

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude

*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en Physique*

Spécialité : Physique Théorique

Thème

**Recherche des états Ro-vibrationnels du
potentiel de Pöschl-Teller- Like et ses
propriétés thermodynamiques**

Devant le jury composé de :

- | | | |
|-------------------|----------------------------|-----------|
| ❖ Mr : R. Fermous | Dr. Univ. Khemis Miliana | Président |
| ❖ Mr : A. Diaf | Prof. Univ. Khemis Miliana | Encadreur |
| ❖ Mr : M. Sadouki | Dr. Univ. Khemis Miliana | Examineur |

Présenté par :

- ❖ Touati Hind

Année universitaire 2022/2023

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mon père et ma mère.

À mon frère et ma sœur.

À toute la famille et tous mes amis.

À toute la promotion (2022-2023).

Hind.



Remerciements

Tous mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout-puissant de m'avoir donné la patience, la volonté et l'énergie pour poursuivre ce travail.

J'exprime mes remerciements à mon encadreur, Pr Diaf, professeur à l'université de Khemis-Miliana, qui m'a guidé à rédiger ce travail.

Je remercie Monsieur R. Fermous, professeur à l'université de Khemis-Miliana, qui m'a fait l'honneur d'être président de jury.

J'adresse mon sincère remerciement à Monsieur M. Sadouki, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie tous mes enseignants durant ces longues années d'études.

Mes remerciements vont aussi à mes parents et tous mes amis proches.

ملخص :

في هذا العمل، تمت دراسة كمون Pöschl-Teller-Like، في إطار ميكانيكا الكم غير النسبية. تم حل هذا كمون من خلال صيغة فاينمان (Feynman) ومعادلة كلاين-جوردون (Klein-Gordon). تم حساب طيف الطاقة المصاحب بشكل تحليلي. هذا الأخير لا يقبل الحلول للحالات $l \neq 0$. للقيام بذلك، تم إجراء تقريب لمصطلح الحد المركزي.

لقد قمنا أيضا بحساب و تخطيط الكميات الديناميكية الحرارية مثل : حالة التوزيع، الطاقة الداخلية، الحرارة النوعية والطاقة الحرة، بالإضافة إلى الانتروبيا للجزيء ثنائي الذرة لثنائي البوتاسيوم K_2 .

كلمات افتتاحية :

شكليات فاينمان، الناشر، الجزيئات الثنائية الذرة، الحالات الاهتزازية " l ".

Résumé :

Dans ce travail, le potentiel de Pöschl-Teller-Like a été étudié, dans le cadre de la mécanique quantique non-relativiste. Ce potentiel a été résolu via le formalisme de Feynman et l'équation de Klein-Gordon. Le spectre d'énergie associé a été calculé analytiquement. Ce dernier n'admet pas des solutions pour les états $l \neq 0$. Pour ce faire, une approximation du terme centrifuge a été effectuée.

Nous avons, en outre, calculé et tracé les grandeurs thermodynamiques telles que : la fonction de partions, l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre, ainsi que l'entropie pour la molécule diatomique de dimère de potassium K_2 .

Mots-clés :

Formalisme de Feynman, propagateur, potentiel de Pöschl-Teller-Like, équation de Klein-Gordon, molécules diatomiques, états vibrationnels " l ".

Abstract :

In this work, the Pöschl-Teller-Like potential has been studied, in the framework of non-relativistic quantum mechanics. This potential was

resolved via the Feynman formalism and the Klein-Gordon equation. The associated energy spectrum has been calculated analytically. The latter does not admit solution for the states $l \neq 0$. To do this, an approximation of the term centrifugal term has been made.

We have also calculated and plotted the thermodynamic quantities such as: the partition function, the internal energy, the specific heat, the free energy, as well as the entropy for the diatomic molecule of potassium dimer K_2 .

Keywords:

The formalism of Feynman, propagator, Pöschl-Teller-Like potential, diatomic molecule, vibrational states " l ".

Table des matières

Introduction	5
1 Généralités sur les intégrales de chemin	8
1.1 Introduction	8
1.2 Expérience de pensée de Feynman	8
1.3 Amplitude de probabilité	10
1.4 L'action classique	11
1.5 Intégrale de chemin en coordonnées cartésienne et dans l'espace des phases par le produit de Lie-Trotter :	13
1.6 Application	16
1.6.1 Exemple 1 :	16
1.6.2 Exemple 2 :	19
2 Spectre des énergies relatives aux états "ℓ" pour le potentiel de Pöschl- Teller-Like	21
2.1 Introduction	21
2.2 Le potentiel de Pöschl-Teller-Like :	21
2.3 L'intégrale de chemin pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like	22
2.4 Discussion des résultats	24
3 Approximations analytiques des solutions d'onde "ℓ" de l'équation de Klein-Gordon pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like	27
3.1 Équation de Klein-Gordon pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like	27

3.2	Résultats et discussions	30
4	Calcul des grandeurs thermodynamiques relatif au potentiel de Pöschl-Teller-Like	33
4.1	Introduction	33
4.2	Notions générales sur la thermodynamique	34
4.2.1	Notion de température	34
4.2.2	Notion de chaleur	34
4.2.3	Notion de pression	34
4.2.4	Travail	34
4.2.5	Notion d'un gaz parfait	35
4.3	Les principes de la thermodynamique	35
4.3.1	Le principe zéro (équilibre thermique) de la thermodynamique . . .	35
4.3.2	Le premier principe de la thermodynamique ou principe conservations de l'énergie	35
4.3.3	Le deuxième principe de la thermodynamique	36
4.3.4	Le troisième principe de la thermodynamique	36
4.4	Fonction thermodynamique	36
4.4.1	Fonction de partition	36
4.4.2	L'énergie interne	37
4.4.3	La chaleur spécifique	37
4.4.4	L'énergie libre	37
4.4.5	Entropie	38
4.4.6	Enthalpie	38
4.5	Les principales transformations thermodynamiques	38
4.5.1	Transformation isochore	38
4.5.2	Transformation isobare	38
4.5.3	Transformation isotherme	39
4.5.4	Transformation adiabatique	39
4.6	Molécules diatomiques	39
4.7	L'étude des propriétés thermodynamiques du potentiel de Pöschl-Teller-Like	39

4.8	Calcul et représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (k_2)	40
4.9	La fonction de partition Q	41
4.10	L'énergie interne U	42
4.11	La chaleur spécifique C	43
4.12	L'énergie libre F	45
4.13	L'entropie S	46
4.14	Discussion des résultats	47
	Conclusion	49

Liste des tableaux

2.1	Les valeurs des énergies pour les états liés $E_{n,\ell}$ en unités atomique($\hbar = m = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 4, V_2 = 2$	25
2.2	Les valeurs des énergies pour les états liés $E_{n,\ell}$ en unités atomique($\hbar = m = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 10, V_2 = 6$	26
3.1	Les niveaux d'énergie en E en unités atomique($\hbar = M = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 4, V_2 = 2$	31
3.2	Les niveaux d'énergie en E en unités atomique($\hbar = M = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 10, V_2 = 6$	32

Introduction

De nos jours, la mécanique quantique a permis la compréhension de nombreux phénomènes naturels se produisant à l'échelle atomique ou subatomique. Les sciences physiques sont passées par plusieurs étapes, En effet, depuis la découverte des lois de la mécanique classique décrite par les lois de Newton en 1686, et aussi en 1833 par les lois d'Hamilton, qui ont défini les équations du mouvement pour différentes forces. Elle était décrite aussi par les lois de Maxwell en 1865 [1]. Mais à la fin du 19^{ème} siècle, les physiciens n'ont pas pu donner une explication rigoureuse à plusieurs phénomènes physiques tels que : L'effet photo-électrique, effet Compton, rayonnement du corps noir.

La mécanique classique était incapable d'expliquer ces phénomènes, ce qui a poussé les physiciens à chercher des explications à ces observations expérimentales inconnues à l'époque. Cela a conduit à l'émergence d'une nouvelle théorie mathématique considérablement modifiée. Cette nouvelle théorie est née au début du 20^{ème} siècle. Elle est venue traduire, en langage mathématique, les résultats de Planck, De Broglie et Einstein, pour ne citer que les plus connus [2]. Nous allons citer trois formalismes mathématiques pour expliquer les phénomènes physiques :

Le formalisme d'Heisenberg (1925) [3], était basée sur les propriétés des matrices et sur la notion d'hamiltonien. Le deuxième formalisme est celui de Schrödinger (1927) [4], il s'est basé sur les propriétés d'onde des électrons révélées dans les expériences de diffraction. Le troisième formalisme des intégrales de chemin, publié en (1948) [5], est basé sur le lagrangien, C'est en étudiant la relation entre la dynamique classique et quantique que Dirac a montré que la fonction de Green, solution de l'équation de Schrödinger peut s'exprimer dans un intervalle de temps infinitésimal comme l'exponentiel de l'action S . En mécanique quantique, l'amplitude pour aller du point x' à l'instant t' au point x'' à

l'instant t'' est appelée "*propagateur*" qui est la somme de toutes les probabilités relative à tous les chemins possibles. Ce dernier est basé sur le deuxième postulat de Feynman suivant : la contribution de tous les chemins est identique, elle diffère uniquement par la phase de $[\exp(\frac{i}{\hbar}S)]$ où $S = \int L(x, \dot{x}, t)dt$ avec $L(x, \dot{x}, t)$ le Lagrangien et \hbar la constante de Planck, cette formulation est intéressante, car elle a le mérite d'établir le lien entre la mécanique classique et la mécanique quantique [6].

Il est bien connu que seul un nombre limité de potentiels admet solutions exactes de l'équation de Schrödinger [7, 8], pour les états liés ($\ell \neq 0$) l'équation de Schrödinger n'admet pas une solution exacte, pour cela, on utilise une approximation du terme centrifuge $(\frac{1}{r^2})$.

Dans ce travail, nous proposons de déterminer le spectre d'énergie relative à l'état " ℓ " pour le potentiel Pöschl-Teller-Like via le formalisme de Feynman et l'équation de Klein-Gordon. Ensuite, on déterminera les grandeurs thermodynamiques. En effet, le calcul de la fonction de partition est très important. Cette dernière peut être calculée par la sommation directe sur tous les niveaux d'énergie vibratoire possibles. Nous pouvons, par la suite, calculer les autres grandeurs thermodynamiques telles que : l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre et l'entropie pour les systèmes des molécules diatomiques de dimère de potassium (K_2).

Dans *le premier chapitre*, nous présenterons des généralités sur les 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 de l'oscillateur Harmonique à un cas physique, nous utiliserons les intégrales successives pour définir le propagateur de la particule libre à une dimension.

Pour *le deuxième chapitre*, nous allons développer le potentiel de Pöschl-Teller-Like, ainsi, nous déterminerons le spectre d'énergie pour les états " ℓ ".

