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

Université Médéa
Faculté des Sciences



Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat de 3ème cycle (LMD)

Spécialité : Physique Théorique

Thème

Détermination du spectre des énergies relatif aux états « ℓ », des familles de potentiels q-déformés via les intégrales de chemins de Feynman

Par

AMROUCHE Assia

Soutenue le : 21/06/2018

Devant le jury :

Président :	S. Kouadik	Professeur	Univ. Médéa
Examinateurs :	L. Dekar	Maître de conférences A	Univ. Médéa
	M. Kharroubi	Professeur	Univ. Djelfa
	M. Bentaiba	Professeur	Univ. Blida
Invité :	M. Hachama	Maître de conférences A	Univ. Khemis Miliana
Rapporteur :	A. Diaf	Professeur	Univ. khemis Miliana

2017/2018

Remerciements

Cette thèse est le résultat d'un travail de recherche de plusieurs années. En préambule, je tiens à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je souhaite remercier les personnes avec lesquelles j'ai pu échanger des idées et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de cette thèse de recherche.

Je commence par le Professeur Ahmed DIAF, Promoteur de cette thèse, pour son aide précieuse et pour le temps qu'il m'a consacré et qui a su également me guider vers les bons résultats.

Je tiens également à remercier le Docteur Mohamed HACHAMA, Maître de conférences à l'université de Khemis Miliana, pour son implication dans mes recherches.

Je souhaite particulièrement remercier monsieur Smain KOUADIK, Professeur à l'université de Médéa, de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury : Docteur Lyes DEKAR, Maître de conférences à l'université de Médéa, monsieur Mustapha BENTAIBA, Professeur à l'université de Blida et monsieur Mohamed KHAROUBI, Professeur à l'université de Djelfa, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de recherche en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille, à tous mes proches, ainsi qu'à tous les amis qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce travail.

Abstract

Our work aims to determine the bound state solution of the Feynman propagator with the q-deformed generalized Schiöberg potential; in the framework of the Feynman path integrals,

$$U(r) = D_e \left[1 - \frac{e^{2\alpha r_e} + q}{e^{2\alpha r} + q}\right]^2 .$$

Where D_e, α, r_e and q are adjustable parameters.

The energy eigenvalue expression is computed using Duru–Kleinert space–time transformation for both positive and negative deformation parameters of diatomic molecules. Besides, the rotation–vibration energy eigenvalues are numerically calculated for some diatomic molecules and compared with those given in the literature. The obtained results are in agreement with those given by state of the art approximate and numerical methods.

Keywords : Path integrals, propagator, Green's function, deformed Schiöberg-type potential, approximation of the centrifigal term, bound states.

Résumé

Notre travail a pour but la détermination, dans le cadre des intégrales de chemins de Feynman, du spectre d'énergie ainsi que des fonctions d'onde associées, relatifs aux états $''\ell''$ pour le potentiel de Schiöberg q-déformé de forme exponentielle et à symétrie sphérique :

$$U(r) = D_e \left[1 - \frac{e^{2\alpha r_e} + q}{e^{2\alpha r} + q}\right]^2 .$$

Où D_e, α, r_e et q sont des paramètres ajustables.

Les énergies sont calculées en utilisant la transformation spatio-temporelle de Duru-Kleinert pour des valeurs positives et négatives du paramètre de déformation des molécules diatomiques.

En outre, les valeurs des énergies propres de rotation-vibration sont calculées numériquement pour certaines molécules diatomiques et comparées à celles données dans la littérature. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux donnés par des méthodes approximatives et numériques.

Mots clés: Intégrales de Chemin, propagateur, fonction de Green, potentiel de Schiöberg q-déformé, approximation du terme centrifuge, spectre des états liés.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحديد طيف الطاقة و كذا دوال الموجية بالنسبة للحالات المرتبطة "ℓ" باستخدام تكامل المسار لفا ينمان (Feynman) في إطار ميكانيك الكم اللانسبي.

لهذا الغرض، تمّ معالجة كمون شيوبرغ المشوّه (Schiöberg q-déformé) ذو تناظر كروي و المتميز بمعامل التشوّه الذي يصف التفاعلات بين الذرات في الجزيئات ثنائية الذرة.

كما تمّ استخدام تقنية التحويل الفضائي-الزماني لديرو كلينرت (Duru-Kleinert) و اختيار تقريب الحد المركزي المناسب للوصول إلى عبارة دالة غرين (Green). أقطاب هذه الأخيرة تؤدي بنا إلى استخراج طيف الطاقة و دوال الموجة المرافقة من الرواسب عند القطبين.

في الأخير، قارنّا نتائجنا مع تلك التي تمّ الحصول عليها بطرق أخرى.

الكلمات الدالة: تكاملات المسار، الناشر، دالة غرين، كمون شيوبرغ المشوّه، تقريب الحد المركزي، طيف الطاقة للحالات المرتبطة.

Table des matières

Introduction **5**

1 Concepts et généralités sur les intégrales de chemins **9**

1.1 Introduction 9

1.2 Dualité onde-corpuscule et expérience de pensée de Feynman 10

1.3 Construction du propagateur 13

1.4 Le propagateur et l'équation de Schrödinger 15

1.5 L'intégrale de chemin dans l'espace des phases 16

1.6 Passage du propagateur à la fonction de Green 18

1.7 Applications 19

1.7.1 Particule libre 20

1.7.2 Oscillateur harmonique 21

1.8 Conclusion 22

2 Les transformations des coordonnées et du temps dans le formalisme des intégrales de Feynman **23**

2.1 Introduction 23

2.2 Transformation locale du temps en mécanique classique 24

2.3 Notion de « promoteur » 26

2.4 Les transformations des coordonnées et du temps dans le formalisme des intégrales de Feynman 26

2.4.1 Transformation du propagateur 27

2.5 Applications 35

2.5.1 Potentiel de Morse 36

2.5.2 Potentiel central 37
2.6 Conclusion 37

3 Spectroscopie moléculaire 39
3.1 Introduction 39
3.2 Aperçu sur la spectroscopie moléculaire 40
3.3 Hamiltonien et énergies propres d'une molécule diatomique A-B 41
3.4 Approximation de Born-Oppenheimer 42
3.5 États électroniques des molécules 44
3.5.1 Moment angulaire orbital $\overrightarrow{L}$ 45
3.5.2 Moment angulaire de spin $\overrightarrow{S}$ 46
3.5.3 Moment cinétique orbital total $\overrightarrow{N}$ 46
3.5.4 Moment angulaire total des électrons $\overrightarrow{\Omega}$ 47
3.6 Couplages moléculaires 47
3.7 Notations 48
3.8 Energie potentielle de liaison 49
3.9 Energie totale de la molécule diatomique 50
3.9.1 Energie électronique 51
3.9.2 Energie de vibration 51
3.10 Energie de rotation 52
3.10.1 Energie de vibration-rotation 53
3.11 Conclusion 54

4 Traitement du potentiel de Schiöberg déformé relatif à des molécules diatomiques par le formalisme des intégrales de chemins 55
4.1 Introduction 55
4.2 Le potentiel de type Schiöberg déformé 57
4.3 Équivalence entre le potentiel de Schiöberg déformé et l'oscillateur deTietz-Hua 58
4.4 Résolution du potentiel de Schiöberg déformé par la méthode des intégrales de chemin 61

4.4.1 1^{er} Cas : $\mathbf{q} > \mathbf{0}$ et $\boldsymbol{\eta} < \mathbf{0}$ 63
4.4.2 $2^{ème}$ cas : $\mathbf{q} < \mathbf{0}$ et $\boldsymbol{\eta} > \mathbf{0}$ 69
4.5 Résultats numériques et discussion 73

Conclusion **78**

Bibliographie **79**

Liste des tableaux

4.1 Les constantes spectroscopiques pour les molécules diatomiques [77]. 60

4.2 Les énergies ro-vibrationnelles $E(cm^{-1})$ pour les deux molécules diatomiques $NO(X^2\Pi_r)$ et $O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$, avec $n = 0, 3, 5$ et différentes valeurs de ℓ. 75

4.3 Les énergies ro-vibrationnelles $E(cm^{-1})$ pour les deux molécules diatomiques $O_2^+\left(X^2\Pi_g\right)$ et $N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, avec $n = 0, 3, 5$ et différentes valeurs de ℓ. 76

4.4 Les énergies ro-vibrationnelles $E(cm^{-1})$ pour les deux molécules diatomiques $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ et $HF\left(X^1\Sigma^+\right)$, avec $n = 0, 3, 5$ et différentes valeurs de ℓ. 77

Introduction

De nos jours, la physique est parmi les sciences qui ont contribué au développement de la civilisation dans divers domaines de la vie. Elle se propose d'étudier les structures du monde les plus simples, mais les plus fondamentales, d'examiner les liaisons les plus élémentaires et les plus profondes de l'harmonie universelle [1]. La physique est apparue pour la première fois en Grèce en raison de sa capacité dans la description et la compréhension des phénomènes naturels (l'évolution de systèmes). A cette époque, les physiciens ont utilisé la géométrie comme outil mathématique. Aussi, deux techniques sont apparues : l'algèbre et la trigonométrie. Depuis une longue durée (1880), la physique était prête à décrire et à prédire de nombreux phénomènes connus par des disciplines fondamentales : la mécanique classique (Newtonienne), l'électromagnétisme de Maxwell, la mécanique statistique de Boltzmann et la thermodynamique. Elle a utilisé les principes des mathématiques pour devenir une science spéciale.

Par ailleurs, la renaissance de la physique n'a pas son succès à la fin du XIX^e siècle dans l'étude des phénomènes microscopiques lorsque la mécanique classique, d'inspiration newtonienne est devenue inopérante. Certains phénomènes à petite échelle (atomique, microscopique) n'étaient pas connus à l'époque où certaines observations expérimentales inexpliquées par la théorie classique telles la forme des spectres des solides et des gaz, le rayonnement du corps noir, l'effet photoélectrique, l'effet Compton et d'autres. L'insuffisance de la mécanique classique dans l'explication de ces expériences a poussé les physiciens à faire des efforts pour avoir des explications à ces observations qui à l'époque étaient inconnues, ce qui a conduit à la naissance d'une nouvelle théorie mathématique. Cette nouvelle théorie est née au début du XX^e siècle également dite la mécanique quan-

tique est venue traduire, en langage mathématique, les résultats de Planck, de Broglie et d'Einstein pour ne citer que les plus connus.

Grâce aux idées de quantification de l'énergie (la théorie des quanta) en 1900, Planck a pu expliquer la distribution de l'énergie du corps noir qui n'était pas expliquée par la théorie électromagnétique de la mécanique classique.

En s'appuyant sur l'idée de Planck, Einstein a pu expliquer le phénomène photoélectrique à l'aide d'une théorie corpusculaire, où la lumière est composée de quanta d'énergie $h\nu$ qui seront appelés plus tard « photons ». Ensuite, Bohr montra en 1913, qu'il y'a une discontinuité entre les niveaux d'énergie possibles pour les électrons dans un atome d'hydrogène. Ainsi, en 1924, Louis de Broglie proposa que la matière elle-même possède une nature ondulatoire.

C'est ainsi qu'est née la mécanique quantique qui est venue traduire, en langage mathématique, les résultats des travaux des physiciens suscités. Deux formalismes mathématiques de la mécanique quantique ont alors, vu le jour : le formalisme matriciel de Heisenberg [2] et la formulation différentielle introduite par Schrödinger [3]. Ces deux formalismes sont basés sur la connaissance de la formulation hamiltonienne [4] de la mécanique classique du système physique étudié, ne concerne que les cas non-relativistes. Un troisième formalisme appelé formalisme des intégrales de chemins a été introduit en 1948 [5, 6]. C'est en s'inspirant des travaux de Dirac [7], que Feynman a pu construire ce formalisme basé sur le principe de la superposition [5, 8]. Dans cette théorie, on convient d'attribuer à chaque trajectoire une phase régie par le lagrangien classique du système étudié. L'amplitude de probabilité pour aller d'un point espace-temps $(x^{'}, t^{'})$ à un autre $(x^{''}, t^{''})$ est proportionnelle à $exp(\frac{i}{\hbar}\mathcal{S})$, où $\mathcal{S}$ est l'action classique donnée par $\mathcal{S} = \int L\ dt$, où L est le lagrangien. L'amplitude totale, appelée *"propagateur"*, est la somme des amplitudes relatives à tous les chemins possibles. Ainsi, la méthode des intégrales de chemin a connu un succès remarquable dans le traitement des problèmes dépendants et indépendants du temps [8, 9], et s'applique facilement, aussi bien en mécanique quantique relativiste qu'en théorie des champs [10]. Elle a permis tout d'abord de traiter des problèmes simples tels l'oscillateur harmonique et la particule libre [8, 11]. Mais, elle n'a pas réussi à aborder le problème de l'atome d'hydrogène.

Ainsi, elle a rencontré des difficultés critiques pour s'imposer. Afin de contourner cette

écueil, les physiciens ont pensé que c'est ce problème fondamental qui a entravé l'approche des intégrales de chemins de la mécanique quantique. Il est resté en l'état jusqu'à 1978, nécessitant aux physiciens de faire beaucoup de tentatives plus satisfaisantes pour arriver à une technique plus adaptée. Duru et Kleinert ont eu pour la première fois l'idée de génie de découvrir une transformation spatio-temporelle [12] comme un outil mathématique de base. Ainsi, ils ont prouvé qu'il est possible de trouver la solution du problème de l'atome d'hydrogène à l'aide de cette technique adéquate.

En effet, l'avènement de cet outil mathématique a été d'une grande aide pour le traitement des potentiels phénoménologiques tels les potentiels de Coulomb [13], de Pöschl-Teller [14], Hulthén [15], Scraf [9], Morse [9], Rosen-Morse [14] , Manning-Rosen [16] et le potentiel en anneau [17].

Par ailleurs, l'application des intégrales de chemins pénetrent divers domaines de la physique théorique [8] comme la physique statistique [18], la physique des solides [9], la cosmologie [19] et dans le domaine des sciences financières (économie) [18].

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'application de techniques, basées sur les intégrales de parcours, dans la résolution du problème du potentiel Schiöberg déformé en mécanique quantique.

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Nous présenterons dans *le premier chapitre,* des concepts et des généralités sur les intégrales de chemins et ses premières applications. Nous développerons, dans *le second chapitre*, la technique des transformations spatio-temporelle de Duru-Kleinert. Cette dernière nous permettra de ramener le propagateur de forme compliquée, à celle connue et déjà résolue. Nous l'appliquerons, par la suite, aux cas du potentiel de Morse et du potentiel radial de puissance fractionnaire. *Le troisième chapitre* sera consacré au rappel des notions fondamentales de la spectroscopie moléculaire et les notations utilisées. Nous présenterons l'hamiltonien et les énergies propres d'une molécule diatomique A-B et l'approximation de Born-Oppenheimer (BO). Nous étudierons également les états électroniques des molécules et les couplages moléculaires. Enfin, nous présenterons l'énergie potentielle de liaison. Dans *le quatrième chapitre*, nous allons étudier le potentiel Schiöberg déformé via le formalisme des intégrales de chemins de Feynman afin de déterminer son spectre d'énergie des états $\ell \neq 0$ et ses fonctions d'onde. Nous présenterons également l'approximation du terme centrifuge

utilisée. Un traitement du potentiel étudié sera fait en utilisant la méthode de Duru-Kleinert pour obtenir les énergies propres des états liés. Les fonctions d'onde et le spectre d'énergie seront extraits à partir de la fonction de Green. Nos résultats seront présentés et discutés en les comparant à d'autres travaux. Nous terminerons, enfin, par une conclusion.

Chapitre 1

Concepts et généralités sur les intégrales de chemins

1.1 Introduction

La mécanique quantique fut développée au début du XX^e siècle par une dizaine de physiciens, afin de résoudre différents problèmes que la physique classique échouait à expliquer, comme le rayonnement du corps noir, l'effet photo-électrique et l'effet Compton.

Le processus brownien a été introduit sous forme d'intégrale dans un espace analytique fonctionnel par le mathématicien N. Wiener dès 1923. Après, les mathématiciens R.H. Cameron et W.T Martin ont établi des théorèmes sur les transformations linéaires dans l'espace de Wiener [20], ce qui a permis de calculer certains types d'intégrale de chemin de Wiener à partir des solutions de l'équation différentielle de type Sturm-Liouville.

En s'inspirant des travaux de ces derniers, M. Kac a démontré un théorème plus général permettant d'obtenir les solutions d'équations différentielles linéaires du second ordre aux dérivées partielles à deux variables.

En 1930, Dirac [7] a eu l'idée de la recherche d'une formulation lagrangienne et fonctionnelle plus fondamentale que la formulation hamiltonienne en se basant sur l'analogie entre le groupe de transformations canoniques classique [21, 22]. En outre, il a mis en évidence l'analogue quantique du principe de moindre action classique.

En 1948, et dans le cadre de sa thèse, Richard Feynman a introduit pour la première

fois les intégrales de chemins [5] en physique portant sur la formulation lagrangienne de la mécanique quantique [23, 5]. En effet, Feynman qui travaillait sous la direction de Wheeler à l'université de Princeton, cherchait une méthode de quantification basée sur le lagrangien pour pouvoir décrire un système ne possédant pas nécessairement d'hamiltonien. Sa motivation première était de quantifier la nouvelle formulation de l'électrodynamique classique basée sur l'action à distance qu'il venait juste de développer avec Wheeler [24]. En outre, il s'est inspiré du travail de Dirac qui stipule que l'amplitude de transition élémentaire est proportionnelle à $exp(i\mathcal{S}/\hbar)$, où $\mathcal{S}$ est l'action classique évaluée le long du chemin classique [25].

