminé le spectre d'énergie des états "l" et les fonctions d'onde associées, nous avons par la suite déterminé celui des états vibrationnels "s", ce dernier nous a servi à déterminer les propriétés thermodynamique et les fonctions d'ondes associés. Après

nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques, en calculant les fonctions thermodynamiques pour la molécule diatomique du dimère de sodium. Pour cela, nous allons appliquer le logiciel Maple, afin de calculer et tracer les graphes de ces fonctions en utilisant les constantes moléculaires expérimentales du Na_2 , données dans la littérature [27] : $D_e = 5988cm^{-1}$, $r_e = 3.078538A^\circ$, $w_e = 159.109cm^{-1}$.

En utilisant l'équation (3.56), on obtient la valeur de $n_{\max} = 72$ pour l'état du sodium. Les graphes trouvés sont identiques à ceux données dans la littérature [28].

Conclusion

L'objectif de notre travail est la détermination du spectre d'énergie relatif aux états " ℓ " pour le potentiel de Rosen-Morse et le calcul ses grandeurs thermodynamiques. Pour ce faire, nous avons reformulé le potentiel de Rosen-Morse. Nous notons que ce dernier n'est pas soluble pour les états " ℓ " $\neq 0$. Ce qui nous a fallu appliquer une approximation du terme centrifuge.

Ensuite, nous avons utilisé une double transformations d'espaces-temps pour passer d'un propagateur difficile à calculer, à un propagateur de forme plus maniable.

Après, identification avec le modèle amélioré du potentiel Rosen-Morse pour la molécule diatomique du dimère Na_2 donné par [25], nous avons trouvé le spectre d'énergie en fonction des constantes thermodynamiques D_e, r_e .

Ensuite, nous avons calculé et tracé des fonctions thermodynamiques comme : la fonction de partition, l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre, ainsi que l'entropie en utilisant comme code de calcul le logiciel Maple.

Nos résultats confirment ceux données avant par d'autres auteurs [28].

De plus, nous pouvons conclure concernant l'utilisation d'une approximation du terme centrifuge, elle est idéal et valable pour les potentiels de forme exponentielle, cette méthode permet aussi de résoudre des problèmes physiques avec précision.

Pour conclure, nous pouvons déclarés que le formalisme de Feynman est un outil important et puissant pour expliquer plusieurs problèmes de la physiques quantiques.

Bibliographie

- [1] C.D Morette, L'intégrale fonctionnelle de Feynman. Une introduction, Annales de L'I. H. P., tome 11, n°2(1969), p.153-206.
- [2] N.E Fahssi, Introduction aux méthode d'intégrale de chemin et applications, Notes de cours Master : Physique mathématique, Centre de Physique Mathématique (2010-2012).
- [3] I.H. Duru et H. Kleinert , Phys . Lett. **B84** (1979) 185; Fortschr. Phys. **30** (1982) 401.
- [4] C. Grosche et F. Steiner, A table of Feynman path integrals, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [5] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory, 3rd ed. Pergamon, Oxford. 1977.
- [6] L.I. Schiff. Quantum Mechanics, 3rd ed. McGraw-Hill, New York. 1955 .
- [7] H. Kleinert. Path integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics. World scientific, Singapore. 2009.
- [8] A. Diaf, A. Chouchaoui, and R.L. Lombard. Ann. Phys. **317**, 354 (2005). doi:10.1016/j.aop.2004.11.010.
- [9] S.M. Ikhdaïr. J. Math. Phys. **51**, 023525 (2010). doi:10.1063/1.3293759.
- [10] N. Rosen and P. Morse. Phys. Rev. **42**(2), 210 (1932). doi:10.1103/PhysRev.42.210.
- [11] A. Diaf, Thèse de Magister, Application des intégrales de Feynman en mécanique quantique et étude des potentiels sextiques, (Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, (2001)).
- [12] F. Gimbert. Intégrales de chemin et fentes de Young. (2005), p.1-45.

-
- [13] N. Boufelgha. Mémoire de Magister Les probabilités non commutatives et représentation probabiliste à la solution de l'équation de Schrodinger. (Université Féraht Abbas-Setif.(2013)).
- [14] H. Hamdi, Mémoire de Master, Formalisme de Feynman pour Particule non Relativiste dans un Champ Magnétique non Homogène avec la Distance Minimale, (Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017)).
- [15] R.OUARGLI-SAKER, Cours de la thermodynamique, Université des Sciences et de la Technologie D'Oran «MOHAMED BOUDIAF »,2015-2016.
- [16] E. Lorenceau and F. Restagno, A-M Thermodynamique, (Dunod, paris (2003)).
- [17] Olivier PERROT, Cours de thermodynamique, I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque, 2010-2011.
- [18] Lionel Porcheron, LE FORMULAIRE(MPSI,MP), 1^{re} édition (septembre 2000), imprimé en France.
- [19] Pierre-Alexis GAUCHARD, Les fonctions d'état et les 3 principes de la thermodynamique, Université Joseph Fourier de Grenoble, Année universitaire 2011/2012.
- [20] Jean-eloi.lombard, (17 juillet 2007), Résumé de Thermodynamique I, Academia_files<Public<lombardf.com, (19.03.2018).
- [21] Leghrib Ilhem, Mémoire de Magister, Intégrale de chemin en mécanique quantique, Université constantineI(2013).
- [22] A.Diaf and M.Hachama, Can.J.Phys.91:1-5(2013) dx.doi.org/10.1139/cjp-2013-0122.
- [23] A. Amrouche, A. Diaf, and M. Hachama, Can. J. Phys. **95**(2017)25 – 30.
- [24] S. Mounzar, Mémoire de Master, Etude des états "1" relatif au potentiel q-déformé de Manning-Rosen via les intégrales de chemin de Feynman, (Université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana (2016)).
- [25] C.S. Jia, Y.F. Diao, X.J. Liu, P.Q. Wang, J.Y. Liu, G.D. Zhang, Equivalence of the Wei potential model and Tietz potential model for diatomic molecules, J. Chem.Phys. **137** (2012) 014101.

- [26] J.Y. Liu, X.T. Hu, C.S. Jia, Molecule energies of the improved Rosen-Morse potential energy model, *Can.J. Chem.* **92** (2014), p.40–44.
- [27] P.G. Hajigeorgiou, An extend Lennard-Jones potential energy function for diatomic molecules: application to ground electronic states, *J. Mol. Spectrosc.***263** (2010),p.101–110.
- [28] X.Q.Song, C.W.Wong, C.S.Jia, *Chemical physics letters* **673** (2017) 50-55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2017.02.010>.
- [29] F. Schwabl, *Statistical Mechanics*, second ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006