Le troisième chapitre sera consacré à l'approximation analytique des solutions d'onde " ℓ " de l'équation de Klein-Gordon pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like.

On étudiera, dans *le quatrième chapitre*, les différentes propriétés de la thermodynamique avec quelques définitions des grandeurs thermodynamiques (Q, U, F, S, C, \dots). Après application des conditions de Varshni relatifs aux potentiels diatomiques, nous déterminerons une nouvelle expression du spectre d'énergie contenant des paramètres des

molécules diatomiques (potassium K_2). Nous donnerons des expressions explicites pour l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre, la fonction de partition et l'entropie.

Enfin, on terminera par une conclusion.

Chapitre 1

Généralités sur les intégrales de chemin

1.1 Introduction

L'idée principale de l'intégrale de chemin existe depuis 1920 grâce aux travaux de Norbert Wiener, qui a résolu les problèmes de la théorie de la diffusion et du mouvement brownien [9]. En 1933, Dirac a fait l'observation que l'action joue un rôle central dans la mécanique classique, mais qu'il ne semblait avoir aucun rôle important dans la mécanique quantique. En 1942, Feynman a présenté une nouvelle formulation de la mécanique quantique nommée intégrale de chemin, il a mis en correspondance de façon très explicite les deux mécaniques classiques et quantiques.

Nous présentons dans ce chapitre des généralités sur cette formulation.

1.2 Expérience de pensée de Feynman

Feynman a imaginé un dispositif expérimental identique à celui de Young, dans lequel la source lumineuse est remplacée par un canon d'électrons [10].

Considérons une expérience à deux fentes représentée sur la figure (1.1), chacun des électrons émis par la source à une certaine probabilité $P(x)$ de passer la double fente et d'être détectée à la position x à droite.

Supposons qu'on ferme la fente F_1 et en laissant la fente F_2 ouverte, la probabilité de détection est alors changée.

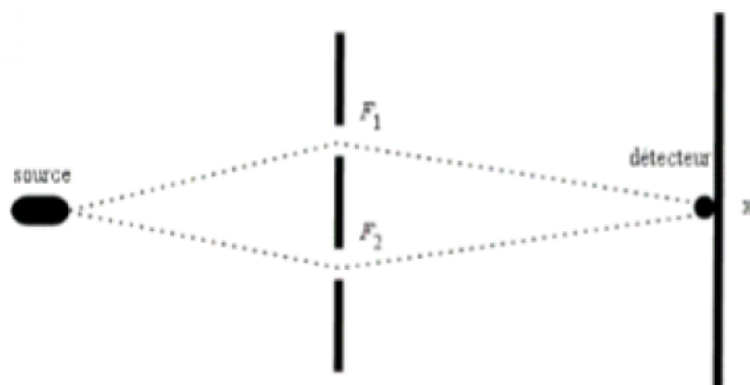


Figure 1.1 : Expérience à deux fentes F_1 et F_2 .

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

- Lorsque les deux fentes (F_1) et (F_2) sont ouvertes.
- Lorsque l'une seulement est ouverte.

Les résultats de cette expérience sont représentés sur la figure suivante :

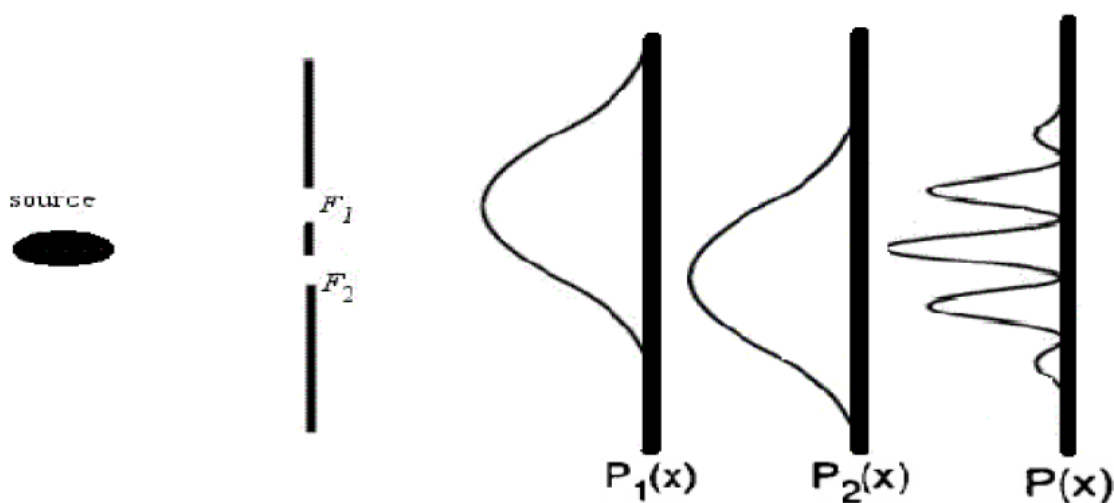


Figure 1.2 : Les probabilités $P_1(x)$, $P_2(x)$ et $P(x)$ pour qu'une particule soit détectée à la position x .

$P(x)$ donne l'intensité enregistrée par le détecteur le long de l'écran lorsque les deux fentes ouvertes.

$P_1(x)$ représente l'intensité enregistrée, nous ouvrons la fente (F_1) et en laissant la fente (F_2) fermée.

$P_2(x)$ représente l'intensité enregistrée en fermant la fente (F_1) et en laissant la fente (F_2) ouverte.

Les résultats obtenus permettent de constater que :

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

On ne peut pas dire : l'électron est passé soit par (1) soit par (2) [11].

1.3 Amplitude de probabilité

Dans le but de donner un sens physique à ces résultats. Feynman a introduit la notion d'amplitude de probabilité complexe $\phi(x)$ où $P(x)$ n'est autre que son module au carré [12] :

$$P(x) = |\phi(x)|^2, \quad (1.2)$$

$$\phi(x) = \phi_1(x) + \phi_2(x), \quad (1.3)$$

$$P_1(x) = |\phi_1(x)|^2, \quad (1.4)$$

$$P_2(x) = |\phi_2(x)|^2. \quad (1.5)$$

La somme des deux amplitudes est :

$$\phi = \phi_1 + \phi_2, \quad (1.6)$$

$$|\phi|^2 = |\phi_1|^2 + |\phi_2|^2 + 2\phi_1\phi_2.$$

L'expérience précédente peut être étendue au cas d'un écran comportant un grand nombre de fentes. L'amplitude de probabilité totale correspond à tous les chemins suivis. Par la suite, Feynman généralise ses résultats au cas d'une particule se déplaçant d'un point espace-temps (x', t') à un autre (x'', t'') , l'amplitude totale $K(x', t'; x'', t'')$ est la somme de toutes les amplitudes relative à tous les chemins possibles :

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 + \dots + \phi_N. \quad (1.7)$$

Cette amplitude de probabilité est appelée " propagateur", il est donné par :

$$K(x', t'; x'', t'') = \sum_{\text{Surtout les chemins possible}} \phi_i [x(t)]. \quad (1.8)$$

1.4 L'action classique

Dans l'étude de n'importe quel système dynamique, on a souvent affaire avec des fonctions dont la "variable" est une fonction. Ces fonctions composées s'appellent des fonctionnelles. Si nous considérons le mouvement d'une particule plongée dans un potentiel à une dimension [13]. Une des méthodes les plus simples pour déterminer le chemin $x(t)$ parmi les autres chemins possibles est d'utiliser le principe de moindre action S , donc l'action de la particule donnée par :

$$S = \int_{t'}^{t''} L(x, \dot{x}, t) dt. \quad (1.9)$$

Où L représente le lagrangien du système. Pour une particule de masse m avec une énergie potentielle $V(x)$ le lagrangien est :

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x). \quad (1.10)$$

La condition pour que $x(t)$ soit un extremum de S signifie que, au premier ordre, en δx

$$\delta S = S(x + \delta x) - S(x) = 0. \quad (1.11)$$

D'après l'équation (1.9), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} S [x + \delta x] &= \int_{t'}^{t''} L(x + \delta x, \dot{x} + \delta \dot{x}, t) dt \\ &= \int_{t'}^{t''} \left[L(x, \dot{x}, t) + \delta \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt \\ &= S [x] + \int_{t'}^{t''} \left(\delta \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right) dt. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Après une intégration par partie, la variation δS devient :

$$\delta S = \left[\delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right]_{t'}^{t''} - \int_{t'}^{t''} \delta x \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt. \quad (1.13)$$

La forme du chemin $x(t)$ est déterminée par le calcul des variations. Supposons que le chemin varie de $\delta x(t)$ autour de $x(t)$. Avec la condition que les points extrêmes soient fixes [10], nous avons $\delta x(t') = \delta x(t'') = 0$, alors le terme $[\delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}]_{t'}^{t''}$ de l'équation (1.13) est nul. De plus, δx peut prendre n'importe quelle valeur entre x' et x'' . D'où l'équation (1.11) est satisfaite.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \quad (1.14)$$

Cette équation est appelée équation d'Euler-Lagrange décrivant le mouvement de la particule ou équation lagrangienne du mouvement.

Le lagrangien d'une particule libre est donné par : $L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2$

L'action S_{cl} correspondant est :

$$S_{cl} = \frac{m}{2} \frac{(x'' - x')^2}{t'' - t'}. \quad (1.15)$$

Pour un oscillateur harmonique, nous avons $L = \frac{m}{2}(\dot{x} - \omega^2 x^2)$, avec $T = (t'' - t')$,

l'action classique vaut :

$$S_{cl} = \frac{m\omega}{2 \sin(\omega T)} [(x' + x'') \cos(\omega T) - 2x'x'']. \quad (1.16)$$

1.5 Intégrale de chemin en coordonnées cartésienne et dans l'espace des phases par le produit de Lie-Trotter :

Le propagateur de Feynman n'est autre que l'élément de matrice de l'opérateur évolution dans le temps entre deux états $|x'\rangle$ et $|x''\rangle$

$$K(x'', t''; x', t') = \langle x'' | \exp\left(-i \frac{TH}{\hbar}\right) | x' \rangle. \quad (1.17)$$

Où $K(x'', t''; x', t')$ est le propagateur, définissant l'amplitude de probabilité pour que la particule passe du point espace-temps (x', t') à (x'', t'') .

Avec :

$$T = t'' - t'. \quad (1.18)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}(x). \quad (1.19)$$

Où T est le temps dans lequel s'effectue le passage $|x', t'\rangle \rightarrow |x'', t''\rangle$, \hat{H} est l'hamiltonien donné par : $\hat{H} = E_c + \hat{V}$.

Où E_c : l'énergie cinétique, \hat{V} : l'énergie potentielle.