Nous présentons dans ce qui suit, les concepts fondamentaux et des généralités sur le formalisme des intégrales de chemins.

1.2 Dualité onde-corpuscule et expérience de pensée de Feynman

La formulation de Schrödinger montre que la mécanique quantique est non seulement une physique ondulatoire mais s'applique à la matière. Une particule libre est caractérisée par son énergie E et son impulsion $\overrightarrow{P}$.

La correspondance entre les concepts corpusculaires et ondulatoires est assurée par les deux importantes relations :

- La relation de Planck-Einstein ayant permis d'expliquer l'effet photoélectrique et l'existence de raies spectrales dans les spectres atomiques.

- En 1924, Louis de Broglie postule la dualité onde-corpuscule rendant compte de l'effet Compton et des expériences de Davisson et Germer de diffraction d'électrons.

Par ailleurs, pour comprendre l'idée de Feynman, nous rappelons l'expérience de Thomas Young qui à réalisé un dispositif des fentes permettant de mettre en évidence les phénomènes d'interférence pour démontrer le caractère ondulatoire de la lumière. Le principe de superposition nous permet d'analyser cette expérience. Pour Young, c'était le caractère ondulatoire de la lumière qui expliquait les interférences.

Feynman [8] a imaginé une expérience identique à celle d'interférences de Young dans

laquelle la source lumineuse est remplacée par une source d'électrons S mono-énergétique et partent dans toutes les directions pour rencontrer l'écran B (Fig 1.1). L'écran B a deux fentes très fines et très rapprochées 1 et 2, à travers lesquels les électrons peuvent passer. Le détecteur est placé à différentes distances x du centre de l'écran C.

En face de la source, se trouve un détecteur. Entre le détecteur et la source sera placé un obstacle avec deux fentes percées à égale distance du canon.

Cette expérience nous donne la probabilité mesurée $P(x)$qu'un électron arrive en x :

- Lorsque les deux trous sont ouverts.

- Lorsque l'un seulement est ouvert.

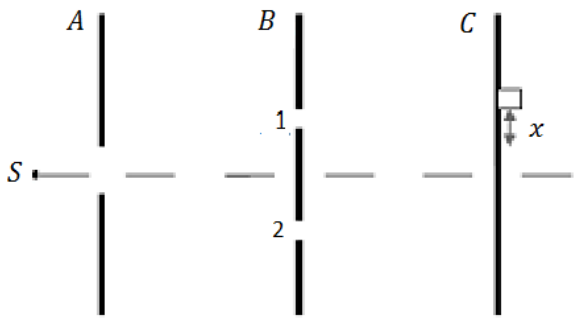


Fig 1.1 : Expérience de pensée.

Les résultats observés sont enregistrés dans la figure 1.2 :

- $P_1(x)$ exprime l'intensité enregistrée en laissant la fente 1 ouverte et en fermant la fente 2.

- $P_2(x)$ représente l'intensité enregistrée en fermant la fente 1 et en laissant la fente 2 ouverte.

- $P_1(x) + P_2(x)$ donne la somme lorsque les deux fentes sont ouvertes.

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

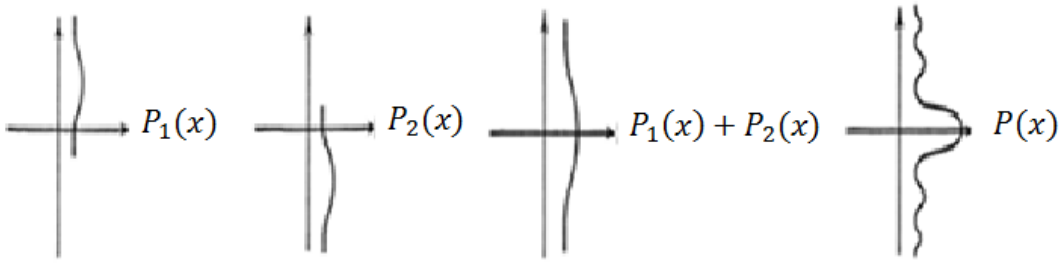


Fig 1.2 : Résultats enregistrés.

D'après les résultats enregistrés, on constate que :

$$P(x) \neq P_1(x) + P_2(x). \tag{1.1}$$

Nous pouvons conclure que le faisceau d'électrons s'est comporté comme un faisceau de lumière monochromatique.

Dans le but de donner une interprétation 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 :

$$P(x) = |\phi(x)|^2 . \tag{1.2}$$

D'où :

$$\begin{cases} P_1(x) = |\phi_1(x)|^2 \\ P_2(x) = |\phi_2(x)|^2 \end{cases} . \tag{1.3}$$

L'amplitude de probabilité pour que l'électron tombe en un point situé à une distance x du centre de l'écran est donnée par la somme des deux amplitudes $\phi_1(x)$ et $\phi_2(x)$.

L'expérience précédente peut être modifiée en juxtaposant des écrans comportant un grand nombre de fentes [8]. Dans ce cas, tous les chemins sont possibles et l'amplitude de probabilité totale est donnée par la somme des contributions des amplitudes partielles relatives à toutes les fentes.

Feynman a étendu ces résultats au cas d'une particule se déplaçant d'un point espace-temps (x', t') à un autre (x'', t'').

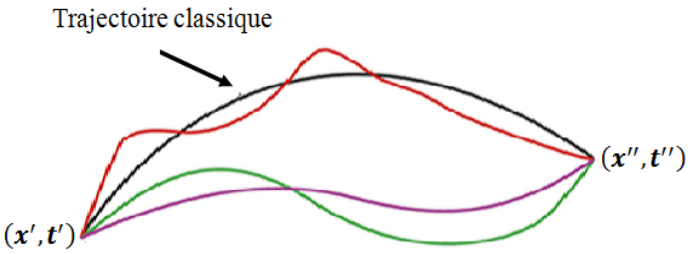


Fig 1.3 : Le chemin classique.

L'amplitude de probabilité correspondante est appelée "*propagateur*".

Il est donné par :

$$K\left(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}\right)=\sum_{\substack{sur\ tous\\ les\ chemins\\ possibles}}\Phi\left[x\left(t\right)\right]. \tag{1.4}$$

Avec

$$\Phi[x(t)]=const\exp\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}\left[x(t)\right]. \tag{1.5}$$

Où la contribution de chaque chemin possède une phase proportionnelle à l'action $\mathcal{S}$.

1.3 Construction du propagateur

D'une part, nous considérons deux points espace-temps $(x^{'},t^{'})$ et $(x^{''},t^{''})$ et nous divisons l'intervalle des temps $[t^{'},t^{''}]$ en N intervalles égaux de largeur ε, avec $\varepsilon=t_i-t_{i-1}$ pour $i=1,2,3...,N$. Posons $x^{'}=x(t^{'})$ et $x^{''}=x\left(t^{''}\right)$. Vu que ces deux points $x^{'}$ et $x^{''}$ sont fixes, alors $dx^{'}$ et $dx^{''}$ sont nulles.

D'autre part, dans le cas d'un intervalle infinitésimal de temps ε, le propagateur d'une particule se mouvant entre deux points très voisins et soumise à un potentiel $U(x)$ peut s'écrire comme [25, 26] :

$$\begin{aligned}K(x_{n+1},t_{n+1};x_n,t_n) &= K(x_{n+1},x_n;\varepsilon)\\ &\equiv \left[\frac{2i\pi\hbar\varepsilon}{m}\right]^{-1/2}\exp\left\{\frac{i\varepsilon}{\hbar}\left[\frac{m}{2}\frac{(x_{n+1}-x_n)^2}{\varepsilon^2}-U(x_n)\right]\right\}.\end{aligned} \tag{1.6}$$

Où m la masse de la particule et $\hbar=\frac{h}{2\pi}$.

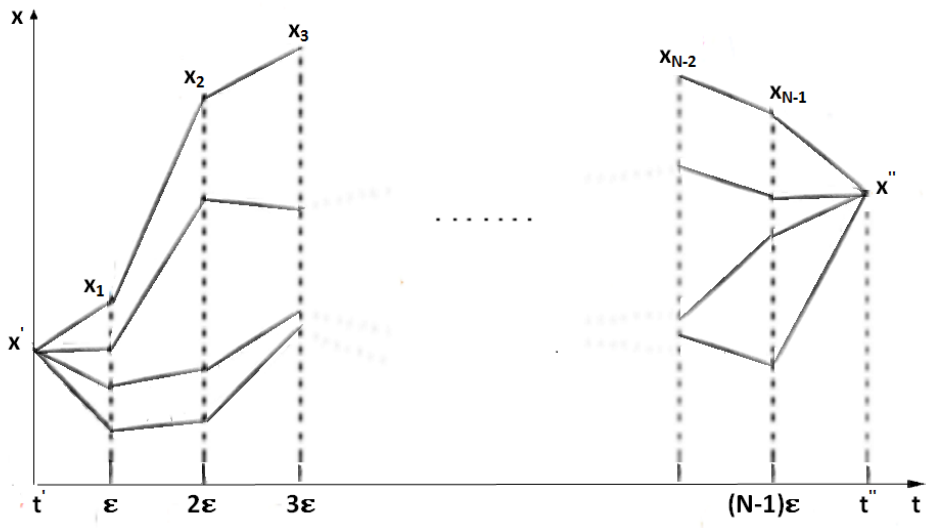


Fig 1.4 : Les chemins espace-temps.

Nous pouvons ainsi construire de proche en proche le propagateur global via les propagateurs partiels correspondants aux N intervalles de temps infinitésimaux ε où la sommation (1.4) peut être évaluée par une fonctionnelle de la forme [5] :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right) = \int \mathfrak{D}x\left(t\right)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}\left(x\left(t\right)\right)\right]. \tag{1.7}$$

Où la mesure de Weiner $\mathfrak{D}$ [5] et l'action $\mathcal{S}$ sont respectivement données par :

$$\mathfrak{D}x\left(t\right) = \left[\frac{2i\pi\hbar\varepsilon}{m}\right]^{-1/2}\prod_{n=1}^{N-1}\frac{dx_n}{\left[\frac{m}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^{-1/2}}, \tag{1.8}$$

et

$$\mathcal{S}\left(x\left(t\right)\right) = \sum_{n=1}^{N}\mathcal{S}\left(x_n,x_{n-1};\varepsilon\right) \equiv \sum_{n=1}^{N}\left[\frac{m}{2}\frac{\left(x_n-x_{n-1}\right)^2}{\varepsilon} - \varepsilon U(x_n)\right]. \tag{1.9}$$

Notons que le chemin qui contribue à l'intégrale n'est pas seulement celui qui minimise l'action comme dans le cas classique ($\hbar \to 0$), mais tous les chemins que nous avons dénotés $x(t)$ sont possibles. Il s'agit donc d'une intégrale fonctionnelle.

1.4 Le propagateur et l'équation de Schrödinger

L'objet principal de la résolution de l'équation de Schrödinger est la détermination de l'opérateur évolution **U** qui génère la translation de ce système dans le temps :

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle = H\left|\psi\left(t\right)\right\rangle . \tag{1.10}$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système.

L'état $\left|\psi\left(t^{''}\right)\right\rangle$ s'écrit en fonction de l'état $\left|\psi\left(t^{'}\right)\right\rangle$ comme :

$$\left|\psi\left(t^{''}\right)\right\rangle = \mathbf{U}(t^{''},t^{'})\left|\psi\left(t^{'}\right)\right\rangle . \tag{1.11}$$

Où

$$\mathbf{U}\left(t^{''},t^{'}\right) = \exp\left[\frac{-i}{\hbar}H\left(t^{''}-t^{'}\right)\right], \tag{1.12}$$

représente l'opérateur évolution dans le temps avec $t^{''} > t^{'}$. Considérons une particule dans un potentiel $U\left(x\right)$, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + U\left(x\right). \tag{1.13}$$

Dans la représentation des positions x, l'équation d'évolution devient :

$$\left\langle x^{''}\right|\left.\psi\left(t^{''}\right)\right\rangle = \left\langle x^{''}\right|\exp\left(\frac{-i}{\hbar}H\left(t^{''}-t^{'}\right)\right)\left|\psi\left(t^{'}\right)\right\rangle . \tag{1.14}$$

Injectons la relation de fermeture sur les positions x :

$$\int dx\left|x\right\rangle\left\langle x\right| = 1. \tag{1.15}$$

L'équation (1.14) prend la forme suivante :

$$\left\langle x^{''}\right|\left.\psi\left(t^{''}\right)\right\rangle = \int dx^{'}\left\langle x^{''}\right|\exp\left(\frac{-i}{\hbar}H\left(t^{''}-t^{'}\right)\right)\left|x^{'}\right\rangle\left\langle x^{'}\right|\left|\psi\left(t^{'}\right)\right\rangle . \tag{1.16}$$

La formulation de Feynman décrit un état $\left|\psi\left(x^{''},\ t^{''}\right)\right\rangle$ en terme d'une somme des amplitudes de probabilité d'un état $\left|\psi\left(x^{'},\ t^{'}\right)\right\rangle$ pour $t^{''} > t^{'}$. Mathématiquement, nous

obtenons :

$$\psi\left(x^{''},t^{''}\right)=\int K\left(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}\right)\ \psi\left(x^{'},t^{'}\right)dx^{'}. \tag{1.17}$$

Nous appellons le noyau $K\left(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}\right)\ =\left\langle x^{''}\right|\exp\left(\frac{-i}{\hbar}H\left(t^{''}-t^{'}\right)\right)\left|x^{'}\right\rangle$, le propagateur de la fonction d'onde $\psi\left(x^{'},t^{'}\right)$ du point de l'espace entre les deux états.

Nous notons que toute information désirée sur le système physique à étudier est contenue dans le propagateur. En effet, une fois que son expression est explicitée, nous pouvons extraire le spectre énergétique qui caractérise un système quantique donné sans avoir à résoudre l'équation de Schrödinger.

1.5 L'intégrale de chemin dans l'espace des phases

Nous avons trouvé précédemment que le propagateur de Feynman n'est autre que l'élément de matrice de l'opérateur évolution dans le temps $\mathbf{U}(t^{''},t^{'})$ entre deux états $|x^{''}\rangle$ et $\left|x^{'}\right\rangle$ de l'espace des configurations

$$K\left(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}\right)=\left\langle x^{''}\left|e^{-\frac{iT}{\hbar}H}\right|x^{'}\right\rangle,\quad T=t^{''}-t^{'}. \tag{1.18}$$

$[t^{'},t^{''}]$ est l'intervalle de temps dans lequel se produit le passage de l'état $\left|x^{'},t^{'}\right\rangle$ à l'état $\left|x^{''},t^{''}\right\rangle$.

Il est facile d'établir le propagateur (1.18) sous forme d'une intégrale multiple de Riemann de dimension N, en divisant l'opérateur évolution dans le temps en un produit de N opérateurs infinitésimaux, par le produit de Lie-Trotter [11].

Nous aurons :

$$e^{-\frac{iT}{\hbar}H}=\lim_{N\to\infty}\left\{\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar mN}\right]\exp\left[-\frac{iT}{\hbar N}U(x_n)\right]\right\}^N. \tag{1.19}$$

Dans ce cas, l'équation (1.18) peut être réécrite comme :

$$K\left(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}\right)=\lim_{N\to\infty}\left\langle x^{''}\left|\left\{\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar mN}\right]\exp\left[-\frac{iT}{\hbar N}U(x_n)\right]\right\}^N\right|x^{'}\right\rangle. \tag{1.20}$$

En insérant $(N-1)$ fois la relation de fermeture $\int |x_n\rangle\, dx_n\, \langle x_n| = 1$, entre les N nouveaux opérateurs d'évolution dans l'expression (1.20), on a donc :

$$K\left(x'', t''; x', t'\right) = \lim_{N\to\infty} \int \ldots \int \prod_{n=1}^{N} \exp\left[-\frac{iTU(x_n)}{\hbar N}\right] \times \left\langle x_n \left| \exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar m N}\right] \right| x_{n-1} \right\rangle \prod_{n=1}^{N-1} dx_n. \tag{1.21}$$

En tenant compte de la relation de fermeture de l'espace des impulsions $\int |p_n\rangle\, dp_n\, \langle p_n| = 1$, nous injectons cette dernière dans l'expression de l'élément de matrice de l'opérateur énergie cinétique :

$$\left\langle x_n \left| \exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar m N}\right] \right| x_{n-1} \right\rangle = \int \langle x_n| \exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar m N}\right] |p_n\rangle\, \langle p_n|x_{n-1}\rangle\, dp_n. \tag{1.22}$$

D'autre part, les fonctions propres de l'opérateur p sont données par l'expression suivante :

$$\left\langle x_n \left| \exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar m N}\right] \right| x_{n-1} \right\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left[\frac{T}{2mN}p_n^2 - p_n(x_n - x_{n-1})\right]\right]\, dp_n, \tag{1.23}$$

et après intégration sur la variable p_j, l'équation (1.23) en découle :

$$\left\langle x_n \left| \exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar m N}\right] \right| x_{n-1} \right\rangle = \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar\varepsilon}} \exp\left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon}\left(x_n - x_{n-1}\right)^2\right], \tag{1.24}$$

où $\quad \varepsilon = \frac{T}{N}$

En substituant l'équation (1.24) dans l'équation (1.21), le propagateur $K\left(x'', t''; x', t'\right)$ aura donc comme expression :

$$K\left(x'', t''; x', t'\right) = \lim_{N\to\infty} \int \ldots \int \prod_{n=1}^{N} \sqrt{\frac{m}{2i\pi\hbar\varepsilon}} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2\varepsilon}(x_n - x_{n-1})^2 - \varepsilon U(x_n)\right]\right] \prod_{n=1}^{N-1} dx_n. \tag{1.25}$$

Nous pouvons formuler en plus, le terme $\prod_{n=1}^{N} e^{\omega_n}$ comme $exp(\sum_{n=1}^{N} \omega_n)$ et le propagateur (1.25) prendra alors, la forme usuelle ci-après :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right) = \lim_{N\to\infty}\left[\frac{m}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^{N/2}\int ...\int \times \exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{m}{2\varepsilon}(x_n-x_{n-1})^2-\varepsilon U(x_n)\right]\right]\prod_{n=1}^{N-1}dx_n. \quad (1.26)$$

Nous retrouvons ainsi la forme lagrangienne du propagateur de Feynman.