Malheureusement, comme E_c et \hat{V} ne commutent pas, alors

$$\exp\left(-\lambda \left(E_c + \hat{V}\right)\right) \neq \exp(-\lambda E_c) \times \exp\left(-\lambda \hat{V}\right). \quad (1.20)$$

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

$$\begin{aligned} \exp(A + B) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\left(\exp \frac{A}{N} \right) \left(\exp \frac{B}{N} \right) \right)^N \\ \exp(A + B) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\exp \frac{A}{N} \right) \left(\exp \frac{B}{N} \right)^N. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Ceci nous permet de mettre le propagateur (1.17) sous forme d'intégrale multiple de Riemann de dimension N , il en résulte :

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle x'' | \exp \left(-\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right) \times \exp \left(-\lambda \frac{\hat{V}}{N} \right) \dots \dots \exp \left(-\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right) \exp \left(-\lambda \frac{\hat{V}}{N} \right) | x' \rangle. \quad (1.22)$$

Avec :

$$\lambda = \frac{iT}{\hbar}. \quad (1.23)$$

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

$$\int |x_j\rangle \langle x_j| dx_j = 1, \quad (1.24)$$

le propagateur devient :

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_{N-1} \langle x'' | \exp \left(-\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right) \exp \left(-\lambda \frac{\hat{V}}{N} \right) | x_{N-1} \rangle \int dx_{N-2} \langle x_{N-1} | \times \exp \left(-\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right) \exp \left(-\lambda \frac{\hat{V}}{N} \right) | x_{N-2} \rangle \dots \int dx' \times \langle x_1 | \exp \left(-\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right) \exp \left(-\lambda \frac{\hat{V}}{N} \right) | x' \rangle, \quad (1.25)$$

où encore :

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{j=1}^N \exp \{ -\lambda V(x_{j=1}) \} \langle x_j | \exp \left\{ -\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle \prod_{j=1}^{N-1} \int dx_j. \quad (1.26)$$

En injectant la relation de fermeture de l'espace et des impulsions :

$$\int |p_j\rangle \langle p_j| dp_j = 1,$$

ceci donne :

$$\langle x_j | \exp \left\{ -\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle = \int \langle x_j | \exp \left\{ -\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right\} | p_j \rangle \langle p_j | x_{j-1} \rangle dp_j. \quad (1.27)$$

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

$$\langle x_j | p_j \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left(i \frac{p_j x_j}{\hbar} \right). \quad (1.28)$$

$$\langle p_j | x_{j-1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp \left(-i \frac{p_j x_{j-1}}{\hbar} \right). \quad (1.29)$$

L'expression (1.27) devient :

$$\langle x_j | \exp \left\{ -\lambda \frac{\hat{P}^2}{2mN} \right\} | x_{j-1} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[\frac{\lambda p_j^2}{2mN} - p_j (x_j - x_{j-1}) \right] \right\} dp_j. \quad (1.30)$$

En utilisant l'intégrale suivante :

$$\int \exp (-\alpha x^2 - \beta x) dx = \exp \left(\frac{\beta^2}{2\alpha} \right) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (1.31)$$

La relation (1.30) donne :

$$\langle x_j | \exp \left\{ -i \frac{T \hat{P}^2}{2m\hbar N} \right\} | x_{j-1} \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}} \exp \left[\frac{im}{2\hbar \varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 \right]. \quad (1.32)$$

La substitution de (1.32) dans (1.26) donne :

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{j=1}^N \left[\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right]^{1/2} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\frac{m(x_j - x_{j-1})^2}{2\varepsilon} - \varepsilon V(x_j) \right] \right\} \prod_{j=1}^{N-1} dx_j. \quad (1.33)$$

On utilise la relation suivante :

$$\prod_{j=1}^N \exp i(w_j) = \exp \left\{ i \sum_{j=1}^N w_j \right\}, \quad (1.34)$$

il en découle :

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right]^{N/2} \times \int \dots \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\sum_{j=1}^N \frac{m(x_j - x_{j-1})^2}{2\varepsilon} - \varepsilon V(x_j) \right] \right\} \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \quad (1.35)$$

ou sous forme condensée :

$$K(x'', t''; x', t') = \int \mathfrak{D}[x(t)] \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[x(t)] \right\}. \quad (1.36)$$

1.6 Application

Il existe plusieurs techniques pour calculer le propagateur relatif à un potentiel harmonique : les intégrations successives, la méthode matricielle [15]; la formule de Van-Vleck Pauli et Morette [14] etc..... En effet, dans le cas où le potentiel étudié a une forme compliquée, nous utilisons les transformations spatio-temporelles. Pour des lagrangiens de forme quadratique, nous appliquons la formule de *Von - Vleck - Pauli - Morette* :

$$K(x'', t''; x', t') = \sqrt{\left(\frac{1}{2\pi i \hbar} \right) \left| \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial q_i \partial q_f} \right|} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S_{cl} \right). \quad (1.37)$$

Où : $q_{i,j}$ prend les valeurs de $x', y', x'', y'', z', z''$.

1.6.1 Exemple 1 :

Afin d'illustrer cette méthode, nous l'appliquons au lagrangien suivant :

$$L(x, \dot{x}, y, \dot{y}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{m}{2} \dot{y}^2 - \frac{m}{2} \omega^2 y^2. \quad (1.38)$$

Les équations de mouvement donnent :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right] - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \Rightarrow \dot{x} = cte. \\ \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{y}} \right] - \frac{\partial L}{\partial y} = 0 \Rightarrow \ddot{y} + y\omega^2 = 0. \end{cases} \quad (1.39)$$

Les solutions de ces équations sont :

$$\begin{cases} x(t) = \alpha t + \beta. \\ y(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t. \end{cases} \quad (1.40)$$

On détermine les constantes A , B , α et β à partir des conditions aux limites avec $t \in [T, 0]$:

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0. \\ x(t=T) = x_T. \\ y(t=0) = y_0. \\ y(t=T) = y_T. \end{cases}$$

Donc, on a :

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0 = \beta, \\ x(t=T) = x_T = \alpha T + \beta \Rightarrow \alpha = \frac{x_T - \beta}{T} = \frac{x_T - x_0}{T}, \\ y(t=0) = y_0 = A, \\ y(t=T) = y_T = y_0 \cos \omega T + B \sin \omega T \Rightarrow B = \frac{y_T - y_0 \cos \omega T}{\sin \omega T}. \end{cases} \quad (1.41)$$

On remplace (1.41) dans (1.40) on trouve :

$$\begin{cases} x_{cl}(t) = \frac{x_T - x_0}{T} t + x_0, \\ y_{cl}(t) = y_0 \cos \omega t + \frac{y_T - y_0 \cos \omega T}{\sin \omega T} \sin \omega t, \\ y_{cl}(t) = \frac{y_0 \cos \omega t + y_T \sin \omega t - y_0 \cos \omega T \sin \omega t}{\sin \omega T}, \\ y_{cl}(t) = \frac{y_T \sin \omega t + y_0 \sin \omega(T-t)}{\sin \omega T}. \end{cases} \quad (1.42)$$

D'autre part :

$$\begin{cases} \dot{x}_{cl}(t) = \frac{x_T - x_0}{T}. \\ \dot{y}_{cl}(t) = \frac{y_T \cos \omega t - y_0 \cos \omega(T-t)}{\sin \omega T}. \end{cases} \quad (1.43)$$

Par conséquent, l'action classique devient :

$$\begin{aligned} S_{cl} &= \int_0^T L(x, \dot{x}, y, \dot{y}) dt \\ &= \int_0^T \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 - \omega^2 y^2) dt \\ &= \int_0^T \frac{m}{2} \dot{x}^2 dt + \frac{m}{2} \int_0^T ([y\dot{y}]_0^T - \int_0^T y(\ddot{y} + \omega^2 y) dt) \\ &= \frac{m}{2} \alpha^2 T + \frac{m}{2} [y_{cl}(T)\dot{y}_{cl}(T) - y_{cl}(0)\dot{y}_{cl}(0)]. \end{aligned} \quad (1.44)$$

En remplace l'expression de $x_{cl}(T)$, $x_{cl}(0)$ et leurs dérivées dans l'expression de S_{cl} on obtient :

$$S_{cl} = \frac{m}{2T} (x_T - x_0)^2 + \frac{m\omega}{2 \sin(\omega T)} [(y_T^2 + y_0^2) \cos(\omega T) - 2y_0 y_T]. \quad (1.45)$$

Maintenant, on calcule le déterminant :

$$\begin{aligned} \det \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial q_i \partial q_f} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_T \partial x_0} & \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial y_T \partial x_0} \\ \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_T \partial y_0} & \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial y_T \partial y_0} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} -\frac{m}{T} & 0 \\ 0 & -\frac{m\omega}{\sin(\omega T)} \end{vmatrix} \\ &= \frac{m^2 \omega}{T \sin(\omega T)}, \end{aligned} \quad (1.46)$$

l'expression du propagateur est donnée par :

$$K_{OH}(x'', t''; x', t') = \sqrt{\frac{m^2 \omega}{2i\pi \hbar T \sin(\omega T)}} \exp \frac{i}{\hbar} S_{cl}. \quad (1.47)$$

Cas limite :

Lorsque $\omega \rightarrow 0$, nous avons :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega T}{\sin(\omega T)} = 1, \quad (1.48)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} K_{OH}(x'', t''; x', t') = K_{PL}(x'', t''; x', t') = \sqrt{\frac{m\omega}{2i\pi\hbar T}} \exp \frac{i}{\hbar} \frac{m}{2T} (x_T - x_0)^2. \quad (1.49)$$

Donc le propagateur de l'oscillateur harmonique se réduit à celui de la particule libre.

1.6.2 Exemple 2 :

Le lagrangien relatif à la particule libre est donnée par :

$$L(x, \dot{x}) = \frac{m}{2} \dot{x}^2. \quad (1.50)$$

Nous comptons utiliser cette fois la méthode des intégrations successives pour déterminer le propagateur associé.

En effet, en utilisant la forme discrétisée du propagateur :

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{A} \int \prod_{k=1}^{N-1} \frac{dx_k}{A} \exp \frac{iS}{\hbar}, \quad (1.51)$$

$$\text{avec : } \varepsilon = \frac{t'' - t'}{N}, S = \sum_{k=0}^{N-1} \frac{m}{2} \frac{(x_{k+1} - x_k)^2}{\varepsilon}, x_0 = x', x_N = x'' \text{ et } A = \sqrt{\frac{2\pi i \varepsilon \hbar}{m}}$$

Prenons la première intégrale :

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} [(x_1 - x_0)^2 + (x_2 - x_1)^2] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[2\left(x_1 - \frac{1}{2}(x_0 + x_2)\right)^2 + \frac{1}{2}(x_2 - x_0)^2 \right] \\ &= \sqrt{\frac{2i\pi\hbar}{m}} \frac{1}{2} \exp \left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon} \frac{1}{2} (x_2 - x_0)^2 \right]. \end{aligned} \quad (1.52)$$

Pour la deuxième intégrale :

$$\begin{aligned}
I_2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[\frac{1}{2}(x_2 - x_0)^2 + (x_3 - x_2)^2 \right] \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[\frac{3}{2}\left(x_2 - \frac{1}{3}x_0 - \frac{2}{3}x_3\right)^2 + \frac{1}{3}(x_3 - x_0)^2 \right] \\
&= \sqrt{\frac{2i\pi\hbar}{m} \frac{2}{3}} \exp \left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon} \frac{1}{3}(x_3 - x_0)^2 \right].
\end{aligned} \tag{1.53}$$

En résonnant par récurrence, nous pouvons démontrer que :

$$\begin{aligned}
&\int dx_n \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[\frac{1}{n}(x_n - x_0)^2 + (x_{n+1} - x_n)^2 \right] \\
&= \int dx_n \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[\frac{n+1}{n} \left(x_n - \left(\frac{1}{n+1}x_0 + \frac{n}{n+1}x_{n+1} \right) \right)^2 + \frac{1}{n+1}(x_{n+1} - x_0)^2 \right] \\
&= \sqrt{\frac{2i\pi\hbar\varepsilon}{m} \frac{n}{n+1}} \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon} \left[\frac{1}{n+1}(x_{n+1} - x_0)^2 \right].
\end{aligned} \tag{1.54}$$

Avec :

$$\sqrt{\frac{2i\pi\hbar\varepsilon}{m} \frac{n}{n+1}} = A \sqrt{\frac{n}{n+1}}. \tag{1.55}$$

D'où en calculant tous les termes, on trouve le propagateur relatif à la particule libre :

$$\begin{aligned}
K(x'', t''; x', t') &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{A} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{2}{3} \dots \frac{N-1}{N}} \exp \frac{im}{2\hbar\varepsilon N} (x_N - x_0)^2, \\
K(x'', t''; x', t') &= \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar T}} \exp \frac{im}{2\hbar} \frac{(x'' - x')^2}{T}.
\end{aligned} \tag{1.56}$$

Chapitre 2

Spectre des énergies relatives aux états " ℓ " pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like

2.1 Introduction

L'intégrale de chemins est un formalisme mathématique, basé sur une formulation lagrangienne de la mécanique quantique non-relativiste [16].

Il y a des problèmes physiques qui peuvent être résolus facilement. Cependant, il existe également des problèmes physiques complexes, qui ne peuvent pas être résolus analytiquement. Afin de surmonter ce problème, on utilise la méthode d'approximation du terme centrifuge [17].

Nous calculerons dans ce chapitre, le spectre d'énergie de l'état " ℓ " relatif au potentiel de Pöschl-Teller-Like à l'aide des intégrales de Feynman.

2.2 Le potentiel de Pöschl-Teller-Like :

Le potentiel de Pöschl-Teller-Like 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 [19] :

$$V_{PTL}(r) = \left[\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right]. \quad (2.1)$$

Où V_1 et V_2 sont des paramètres, α l'ordre du potentiel à une dimension l'inverse de longueur et r est la distance intermoléculaire.

2.3 L'intégrale de chemin pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like

Le propagateur relatif au potentiel de Pöschl-Teller-Like entre deux points espace-temps (r', t') et (r'', t'') a pour forme [17] :

$$K(r'', t''; r', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{j=1}^N \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_j\right) \times \prod_{j=1}^N \left(\frac{m}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dr_j. \quad (2.2)$$

Où

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} (\Delta r_j)^2 - \varepsilon V_{eff}, \quad (2.3)$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta r_j = r_j - r_{j-1} \\ \varepsilon = t_j - t_{j-1} \end{cases}, \text{ et } \begin{cases} t' = t_0 \\ t'' = t_N \end{cases}. \quad (2.4)$$

Où V_{eff} est donné par :

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V_{PTL}(r), \quad (2.5)$$

avec $V_{PTL}(r)$ est donné par la relation (2.1)

D'où :

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + \left[\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right]. \quad (2.6)$$

D'autre part, nous notons que la résolution exacte du potentiel (2.1) pour les états $\ell \neq 0$ n'est pas possibles, ceci est dû au terme centrifuge. Pour ce faire, nous utilisons

l'approximation de la forme suivante [18] :

$$\frac{1}{r^2} \approx \alpha^2 \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{4 \sinh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right). \quad (2.7)$$

La substitution de (2.7) dans (2.6) donne :

$$V_{eff}(r) = \left(\frac{H}{12} + \frac{H}{4 \sinh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right) + \left[\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right], \quad (2.8)$$

avec :

$$H = \frac{\hbar^2 \ell (\ell + 1)}{2mr^2} \alpha^2. \quad (2.9)$$

En utilisant les propriétés des fonctions hyperboliques, suivantes :

$$\begin{cases} \cosh(\alpha r) = 2 \cosh^2(\frac{\alpha r}{2}) - 1 \\ \sinh(\alpha r) = 2 \sinh(\frac{\alpha r}{2}) \cosh(\frac{\alpha r}{2}) \\ \cosh^2(\frac{\alpha r}{2}) - \sinh^2(\frac{\alpha r}{2}) = 1 \end{cases} \quad (2.10)$$

La substitution de (2.10) dans (2.8) devient :

$$V_{eff}(r) = \frac{H}{12} + \left[\left(\frac{H + V_1 - V_2}{4 \sinh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right) - \left(\frac{V_1 + V_2}{4 \cosh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right) \right]. \quad (2.11)$$

Le propagateur (2.2) prendra la forme :

$$\begin{aligned} K(r'', t''; r', t') &= \int_{r'}^{r''} D(r) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} \left[\frac{m}{2} \dot{r}^2 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} V_{eff}(r) \right] dt \right], \\ &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{H}{12} (t'' - t') \right] \times \int_{r'}^{r''} D_r(t) \times \exp \\ &\quad \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} \left[\frac{m}{2} \dot{r}^2 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \left[\frac{2m}{\hbar^2 \alpha^2} \left(\frac{H + V_1 - V_2}{4 \sinh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right) - \frac{2m}{\hbar^2 \alpha^2} \left(\frac{V_1 + V_2}{4 \cosh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right) \right] \right] dt \right]. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Par ailleurs, le propagateur pour les états discrets :

$$K(r'', t''; r', t') = \sum_{n=0}^{N_{\max}} \exp \left[-\frac{i(t'' - t') E_{n,l}^{PTL}}{\hbar} \right] \Psi_n(r') \Psi_n(r''), \quad (2.13)$$

avec :

$$E_{n,\ell}^{PTL} = \frac{H}{12} + E_{n,\ell}^{MPT}, \quad (2.14)$$

le spectre d'énergie relatif au potentiel Pöschl-Teller-Like est donné par :

$$E_{n,\ell}^{MPT} = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m} [P_1 + P_2 - 2n]^2, \quad (2.15)$$

avec :

$$\begin{cases} P_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + 4(V_1 - V_2) \times \left(\frac{\sqrt{2}}{\alpha}\right)^2} \right] \\ P_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 - 4(H - V_1 - V_2) \times \left(\frac{\sqrt{2}}{\alpha}\right)^2} \right] \end{cases}, \quad (2.16)$$

alors le spectre d'énergie du potentiel de Pöschl-Teller-Like est donnée par :

$$E_{n,\ell}^{MPT} = \frac{H}{12} - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m} \times \left[1 + \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + 4(V_1 - V_2) \times \left(\frac{\sqrt{2}}{\alpha}\right)^2} \right] - \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 - 4(H - V_1 - V_2) \times \left(\frac{\sqrt{2}}{\alpha}\right)^2} \right] - 2n \right]^2. \quad (2.17)$$

Où n et ℓ sont les nombres quantiques ro-vibrationnelles.

2.4 Discussion des résultats

Afin de tester numériquement nos résultats pour le potentiel Pöschl-Teller-Like, nous avons calculé le spectre d'énergie $E_{n,\ell}^{MPT}$ des états liés pour l'équation (2.17). Pour cela, nous allons utiliser le logiciel Maple.

Nous avons comparé nos résultats présentés dans les tableaux (2.1) et (2.2) avec ceux calculés par la méthode de Nikiforov-Uvarov [20] et numériquement par Lucha et al [21]. Nos résultats montrent que les énergies des états liés obtenues avec l'approximation du terme centrifuge donné par : $\frac{1}{r^2} \approx \alpha^2 \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{4 \sinh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right)$ sont en très bon accord avec résultats numériques et meilleurs que ceux de la méthode de Nikiforov-Uvarov.

TAB. 2.1 – Les valeurs des énergies pour les états liés $E_{n,\ell}$ en unités atomique ($\hbar = m = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 4$, $V_2 = 2$.

<i>états</i>	α	<i>présent</i>	<i>Dong</i> [20]	<i>Lucha</i> [21]
2p	0.05	<u>-0.249473</u>	-0.24949	-0.24932
	0.10	<u>-0.230689</u>	-0.23080	-0.23013
	0.15	<u>-0.211658</u>	-0.21199	-0.21049
	0.20	<u>-0.192443</u>	-0.19318	-0.19055
	0.25	<u>-0.173108</u>	-0.17449	-0.17045
	0.30	<u>-0.153720</u>	-0.15605	-0.15034
3p	0.05	<u>-0.215390</u>	-0.21542	-0.21525
	0.10	<u>-0.167642</u>	-0.16786	-0.16722
	0.15	<u>-0.124883</u>	-0.12557	-0.12419
	0.20	<u>-0.087294</u>	-0.08886	-0.08656
	0.25	<u>-0.055061</u>	-0.05805	-0.05473
3d	0.05	<u>-0.248547</u>	-0.24861	-0.24810
	0.10	<u>-0.227059</u>	-0.22744	-0.22541
	0.15	<u>-0.203670</u>	-0.20481	-0.20033
	0.20	<u>-0.178573</u>	-0.18120	-0.17338
4p	0.05	<u>-0.183807</u>	-0.18385	-0.18369
	0.10	<u>-0.114594</u>	-0.11492	-0.11431
	0.15	<u>-0.060607</u>	-0.06165	-0.06044
	0.20	<u>-0.022146</u>	-0.02454	-0.02276
4d	0.05	<u>-0.214500</u>	-0.21460	-0.21410
	0.10	<u>-0.164301</u>	-0.16499	-0.16307
	0.15	<u>-0.117872</u>	-0.12006	-0.11596
	0.20	<u>-0.075748</u>	-0.08080	-0.07400
4f	0.05	<u>-0.247157</u>	-0.24729	-0.24627
	0.10	<u>-0.221624</u>	-0.22246	-0.21843
	0.15	<u>-0.191737</u>	-0.19442	-0.18552
	0.20	<u>-0.157932</u>	-0.16433	-0.14890
5p	0.10	<u>-0.071547</u>	-0.07198	0.07142
5d	0.10	<u>-0.111543</u>	-0.11255	0.11074

TAB. 2.2 – Les valeurs des énergies pour les états liés $E_{n,\ell}$ en unités atomique ($\hbar = m = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 10$, $V_2 = 6$.