Il s'avère parfois avantageux de travailler avec l'hamiltonien au lieu du lagrangien pour résoudre des problèmes faisant intervenir des contraintes [27] (exemple : Particule confinée dans un secteur, rotateur rigide etc..). Pour ce faire, on remplace le terme $\left\langle x_n\left|\exp\left[-\frac{ip^2}{2\hbar m\varepsilon}\right]\right|x_{n-1}\right\rangle$ par sa formulation intégrale (1.23), il vient alors :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right) = \lim_{N\to\infty}\int ...\int \exp\frac{i}{\hbar}\sum_{n=1}^{N}\left[p_n(x_n-x_{n-1})-\varepsilon(\frac{p_n^2}{2m}-U(x_n))\right] \times\left[\frac{1}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^N\prod_{n=1}^{N-1}dx_n\prod_{n=1}^{N}dp_n. \quad (1.27)$$

Nous pouvons aussi réécrire l'équation (1.27) sous une forme condensée en utilisant les variables continues $x(t)$ et $p(t)$. Il vient :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right)=\int ...\int \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''}\left(p\dot{x}\ -H(x,p)\right)dt\right]\ \mathfrak{D}x\left(t\right)\mathfrak{D}p\left(t\right). \quad (1.28)$$

C'est l'expression du propagateur de Feynman dans l'espace des phases.

1.6 Passage du propagateur à la fonction de Green

D'après la section précédente, le propagateur en fonction de l'opérateur d'évolution dans le temps est donné par [28, 18] :

$$K\left(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}\right) = \langle x^{''}|\mathbf{U}\left(t^{''},t^{'}\right)|x^{'}\rangle, \tag{1.29}$$

Par ailleurs, il est possible d'extraire le spectre d'énergie ainsi que la fonction d'onde correspondante d'un système physique donné à partir de la fonction de Green. Cette dernière n'est autre que la transformée de Fourier du propagateur. En fait,

$$G\left(x^{''},x^{'};E\right) = \frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty} dT e^{i(E+i\varepsilon)T/\hbar} K\left(x^{''},x^{'};T\right), \tag{1.30}$$

où ε est une constante positive :

$$(H-E)\ G\left(x^{''},x^{'};E\right) = \delta\left(x^{''}-x^{'}\right). \tag{1.31}$$

L'expression (1.12), nous permet d'écrire :

$$G\left(x^{''},x^{'};E\right) = \langle x^{''}|\frac{1}{H-E-i\varepsilon}|x^{'}\rangle, \tag{1.32}$$

en insérant la relation de fermeture sur $|n,\ell\rangle$ dans l'équation (1.30). Il en découle :

$$G\left(x^{''},x^{'};E\right) = \frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty}\sum_{n,l} dT\langle n,\ell|e^{i(E+i\varepsilon)T/\hbar}e^{-iHT/\hbar}|x^{'}\rangle\langle x^{''}|n,\ \ell\rangle, \tag{1.33}$$

ou encore

$$G\left(x^{''},x^{'};E\right) = \sum_{n,\ \ell}^{\infty}\frac{\chi^{*}_{n,\ \ell}\left(x^{'}\right)\chi_{n,\ \ell}\left(x^{''}\right)}{E_{n,\ \ell}-E-i\varepsilon}, \tag{1.34}$$

Ce qui donne

$$K(x^{''},t^{''};x^{'},t^{'}) = \sum_{n,\ \ell}^{\infty}\chi^{*}_{n,\ \ell}\left(x^{'}\right)\chi_{n,\ \ell}\left(x^{''}\right)e^{-iE_{n,\ell}T/\hbar}. \tag{1.35}$$

$\chi_{n,\ \ell}(x)$ est la fonction d'onde relative à l'énergie propre $E_{n,\ \ell}$.

1.7 Applications

Afin d'illustrer le formalisme de Feynman, nous présentons quelques applications :

1.7.1 Particule libre

A une dimension, le lagrangien relatif à la particule libre est donné par :

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2. \tag{1.36}$$

Il existe plusieurs méthodes de calcul du propagateur relatif à la particule libre telles que : La méthode des intégrations successives [8], la formule de Van Vleck-Pauli-Morette [29].... Nous utilisons ici une nouvelle technique à savoir la forme hamiltonienne.

Soit le propagateur K relatif à la particule libre définie par :

$$K(x^{''}, x^{'}; T\ ) = \left\langle x^{''} | e^{-\frac{iTp^2}{2\hbar m}} | x^{'} \right\rangle. \tag{1.37}$$

En injectant la relation de fermeture de l'espace de phase $\int_{-\infty}^{+\infty} dp\, |p\rangle \langle p| = 1$ dans (1.37), il vient :

$$K(x^{''}, x^{'}; T\ ) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \left\langle x^{''} | p \right\rangle e^{-\frac{iTp^2}{2\hbar m}} \left\langle p | x^{'} \right\rangle, \tag{1.38}$$

sachant que :

$$\left\langle x^{''} | p \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(\frac{ipx^{''}}{\hbar}), \tag{1.39}$$

et

$$\left\langle p | x^{'} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp(-\frac{ipx^{'}}{\hbar}). \tag{1.40}$$

Et en utilisant $\left\langle x^{''} | p \right\rangle$ et $\left\langle p | x^{'} \right\rangle$ par son expression dans (1.38) , il vient :

$$K(x^{''}, x^{'}; T\ ) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp \frac{i}{\hbar} \left[p(x^{''} - x^{'}) - \frac{Tp^2}{2m} \right]. \tag{1.41}$$

En utilisant le résultat :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left[-\frac{\alpha}{2}(x - j/2)^2 + \frac{j^2}{2\alpha} \right] = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} e^{\frac{j^2}{2\alpha}}, \tag{1.42}$$

avec :

$$\begin{cases} j = \frac{i}{\hbar}(x^{''} - x^{'}) \\ \alpha = \frac{T}{m}\frac{i}{\hbar} \end{cases}, \tag{1.43}$$

Après intégration, nous obtenons l'expression finale du propagateur :

$$K(x^{''},x^{'};T\ ) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar T}} e^{\frac{im(x^{''}-x^{'})^2}{2\hbar T}}. \tag{1.44}$$

Ce qui représente le propagateur relatif à la particule libre.

1.7.2 Oscillateur harmonique

Van Vleck-Pauli-Morette ont montré que le calcul quantique du propagateur relatif à un lagrangien de type quadratique se ramène à un calcul classique du propagateur [29], Il est donné par :

$$K_{OH}(x_T,t_T;x_0,t_0) = \sqrt{\frac{1}{2\pi i\hbar}\left|\frac{\partial^2\mathcal{S}_{cl}}{\partial x_0\partial x_T}\right|}\exp\frac{i\mathcal{S}_{cl}}{\hbar}. \tag{1.45}$$

$\mathcal{S}_{cl}$ est l'action classique.

Nous allons dans ce qui suit utiliser cette technique pour calculer le propagateur relatif au lagrangien relatif à l'oscillateur harmonique avec les conditions initiales suivantes : $x(t^{'}=0)=x^{'}$ et $x(t^{''}=T)=x^{''}$ avec $t^{''}-t^{'}=t^{''}\equiv T$.

Son lagrangien s'écrit :

$$L(x,\dot{x}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{1.46}$$

Le principe de moindre action nous conduit à l'équation de Lagrange suivante :

$$\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = 0, \tag{1.47}$$

ce qui donne :

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0, \tag{1.48}$$

cette équation admet la solution suivante :

$$x(t) = A\cos\omega t + B\sin\omega t, \tag{1.49}$$

l'utilisation des conditions aux limites précédentes conduit à la détermination des constantes A et B :

$$\begin{cases} A = x_0 \\ B = \frac{x_T - x_0 \cos \omega T}{\sin \omega T} \end{cases} . \tag{1.50}$$

La substitution de (1.50) dans (1.49) donne :

$$x(t) = \frac{x_T \sin \omega t - \omega x_0 \sin \omega (T-t)}{\sin \omega T}, \tag{1.51}$$

la dérivation de (1.51) donne :

$$\dot{x}(t) = \frac{x_T \omega \cos \omega t - x_0 \omega^2 \cos \omega (T-t)}{\sin \omega T}. \tag{1.52}$$

En substituant les deux dernières équations dans l'expression de l'action classique, nous trouvons :

$$\mathcal{S}_{cl} = \frac{m\omega}{2 \sin \omega T} \left[(x_T^2 + x_0^2) \cos \omega T - 2 x_0 x_T \right] . \tag{1.53}$$

Le propagateur devient alors :

$$K_{OH}(x^{''}, T; x^{'}, 0) = \sqrt{\frac{m\omega}{2i\pi\hbar \sin \omega T}} \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m\omega}{2 \sin \omega T} \left[(x^{''2} + x^{'2}) \cos \omega T - 2 x^{'} x^{''} \right] \right\} . \tag{1.54}$$

Ainsi, le propagateur est entièrement défini en fonction de $\omega, T, x^{'}$ et $x^{''}$.

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des concepts et des généralités sur les intégrales de chemins de Feynman et nous avons montré que la grandeur de base est le propagateur qui représente la somme d'une infinité d'amplitudes partielles associée à tous les chemins d'espace-temps possibles.

Chapitre 2

Les transformations des coordonnées et du temps dans le formalisme des intégrales de Feynman

2.1 Introduction

Pendant les dernières décennies, plusieurs travaux réalisés en mécanique quantique non relativiste avaient pour but la résolution de l'équation de Schrödinger relative à des potentiels de formes compliquées [30, 31]. Le gain d'intérêt que revêtent de tels travaux, provient du fait que les solutions exactes obtenues, serviront à tester la fiabilité aussi bien des méthodes perturbatives que des méthodes non perturbatives utilisées en physique [32, 33, 34].

Par ailleurs, l'application du formalisme des intégrales de chemins en mécanique quantique non-relativiste a permis d'étudier d'une manière satisfaisante les problèmes de la particule libre [11], de l'oscillateur harmonique [8] et ceux relatifs à des systèmes décrits par des lagrangiens quadratiques en coordonnées et en vitesses [8, 9]. Ce formalisme a cependant, rencontré de sérieuses difficultés dans l'étude de l'atome d'hydrogène ; il a fallu attendre plusieurs années pour que ces difficultés soient surmontées par l'introduction de la transformation spatio-temporelle de Duru-Kleinert [9, 12]. Ce qui a permis enfin de venir au bout de ce problème.

En effet, en raison des difficultés stimulantes, Duru et Kleinert ont utilisé la transformation de Kustaanheimo-Stifel (KS) [28] pour la première fois dans l'intégrale de chemin pour un certain nombre de potentiels tels que le potentiel de Coulomb et l'atome d'hydrogène [12, 28] en 1979 et ensuite les potentiels de Pöschl-Teller [35, 14], Hulthèn [15], Rosen-Morse et Scraf [9].

La technique de Duru-Kleinert repose sur une transformation de coordonnées $x \rightarrow z$ [36] suivie d'une transformation temporelle $t \rightarrow \mathfrak{s}$ [18]. Nous notons qu'il existe deux types de transformations temporelles :

* *Transformation locale du temps :* Elle dépend de la position où $d\mathfrak{s} = f[\overrightarrow{z}(t)]dt$.

Avec $f[\overrightarrow{z}(t)]$ est une fonction connue de la position $\overrightarrow{z}$.

* *Transformation globale du temps* : Transforme le paramètre temps (t) en un nouveau paramètre $\mathfrak{s}$ ($\mathfrak{s}$ appelé pseudo-temps).

$$t \rightarrow g(\mathfrak{s}) \rightarrow \mathfrak{s} = g^{-1}(t). \tag{2.1}$$

Nous rappelons dans ce qui suit, l'application des transformations spatio-temporelles en mécanique classique. Ensuite, nous présentons quelques définitions puis le développement de la méthode. Et nous achèverons enfin par des exemples d'application.

2.2 Transformation locale du temps en mécanique classique

Afin d'illustrer les transformations spatio-temporelles en mécanique quantique, nous les présentons d'abord en mécanique classique. En effet, la transformation locale du temps (2.1) apparait naturellement en mécanique classique dans le cas des forces centrales standard (force de gravitation). Le principe variationnel $\delta\mathcal{S} = 0$ conduit en coordonnées polaires à deux équations :

$$m\ddot{r} - \frac{\ell^2}{mr^3} + \frac{dU}{dr} = 0, \tag{2.2}$$

et

$$mr^2\dot{\theta} = \ell. \tag{2.3}$$

L'équation (2.3) exprime la conservation du moment cinétique ℓ, alors que l'équation (2.2) exprime la conservation de l'énergie E du système et est utilisée explicitement dans la première (2.2) .

L'intégration de (2.2) donne :

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

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

Nous notons que nous nous intéressons souvent en mécanique 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 : $d\theta = \frac{\ell}{mr^2}dt$. Nous pouvons considérer cette équation comme une transformation locale de temps. Elle devient plus intéressante encore lorsqu'elle est suivie de la transformation de coordonnée $r \to u = f(r)$ avec $u = \frac{1}{r}$.

L'équation de l'orbite devient alors :

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = -\frac{m}{\ell^2}\frac{d}{du}\left[U\left(\frac{1}{u}\right)\right]. \tag{2.5}$$

Cette équation est la transformée de l'équation (2.2) .

Dans le cas de la gravitation (problème de Kepler) :

$$U(r) = -\frac{k}{r} \Longrightarrow U(u) = -ku. \tag{2.6}$$

Où k est une constante.

L'équation (2.5) devient :

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = \frac{mk}{\ell^2}. \tag{2.7}$$

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

Ainsi, le problème de Kepler a été ramené à celui d'un oscillateur harmonique à l'aide

d'une transformation locale de temps et une transformation locale de coordonnées.

2.3 Notion de « promoteur »

La fonction de Green $G\left(z'', z'; E\right)$ joue un rôle important dans le formalisme de Feynman. Elle nous permet de tirer le spectre des énergies à partir de ces pôles et d'exposer par ailleurs les fonctions d'onde correspondantes à partir des résidus aux pôles. Cette fonction n'est autre que la transformée de Fourier du propagateur, elle est donnée par :

$$G\left(z'', z'; E\right) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^\infty e^{\frac{iE\mathfrak{s}}{\hbar}} K_\ell\left(z'', z'\ ; \mathfrak{s}\right) d\mathfrak{s}. \tag{2.8}$$

Nous pouvons écrire cette équation comme une intégrale sous la forme :

$$G\left(z'', z'; E\right) = \frac{1}{i\hbar}\int P\left(z'', z; \mathfrak{s}\right) d\mathfrak{s}. \tag{2.9}$$

Où le promotor $P\left(z'', z'; \mathfrak{s}\right)$ n'est autre que $e^{\frac{iE\mathfrak{s}}{\hbar}} K_\ell\left(z'', z; \mathfrak{s}\right)$.
Sous sa forme intégrale, ce dernier s'écrit comme :

$$P\left(z'', z'; \mathfrak{s}\right) = \int e^{\frac{iw}{\hbar}} \mathfrak{D}z\left(t\right). \tag{2.10}$$

Où

$$\begin{aligned} w &= \int_{t'}^{t''} \left(L + E\right) dt \\ &= S + E\left(t'' - t'\right), \end{aligned} \tag{2.11}$$

est appelée fonction caractéristique de Hamilton [9].

2.4 Les transformations des coordonnées et du temps dans le formalisme des intégrales de Feynman

Considérons le cas $D = 1$:

2.4.1 Transformation du propagateur

Il est possible par cette méthode, de passer d'un propagateur difficile à calculer à une forme de propagateur que l'on sait calculer. Cette technique repose sur une transformation de coordonnées $x \rightarrow z$ suivie d'une transformation temporelle $t \rightarrow \mathfrak{s}$ [18] : Pour mieux illustrer cette méthode, considérons une particule en mouvement linéaire repérée par les positions x' et x'' aux instants fixés t' et t'' respectivement. Le propagateur qui gouverne son évolution dans le potentiel $U(x)$ est défini par :

$$K_\ell \left(x'', t''; x', t' \right) = \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} L dt \right\} \mathfrak{D} \left[x \left(t \right) \right], \tag{2.12}$$

où

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - U \left(x \right). \tag{2.13}$$

Sous une forme discrète, ce dernier est donné par :

$$K_\ell \left(x'', t''; x', t' \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2 i \pi \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \int ... \int \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^{N} \mathcal{S}_j \right] \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \tag{2.14}$$

où

$$\mathcal{S}_j = \frac{m}{2\varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon U(x_j). \tag{2.15}$$

Supposons que le potentiel $U(x)$ est aussi compliqué de telle sorte qu'une évaluation directe de l'intégrale de chemin ne soit pas possible. Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer une transformation de coordonnées $x \rightarrow z$ représentée par $x = f(z)$ accompagnée d'une transformation temporelle $t \rightarrow \mathfrak{s}$ définie par $dt = f(x) d\mathfrak{s}$ [9, 18].

Introduisons l'opérateur d'identité donné par :

$$\frac{1}{H - E} = f_r \left(x, t \right) \frac{1}{f_l \left(x, t \right) \left(H - E \right) f_r \left(x, t \right)} f_l \left(x, t \right). \tag{2.16}$$

Où H et E sont respectivement, l'opérateur hamiltonien et l'opérateur de l'énergie du système alors que f_l et f_r sont deux fonctions arbitraires appelées les fonctions régulatrices.

Le nouveau pseudo-temps $\mathfrak{s}$ introduit à la place de t doit satisfaire la condition :

$$\int_0^{s''} d\mathfrak{s} f_l\left(f\left(z\left(\mathfrak{s}\right)\right),\mathfrak{s}\right) f_r\left(f\left(z\left(\mathfrak{s}\right)\right);\mathfrak{s}\right) = T \equiv t'' - t'. \tag{2.17}$$

La solution unique ($s'' > 0$) de l'équation ci-dessus vérifie la relation :

$$s'' = \int_{t'}^{t''} \frac{dt}{f_l\left(x,t\right) f_r\left(x,t\right)} = \int_{t'}^{t''} \frac{dt}{f'^2(z)}. \tag{2.18}$$

Pour simplifier les calculs, nous avons choisi :

$$f_l\left(x,t\right) = f_r\left(x,t\right) = f'(z). \tag{2.19}$$

En outre, il existe un lien entre le propagateur $K_\ell(z'', t''; z', t')$ et la fonction de Green $G(z'', z'; E)$:

$$\begin{aligned} G(z'', z'; E) &= \langle z''| \frac{1}{H - E - i\varepsilon} |z'\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dT e^{i(E+i\varepsilon)T/\hbar} K_\ell\left(z'', z'; T\right), \end{aligned} \tag{2.20}$$

où $\varepsilon > 0$

de même

$$K_\ell\left(z'', z'; T\right) = \int_0^\infty \frac{dE}{2\pi i} e^{-iET/\hbar} G\left(z'', z'; E\right). \tag{2.21}$$

Comme il a été signalé précédemment, nous remarquons que la fonction de Green $G\left(z'', z'; E\right)$ n'est autre que la transformée de Fourier du propagateur $K_\ell(z'', t''; z', t')$.

Examinons, dans ce qui suit, comment se transforme l'expression générale du propagateur (2.14) après l'introduction du double changement de variables $x \to z$ et $t \to \mathfrak{s}$. Le terme représentant l'énergie cinétique de la particule de masse m dans un intervalle de temps infinitésimal ε est donné par :

$$\varepsilon T_j = \frac{m}{2} \frac{\left[x_j - x_{j-1}\right]^2}{\varepsilon} \equiv \frac{m}{2} \frac{\left[f\left(z_j\right) - f\left(z_{j-1}\right)\right]^2}{\varepsilon}, \tag{2.22}$$

d'une manière explicite, le terme $(x_j - x_{j-1})$ apparaissant dans l'équation ci-dessus

s'écrit :

$$\triangle x_j = x_j - x_{j-1} \ , \tag{2.23}$$

où

$$\begin{cases} x_j = f\left(z_j\right) \\ x_{j-1} = f\left(z_{j-1}\right) \end{cases} . \tag{2.24}$$

Nous utilisons la notion de la mid-point :

$$\widetilde{z}_j = \frac{z_{j-1} + z_j}{2}, \tag{2.25}$$

et

$$\Delta z_j = z_j - z_{j-1}. \tag{2.26}$$

On peut écrire $z_{_j}$ et z_{j-1} en fonction de $\widetilde{z}_j$ et Δz_j :

$$\begin{cases} z_j = \widetilde{z}_j + \frac{\Delta z_j}{2} \\ z_{j-1} = \ \widetilde{z}_j - \frac{\Delta z_j}{2} \end{cases} . \tag{2.27}$$

Le développement de $f(z_j)$ en série de Taylor conduit à :

$$f(z_j) = f\left(\widetilde{z}_j + \frac{\Delta z_j}{2}\right) \equiv f(\widetilde{z}_j) + f'(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} + f'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^3}{48} + ..., \tag{2.28}$$

de même

$$f(z_{j-1}) = f\left(\widetilde{z}_j - \frac{\Delta z_j}{2}\right) \equiv f(\widetilde{z}_j) - f'(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f\ ''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} - f'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^3}{48} + ... \tag{2.29}$$

Le développement de Δx_j au $3^{ème}$ ordre conduit à :

$$\Delta x_j = f\left(z_j\right) - f\left(z_{j-1}\right) \equiv f'(\widetilde{z}_j)\Delta z_j + f'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^3}{24}. \tag{2.30}$$

Ce qui donne :

$$(\Delta x_j)^2 = f'^2(\widetilde{z}_j)(\Delta z_j)^2 \left[1 + \frac{1}{12}\frac{f'''(\widetilde{z}_j)}{f'(\widetilde{z}_j)}(\Delta z_j)^2\right], \tag{2.31}$$

nous avons utilisé ici le développement $(1+\varepsilon)^2 \approx 1 + 2\varepsilon$.

Le terme énergie cinétique aura pour forme :

$$\varepsilon T_j = \frac{m\left(\triangle z_j\right)^2 f'^2\left(\widetilde{z}_j\right)}{2\varepsilon}\left[1 + \frac{1}{12}\left(\triangle z_j\right)^2 \frac{f'''\left(\widetilde{z}_j\right)}{f'\left(\widetilde{z}_j\right)}\right]. \tag{2.32}$$

D'autre part, le terme représentant l'énergie potentielle U_j se transforme comme suit :

$$\varepsilon U(x_j) = \varepsilon U\left\{f(\widetilde{z}_j\right\} + 0(\varepsilon^2) \equiv \varepsilon U(f_j). \tag{2.33}$$

Effectuons dans le but d'écrire le terme T_j sous sa forme standard, un second changement de variable $t \longrightarrow \mathfrak{s}$ où la nouvelle variable temps $\mathfrak{s}$ est reliée à t par :

$$dt = \left[f'(z(\mathfrak{s}))\right]^2 d\mathfrak{s}. \tag{2.34}$$

Le nouvel intervalle de temps est :

$$\sigma_j = s_j - s_{j-1}. \tag{2.35}$$

Les deux paramètres infinitésimaux ε et σ_j correspondant respectivement à t et $\mathfrak{s}$, vérifient l'équation :

$$\varepsilon = \sigma_j f'(z_j) f'(z_{j-1}). \tag{2.36}$$

En outre, nous avons :

$$f'\left(z_j\right) = f'\left(\widetilde{z}_j\right) + f''(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} + ..., \tag{2.37}$$

et

$$f'\left(z_{j-1}\right) = f'\left(\widetilde{z}_j\right) - f''(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} + ... \tag{2.38}$$

Le développement de $f'(z_j)$ et $f'(z_{j-1})$ en série des puissances de $\widetilde{z}_j$ et Δz_j conduit à :

$$f'(z_j)f'(z_{j-1}) = [f'(\widetilde{z}_j)]^2 \left[1 + \frac{(\Delta z_j)^2}{4}\left\{\frac{f_j'''}{f_j'} - \left(\frac{f_j''}{f_j'}\right)^2\right\}\right]. \tag{2.39}$$

Nous pouvons aussi écrire ε après la transformation comme :

$$\varepsilon = \sigma_j f_j'^2 \left\{1 + \frac{1}{4}(\Delta z_j)^2 \left[\frac{f_j'''}{f_j'} - \left(\frac{f_j''}{f_j'}\right)^2\right]\right\}. \tag{2.40}$$

Le terme énergie cinétique devient :

$$\begin{aligned}\frac{m}{2\varepsilon}(\Delta x_j)^2 &= \frac{m}{2} f_j'^2 (\Delta z_j)^2 \left(1 + \frac{1}{12}\frac{f'''(\widetilde{z}_j)}{f'(\widetilde{z}_j)}(\Delta z_j)^2\right) \\ &\times \frac{1}{\sigma_j f_j'^2 \left\{1 + \frac{1}{4}(\Delta z_j)^2 \left(\frac{f_j'''}{f_j'} - \frac{f_j''^2}{f_j'^2}\right)\right\}}.\end{aligned} \tag{2.41}$$

En retenant uniquement les termes en $(\Delta z_j)^4$, il vient :

$$\frac{m}{2\varepsilon}(\Delta x_j)^2 = \frac{m}{2\sigma_j}(\Delta z_j)^2 + \frac{m}{8\sigma_j}(\Delta z_j)^4 \left(\frac{f_j''^2}{f_j'^2} - \frac{2}{3}\frac{f_j'''}{f_j'}\right), \tag{2.42}$$

Le terme exponentiel du propagateur est donné par :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j} = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{m}{2\sigma_j}(\Delta z_j)^2 - \sigma_j\, f_j'^2 U_j + \frac{m}{8\sigma_j}\left(\frac{f_j''^2}{f_j'^2} - \frac{2}{3}\frac{f_j'''}{f_j'}\right)(\Delta z_j)^4\right\}\right], \tag{2.43}$$

alors que le terme énergie potentielle (2.33) s'écrira comme :

$$\varepsilon U(x_j) = \sigma_j f_j'^2 U(f_j) \equiv \sigma_j f_j'^2 U_j. \tag{2.44}$$

Considérons maintenant la mesure :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j = \prod_{j=1}^{N-1} f'(z_j)\, dz_j. \tag{2.45}$$

Où

$$dx_j = f'(z_j)dz_j, \tag{2.46}$$

la relation (2.45) devient :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j = \left[f'\left(z_{_N}\right) f'\left(z_0\right)\right]^{-\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N} \sqrt{f'\left(z_j\right) f'\left(z_{j-1}\right)} \prod_{j=1}^{N-1} dz_j. \tag{2.47}$$

En utilisant la relation de la démocratie :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dz_j = \prod_{j=1}^{N} d\left(\triangle z_j\right). \tag{2.48}$$

Et le résultat :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-ax^2 - bx^4\right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-ax^2 - \frac{3b}{4a^2}\right), \tag{2.49}$$

Dans notre cas :

$$\begin{cases} a = \frac{m}{2i\hbar\sigma_j} \\ b = \frac{m\lambda_j}{8i\hbar\sigma_j} \end{cases}, \tag{2.50}$$

avec $\lambda_j = \left(\frac{f_j''^2}{f_j'^2} - \frac{2}{3}\frac{f_j'''}{f_j'}\right)$.
Nous aboutissons à :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j} = \exp\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{m}{2\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \sigma_j\left[f_j'^2 U_j + \triangle U_j\right]\right\}, \tag{2.51}$$

avec

$$\triangle U_j = \frac{3\hbar^2}{8m}\lambda_j. \tag{2.52}$$

Le propagateur $K_\ell(z'', z'; s'')$ prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} K_\ell(z'', z'; s'') &= \lim_{N\to\infty}\left[f'\left(z''\right) f'\left(z'\right)\right]^{\frac{-1}{2}} \prod_{j}^{N}\left[\frac{m}{2i\pi\hbar\sigma_j}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j}^{N-1} dz_j \\ &\quad \times \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{m(\Delta z_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j\left[f_j'^2 U_j + \triangle U_j\right]\right\}\right]. \end{aligned} \tag{2.53}$$

Les valeurs prises par le paramètre $\mathfrak{s}$ ne sont pas quelconques, elles doivent par contre

vérifier l'équation :

$$T = t'' - t' \equiv \int_{s'}^{s''} d\mathfrak{s} \left[f'\left(z(\mathfrak{s})\right) \right]^2 . \tag{2.54}$$

Cette condition peut être formulée comme suit :

$$\left[f'\left(z''\right) f'\left(z'\right) \right] \int_0^\infty ds\delta \left[T - \int_{s\prime}^{s''} d\mathfrak{s} \left[f'\left(z(\mathfrak{s})\right]^2 \right] = 1. \tag{2.55}$$

Afin de tenir compte de cette contrainte, nous injectons la fonction delta de Dirac relative aux paramètres t et $\mathfrak{s}$ dans l'expression du propagateur. Il vient :

$$\begin{aligned} K_\ell \left(f\left(z''\right), t''; f\left(z'\right), t' \right) &= \lim_{N\to\infty} f'\left(z''\right) f'\left(z'\right) \\ &\quad \times \int_0^\infty \delta \left(T - \int_{s'}^{s''} d\mathfrak{s} \left[f'\left(z(\mathfrak{s})\right]^2 \right) K_N \, ds. \end{aligned} \tag{2.56}$$

Où K_N est donné [18] par :

$$\begin{aligned} K_N &= \left[f'\left(z''\right) f'\left(z'\right) \right]^{-\frac{1}{2}} \int \prod_{j=1}^{N} \left(\frac{m}{2i\pi\hbar \, \sigma_j} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j} \prod_{j=1}^{N-1} dz_j \\ &\quad \times \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m(\Delta z_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j \left[f_j'^2 U_j + \triangle U_j \right] \right\} \right]. \end{aligned} \tag{2.57}$$

Partons de la transformée de Fourier d'une fonction :

$$\Psi\left(t\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \, \bar{\Psi}(E) dE, \tag{2.58}$$

et

$$\bar{\Psi}\left(E\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_0^{+\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} \Psi\left(t\right) dt. \tag{2.59}$$

Nous pouvons montrer que :

$$\delta\left(E\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \tag{2.60}$$

et

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iEt}{\hbar}} dE. \tag{2.61}$$

D'où alors :

$$\delta\left(T - \int_{s'}^{s''} d\mathfrak{s}\left[f'(z(\mathfrak{s}))\right]^2\right) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iE}{\hbar}\left(T - \int_{s'}^{s''} d\mathfrak{s} f'[(z(\mathfrak{s}))]^2\right)} \; dE. \tag{2.62}$$

Le propagateur devient :

$$\begin{aligned} K_\ell\left(f(z''), t''; f(z'), t'\right) &= \lim_{N\to\infty}\frac{1}{2\pi\hbar} f'(z').f'(z'')\left(\frac{m}{2i\pi\hbar\sigma_j}\right)^{\frac{N}{2}}\int_0^\infty ds \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iTE}{\hbar}} dE e^{\frac{i}{\hbar}E\int_0^{s''} d\mathfrak{s} f'^2} K_N. \end{aligned} \tag{2.63}$$

Nous arrivons après développement à :

$$\begin{aligned} K_\ell\left(f(z''), t''; f(z'), t'\right) &= \lim_{N\to\infty}\frac{\sqrt{f'(z'')f'(z')}}{2\pi\hbar}\left(\frac{m}{2i\pi\hbar\sigma_j}\right)^{\frac{N}{2}}\int_0^\infty ds \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iET}{\hbar}} dE \int_{-\infty}^{+\infty} ... \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{j=1}^{N-1} \\ &\quad dz_j \exp\left(\sum_{j=1}^{N}\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j\right). \end{aligned} \tag{2.64}$$

Avec

$$\mathcal{S}_j = \frac{m}{2\sigma_j}(\Delta z_j)^2 - \sigma_j\left(f_j'^2 U_j + \triangle U_j - E f_j'^2\right). \tag{2.65}$$

Nous pouvons extraire la fonction de Green $G(z'', z'; E)$ transformée de fourier du propagateur :

$$K_\ell(z'', z'; T) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iTE}{\hbar}} G(z'', z'; E)\, dE. \tag{2.66}$$

Où

$$G(z'', z'; E) = \sqrt{f'(z'')f'(z')}\int_0^\infty ds P(z'',\ z'; \mathbf{S}), \tag{2.67}$$

avec $\mathbf{S} = s'' - s'$

Après identification :

$$P(z'', z'; \mathbf{S}) = \lim_{N\to\infty} \int ... \int \prod_{j=1}^{N} \left(\frac{m}{2i\pi\hbar\ \sigma_j} \right)^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dz_j \exp \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^{N} \widetilde{\mathcal{S}}_j. \tag{2.68}$$

Où :

$$\sum_{j=1}^{N} \widetilde{\mathcal{S}}_j = \sum_{j=1}^{N} \left\{ \frac{m}{2\sigma_j} (\Delta z_j)^2 - \sigma_j \left[f_j'^2 (U_j - E) + \triangle U_j \right] \right\}. \tag{2.69}$$

A la limite continue ($N \mapsto \infty$)

$$\widetilde{\mathcal{S}}[z(s)] = \int_0^{\infty} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dq}{d\sigma} \right)^2 - \widetilde{U}(z) \right] d\sigma, \tag{2.70}$$

avec :

$$\widetilde{U}(z) = f'^2(z) [U(f(z)) - E] + \triangle U_j. \tag{2.71}$$

Notons que le potentiel quantique ΔU_j à la forme d'une dérivée de Schwarz de f.

La fonction de Green donnée par (2.20) s'écrit finalement :

$$\begin{aligned} G(z'', z'; E) &= \lim_{N\to\infty} \left[f'(z') f'(z'') \right]^{1/2} \int_0^{\infty} ds'' \prod_{J}^{N} \left[\frac{m}{2i\pi\hbar\sigma_j} \right]^{1/2} \prod_{J}^{N-1} dz_j \\ &\quad \times \prod_{J}^{N-1} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m (\triangle z_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j f_j'^2 (U_j - E) + \sigma_j \lambda_j \right\} \right]. \end{aligned} \tag{2.72}$$

La détermination de la fonction de Green $G(z'', z'; E)$ nous permet via quelques développements mathématiques d'obtenir le spectre des énergies ainsi que les fonctions d'ondes correspondantes du système physique étudié.