<i>états</i>	α	<i>présent</i>	<i>Dong</i> [20]	<i>Lucha</i> [21]
2p	0.05	-0.964403	-0.96430	-0.96412
	0.10	-0.928349	-0.92798	-0.92726
	0.15	-0.891877	-0.89110	-0.88951
	0.20	-0.855024	-0.85376	-0.85095
	0.25	-0.817830	-0.81604	-0.81167
	0.30	-0.780335	-0.77803	-0.77179
3p	0.05	-0.896205	-0.89611	-0.89594
	0.10	-0.797027	-0.79674	-0.79604
	0.15	-0.702580	-0.70210	-0.70056
	0.20	-0.612977	-0.61241	-0.60973
	0.25	-0.528331	-0.52790	-0.52381
3d	0.05	-0.963373	-0.96307	-0.96254
	0.10	-0.924273	-0.92318	-0.92105
	0.15	-0.882810	-0.88058	-0.87581
	0.20	-0.839096	-0.83557	-0.82716
4p	0.05	-0.830507	-0.83043	-0.83025
	0.10	-0.675706	-0.67551	-0.67482
	0.15	-0.535784	-0.53560	-0.53412
	0.20	-0.410930	-0.41107	-0.40855
4d	0.05	-0.895196	-0.89493	-0.89440
	0.10	-0.793128	-0.79230	-0.79021
	0.15	-0.694111	-0.69276	-0.68816
	0.20	-0.598466	-0.59702	-0.58903
4f	0.05	-0.961827	-0.96124	-0.96017
	0.10	-0.918161	-0.91603	-0.91177
	0.15	-0.869225	-0.86501	-0.85551
	0.20	-0.815254	-0.80897	-0.79223
5d	0.10	-0.564384	-0.56428	-0.56360
5d	0.10	-0.671983	-0.67142	-0.66938

Chapitre 3

Approximations analytiques des solutions d'onde " ℓ " de l'équation de Klein-Gordon pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like

Nous allons dans ce qui suit déterminer les solutions analytiques des états ℓ de l'équation Klein-Gordon avec le potentiel Pöschl-Teller-Like en utilisant la même approximation du terme centrifuge utilisée précédemment.

3.1 Équation de Klein-Gordon pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like

L'équation de Klein-Gordon indépendante du temps avec le potentiel scalaire V_s et le potentiel vectoriel V_v est donnée par :

$$\left[-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + (Mc^2 + V_s)^2 - (E - V_v)^2 \right] \Psi(r, \theta, \phi) = 0. \quad (3.1)$$

En prenant : $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = r^{-1} u_{n,\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$, avec $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ est une fonction har-

monique sphérique, nous obtenons l'équation radiale de Klein-Gordon sous la forme suivante :

$$\hbar^2 c^2 u''(r) + \left[- (Mc^2 + V_s)^2 + (E - V_v)^2 - \frac{\hbar^2 c^2 \ell(\ell + 1)}{r^2} \right] u(r) = 0. \quad (3.2)$$

Comme le montre la référence [22], si nous prenons le potentiel scalaire et vectoriel comme potentiel de type Pöschl-Teller-Like $V_s(r) = V_v(r) = V_{PTL}(r)$, l'équation (3.2) devient :

$$\begin{aligned} \hbar^2 c^2 u''(r) + \left\{ - \left[Mc^2 + \left(\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right) \right]^2 + \left[E - \left(\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right) \right]^2 - \frac{\hbar^2 c^2 \ell(\ell + 1)}{r^2} \right\} u(r) \\ = 0. \end{aligned} \quad (3.3)$$

D'autre part, nous savons que l'Eq. (3.3) n'a pas de solutions analytiques pour $\ell \neq 0$ en raison du terme centrifuge. Par conséquent, nous devons prendre une approximation au terme centrifuge (2.7), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \hbar^2 c^2 u''(r) + \left\{ \left[E - \left(\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right) \right]^2 - \left[Mc^2 + \left(\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right) \right]^2 - \hbar^2 c^2 \ell(\ell + 1) \alpha^2 \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{4 \sinh(\frac{\alpha r}{2})} \right) \right\} \\ = 0. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Le changement de variable $z = \tanh^2(\frac{\alpha r}{2})$, donne :

$$\begin{aligned} (z - 1)^2 z u''(z) + \frac{1}{2}(z - 1)(3z - 1)u'(z) \\ + \frac{1}{4\alpha^2 z} \left\{ E^2 - M^2 c^4 + 2[-V_1(z - 1)^2 - V_2(z^2 - 1)] [Mc^2 + E] + \alpha^2 \ell(\ell + 1) \left(\frac{1}{12} + (z - 1) \right) \right\} u(z) = 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

En posant :

$$a = \frac{-2(E + Mc^2)V_1}{\hbar^2 c^2}, \quad b = \frac{-2(E + Mc^2)V_2}{\hbar^2 c^2}, \quad \gamma = \frac{\sqrt{M^2 c^4 - E^2}}{\alpha \hbar c} \quad (3.6)$$

L'équation (3.5) devient :

$$(z-1)^2 z u''(z) + \frac{1}{2}(z-1)(3z-1)u'(z) + \frac{1}{4\alpha^2 z} \{a(z-1)^2 + b(z^2-1) + \alpha^2 \ell(\ell+1) \left(\frac{1}{12} + (z-1)\right)\} u(z) = 0. \quad (3.7)$$

Les conditions limites des fonctions d'onde $u(z)$ de l'équation (3.7) sont $r \rightarrow \infty$ ($z \rightarrow 1$) et $r \rightarrow 0$ ($z \rightarrow 0$), nous prenons la fonction d'onde $u(z)$ de la forme :

$$u(z) = (1-z)^\gamma z^\delta f(z). \quad (3.8)$$

Où :

$$\delta = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \sqrt{4(b-a) + \alpha^2 \left[(2\ell+1)^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{12} \right]} \right). \quad (3.9)$$

La substitution de (3.8) dans (3.7) donne :

$$(1-z)z f''(z) - \frac{1}{2} [(3+4\delta+4\gamma)z - 1 - 4\delta] f'(z) + \frac{2b - \alpha^2 [\ell(\ell+1) + 2(2\delta+\gamma)(1+2\gamma)]}{4\alpha^2} f(z) = 0. \quad (3.10)$$

Par conséquent, la solution de l'équation hypergéométrique devient :

$$f(z) = {}_2F_1 \left(\frac{1+4\delta+4\gamma - \sqrt{(1-4\delta)^2 - 4\ell(\ell+1) - \frac{8b}{\alpha^2}}}{4}, \frac{1+4\delta+4\gamma + \sqrt{(1-4\delta)^2 - 4\ell(\ell+1) - \frac{8b}{\alpha^2}}}{4}, \frac{1}{2} + 2\delta, z \right). \quad (3.11)$$

En tenant compte que les solutions sont finis, on prend la condition quantique générale de l'équation (3.11) ainsi :

$$\frac{1+4\delta+4\gamma - \sqrt{(1-4\delta)^2 - 4\ell(\ell+1) - \frac{8b}{\alpha^2}}}{4} = -n_r, n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (3.12)$$

La combinaison des équations (3.12) ,(3.6) et (3.9) donne l'équation de l'énergie :

$$4\sqrt{M^2c^4 - E^2} + 2\hbar c(1 + 2n_r)\alpha + \sqrt{8(E + Mc^2)(V_1 - V_2) + \hbar^2c^2\alpha^2 \left[(2\ell + 1)^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{12} \right]} - \sqrt{8(E + Mc^2)(V_1 + V_2) + \hbar^2c^2\alpha^2} = 0. \quad (3.13)$$

Avec $n_r = 0, 1, 2, \dots$

3.2 Résultats et discussions

Après avoir déterminé le spectre d'énergie pour le potentiel Pöschl-Teller-Like en utilisant (3.13), en faisant varier n , ℓ et α avec $c = 1$. nous les avons comparés avec le travail de Qiang [22] et celui calculé numériquement *NINT*. Nous constatons que nos résultats des niveaux d'énergie obtenue avec l'approximation du terme centrifuge donné par : $\frac{1}{r^2} \approx \alpha^2 \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{4\sinh^2(\frac{\alpha r}{2})} \right)$ sont meilleurs que ceux calculés par Qiang [22].

TAB. 3.1 – Les niveaux d'énergie en E en unités atomique ($\hbar = M = 1$), pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like avec $V_1 = 4$, $V_2 = 2$.

<i>états</i>	α	<i>Nos résultats</i>	<i>Qiang [22]</i>	<i>NINT</i>
2p	0.05	<u>0.494265</u>	0.494253	0.494480
	0.10	<u>0.524187</u>	0.524141	0.525014
	0.15	<u>0.55377</u>	0.553673	0.555562
	0.20	<u>0.582927</u>	0.582764	0.585997
	0.25	<u>0.611576</u>	0.611338	0.616202
	0.30	<u>0.639644</u>	0.639324	0.646071
3p	0.05	<u>0.549272</u>	0.549262	0.549473
	0.10	<u>0.624580</u>	0.624543	0.625312
	0.15	<u>0.691437</u>	0.691365	0.692955
	0.20	<u>0.750787</u>	0.750677	0.753288
	0.25	<u>0.803270</u>	0.803123	0.806902
3d	0.05	<u>0.495464</u>	0.495428	0.496107
	0.10	<u>0.528677</u>	0.528541	0.531139
	0.15	<u>0.563186</u>	0.562902	0.568479
	0.20	<u>0.598472</u>	0.598008	0.607456
4p	0.05	<u>0.599568</u>	0.599558	0.599757
	0.10	<u>0.709201</u>	0.709171	0.709862
	0.15	<u>0.798343</u>	0.798289	0.799663
	0.20	<u>0.869908</u>	0.869834	0.871998
4d	0.05	<u>0.550347</u>	0.550315	0.550949
	0.10	<u>0.628233</u>	0.628122	0.630417
	0.15	<u>0.698442</u>	0.698231	0.702945
	0.20	<u>0.761386</u>	0.761069	0.768756
4f	0.05	<u>0.497256</u>	0.497183	0.498537
	0.10	<u>0.535299</u>	0.535032	0.540168
	0.15	<u>0.576812</u>	0.576268	0.587169
5p	0.10	<u>0.780730</u>	0.780705	0.781332
5d	0.10	<u>0.712214</u>	0.712122	0.714186
5f	0.10	<u>0.633631</u>	0.633413	0.637962

TAB. 3.2 – Les niveaux d'énergies en E en unités atomique ($\hbar = M = 1$), pour le potentiel de Pöschl–Teller–Like avec $V_1 = 10$, $V_2 = 6$.