2.5 Applications

Dans le but d'illustrer la méthode présentée précédemment, nous proposons de l'appliquer aux potentiels suivants :

2.5.1 Potentiel de Morse

Le potentiel de Morse à une dimension a la forme suivante :

$$U(x) = U_0(1 - e^{-\alpha x})^2. \tag{2.73}$$

Nous cherchons à trouver le potentiel transformé $\widetilde{U}\,(z)$ en utilisant les changements de variables suivants :

$$x = \frac{-2}{\alpha}\ln z,\ \frac{dt}{ds} = [f'(z)]^2 \quad \text{ici} \quad f(z) = \frac{-2}{\alpha}\ln z, \tag{2.74}$$

ce qui donne :

$$f'(z) = -\frac{2}{\alpha z},\quad f''(z) = \frac{2}{\alpha z^2},\quad f'''(z) = -\frac{4}{\alpha z^3},\quad ds = \frac{\alpha^2 z^2}{4}dt. \tag{2.75}$$

La substitution de ces valeurs dans l'expression du potentiel transformé(2.52) donne :

$$\widetilde{U}\,(z) = \frac{4}{\alpha^2 z^2}\left[U_0\left(1 - z^2\right)^2 - E\right] + \frac{3}{8}\frac{\hbar^2}{m}\left\{\frac{1}{z^2} - \frac{4}{3}\frac{1}{z^2}\right\}, \tag{2.76}$$

ou encore

$$\widetilde{U}\,(z) = \frac{4\,(U_0 - E)}{\alpha^2}\frac{1}{z^2} - \frac{8U_0}{\alpha^2} + \frac{4U_0 z^2}{\alpha^2} - \frac{\hbar^2}{8mz^2}. \tag{2.77}$$

On pose :

$$\omega^2 = \frac{8U_0}{m\alpha^2} \quad \text{et} \quad v^2 = \frac{2m\,(U_0 - E)}{\hbar^2\alpha^2}, \tag{2.78}$$

le nouveau potentiel prend la forme suivante :

$$\widetilde{U}\,(z) = \frac{1}{2}m\omega^2 z^2 + \hbar^2\frac{\left(4v^2 - \frac{1}{4}\right)}{2mz^2} - m\omega^2. \tag{2.79}$$

Nous avons ramené le problème lié au potentiel de Morse à celui de l'oscillateur harmonique.

2.5.2 Potentiel central

Nous prenons comme deuxième exemple le potentiel central suivant :

$$U(r) = \frac{m}{2}\omega^2 r^{2/3} + \frac{B}{r^{2/3}} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\delta}{r^2}. \tag{2.80}$$

Ce potentiel est utilisé comme modèle pour décrire les interactions quark-antiquark rencontrées en physique des hautes énergies [37].

En utilisant les changements de variables suivants :

$$r = f(u) = u^{3/2}, \qquad dt = \frac{9}{4}d\mathfrak{s}, \tag{2.81}$$

ce qui donne :

$$f' = \frac{3}{2}u^{\frac{1}{2}},\ f'' = \frac{3}{4}u^{-\frac{1}{2}},\ f''' = -\frac{3}{8}u^{-\frac{3}{2}}, \tag{2.82}$$

la substitution de (2.82) dans (2.52) amène à :

$$\triangle U_j = \frac{5\hbar^2}{32mu^2}. \tag{2.83}$$

La substitution de ces valeurs dans l'expression du potentiel transformé $\widetilde{U}(u)$ donne :

$$\begin{aligned} \widetilde{U}(u) &= \frac{9}{4}\left[\frac{1}{2}m\omega^2u^2 + B + \frac{\hbar^2\delta}{2mu^2} - Eu\right] + \frac{5\hbar^2}{32mu^2}. \\ &= \frac{1}{2}m\tilde{\omega}^2u^2 + \frac{\hbar^2\left(\frac{9\delta}{4} + \frac{5}{16}\right)}{2mu^2} - \frac{9}{4}Eu + \frac{9}{4}B, \end{aligned} \tag{2.84}$$

avec $\tilde{\omega} = \frac{3}{2}\omega$

Le problème du potentiel (2.80) a été transformé à un problème de l'oscillateur harmonique dont les solutions sont connues.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté la transformation locale du temps en mécanique classique dans le cas des forces centrales standard (force de gravitation). En-

suite, nous avons exposé la technique des transformations spatio-temporelles dans le formalisme de Feynman dans le cas de potentiel compliqué. Cette technique qui repose sur une transformation de coordonnées $x \longrightarrow z$ suivie d'une transformation temporelle $t \longrightarrow \mathfrak{s}$ nous a permis de passer d'une intégrale fonctionnelle difficile à calculer à une intégrale ordinaire. Enfin, nous avons proposé d'appliquer cette technique au potentiel de Morse et au potentiel central dans le cas unidimensionnel.

Chapitre 3

Spectroscopie moléculaire

3.1 Introduction

La spectroscopie s'intéresse à l'étude des interactions entre la lumière et la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Elle permet d'expliquer des phénomènes réalistes et elle est très puissante dans l'étude de la réactivité se caractérisant par la spectroscopie résolue en temps et la femtochimie et aussi les structures moléculaires en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge [38]. De plus, nous optons à travers une étude spectroscopique à la compréhension de la nature des mouvements nucléaires et électroniques dans une molécule.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les notions fondamentales de la spectroscopie moléculaire et les notations utilisées.

Nous commençons par l'exposition d'un bref aperçu sur la spectroscopie moléculaire et ses domaines d'application. Ensuite, nous présentons l'hamiltonien et les énergies propres d'une molécule diatomique A-B et l'approximation de Born-Oppenheimer (BO). Nous étudions également les états électroniques des molécules et les couplages moléculaires. Puis, nous présentons l'énergie potentielle de liaison. Enfin, nous donnons l'expression de l'énergie totale de la molécule diatomique.

3.2 Aperçu sur la spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire est devenue actuellement une branche à part entière de la physique. Son principal objet est l'étude du spectre émis par les molécules suite à un signal d'excitation de fréquence (ou d'énergie) connue. L'excitation peut être générée par une onde électromagnétique ou par un faisceau de particules (électrons, protons, etc.) et la réponse de la molécule peut se manifester sous forme d'un spectre d'absorption, d'un spectre d'émission ou d'une fragmentation.

Par ailleurs, les spectres moléculaires sont plus complexes que les spectres atomiques et transmettent des informations plus riches. Ses plus grandes complexités proviennent des structures plus complexes des molécules. Alors que les spectres des atomes ne sont dus qu'à leurs transitions électroniques. Les spectres des molécules proviennent de transitions électroniques, vibratoires et rotationnelles. Ces modes ne sont pas indépendants les uns des autres et la complexité des spectres est enrichie par les interactions entre eux. Nous notons que l'interprétation des spectres moléculaires donne beaucoup d'informations sur les formes et les tailles des molécules, les forces et la rigidité de leurs liaisons et d'autres informations nécessaires pour tenir compte des réactions chimiques [39].

La structure d'une molécule et sa formule chimique sont les deux éléments importants qui déterminent ses propriétés notamment sa réactivité. La liaison entre les atomes est de nature quantique et résulte de la délocalisation de certains électrons qui ne sont plus concentrés autour du noyau d'origine mais qui voient leur probabilité de présence s'étendre spatialement jusqu'à inclure plusieurs noyaux [40].

Les applications de la spectroscopie moléculaire sont multiples et variées dans des disciplines aussi diverses que la chimie, la biologie, la pharmacie, la physique atmosphérique, l'astrophysique, la physique des plasmas, l'étude de la pollution dans l'atmosphère terrestre, l'analyse de la composition chimique des atmosphères planétaires, etc.

3.3 Hamiltonien et énergies propres d'une molécule diatomique A-B

Considérons une molécule formée de deux atomes A et B, de masse m_A et m_B et de numéro atomique Z_A et Z_B. La distance entre le noyau A et le noyau B est : $\overrightarrow{R_{AB}} = \overrightarrow{R_A} - \overrightarrow{R_B}$.

L'hamiltonien total indépendant du temps H d'une molécule quelconque à N noyaux et n électrons s'exprime par :

$$H = T_{noy} + T_{elc} + E_{p,\ noy-\ noy} + E_{p,\ elc-\ noy} + E_{p,\ elc-\ elc}\ . \tag{3.1}$$

Où les opérateurs d'énergie potentielle d'attraction et de répulsion coulombiennes sont : $E_{p,\ noy-\ noy}$, $E_{p,\ elc-\ noy}$, $E_{p,\ elc-\ elc}$ et les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_{noy} et des électrons T_{elc} sont :

$$T_{noy} = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\sum_{A=1}^{N}\nabla_A^2, \tag{3.2}$$

et

$$T_{elc} = -\frac{\hbar^2}{2m_{elc}}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2. \tag{3.3}$$

Avec m_A la masse des noyaux A et m_{elc} la masse des électrons.

Les trois termes d'énergie potentielle E_p qui expriment les interactions entre les diverses particules électrons et noyaux sont :

1- Energie potentielle de répulsion des noyaux :

$$E_{p,noy-noy} = \sum_{A=1}^{N}\sum_{B(\langle A)=1}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{AB}}. \tag{3.4}$$

2- Energie potentielle d'attraction électrons- noyaux :

$$E_{p,elc-noy} = -\sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_A\ e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{iA}}. \tag{3.5}$$

3- Energie potentielle de répulsion entre électrons :

$$E_{p,elc-elc} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j(\langle i)=1}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}. \tag{3.6}$$

Avec R_{iA} la distance de l'électron i au noyau A, r_{ij} est la distance entre l'électron i et l'électron j et e la charge élémentaire de l'électron. Dans certains systèmes simples, l'obtention de la solution de l'équation de Schrödinger stationnaire [41] devient difficile. L'approximation suivante développée par Born et Oppenheimer [42] sera appliquée.

3.4 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) est le concept le plus important dans la description formelle de la mécanique quantique moléculaire. Elle permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Les mouvements des noyaux (vibration/rotation) sont bien plus lents que ceux des électrons et peuvent donc être traités indépendamment. De même les mouvements de rotation sont bien plus lents que ceux de vibration. On peut également les découpler pour résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire [41] pour le calcul de l'énergie totale de la molécule :

$$H\Psi = E\Psi. \tag{3.7}$$

La notation dans $\Psi(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A})$ signifie qu'il y a n vecteurs $\overrightarrow{r_i}$ et N vecteurs $\overrightarrow{R_A}$ [43].

On doit également prendre en considération le spin de l'électron pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet d'écrire :

$$\Psi(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}) = \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A})\Psi_{noy}(\overrightarrow{R_A}). \tag{3.8}$$

Dans la fonction d'onde des électrons $\Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A})$, les noyaux sont fixes et leurs positions n'interviennent que par les paramètres $\overrightarrow{R_A}$ et la fonction d'onde des noyaux $\Psi_{noy}(\overrightarrow{R_A})$ est indépendante des positions $\overrightarrow{r_i}$ des électrons qui sont moyennées en un nuage.

D'une part, l'équation de Schrödinger stationnaire indépendante du temps décrit le

mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire et s'écrit comme :

$$H\Psi(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ ) \ = E\Psi(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\ . \tag{3.9}$$

Insérons (3.8) dans (3.9) , on obtient :

$$H\ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A}) = E\ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A})\ . \tag{3.10}$$

La substitution de l'hamiltonien total (3.1) dans (3.10) conduit à :

$$\begin{aligned}[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{A=1}^{N}\frac{1}{m_A}\nabla_A^2\ -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{m_{elc}}\nabla_i^2 + E_{p,\ noy-\ noy}\ + E_{p,\ elc-\ noy}\\ +E_{p,\ elc-\ elc}\ ] \times \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\ \Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A}) = E\ \ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\ \Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A}).\end{aligned} \tag{3.11}$$

D'autre part, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_{elc}\Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ ) = E_{elc}(\ \overrightarrow{R_A})\ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ ). \tag{3.12}$$

Où E_{elc} est l'énergie électronique.

Par ailleurs, nous pouvons considérer les noyaux comme fixe dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. Il en résulte que $T_{noy} = 0$ et que l'énergie potentielle $E_{p,\ noy-\ noy}$ est constante pour une géométrie moléculaire donnée. Par conséquent, l'hamiltonien total de l'équation (3.1) devient :

$$H = H_{elc} + H_{noy}, \tag{3.13}$$

où H_{noy} et H_{elc} sont respectivement, les hamiltonniens nucléaire et électronique donnés par :

$$H_{elc} = T_{elc}(\overrightarrow{r_i}) + E_{p,elc-elc}\ (\overrightarrow{r_i}) + E_{p,noy-elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\ , \tag{3.14}$$

et

$$H_{noy} = E_{p,\ noy-\ noy}\ . \tag{3.15}$$

En injectant (3.14) et (3.15) dans (3.10), nous obtenons :

$$\left[H_{elc} + E_{p,\ noy-\ noy}\ (\overrightarrow{R_A})\right]\ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A})\ = E(\overrightarrow{R_A})\ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i}, \overrightarrow{R_A}\ )\Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A})\ . \tag{3.16}$$

En prenant en cosidération l'équation (3.12), la relation (3.16) devient :

$$H_{elc}\Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i},\ \overrightarrow{R_A})\Psi_{noy}\ (\ \overrightarrow{R_A}) = \left[E(\overrightarrow{R_A}) - E_{p,\ noy-\ noy}\ (\ \overrightarrow{R_A})\right]\ \Psi_{elc}(\overrightarrow{r_i},\ \overrightarrow{R_A})\Psi_{noy}\ (\overrightarrow{R_A}), \tag{3.17}$$

et

$$E(\ \overrightarrow{R_A}) = E_{elc}(\ \overrightarrow{R_A}) + E_{p,\ noy-\ noy}\ (\ \overrightarrow{R_A}). \tag{3.18}$$

L'équation (3.12) est la base des études des mouvements nucléaires des molécules et, en particulier, des vibrations des liaisons qui s'étudient expérimentalement par la spectroscopie d'absorption infrarouge [43].

La fonction $E(\overrightarrow{R_A})$ correspond aux potentiels internucléaires classiquement utilisés pour représenter les états électroniques d'une molécule.

Nous signalons également que l'énergie nécessaire pour séparer complètement les deux atomes sera notée D_e correspondant à l'énergie de dissociation de l'état électronique.

3.5 États électroniques des molécules

Les états moléculaires sont classés selon la magnitude de la projection du moment sur l'axe de symétrie internucléaire [40]. Chaque molécule diatomique possède des états électroniques d'où un classement analogue à celle utilisée pour les atomes. Ainsi, chaque état électronique moléculaire est défini par :

- Le moment angulaire orbital $\overrightarrow{L}$

- Le moment angulaire de spin $\overrightarrow{S}$

- Le moment de rotation des noyaux qui est toujours perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux $\overrightarrow{N}$.

3.5.1 Moment angulaire orbital $\overrightarrow{L}$

Dans la molécule diatomique, le mouvement des électrons est déterminé par l'axe internucléaire de la molécule. Dans ce cas, la seule projection du moment angulaire orbital sur cette axe est une constante du mouvement et la seule composante est notée $\hbar M_L$ [40].

Le moment angulaire orbital $\overrightarrow{L}$ représente la somme vectorielle des moments orbitaux des électrons individuels $\overrightarrow{l_i}$ des électrons du cortège électronique :

$$\overrightarrow{L} = \sum \overrightarrow{l_i} = \sum m_{elc} \overrightarrow{V_i} \wedge \overrightarrow{r}. \tag{3.19}$$

En présence d'un champ électrique externe, le nombre quantique M_L peut prendre les valeurs :

$$M_L = L, L-1, L-2, ..., -L. \tag{3.20}$$

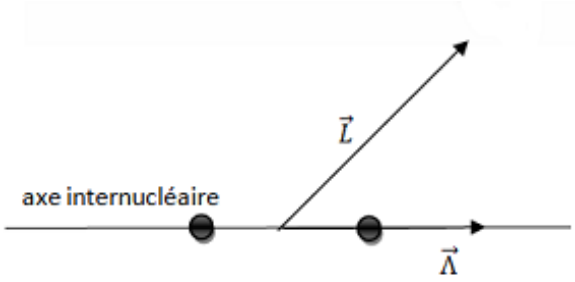


Fig. 3.1 : Représentation du moment angulaire orbital.

La projection du moment angulaire orbital $\overrightarrow{L}$ sur l'axe internucléaire est défini par le nombre quantique :

$$\Lambda = |M_L|. \tag{3.21}$$

Il apparaît que pour chaque valeur de L, la molécule possède $(L+1)$ états distincts caractérisés par des énergies différentes. Les états moléculaires correspondant seront nommés par les lettres grecques $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$,...par analogie avec les caractères latins utilisés en spectroscopie atomique $(S, P, D, F, ..)$.

Nous notons que tous les états Π, $\Lambda, \Phi; ...$ sont doublement dégénérés (nommé dédoublement-lambda) car M_L peut prendre $+\Lambda$ et $-\Lambda$. Cette dégénérescence pourra

être levée par couplage avec le moment cinétique de rotation pure des noyaux de la molécule [45] et la dégénérescence n'existe pas pour les états Σ.

3.5.2 Moment angulaire de spin $\overrightarrow{S}$

Les spins des électrons individuels dans une molécule possèdent une résultante $\overrightarrow{S}$.

$$\overrightarrow{S} = \sum \overrightarrow{s_i}. \tag{3.22}$$

La résultante $\overrightarrow{S}$ du spin des électrons et sa projection $\overrightarrow{\Sigma}$ sur l'axe internucléaire peut prendre les $(2S+1)$ valeurs : $\Sigma = -S, -S+1, \ldots, +S$ (multiplicité de spin de l'état). Nous séparons deux cas :

1^{er} **Cas : $\mathbf{\Lambda \neq 0}$**

Il existe un champ magnétique axial s'il y'a une rotation des charges électroniques autour de l'axe internucléaire. Alors, $\overrightarrow{S}$ se couple fortement avec le champ magnétique. La composante du moment angulaire de spin sur cet axe est une constante du mouvement $\hbar M_S$, où M_S est désigné par le nombre quantique Σ.

$2^{ème}$ **Cas : $\mathbf{\Lambda = 0}$**

Il n'existe pas de champ magnétique axial résultant de la rotation des charges électroniques autour de l'axe internucléaire d'où $\overrightarrow{\Sigma}$ n'est pas défini. La dégénérescence des composantes de spin multiplier pourra cependant être levée par couplage de spin-rotation [45].

3.5.3 Moment cinétique orbital total $\overrightarrow{N}$

Dans les molécules diatomiques, le moment associé à la rotation est noté $\overrightarrow{R}$. La projection de ce moment de rotation R sur l'axe internucléaire est égale à 0.

Le moment cinétique orbital total sans spin de la molécule diatomique est la somme des moments cinétiques orbitaux nucléaires et électroniques de la molécule ou encore :

$$\overrightarrow{N} = \overrightarrow{\Lambda} + \overrightarrow{R}. \tag{3.23}$$

3.5.4 Moment angulaire total des électrons $\overrightarrow{\Omega}$

Dans les atomes, le moment cinétique total $\overrightarrow{J}$ résulte de l'addition vectorielle de $\overrightarrow{L}$ et $\overrightarrow{S}$ [40] :

$$\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}. \tag{3.24}$$

Si $\overrightarrow{\Lambda}$ et $\overrightarrow{\Sigma}$ sont connus, le moment cinétique électronique total le long de l'axe internucléaire est nommé $\overrightarrow{\Omega}$:

$$\overrightarrow{\Omega} = \overrightarrow{\Lambda} + \overrightarrow{\Sigma}. \tag{3.25}$$

Nous séparons ainsi deux cas : Λ nul est non nul.

1^{er} Cas : $\Lambda \neq 0$

Si Λ a une valeur fixe, Σ peut prendre $(2S+1)$ valeurs différentes. Ce qui signifie qu'il existe $(2S+1)$ valeurs inégales de Ω. Dans ce cas, l'expression de la structure fine des termes électroniques T_e d'une molécule diatomique sera donnée par [40] :

$$T_e = T_0 + A\overrightarrow{\Lambda}.\overrightarrow{\Sigma}. \tag{3.26}$$

Où T_0 représente l'énergie électronique lorsqu'on néglige le spin, A est la constante de couplage du spin qui dépend de l'état électronique, Λ est la projection du moment électronique orbital sur l'axe internucléaire et Σ est la projection du spin résultant sur cet axe. Les niveaux d'énergie d'un même terme multiplet moléculaire avec $\Lambda \neq 0$ sont équidistants [46].

$2^{ème}$ Cas : $\Lambda = 0$

L'état est singlet.

3.6 Couplages moléculaires

Les moments angulaires $(\overrightarrow{L}, \overrightarrow{S}, \overrightarrow{N,}\overrightarrow{J}, \overrightarrow{R})$ dans les molécules diatomiques peuvent être couplés de différentes manières donnant lieu à des modes de couplage de Hund. Ce couplage a été classé en cinq modes nommés par des lettres (a), (b), (c), (d) et (e).

Les différents cas de Hund [44] correspondent aux différents modes de couplage possibles entre les mouvements de rotation des électrons. Sachant que chacun d'eux est idéal et que les transitions entre ces cas ont lieu lorsque la rotation de molécule augmente [47].

3.7 Notations

Dans cette partie, nous définirons les notations utilisées en spectroscopie moléculaire. En effet, la formule de l'état électronique de la molécule est notée :

$$X^{2S+1}\left[\Lambda\right]_{\Omega}. \tag{3.27}$$

La lettre X représente l'état fondamental électronique d'énergie T_e. Les valeurs de T_e sont déterminées à partir du niveau le plus bas de l'état fondamental électronique. $A, B, C..., a, b, ...$ représentent les états excités.

Les lettres majuscules désignent les états électroniques excités ayant la même multiplicité de spin $(2S+1)$ que l'état fondamental X tandis que les lettres minuscules désignent les états de multiplicité différente de X.

Les états électroniques dont la multiplicité est différente de 1 sont notés avec des petites lettres : $a^3\Pi_u, d^3\Pi_g$.

Les états électroniques Σ sont représentés par des lettres grecques majuscules (Σ^+(pair), Σ^-(impair), $\Pi, \Delta, ...$pour les molécules diatomiques hétéronucléaires et $\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Pi_g$, $\Pi_u, ...$pour les molécules diatomiques homonucléaires.

Par ailleurs, si la fonction d'onde Ψ_{elc} ne change pas de signe sous la réflexion des coordonnées des électrons et des noyaux par rapport au centre de l'axe internucléaire (l'axe de symétrie), l'état est appelé pair (g),et impair (u), si Ψ_{elc} change de signe.

Si la fonction d'onde totale reste inchangée à la réflexion des coordonnées des électrons et des noyaux dans le plan contenant l'axe de la molécule, l'état décrit par cette dernière est appelé positif $(+)$, si par contre l'état change, il est alors, appelé négatif $(-)$.

Exemple :

- $B^3\Pi_{3/2}$ désigne un second état triplet excité avec $\Lambda = 1, S = 1, \Omega = 3/2$ et $\Sigma = 1/2$.

- Pour la molécule N_2, nous avons les notations suivantes : L'état fondamental est noté $X^1\Sigma_g^+$, et les états électroniques du second système de cette molécule qui sont triplets sont notés : $B^3\Pi_g, C^3\Pi_u$ avec des lettres majuscules tandis que tous les états électroniques singulets de N_2 sont notés avec des lettres minuscules [46].

3.8 Energie potentielle de liaison

Nous considérons une molécule diatomique AB de distance internucléaire r. L'énergie potentielle du système est représentée par la courbe de Morse [48] :

$$U_{Morse}(r) = D_e \left[1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right]^2, \tag{3.28}$$

où r_e est la distance internucléaire à l'équilibre, D_e représente l'énergie de dissociation et β est une constante caractéristique de la molécule.

Nous constatons que :

$$\lim_{r\to\infty} U_{Morse}(r) = D_e, \tag{3.29}$$

et

$$U_{Morse}(r = r_e) = 0. \tag{3.30}$$

D'après la figure (3.2), l'énergie potentielle est assimilée à la parabole de l'oscillateur harmonique pour des vibrations de faibles amplitudes.

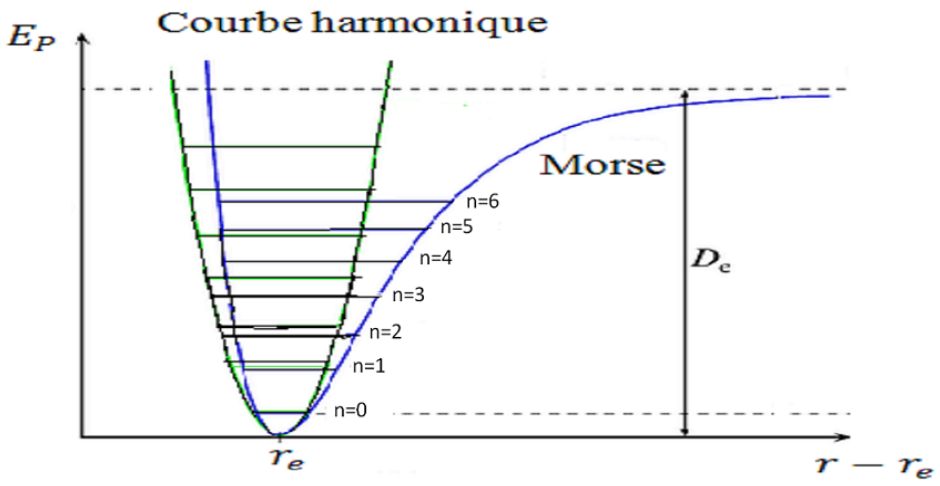


Fig 3.2 : Courbe de Morse.

3.9 Energie totale de la molécule diatomique

La mécanique quantique montre que l'énergie E d'une molécule est quantifiée et dépend des nombres quantiques. L'énergie totale E d'une molécule diatomique dans un état électronique, et selon l'approximation de Born-Oppenheimer est exprimée par :

$$E = E_{elc} + E_{vib} + E_{rot}, \tag{3.31}$$

avec $E_{elc} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$.

En divisant les deux membres de (3.31) sur hc, nous obtenons :

$$T = T_e(\nu) + G(n) + F(\ell). \tag{3.32}$$

Ici, $T_e >> G(n) >> F(\ell)$, ν, n et ℓ sont respectivement, les nombres quantiques électroniques, vibrationnels et rotationnels.

L'énergie T est exprimée en cm^{-1}.

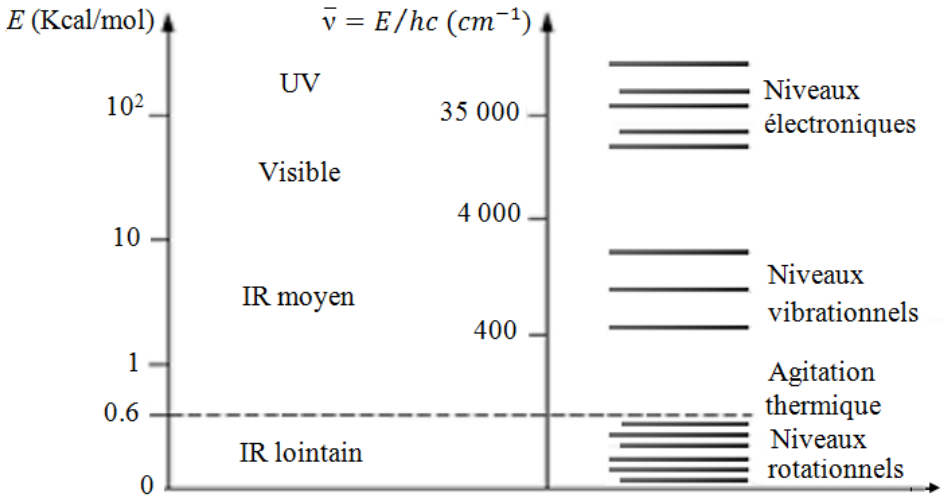


Fig. 3.3 : Les niveaux d'énergie d'une molécule diatomique dans un état électronique.

3.9.1 Energie électronique

Lorsque les noyaux sont à la distance internucléaire d'équilibre [45], l'énergie électronique est donnée par l'équation (3.26) .

3.9.2 Energie de vibration

L'expression de l'énergie vibrationnelle pour un état électronique est donnée par :

$$E(n) = h.c.\omega_e \left(n+\frac{1}{2}\right) - hc\omega_e X_e \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + h.c.\omega_e y_e \left(n+\frac{1}{2}\right)^3. \qquad (3.33)$$

Cette expression montre que l'énergie de l'oscillateur dépend du nouveau paramètre d'anharmonicité X_e (sans dimension) de l'ordre de 10^{-2}. Le terme de vibration correspondant est :

$$G(n)(cm^{-1}) = \frac{E(n)}{hc} \equiv \omega_e \left(n+\frac{1}{2}\right) - \omega_e X_e \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(n+\frac{1}{2}\right)^3. \qquad (3.34)$$

ω_e est la fréquence de vibration fondamentale de l'oscillateur harmonique (cm^{-1})

$\omega_e X_e$ est la première constante d'anharmonicité (cm^{-1})

$\omega_e y_e$ est la deuxième constante d'anharmonicité (cm^{-1})

Où les constantes spectroscopiques ($\omega_e, \omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$) satisfont aux inégalités suivantes :

$$\omega_e \gg |\omega_e x_e| \gg |\omega_e y_e| \,. \tag{3.35}$$

Nous pouvons remarquer que le premier terme de l'équation (3.34) représente le terme vibrationnel quand les vibrations sont supposées être harmoniques. Les niveaux de vibrations ne sont plus alors équidistants et se resserrent pour des valeurs croissantes de n. Cet effet n'est marqué que pour de grandes valeurs de n.

3.10 Energie de rotation

En plus du mouvement de vibration, chaque molécule diatomique possède un mouvement de rotation d'énergie moindre qui induit l'existence d'une structure fine des transitions.

Si on assimile une molécule diatomique à un rotateur rigide (c'est-à-dire indéformable), la mécanique quantique montre que les énergies de rotation sont quantifiées par le nombre quantique de rotation ℓ et doivent prendre la forme :

$$F_r(\ell) \ = \frac{E_r(\ell)}{hc} \equiv B\ell(\ell+1), \tag{3.36}$$

où B est la constante rotationnelle. Elle est donnée par :

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \equiv \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \tag{3.37}$$

où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$donne la masse réduite de la molécule, r est la distance internucléaire et $I = \mu r^2$ représente le moment d'inertie par rapport à l'axe dans le cas d'une molécule diatomique.

En pratique, la formule précédente (3.36) n'est pas tout à fait exacte car le rotateur n'est pas vraiment rigide : en tournant sa longueur varie à cause des forces centrifuges.

Aussi, nous exprimons plus précisément l'énergie du rotateur par :

$$F_r(\ell) = B_\nu \ell(\ell+1) - D_\nu \ell^2(\ell+1)^2, \tag{3.38}$$

avec

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{3.39}$$

et

$$D_\nu = D_e + \beta_e \left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{3.40}$$

avec $\alpha_e \ll B_e$ et $\beta_e \ll D_e$.

Les expressions de B_e et D_e sont :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r_e^2}, \qquad D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}. \tag{3.41}$$

D_v est la constante de distorsion centrifuge (cm^{-1})

$D_v \sim 10^{-4}.B_v$

B_e est la constante rotationnelle à l'équilibre

$\alpha_e \sim 10^{-2}.B_e$

De même pour α_e et β_e :

$$\beta_e = D_e \left(\frac{8\omega_e\, X_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2\, \omega_e}{24B_e}\right), \qquad \alpha_e = \frac{6\sqrt{\omega_e\, X_e\, B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6B_e^2}{\omega_e}. \tag{3.42}$$

Dans la plupart des cas, les niveaux de rotation étudiés font partie du niveau vibratoire le plus bas de l'etat électronique fondamental.

3.10.1 Energie de vibration-rotation

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie électronique est indépendante de l'énergie de rotation-vibration. En négligeant la structure fine de la molécule, l'énergie totale d'une molécule diatomique en excluant l'énergie de translation est donnée par :

$$E_{n,\,\ell} = E_{elc}(\nu) + \omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - \omega_e X_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + ... + B_n \ell(\ell+1) - D_n \ell^2 (\ell+1)^2 + ... \quad (3.43)$$

E_{elc} est l'énergie correspondant au minimum de la courbe de potentielle électronique.

ω_e et $\omega_e X_e$ dépendent de la forme de la courbe.

Dans cette expression la partie rotationnelle est une forme approchée.

Ces expressions permettent de tenir compte des interactions mutuelles entre les différents mouvements : le couplage entre les mouvements de vibration et des électrons est introduit grâce à l'anharmonicité de l'expression (3.34) et le couplage vibration – rotation à travers les expressions (3.38) à (3.40)du rotateur vibrant [47].

3.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord donné un aperçu sur la spectroscopie moléculaire. Puis, nous avons présenté l'hamiltonien total et les énergies propres d'une molécule diatomique et l'approximation de Born-Oppenheimer (B-O) pour découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Nous avons ensuite présenté les états électroniques et les notations utilisées afin de comprendre toutes les propriétés utilisées dans notre travail. Enfin, nous avons donné l'expression de l'énergie potentielle de liaison et l'énergie totale de la molécule diatomique dans un état électronique selon l'approximation de (B-O).

Chapitre 4

Traitement du potentiel de Schiöberg déformé relatif à des molécules diatomiques par le formalisme des intégrales de chemins

4.1 Introduction

La recherche des solutions analytiques des potentiels empiriques relatifs aux molécules diatomiques a fait l'objet de nombreuses recherches pour plusieurs raisons. Par exemple en chimie-physique [49], une courbe d'énergie potentielle précise est nécessaire dans l'évaluation des constantes spectroscopiques et les études théoriques de diffusion réactive. En outre, les énergies vibratoires et les fonctions d'onde exactes sont nécessaires dans des études telles que l'excitation vibratoire de la collision électron-molécule qui implique un processus d'excitation vibrationnel moléculaire.

Plusieurs formes de potentiels ont été proposées dans la littérature. Une première fonction de potentiel analytique empirique simple a été proposée par Morse [48]. Cette dernière a connue plusieurs applications notamment en chimie-physique tel que la spectroscopie moléculaire [50] ainsi que la simulation de la dynamique moléculaire [51].

Un autre célèbre potentiel de type hyperbolique est le potentiel de Schiöberg [52] qui

est considéré comme un cas général des potentiels de Morse, de Kratzer et de Coulomb.