<i>états</i>	α	<i>Nos résultats</i>	<i>Qiang [22]</i>	<i>NINT</i>
2p	0.05	<u>-0.826423</u>	-0.826518	-0.825172
	0.10	<u>-0.722456</u>	-0.722685	-0.719364
	0.15	<u>-0.634410</u>	-0.634790	-0.629178
	0.20	<u>-0.555349</u>	-0.555888	-0.547762
	0.25	<u>-0.482420</u>	-0.483124	-0.472309
	0.30	<u>-0.414108</u>	-0.414980	-0.401329
3p	0.05	<u>-0.652694</u>	-0.652741	-0.652062
	0.10	<u>-0.457114</u>	-0.457226	-0.455509
	0.15	<u>-0.298390</u>	-0.298574	-0.295615
	0.20	<u>-0.161144</u>	-0.161405	-0.157048
	0.25	<u>-0.038960</u>	-0.039298	-0.033415
3d	0.05	<u>-0.817499</u>	-0.817762	-0.814036
	0.10	<u>-0.701331</u>	-0.701944	-0.693056
	0.15	<u>-0.599984</u>	-0.600968	-0.586302
	0.20	<u>-0.507135</u>	-0.508497	-0.487637
4p	0.05	<u>-0.519851</u>	-0.519884	-0.519395
	0.10	<u>-0.257693</u>	-0.257770	-0.256522
	0.15	<u>-0.050358</u>	-0.050483	-0.048320
	0.20	<u>0.124195</u>	0.124021	0.127220
4d	0.05	<u>-0.648239</u>	-0.648374	-0.646382
	0.10	<u>-0.446409</u>	-0.446732	-0.441747
	0.15	<u>-0.280804</u>	-0.281330	-0.272813
	0.20	<u>-0.136427</u>	-0.137162	-0.124714
4f	0.05	<u>-0.805244</u>	-0.805722	-0.798969
	0.10	<u>-0.673444</u>	-0.674512	-0.658909
	0.15	<u>-0.555841</u>	-0.557510	-0.532235
5p	0.10	<u>-0.091728</u>	-0.091788	-0.090777
5d	0.10	<u>-0.250244</u>	-0.250470	-0.246791
5f	0.10	<u>-0.431037</u>	-0.431650	-0.422115

Chapitre 4

Calcul des grandeurs

thermodynamiques relatif au potentiel de Pöschl-Teller-Like

4.1 Introduction

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

On peut décrire la thermodynamique de deux aspects différents : macroscopique et microscopique. De plus, on distingue deux types de la thermodynamique :

★ *Thermodynamique classique* : elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie et d'entropie [23].

★ *Thermodynamique statistique* : elle cherche à expliquer l'origine et la signification des variables macroscopiques (P , T) et des notions de chaleurs, de travail et l'entropie en les reliant directement au mécanisme de l'agitation moléculaire [23].

L'objectif de ce chapitre est de rappeler les principaux concepts de la thermodynamique et calculer les fonctions thermodynamiques.

4.2 Notions générales sur la thermodynamique

4.2.1 Notion de température

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière. Si la vitesse V_i des molécules et donc leur énergie cinétique E_i 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 [24].

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273. \quad (4.1)$$

$$T(F) = 1.8.T(^{\circ}C) + 32. \quad (4.2)$$

4.2.2 Notion de 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 [23].

4.2.3 Notion de pression

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient [23].

4.2.4 Travail

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique [25].

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$\delta W = -PdV, \quad (4.3)$$

Si la pression reste constante tout au long de la transformation, le travail de la force de pression sur l'ensemble de la transformation sera [24] :

$$W = - \int_{V_{Initial}}^{V_{final}} PdV = -P\Delta V. \quad (4.4)$$

4.2.5 Notion d'un gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. C'est-à-dire qu'un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro, l'équation d'un gaz parfait pour n moles s'écrit [26] :

$$PV = nRT. \quad (4.5)$$

Avec :

P : pression en Pa .

V : volume en m^3 .

n : nombre de moles.

T : température en K .

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

4.3 Les principes de la thermodynamique

4.3.1 Le principe zéro (équilibre thermique) de la thermodynamique

« Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux » [23].

4.3.2 Le premier principe de la thermodynamique ou principe conservations de l'énergie

Au cours d'une transformation d'un système fermé et isolé d'un état initial à un état final, son énergie interne est conservée et sa variation égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur par transfert thermique (chaleur) et mécanique (travail) [27].

4.3.3 Le deuxième principe de la thermodynamique

Pour toute transformation thermodynamique évoluant d'un état initial i à un état final f , il existe une fonction d'état extensive appelée entropie. Le deuxième principe est un principe d'évolution. Il distingue entre une transformation possible et impossible, réversible ou irréversible. La fonction d'entropie vérifie l'identité thermodynamique suivant [27] :

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.6)$$

Où :

U est l'énergie interne, T la température thermodynamique, P la pression et V le volume.

Lorsque l'on supprime une contrainte interne d'un système isolé, son entropie ne peut qu'augmenter [28].

$$dS \geq 0. \quad (4.7)$$

4.3.4 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 [29].

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

4.4 Fonction thermodynamique

4.4.1 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 donnée par [30] :

$$Q = \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (4.8)$$

Où :

$\beta = \frac{1}{KT}$, K est la constante de Boltzmann et T est la température.

4.4.2 L'énergie interne

C'est une fonction d'état, elle peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état de système. Donnée par la relation suivante :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \quad (4.9)$$

Elle s'exprime en joule (J) ou en (cal), cette énergie n'est pas mesurable.

4.4.3 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 donnée par l'expression suivante :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (4.10)$$

4.4.4 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 [31].

$$F = U - TS. \quad (4.11)$$

D'autre part, c'est une fonction d'état, reliée à la fonction de partition Q par la relation suivante [30] :

$$F = -KT \ln Q. \quad (4.12)$$

4.4.5 Entropie

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

Définit par la relation suivante [30] :

$$S = K \ln Q + KT \frac{\partial \ln Q}{\partial T}. \quad (4.13)$$

4.4.6 Enthalpie

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

L'enthalpie H est définie par la relation suivante [23] :

$$H = U + PV. \quad (4.14)$$

4.5 Les principales transformations thermodynamiques

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 [23].

4.5.1 Transformation isochore

Elle se fait à volume constant ($V = constante$) avec :

$$\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}. \quad (4.15)$$

4.5.2 Transformation isobare

Elle se fait à une pression ($P = Cte$) constante ou $P_1 = P_2$:

$$\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}. \quad (4.16)$$

4.5.3 Transformation isotherme

Elle se fait à température constante ($T = \text{constante}$) où :

$$P_1V_1 = P_2V_2. \quad (4.17)$$

4.5.4 Transformation adiabatique

Elle s'effectue sans changement de quantité de chaleur ($Q = 0$), elle est donnée par la formule de LAPLACE :

$$P_2V_2^\gamma = P_1V_1^\gamma = Cte. \quad (4.18)$$

4.6 Molécules diatomiques

Les molécules diatomiques sont des molécules composées uniquement de deux atomes identiques ou différents, par exemple : (O_2 , CO_2) [32].

▲ Deux exemples de molécules diatomiques identiques est dite *homonucléaire* (Ex : H_2 , N_2 , O_2).

▲ Deux exemples de molécules diatomiques différents est dite *hétéronucléaire* (Ex : HCl , LiH).

4.7 L'étude des propriétés thermodynamiques du potentiel de Pöschl-Teller-Like

Pour étudier les propriétés thermodynamiques, nous allons utiliser les conditions de Varshni's pour les potentiels diatomiques :

$$\frac{dU}{dr}(r_e) = 0, \quad (4.19)$$

$$U(\infty) - U(r_e) = D_e, \quad (4.20)$$

$$\frac{d^2U}{dr^2}(r_e) = K_e = (2\pi c)^2 \mu \omega_e^2. \quad (4.21)$$

Où :

ω_e : la fréquence vibrationnelle de l'oscillateur harmonique d'équilibre

D_e : l'énergie de dissociation.

r_e : la longueur de l'état d'équilibre.

μ : la masse réduite.

c : la vitesse de la lumière.

En appliquant ces conditions à notre potentiel, on obtient :

$$V_{PTL}(r) = \left[\frac{V_1 - V_2 \cosh(\alpha r)}{\sinh^2(\alpha r)} \right] + D_e. \quad (4.22)$$

On trouve :

$$\begin{cases} V_1 = D_e (1 + \cosh^2(\alpha r_e)) \\ V_2 = 2D_e \cosh(\alpha r_e) \end{cases}, \quad (4.23)$$

d'où le spectre d'énergie relatif au potentiel de Pöschl-Teller-Like sera donné par :

$$E_{n,\ell}^{MPT} = \frac{H}{12} + D_e - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m} \times \left[1 + \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 + 4(V_1 - V_2) \times \left(\frac{\sqrt{2}}{\alpha} \right)^2} \right] - \frac{1}{2} \left[\sqrt{1 - 4(H - V_1 - V_2) \times \left(\frac{\sqrt{2}}{\alpha} \right)^2} \right] - 2n \right]^2. \quad (4.24)$$

Avec D_e représente l'énergie de dissociation.

4.8 Calcul et représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (k_2)

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

Nous avons pris comme exemple d'application la molécule (k_2) :

4.9 La fonction de partition Q

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

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \exp(-\beta E_{n,l}^{MPT}), \quad (4.25)$$

avec $\beta = \frac{1}{KT}$.

où $E_{n,l}^{MPT}$ représente l'énergie donnée par l'équation (4.24).

Ceci donne :

$$\begin{aligned} Q = & e^{(-363.2549256/T)} + e^{(-362.8261848/T)} + e^{(-362.2655238/T)} \\ & + e^{(-361.5729425/T)} + e^{(-360.7484410/T)} + e^{(-359.7920193/T)} \\ & + e^{(-358.7036773/T)} + e^{(-357.4834151/T)} + e^{(-356.1312326/T)} \\ & + e^{(-354.6471299/T)} + e^{(-353.0311070/T)} + e^{(-351.2831638/T)} \\ & + e^{(-349.4033004/T)} + e^{(-347.3915167/T)} + e^{(-345.2478128/T)} \\ & + e^{(-342.9721887/T)} + e^{(-340.5646443/T)} + e^{(-338.0251796/T)} \\ & + e^{(-335.3537948/T)} + e^{(-332.5504897/T)} + e^{(-329.6152643/T)} \\ & + e^{(-326.5481187/T)} + e^{(-323.3490529/T)} + e^{(-320.0180668/T)}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