Par ailleurs, des fonctions potentielles plus générales ont été construites par Eğrifes et al. [53, 54], basées sur les fonctions hyperboliques déformées [55] et sont identiques au modèle du potentiel de Tietz pour les molécules diatomiques [56, 57]. Ces potentiels q-déformés ont été largement utilisés dans plusieurs domaines telles que la théorie statistique quantique [58], la théorie des champs conformes [59, 60], les structures nucléaires [61] et la chimie-physique [62]. Pour les potentiels précédents, l'équation de Schrödinger a été exactement résolue pour les états$-s$. Cependant, ce n'est pas le cas pour les états $\ell \neq 0$ où plusieurs techniques approximatives ont été proposées. Nous pouvons citer parmi elles : la méthode de Nikiforov-Uvarov [63], l'analyse fonctionnelle [64], l'itération asymptotique [65] et les intégrales de chemins de Feynman [66, 67].

Dans un contexte plus général, plusieurs potentiels empiriques $q-$déformés ont été étudiés tels que le Woods-Saxon [68], le Schiöberg déformé [69, 70] et le potentiel de Pöschl-Teller $q-$déformé [71].

Mustafa a récemment introduit un potentiel de type Schiöberg déformé à quatre paramètres pour les molécules diatomiques [69]. Il a calculé en outre le spectre d'énergie des états $''\ell\ ''$ en utilisant la méthode de la supersymétrie (SUSYQM) dans le cadre du formalisme de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous allons étudier ce même potentiel via le formalisme des intégrales de chemins de Feynman afin de déterminer le spectre d'énergie et les fonctions d'onde.

La $2^{ème}$ partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation du potentiel de Schiöberg déformé et ses propriétés. Nous montrons dans la $3^{ème}$ partie l'équivalence entre le potentiel de type Schiöberg déformé et celui de Tietz-Hua en utilisant les conditions de Varshni. Ensuite, nous présentons l'approximation du terme centrifuge utilisée. Un traitement du potentiel étudié sera fait dans le cadre des intégrales de chemin de Feynman en utilisant la méthode de Duru-Kleinert pour obtenir les valeurs propres des énergies des états liés. Les fonctions d'onde et le spectre d'énergie sont déterminés à partir de la fonction de Green. Enfin, nos résultats sont présentés et discutés en les comparant à d'autres travaux [69, 72].

4.2 Le potentiel de type Schiöberg déformé

En se basant sur l'expression originale du potentiel de Schiöberg [52], Omar Mustafa [69] a proposé le potentiel de type Schiöberg $q-$déformé à quatre paramètres comme un modèle de potentiel diatomique

$$U(r) = A[B + \tanh_q(\alpha r)]^2, \tag{4.1}$$

où A, B sont des paramètres ($A > 0$), q donne la déformation, alors que α représente l'ordre du potentiel ($\alpha > 0$).

Nous constatons que (4.1) dépend des fonctions hyperboliques habituelles qui ont été proposées pour la première fois par Arai [73]. Elles sont définies comme suit :

$$\begin{aligned} \tanh_q(\alpha r) &= \frac{\sinh_q(\alpha r)}{\cosh_q(\alpha r)}, \ \sinh_q(\alpha r) = \frac{e^{\alpha r} - qe^{-\alpha r}}{2}, \\ \cosh_q(\alpha r) &= \frac{e^{\alpha r} + qe^{-\alpha r}}{2}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Avec la propriété

$$\cosh_q^2(\alpha r) - \sinh_q^2(\alpha r) = q \quad . \tag{4.3}$$

Le paramètre q peut servir comme un paramètre supplémentaire dans la description des interactions interatomiques dans le cas non relativiste [74]. Les fonctions hyperboliques déformées (4.2) ont été largement utilisées dans plusieurs problèmes [54, 75].

Afin de déterminer les constantes A et B, nous appliquons les conditions de Varshni pour lesquelles doit satisfaire toute fonction potentielle empirique représentant l'interaction des molécules diatomiques. Ces conditions sont les suivantes [76] :

$$\left.\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=r_e} = 0, \tag{4.4}$$

$$U(\infty) - U(r_e) = D_e, \tag{4.5}$$

$$\left.\frac{d^2U(r)}{dr^2}\right|_{r=r_e} = K_e \equiv (2\pi c)^2 \mu \omega_e^2. \tag{4.6}$$

Où c est la vitesse de la lumière, ω_e est la fréquence vibrationnelle de l'oscillateur harmonique d'équilibre et K_e représente la constante de force pour les molécules diatomiques.

Nous étudions dans ce qui suit, l'équivalence entre le potetiel étudié et celui de Tiez-Hua.

4.3 Équivalence entre le potentiel de Schiöberg déformé et l'oscillateur deTietz-Hua

Comme il a été signalé dans le paragraphe précédent, les paramètres A et B apparaissant dans le potentiel de Schiöberg $q-$déformé (4.1) sont déterminés en utilisant les conditions de Varshni (4.4) et (4.5) :

$$\left.\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=r_e} = 0 \Rightarrow B = -\left(\frac{e^{2\alpha r_e} - q}{e^{2\alpha r_e} + q}\right), \tag{4.7}$$

et

$$U(\infty) - U(r_e) = D_e \Rightarrow A = \frac{D_e}{4q^2}\left(e^{2\alpha r_e} + q\right)^2. \tag{4.8}$$

Nous constatons que le paramètre A est positif tandis que la valeur de B peut être positive ou négative et dépend des valeurs du paramètre de déformation q.

La substitution de (4.7) et (4.8) dans (4.1) donne la nouvelle forme du potentiel étudié :

$$U(r) = D_e\left[1 - \frac{e^{2\alpha r_e} + q}{e^{2\alpha r} + q}\right]^2. \tag{4.9}$$

La figure 4.1 (a et b) donne la variation du potentiel de Schiöberg déformé en fonction de r pour les deux molécules HF et H_2 avec trois différentes valeurs de q.

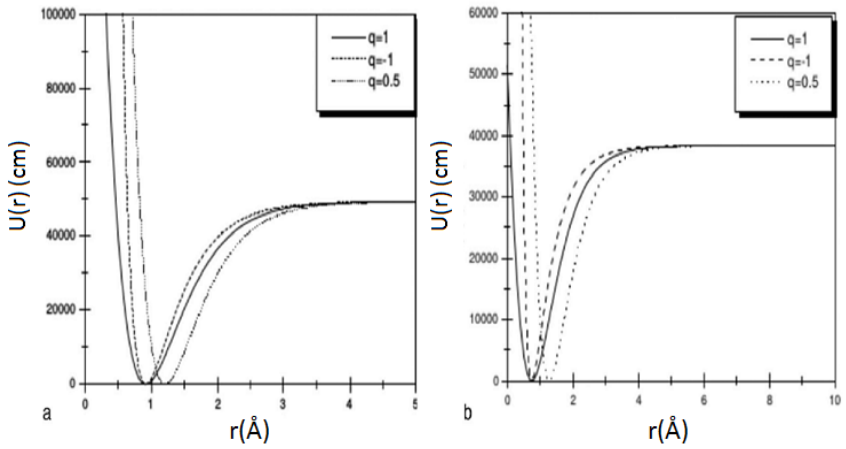


Fig 4.1 : La variation du potentiel de Schiöberg déformé en fonction de r.

En outre, l'application de la condition de Varshni (4.6) donne :

$$q = -\left(1 - \frac{2\alpha}{\beta}\right) e^{2\alpha r_e} \equiv -\eta e^{2\alpha r_e}, \tag{4.10}$$

avec $\beta = \sqrt{\frac{K_e}{2D_e}}$ est la constante de Morse [72] et $\eta = (1 - \frac{2\alpha}{\beta})$ représente le paramètre d'optimisation.

La positivité ou la négativité des valeurs de q est déterminée respectivement par la négativité ou la positivité des valeurs du paramètre d'optimisation η.

D'autre part, afin de déterminer certains paramètres utilisés en physique moléculaire, il a été montré que le potentiel étudié (4.9) est équivalent au potentiel d'oscillateur de Tietz-Hua [72, 77] donné par :

$$U(r) = D_e \left[\frac{1 - e^{-b_h(r-r_e)}}{1 - c_h e^{-b_h(r-r_e)}}\right]^2. \tag{4.11}$$

Où c_h représente le paramètre d'optimisation et $b_h = \beta(1 - c_h)$ [72, 77].

L'équivalence entre (4.9) et (4.11) donne $\eta = c_h$ et $2\alpha = b_h$ [69]. Nous tenons en compte cette dernière quand nous traitons le potentiel étudié par la méthode des intégrales de chemins de Feynman en utilisant les paramètres spectroscopiques des molécules diatomiques indiqués dans le tableau 4.1.

Molécule	η	$\mu/10^{-23}(g)$	$\alpha(\mathring{A}^{-1})$	$r_e(\mathring{A})$	$D_e(cm^{-1})$
$NO(X^2\Pi_r)$	0.013727	1.249	1.357795	1.151	53341
$O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$	0.027262	1.377	1.295515	1.207	42041
$O_2^+\left(X^2\Pi_g\right)$	-0.019445	1.377	1.434935	1.116	54688
$N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$	-0.032325	1.171	1.392925	1.097	79885
$H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$	0.170066	0.084	0.80945	0.741	38318
$HF(X^1\Sigma^+)$	0.127772	0.160	0.971035	0.917	49382

TAB. 4.1 – Les constantes spectroscopiques pour les molécules diatomiques [77].

Il est à noter que les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger relatives à ce potentiel ont été obtenues dans les références [78, 79].

Par ailleurs, le potentiel (4.9) admet des cas particuliers pour certaines valeurs du paramètre de déformation :

Quand $q \to 0$, le potentiel de Schiöberg déformé se réduit à celui de Morse [48] :

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-b(r-r_e)}\right]^2 \ , \quad b = 2\alpha. \tag{4.12}$$

Lorsque $q = 1$, le potentiel de Schiöberg $q-$déformé (4.9) se réduit au potentiel de Rosen-Morse modifié [80, 81] :

$$U(r) = D_e \left[1 - \frac{e^{br_e} + 1}{e^{br} + 1}\right]^2 . \tag{4.13}$$

Enfin, pour $q = -1$, le potentiel de Schiöberg $q-$déformé (4.9) se réduit au potentiel de Manning-Rosen modifié [82, 83] :

$$U(r) = D_e \left[1 - \frac{e^{br_e} - 1}{e^{br} - 1}\right]^2 . \tag{4.14}$$

Nous présentons dans ce qui suit, le traitement du potentiel étudié (4.9) avec le formalisme des intégrales de chemins de Feynman.

4.4 Résolution du potentiel de Schiöberg déformé par la méthode des intégrales de chemin

L'idée de base est de trouver une transformation spatio-temporelle appropriée pour reformuler le problème initial en termes d'un problème bien connu et déjà résolu. En fait, de nombreuses intégrales de chemins inconnues ont été traités en utilisant leurs relations avec celles déjà connues [66, 67]. Considérons un potentiel effectif a symétrie sphérique défini par :

$$U_{eff}\ (\ r_j, \ell\ ) = U(r_j) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_j^2}, \tag{4.15}$$

avec $U(r_j)$ défini précédemment (4.9).

En coordonnées sphériques, le propagateur relatif d'une particule de masse μ entre deux points espace-temps $(r^{'}, t^{'})$ et $(r^{''}, t^{''})$ [9] dans le potentiel U_{eff} peut être développé en une somme d'ondes partielles de la forme :

$$k(r^{''}, t^{''}; r^{'}, t^{'}) = \frac{1}{4\pi r^{''} r^{'}} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) K_\ell(r^{''}, t^{''}; r^{'}, t') P_\ell(\cos\theta). \tag{4.16}$$

Où $P_\ell(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre de degré ℓ en cos θ avec $\theta \equiv \left(\overrightarrow{r^{''}},\ \overrightarrow{r^{'}}\right)$ et le propagateur radial K_ℓ est défini par :

$$K_\ell(r^{''}, t^{''}; r^{'}, t^{'}) = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j\right] \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{\mu}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dr_j, \tag{4.17}$$

avec

$$\mathcal{S}_j = \frac{\mu}{2\varepsilon}\left(\Delta r_j\right)^2 - \varepsilon U_{eff}(r_j), \quad r_j\ = r(t_j), \quad \Delta r_j = r_j - r_{j-1},\ t^{'} = t_0\ ,\ \ t^{''} = t_N. \tag{4.18}$$

Cette intégrale de chemin (4.17) ne peut pas être résolue pour des états de moment angulaire non nul ($\ell \neq 0$). Dans le but de surmonter cette difficulté, nous appliquons une approximation pour le terme centrifuge $\frac{1}{r^2}$.

Plusieurs formes d'approximations du terme centrifuge ont été utilisées dans la littérature. Nous pouvons citer celle de Pekeris [84], de Greene-Aldrich [85, 86] et celle de

Badawi et al.[87].

Il a été constaté dans [69] que l'approximation de Badawi et al est la meilleure par rapport aux autres approximations. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour cette dernière dans nos calculs. En effet, le terme centrifuge $\frac{1}{r^2}$ au voisinage du point minimum $r = r_e$ est donné par :

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2}\left[C_1 + \frac{C_2}{(e^{2\alpha r}+q)} + \frac{C_3}{(e^{2\alpha r}+q)^2}\right]. \tag{4.19}$$

Les constantes C_i apparaissant dans (4.19) sont définies comme [87] :

$$\begin{cases} C_1 = 1 - \left(\frac{1-\eta}{u}\right)^2\left[\frac{4u}{1-\eta} - (3+u)\right] \\ C_2 = 2e^u(1-\eta)\left[3\left(\frac{1-\eta}{u}\right) - (3+u)\left(\frac{1-\eta}{u}\right)^2\right] \\ C_3 = \frac{e^{2u}}{u^2}(1-\eta)^4\left[(3+u) - \frac{2u}{1-\eta}\right] \end{cases}, \tag{4.20}$$

avec $u = 2\alpha r_e$

À partir du tableau expérimental Tab.4.1, η peut prendre des valeurs positives ou négatives donc $q = -\eta e^{2\alpha r_e}$ sera soit négatif soit positif.

Afin de ramener la forme du potentiel étudié à celle qui ressemble à l'approximation du terme centrifuge (4.19) , nous pouvons réécrire (4.9) comme :

$$U(r) = P_1 + \frac{P_2}{(e^{2\alpha r}+q)} + \frac{P_3}{(e^{2\alpha r}+q)^2}, \tag{4.21}$$

où

$$P_1 = D_e, \quad P_2 = -2D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right), \quad P_3 = D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2. \tag{4.22}$$

Par conséquent, le potentiel effectif (4.15) peut être mis sous la forme suivante :

$$U_{eff}(r_j,\ell) = \widetilde{P}_1 + \frac{\widetilde{P}_2}{(e^{2\alpha r_j}+q)} + \frac{\widetilde{P}_3}{(e^{2\alpha r_j}+q)^2}, \tag{4.23}$$

avec

$$\widetilde{P}_1 = P_1 + \gamma C_1, \quad \widetilde{P}_2 = P_2 + \gamma C_2, \quad \widetilde{P}_3 = P_3 + \gamma C_3, \quad \gamma = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}. \tag{4.24}$$

En fonction du signe de η, nous pouvons considérer deux cas correspondants aux potentiels de Manning-Rosen déformé et de Rosen-Morse déformé. Une telle discussion a été faite précédemment pour les cas particuliers relatifs aux potentiels standard de Manning-Rosen [66] et de Rosen-Morse [67].

4.4.1 1^{er} Cas : $\mathbf{q > 0}$ et $\boldsymbol{\eta < 0}$

Dans le but de ramener le problème des états $''\ell\,''$ du potentiel de Schiöberg $q-$déformé à un problème simple des états $''s''$, nous posons :

$$qe^{-2\alpha r} = -\frac{t}{t+1} \Rightarrow e^{-2\alpha r} = -\frac{t}{q(t+1)}, \tag{4.25}$$

ce dernier conduit à réécrire (4.23) comme :

$$U_{eff}(r_j, \ell) = \widetilde{P}_1 - \frac{\widetilde{P}_2}{q}t + \frac{\widetilde{P}_3}{q^2}t^2. \tag{4.26}$$

L'utilisation de (4.25), nous permet d'écrire :

$$\tanh_q(\alpha r) = \frac{\sinh_q(\alpha r)}{\cosh_q(\alpha r)} \equiv 2t + 1, \tag{4.27}$$

ce qui donne :

$$t = \frac{\tanh_q(\alpha r) - 1}{2}. \tag{4.28}$$

La substitution de (4.28) dans (4.26) conduit à :

$$U_{eff}(r_j, \ell) = \left(\widetilde{P}_1 + \frac{\widetilde{P}_2}{2q} + \frac{\widetilde{P}_3}{4q^2}\right) - \left(\frac{\widetilde{P}_2}{2q} + \frac{\widetilde{P}_3}{2q^2}\right)\tanh_q(\alpha r) + \frac{\widetilde{P}_3}{4q^2}\tanh_q^2(\alpha r). \tag{4.29}$$

Par ailleurs, nous avons :

$$\tanh_q^2(\alpha r) = \frac{\sinh_q^2(\alpha r)}{\cosh_q^2(\alpha r)} \equiv 1 - \frac{q}{\cosh_q^2(\alpha r)}. \tag{4.30}$$

En injectant (4.30) dans (4.29), il en résulte :

$$U_{eff}(r_j,\ell) = A\tanh_q(\alpha r_j) - \frac{B(\ell)}{\cosh_q^2(\alpha r_j)} + C(\ell), \tag{4.31}$$

où

$$\begin{cases} A(\ell) = -\frac{\widetilde{P}_2}{2q} - \frac{\widetilde{P}_3}{2q^2} \\ B(\ell) = \frac{\widetilde{P}_3}{4q} \\ C(\ell) = \widetilde{P}_1 + \frac{\widetilde{P}_2}{2q} + \frac{\widetilde{P}_3}{2q^2} \end{cases}. \tag{4.32}$$

Nous utilisons le changement suivant [74] :

$$\cosh_q(\alpha r) = \sqrt{q}\cosh(\alpha y), \quad \sinh_q(\alpha y) = \sqrt{q}\sinh(\alpha y), \tag{4.33}$$

avec $y = r_j - (1/\alpha)\ln\sqrt{q}$, ce qui donne :

$$U_{eff}(y,\ell) = A(\ell)\tanh(\alpha y) - \frac{B'(\ell)}{\cosh^2(\alpha y)} + C(\ell), \tag{4.34}$$

où

$$\begin{cases} A(\ell) = -\frac{\widetilde{P}_2}{2q} - \frac{\widetilde{P}_3}{2q^2} \\ B'(\ell) = \frac{\widetilde{P}_3}{4q^2} \\ C(\ell) = \widetilde{P}_1 + \frac{\widetilde{P}_2}{2q} + \frac{\widetilde{P}_3}{2q^2} \end{cases}. \tag{4.35}$$

Nous avons transformé le problème relatif aux états $''\ell''$du potentiel de type Schiöberg déformé à celui des états $''s''$similaire à Rosen-Morse. Nous proposons de résoudre ce dernier en utilisant la méthode de Duru-Kleinert qui repose sur une transformation spatio-temporelle. Cette dernière nous permet de passer du propagateur relatif au potentiel (4.34) à celui relatif au potentiel de Pöschl-Teller modifié dont le spectre a été déjà calculé.