La fonction de partition est représentée dans le graphe suivant par $Q = Q(T)$

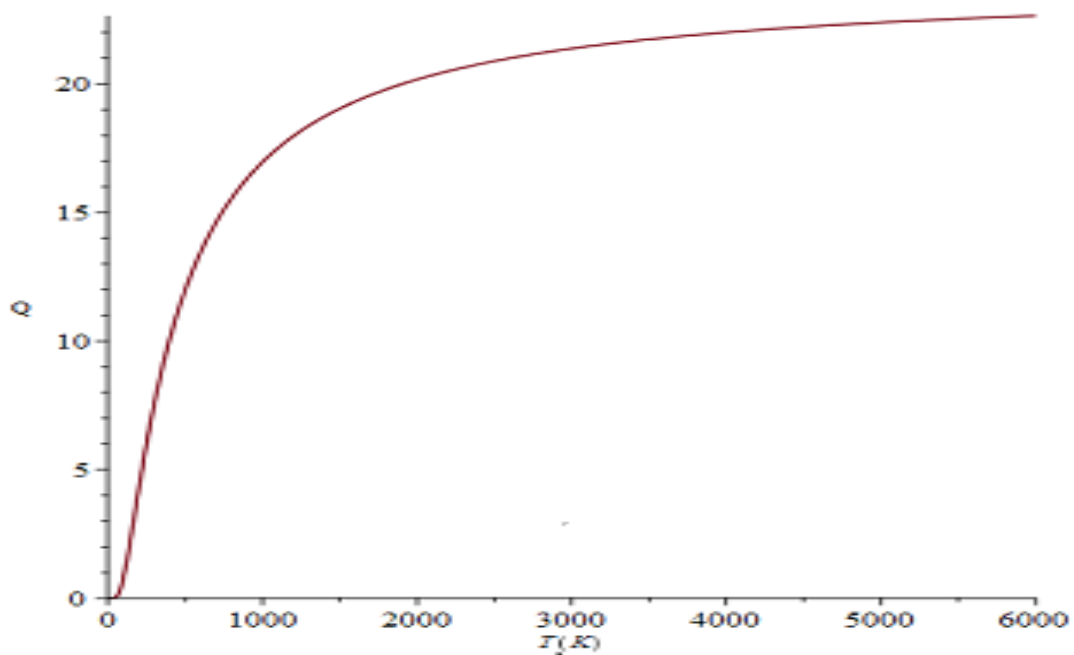


Fig 4.1 : La fonction de partition Q en fonction de température T pour la molécule (K_2).

Les autres grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de la fonction de partition :

4.10 L'énergie interne U

L'énergie interne est donnée par la relation suivante :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \quad (4.27)$$

Où l'énergie interne est représentée par $U = U(T)$

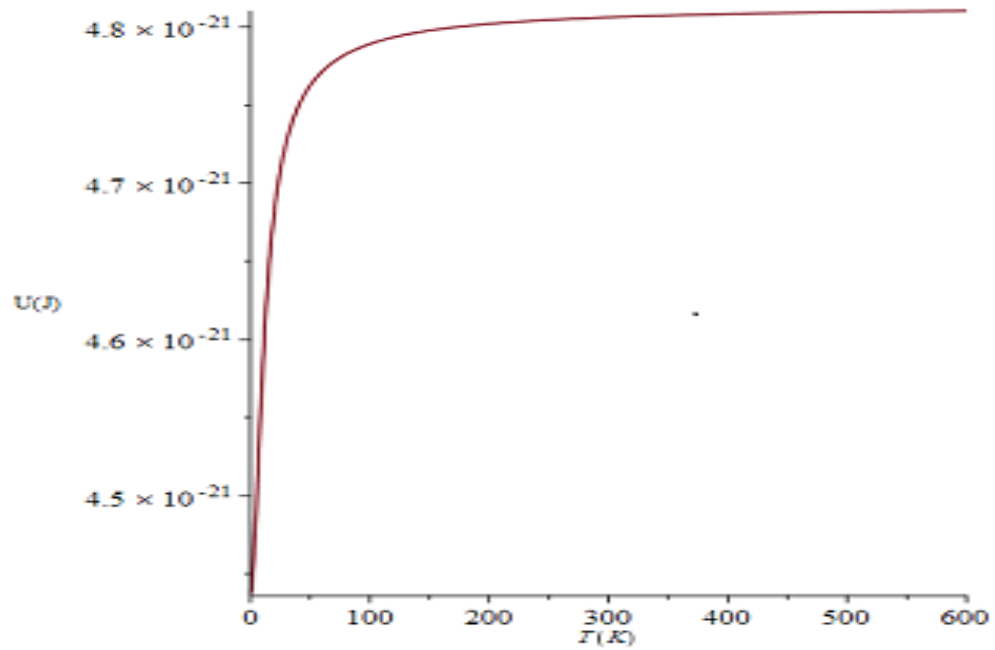


Fig 4.2 L'énergie interne U en fonction de température T pour la molécule (K_2).

4.11 La chaleur spécifique C

Elle est donnée par :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (4.28)$$

ceci donne :

$$\begin{aligned}
C = & 2.77331600010^{(-23)}T \times \left(\frac{363.2549256 e^{(-363.2549256/T)}}{T^2} + \frac{362.8261848 e^{(-362.8261848/T)}}{T^2} \right. \\
& + \frac{362.2655238 e^{(-362.2655238/T)}}{T^2} + \frac{361.5729425 e^{(-361.5729425/T)/T^2}}{T^2} \\
& + \frac{360.7484410 e^{(-360.7484410/T)}}{T^2} + \frac{359.7920193 e^{(-359.7920193/T)}}{T^2} \\
& + \frac{358.7036773 e^{(-358.7036773/T)}}{T^2} + \frac{357.4834151 e^{(-357.4834151/T)}}{T^2} \\
& + \frac{356.1312326 e^{(-356.1312326/T)}}{T^2} + \frac{354.6471299 e^{(-354.6471299/T)}}{T^2} \\
& + \frac{353.0311070 e^{(-353.0311070/T)}}{T^2} + \frac{351.2831638 e^{(-351.2831638/T)}}{T^2} \\
& + \frac{349.4033004 e^{(-349.4033004/T)}}{T^2} + \frac{347.3915167 e^{(-347.3915167/T)}}{T^2} \\
& + \frac{345.2478128 e^{(-345.2478128/T)}}{T^2} + \frac{342.9721887 e^{(-342.9721887/T)}}{T^2} \\
& + \frac{340.5646443 e^{(-340.5646443/T)}}{T^2} + \frac{338.0251796 e^{(-338.0251796/T)}}{T^2} \\
& + \frac{335.3537948 e^{(-335.3537948/T)}}{T^2} + \frac{332.5504897 e^{(-332.5504897/T)}}{T^2} \\
& + \frac{329.6152643 e^{(-329.6152643/T)}}{T^2} + \frac{326.5481187 e^{(-326.5481187/T)}}{T^2} \\
& \left. + \frac{323.3490529 e^{(-323.3490529/T)}}{T^2} + \frac{320.0180668 e^{(-320.0180668/T)}}{T^2} + \dots \right)^2.
\end{aligned} \tag{4.29}$$

La représentation graphique de la chaleur spécifique est $C = C(T)$

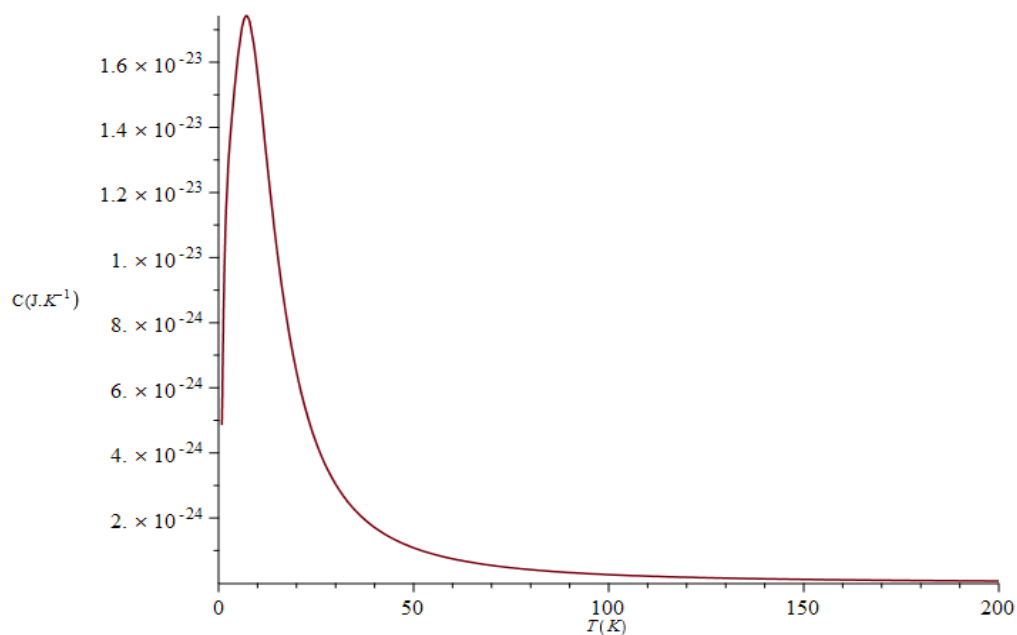


Fig 4.3 La chaleur spécifique C en fonction de température T pour la molécule (K_2).

4.12 L'énergie libre F

L'expression de cette fonction est :

$$F = -KT \ln Q, \quad (4.30)$$

son calcul donne :

$$\begin{aligned}
 F = & -1.38665800010^{(-23)} T \times \ln \left(e^{\frac{-363.2549256}{T}} + e^{\frac{-362.8261848}{T}} \right. \\
 & + e^{\frac{-362.2655238}{T}} + e^{\frac{-361.5729425}{T}} + e^{\frac{-360.7484410}{T}} + e^{\frac{-359.7920193}{T}} \\
 & + e^{\frac{-358.7036773}{T}} + e^{\frac{-357.4834151}{T}} + e^{\frac{-356.1312326}{T}} + e^{\frac{-354.6471299}{T}} \\
 & + e^{\frac{-353.0311070}{T}} + e^{\frac{-351.2831638}{T}} + e^{\frac{-349.4033004}{T}} + e^{\frac{-347.3915167}{T}} \\
 & + e^{\frac{-345.2478128}{T}} + e^{\frac{-342.9721887}{T}} + e^{\frac{-340.5646443}{T}} + e^{\frac{-338.0251796}{T}} \\
 & + e^{\frac{-335.3537948}{T}} + e^{\frac{-332.5504897}{T}} + e^{\frac{-329.6152643}{T}} + e^{\frac{-326.5481187}{T}} \\
 & \left. + e^{\frac{-323.3490529}{T}} + e^{\frac{-320.0180668}{T}} \right). \quad (4.31)
 \end{aligned}$$

Il en résulte par le graphe suivant :

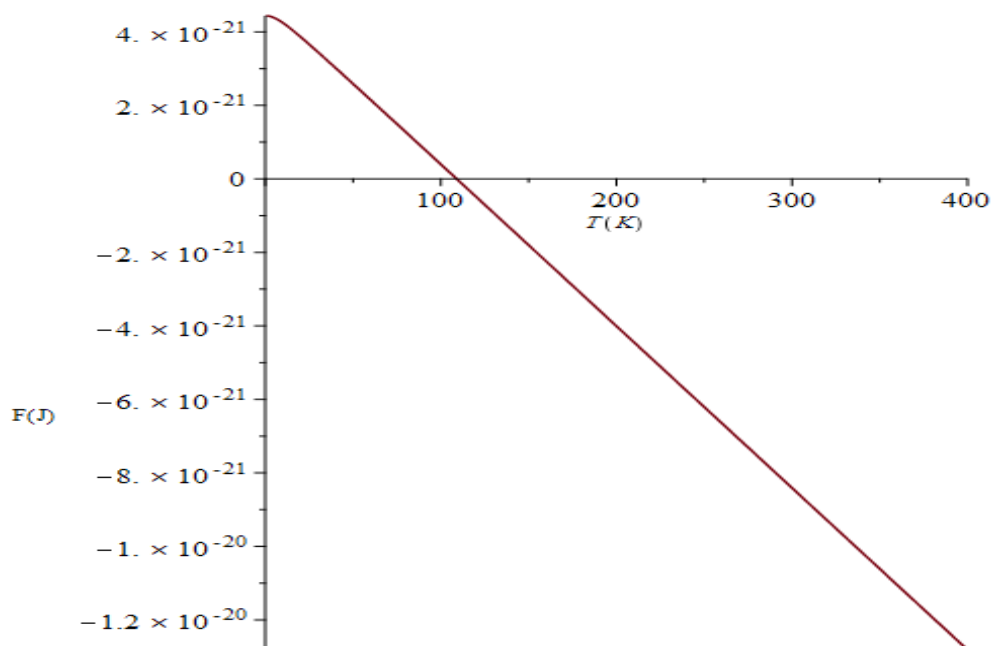


Fig 4.4 L'énergie libre F en fonction de température T pour la molécule (K_2).

4.13 L'entropie S

L'entropie S est donnée par :

$$S = K \ln Q + KT \frac{\partial \ln Q}{\partial T}. \quad (4.32)$$

D'où :

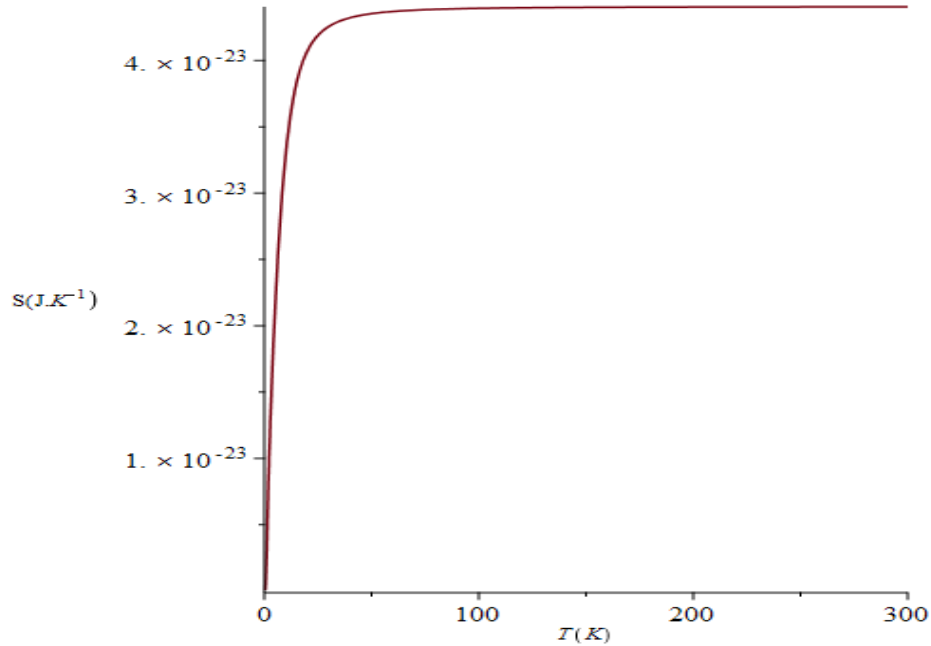


Fig 4.5 L'entropie S en fonction de la température T pour la molécule (K_2).

4.14 Discussion des résultats

Après avoir déterminé le spectre d'énergie des états " ℓ ", nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques pour les états vibrationnels " $\ell = 0$ ", en calculant les fonctions thermodynamiques pour la molécule diatomique du dimère de Potassium (K_2). Ainsi la fonction de partition (4.25), l'énergie interne (4.27), La chaleur spécifique (4.28), l'énergie libre (4.30) et l'entropie (4.32) ont été déterminés.

Afin de calculer et tracer les graphes de ces fonctions, nous avons utilisé les constantes spectroscopiques expérimentales du dimère de Potassium (K_2) données dans la littérature [33] :

$$D_e = 254 \text{ cm}^{-1}, r_e = 5.7725 \text{ A}, \omega_e = 21.6324 \text{ cm}^{-1}, \alpha = 7.3134 \times 10^{-4}.$$

Nous avons calculé la valeur maximale des états où nous avons trouvé ($n_{\max} = 23$).

D'après la figure (4.1), nous constatons que la fonction de partition Q augmente avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, l'énergie interne U augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température (figure (4.2)).

De plus, la chaleur spécifique C augmente d'abord rapidement jusqu'à une valeur maximale, puis diminue et approche de 0 (figure (4.3)). D'autre part, l'énergie libre F augmente

jusqu'à une valeur maximale, puis elle diminue de façon monotone avec l'augmentation de la température (figure (4.4)). Enfin, l'entropie S augmente de façon monotone jusqu'à une valeur constante (figure (4.5)).

Conclusion

Notre travail avait comme but la détermination du spectre d'énergie relatif aux états " ℓ " pour le potentiel de Pöschl-Teller-Like en utilisant le formalisme de Feynman et l'équation de Klein-Gordon. Nous avons calculé, par la suite, les grandeurs thermodynamiques. Nous notons que le potentiel de Pöschl-Teller-Like n'est pas soluble pour les états $\ell \neq 0$, pour cela, nous avons utilisé une approximation du terme centrifuge.

Ensuite, à partir du spectre d'énergie trouvé dans le chapitre 4, nous avons calculé et tracé les fonctions thermodynamiques suivantes : la fonction de partition, l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre, ainsi que l'entropie en utilisant un logiciel spécifique.

Nos résultats sont en très bon accord avec les énergies calculées numériquement et meilleurs que ceux de la méthode de Nikiforov-Uvarov [20]. Nous notons également que les résultats des niveaux d'énergie obtenus via l'équation de Klein-Gordon sont meilleurs que ceux calculés par Qiang [22].

De plus, nous avons appliqué notre étude à la molécule diatomique du dimère de Potassium (K_2).

Nous pouvons conclure concernant l'utilisation d'une approximation du terme centrifuge qu'elle est valable pour les potentiels de forme exponentielle, cette méthode permet aussi de résoudre des problèmes physiques avec précision. Ainsi, le formalisme de Feynman est un outil important et puissant pour expliquer de nombreux problèmes de la physique quantique.

Bibliographie

- [1] S. Khelifi and M. Zeffanine, Mémoire de Master, Représentation des intégrales de chemin pour l'équation de Klein-Gordon, (Université Djilali Bounaâma-Khemis Miliana 2019 – 2020).
- [2] 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).
- [3] W. Heisenberg, Zeitsch.f. Phys.33(1925)879.
- [4] Martin, P. A. Une initiation à l'intégrale fonctionnelle en physique quantique et statistique (Presse polytechnique, 1996).
- [5] R. P. Feynman, Rev. Mod. Phys. 20(1948)367.
- [6] A. Ganguly, L. M. Nieto, J. Phys. A 40(2007)7265.
- [7] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory*. (Pergamon Press, 1977).
- [8] L. I. Schiff. Quantum Mechanics, mcgraw-hill, New York, (1955).
- [9] H. Benzair, Thèse de Doctorat, Formulation intégrale de chemin super symétrique en mécanique quantique relativiste déformé, (Université de Jijel 2013).
- [10] F. Gimbert, Rapport de stage : Intégrale de chemin et Fentes d'Young , (Université Blaise Pascal *Juillet* 2005).
- [11] C. D Morette. L'intégrale fonctionnelle de Feynman. Une introduction. In Annales de l'IHP. 11, n°2(1969)153.
- [12] A. Houli, Mémoire de Master, Intégrale de chemin : Méthode des perturbations-Traitement de potentiel (Université de Jijel 2019).

-
- [13] N. E. Fahssi, Introduction aux méthodes d'intégrale de chemin et applications, Notes de cours Master : Physique mathématique, Centre de Physique Mathématique (2010–2012).
- [14] H. Kleinert, *Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets* (World scientific, Singapore, 2004).
- [15] B. K. Cheng, J. Math. Phys. 25(1984)1804.
- [16] I. Leghrib, Mémoire de Magister, Intégrale de chemin en mécanique quantique, (Université constantine I 2013).
- [17] A. Diaf and M. Hachama, Can. J. Phys.91(2013)1.
- [18] H. Yanar. A. M. O, Eur. Phys. J. Plus 135(2020)292.
- [19] V. G. Bagrov and D. M. Gitman, *Exact Solution of Relativistic Wave Equations* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990).
- [20] S. H. dong. W. C. Q. J. G-R, 23, 10(2008)1537.
- [21] Lucha W and Schöberl, *Int. J. Mod. Phys. C* 10607.
- [22] W.C. Qiang, R. S. Zhou, Y. Gao, Phys. Lett. A 371(2007)201.
- [23] R. Ouargli-Saker, Cours de la thermodynamique, (Université des Sciences et de la Technologie D'Oran " Mohamed Boudiaf " 2015 – 2016).
- [24] M. Bensafi, Cours de la thermodynamique, (Université Tahri Mohammed Béchar 2019 – 20120).
- [25] F. Doumenc, Elements de thermodynamique et thermique, (Université Pierre et Marie Curie 2008 – 2009).
- [26] O. Perrot, Cours de thermodynamique. *2eme Semestre IUT de Saint-Omer Dunkerque* (2010 – 2011).
- [27] Dr. N. S. Eps Laziri, Thermodynamique Résumé de cours et exercices corrigés, (Université des sciences et de la Technologie H. Boumediene 2019 – 2020).
- [28] E. Lorenceau and F. Restagno, A-M Thermodynamique, (Dunod, paris 2003).
- [29] P. A. Gauchard, Les fonctions d'état et les 3 principes de la thermodynamique, (Université Joseph Fourier de Grenoble 2011 – 2012).

-
- [30] X. Q. Song, C. W. Wong, C. S. Jia, *Chemical physics letters* 673(2017)50.
- [31] Jean-eloi. Lombard, *Résumé de Thermodynamique I*, (17 *juillet* 2007), Academia_files les <Public> lombardf.com, (19 – 03 – 2023).
- [32] Dr. K. Kouachi, *Cours de chimie avec exercices*, (Université Abderrahmane Mira Bèjaia 2021).
- [33] H. Yanar, O. Aydoğdu and M. Saltı, *Mol. Phys.* 114(2016)3134.