Transformations spatio-temporelles

Le potentiel effectif donné par (4.34) est résolu en utilisant la méthode de Duru-Kleinert [18] basée sur la transformation spatio-temporelle non linéaire. Pour ce faire, nous effectuons le changement de temps suivant [88] :

$$\begin{cases} y = f(z) \\ dt = \left[f^{'}(z)\right]^{2} d\mathfrak{s} \end{cases}, \tag{4.36}$$

où $(z, \mathfrak{s})$ sont les nouvelles coordonnées espace-temps et

$$f(z) = \frac{1}{\alpha} \arg\tanh\left[2\tanh^{2} z - 1\right]. \tag{4.37}$$

Nous savons, par ailleurs, que la fonction de Green relative à un propagateur donné nous permet de tirer à partir de ses pôles le spectre des énergies et les fonctions d'onde correspondantes à partir des résidus aux pôles. Cette fonction est obtenue à partir de la transformée de Fourier du propagateur $K_{\ell}(r^{''}, r^{'}; T)$ comme suit :

$$K_{\ell}(r^{''}, r^{'}; T) = \frac{1}{2\pi i} \int \exp \frac{-iET}{\hbar}\, G(r^{''}, r^{'}; E) dE. \tag{4.38}$$

Où

$$G(r^{''}, r^{'}; E) = \frac{i}{\hbar}\left[f^{'}(z^{'}) f^{'}(z^{''})\right]^{\frac{1}{2}} \int_{0}^{\infty} \widehat{K}_{\ell}(z^{''}, z^{'}; s^{''}) ds^{''}. \tag{4.39}$$

Le propagateur devient :

$$K_{\ell}(z^{''}, z^{'}; s^{''}) = \int Dz(\mathfrak{s}\,) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{s^{''}} \left\{\frac{\mu}{2}\dot{z}^{2} - f^{'2}(z)\left[U(f(z) - E\right] - \Delta U(z)\right\} d\mathfrak{s}\right). \tag{4.40}$$

Avec :

$$\Delta U\,(z) = \frac{\hbar^{2}}{8\mu}\left\{3\left[\frac{f^{''}(z)}{f^{'}(z)}\right]^{2} - 2\left[\frac{f^{'''}(z)}{f^{'}(z)}\right]\right\}. \tag{4.41}$$

Où les fonctions $f^{'}$, $f^{''}$et $f^{'''}$ sont les dérivées successives de la fonction f.

En outre, la transformation (4.37) nous permet décrire l'expression pour les dérivées de $f(z)$ dans des ordres différents.

$$f^{'}(z) = \frac{1}{\alpha}\coth(z), \quad f^{''}(z) = -\frac{1}{\alpha\sinh^{2}(z)} \quad , \quad f^{'''}(z) = \frac{2}{\alpha}\,\frac{\cosh(z)}{\sinh^{3}(z)}. \tag{4.42}$$

Alors nous obtenons :

$$\Delta U\left(z\right)=-\frac{\hbar^{2}}{8\mu}\left\{\frac{3}{\cosh^{2}z}+\frac{1}{\sinh^{2}z}\right\}. \tag{4.43}$$

De plus, la transformation (4.36) conduit à une nouvelle expression du potentiel (4.34) :

$$U_{eff}(f(z))=A(-1+2\tanh^{2}(z))-B^{'}\left[1-(-1+2\tanh^{2}(z))^{2}\right]+C. \tag{4.44}$$

Il en résulte :

$$\begin{aligned}\left(f^{'}\left(z\right)\right)^{2}\left[U\left(f\left(z\right)\right)-E\right]+\Delta U^{'}\left(z\right) &= -\frac{\left(A+C+E\right)+\left(\frac{\hbar^{2}}{8\mu}\right)}{\alpha^{2}\sinh^{2}z}\\ &\quad -\frac{4B^{'}/\alpha^{2}+\left(\frac{3\hbar^{2}}{8\mu}\right)}{\cosh^{2}z}+\left(A-C-E\right)/\alpha^{2}.\end{aligned} \tag{4.45}$$

En substituant les équations (4.43) et (4.45) dans (4.40), le propagateur devient :

$$\begin{aligned}K_{\ell}(z^{''},z^{'};s^{''}) &= \exp\left[\frac{i}{\hbar}s^{''}\left(E+C-A\right)\diagup\alpha^{2}\right]\int Dz\left(\mathfrak{s}\right)\\ &\quad\times\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{s^{''}}\frac{\mu}{2}\dot{z}^{2}-\frac{\hbar^{2}}{2\mu}\left[\frac{\eta\left(\eta-1\right)}{\sinh^{2}z}-\frac{\upsilon\left(\upsilon-1\right)}{\cosh^{2}z}\right]\,d\mathfrak{s}\right\}\\ &= \exp\left[\frac{i}{\hbar}s^{''}\left(E+C-A\right)\diagup\alpha^{2}\right]K_{\ell}^{MPT}(z^{''},z^{'};s^{''}).\end{aligned} \tag{4.46}$$

Avec

$$\left\{\begin{array}{c}\eta=\frac{1}{2}\pm\sqrt{\frac{-2\mu(E+C+A)}{\alpha^{2}\hbar^{2}}}\\ \upsilon=\frac{1}{2}\pm\sqrt{1+\frac{8\mu B^{'}}{\alpha^{2}\hbar^{2}}}\end{array}\right. , \tag{4.47}$$

et K_{ℓ}^{MPT} est le propagateur relatif au potentiel de Pöschl-Teller modifié qui est un problème résolu et connu [89, 16]. En considérant que le système admet uniquement un spectre discret. La solution de l'intégrale de chemin de ce dernier est donnée par :

$$K_{\ell}^{MPT}(z^{''},z^{'};s^{''})=\sum_{n=0}^{N_{m}}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}s^{''}E_{n}^{MPT}\right)\chi_{\ell,n}^{DSch(k_{1},k_{2})}\left(z^{''}\right)\chi_{\ell,n}^{DSch*(k_{1},k_{2})}\left(z^{'}\right). \tag{4.48}$$

Ici, on utilise la notation de Frank et Wolf [16] : $2s=\eta(\eta-1)$, $-2c=\nu(\nu-1)$.

Les nombres k_1 et k_2 sont définis en fonction de c et s comme :

$$\begin{cases} k_1 = \frac{1}{2}\left[1 \pm \left(\frac{1}{4} - 2c\right)^{\frac{1}{2}}\right] \\ k_2 = \frac{1}{2}\left[1 \pm \left(\frac{1}{4} + 2s\right)^{\frac{1}{2}}\right] \end{cases} . \tag{4.49}$$

La limite supérieure N_m désigne le nombre maximal d'états avec $0, 1, ..., n \leq N_m < k_1 - k_2 - 1/2$. Les signes dépendent des conditions aux limites pour $z \to 0$ et $z \to \infty$, respectivement. Les fonctions d'onde des états liés sont explicitement données par [16] :

$$\begin{aligned} \chi_{\ell,n}^{DSch(k_1,k_2)}(z) &= N_n^{(k_1,k_2)} (\sinh z)^{2k_2-\frac{1}{2}} (\cosh z)^{-2k_1+\frac{3}{2}} \\ &\quad \times {}_2F_1(-k_1+k_2+k, -k_1+k_2-k+1; 2k_2; -\sinh^2 z) \\ &= \left[\frac{2n!\,(2k_1-1)\,\Gamma(2k_1-n-1)}{\Gamma(2k_2+n)\,\Gamma(2k_1-2k_2-n)}\right]^{\frac{1}{2}} (\sinh z)^{2k_2-\frac{1}{2}} (\cosh z)^{2n-2k_1+\frac{3}{2}} \\ &\quad \times P_n^{[2k_2,2(k_1-k_2-n)-1]}\left(\frac{1-\sinh^2 z}{\cosh^2 z}\right). \end{aligned} \tag{4.50}$$

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

$$N_n^{(k_1,k_2)} = \frac{1}{\Gamma(2k_2)}\left[\frac{(2k-1)\,\Gamma(k_1+k_2-k)\,\Gamma(k_1+k_2+k-1)}{\Gamma(k_1-k_2+k)\,\Gamma(k_1-k_2-k+1)}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{4.51}$$

avec

$$k = k_1 - k_2 - n. \tag{4.52}$$

Les énergies sont données par :

$$E_n^{MPT} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[2(k_1-k_2-n)-1\right]^2. \tag{4.53}$$

Nous utiliserons les fonctions d'onde (4.50) et les valeurs propres (4.53) du propagateur de Pöschl-Teller modifié dans ce qui suit pour déterminer les fonctions d'onde et le spectre d'énergie du potentiel de Schiöberg déformé.

Spectre d'énergie et fonctions d'onde

Le calcul de $K_\ell(z'', z'; s'')$ nous permet d'obtenir la fonction de Green via la relation (4.39). Une fois cette dernière connue, le spectre des énergies est obtenu à partir de

ses pôles, et ses résidus aux pôle, on obtient les fonctions d'onde correspondantes. En substituant (4.48) dans (4.46) , nous obtenons :

$$\begin{aligned} K_\ell(z'',z';s'') &= \sum_{n=0}^{N_m} \exp\left(\frac{i}{\hbar}s''\left[(E+C-A)\diagup\left(\alpha^2\right)-E_n^{MPT}\right]\right) \\ &\quad \times\chi_{\ell,n}^{DSch(k_1,k_2)}(z'')\,\chi_{\ell,n}^{DSch*(k_1,k_2)}(z')\,. \end{aligned} \tag{4.54}$$

Ensuite, en intégrant (4.54) sur les paramètres pseudo-temps s'', la fonction de Green donnée par(4.39) devient :

$$G_\ell(r'',r';E)=\sum_{n=0}^{N_m}\frac{\chi_{\ell,n}^{DSch(k_1,k_2)}(r'')\,\chi_{\ell,n}^{DSch*(k_1,k_2)}(r')}{E_{n,\ell}^{DSch}-E}. \tag{4.55}$$

Les conditions aux limites appropriées pour $r\to 0$ et $r\to\infty$ donne :

$$\begin{cases} k_1=\frac{1}{2}\left(1+\sqrt{1+\frac{8\mu B'}{\alpha^2\hbar^2}}\right)\equiv\frac{1}{2}(1+s) \\ k_2=\frac{1}{2}\left[1+\frac{1}{2}(s-2n-1)-\frac{2\mu A}{\alpha^2(s-2n-1)}\right] \end{cases}. \tag{4.56}$$

En substituant ces dernières valeurs dans (4.53) et (4.50) et en posant $u=1/2[1+\tanh(\alpha r)]$, on obtient :

$$\begin{aligned} \chi_{\ell,n}^{DSch(k_1,k_2)}(r) &= \frac{N_n^{(k_1,k_2)}}{\sqrt{1/\alpha}}u^{k_2-\left(\frac{1}{2}\right)}(1-u)^{\left(\frac{s}{2}\right)-k_2-n}\,{}_2F_1(-n,s-n;2k_2;u) \\ &= \left[\left(1-\frac{4\mu A}{\alpha^2\hbar(s-2n-1)^2}\right)\frac{(s-2k_2-2n)\,n!\Gamma(s-n)}{\Gamma(s+1-n-2k_2)\,\Gamma(2k_2+n)}\right]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times 2^{n+\frac{(1-s)}{2}}\times[1-\tanh(\alpha r)]^{\frac{s}{2}-k_2-n}[1+\tanh(\alpha r)]^{k_2-\frac{1}{2}} \\ &\quad \times P_n^{(s-2k_2-2n,2k_2-1)}\tanh(\alpha r)\,, \end{aligned} \tag{4.57}$$

où

$$\begin{aligned} E_{n,\ell}^{DSch} &= \alpha^2E_n^{MPT}+A-C \\ &= -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[2(k_1-k_2-n)-1\right]^2+A-C. \end{aligned} \tag{4.58}$$

En substituant les valeurs de k_1 et k_2 données par (4.56) dans l'expression (4.58), il

en résulte :

$$E_{n,\ell}^{DSch} = -\frac{\hbar^2\alpha^2\left(s-2n-1\right)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2\left(s-2n-1\right)^2} + C(\ell), \tag{4.59}$$

avec

$$s = \sqrt{1+\frac{8\mu B^{'}(\ell)}{\hbar^2\alpha^2}}. \tag{4.60}$$

L'expression (4.59) correspond au cas $q > 0$ et $\eta < 0$.

4.4.2 $2^{ème}$ cas : $q < 0$ et $\eta > 0$

Dans le cas où q est négatif, on pose $q = -q^{'}$, le potentiel (4.9) prendra la forme suivante :

$$\begin{aligned} U(r) &= D_e\left[1-\frac{e^{2\alpha r_e}-q^{'}}{e^{2\alpha r}-q^{'}}\right]^2 \\ &= P_1^{'} + \frac{P_2^{'}}{(e^{2\alpha r}-q^{'})} + \frac{P_3^{'}}{(e^{2\alpha r}-q^{'})^2}, \end{aligned} \tag{4.61}$$

où

$$P_1^{'} = D_e, \quad P_2^{'} = -2D_e\left(e^{br_e}-q^{'}\right), \quad P_3^{'} = D_e\left(e^{br_e}-q^{'}\right)^2. \tag{4.62}$$

L'approximation du terme centrifuge deviendra ainsi :

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2}\left[C_1 + \frac{C_2}{(e^{br}-q^{'})} + \frac{C_3}{(e^{br}-q^{'})^2}\right]. \tag{4.63}$$

La substitution de (4.61) et (4.63) dans (4.15) donne :

$$U_{eff}(r_j,\ell) = \widetilde{P^{'}}_1 + \frac{\widetilde{P^{'}}_2}{(e^{2\alpha r_j}-q^{'})} + \frac{\widetilde{P^{'}}_3}{(e^{2\alpha r_j}-q^{'})^2}, \tag{4.64}$$

où

$$\widetilde{P^{'}}_1 = P_1^{'} + \gamma C_1; \quad \widetilde{P^{'}}_2 = P_2^{'} + \gamma C_2; \quad \widetilde{P^{'}}_3 = P_3^{'} + \gamma C_3, \quad \gamma = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}. \tag{4.65}$$

Nous effectuons le changement de variable suivant :

$$q^{'}e^{-2\alpha r} = \frac{t}{t+1} \Rightarrow e^{-2\alpha r} = \frac{t}{q^{'}(t+1)}, \tag{4.66}$$

en substituant (4.66) dans (4.64), ce qui donne :

$$U_{eff}(r_j, \ell) = \widetilde{P^{'}}_1 + \frac{\widetilde{P^{'}}_2}{q^{'}}t + \frac{\widetilde{P^{'}}_3}{q^{'2}}t^2. \tag{4.67}$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire :

$$\coth_{q^{'}}(\alpha r) = \frac{\cosh_{q^{'}}(\alpha r)}{\sinh_{q^{'}}(\alpha r)} \equiv 2t+1. \tag{4.68}$$

Ce qui donne :

$$t = \frac{\coth_{q^{'}}(\alpha r) - 1}{2}. \tag{4.69}$$

La substitution de (4.69) dans (4.67) donne :

$$\begin{aligned} U_{eff}(r_j, \ell) &= \left(\widetilde{P^{'}}_1 - \frac{\widetilde{P^{'}}_2}{2q^{'}} + \frac{\widetilde{P^{'}}_3}{4q^{'2}}\right) - \left(\frac{\widetilde{P^{'}}_3}{2q^{'2}} - \frac{\widetilde{P^{'}}_2}{2q^{'}}\right)\coth_{q^{'}}(\alpha r) \\ &\quad + \frac{\widetilde{P^{'}}_3}{4q^{'2}}\coth^2_{q^{'}}(\alpha r). \end{aligned} \tag{4.70}$$

En utilisant la relation :

$$\coth^2_{q^{'}}(\alpha r) = 1 + \frac{q^{'}}{\sinh^2_{q^{'}}(\alpha r)}. \tag{4.71}$$

Nous pouvons écrire :

$$U_{eff}(r_j, \ell) = \left(\widetilde{P^{'}}_1 - \frac{\widetilde{P^{'}}_2}{2q^{'}} + \frac{\widetilde{P^{'}}_3}{2q^{'2}}\right) - \left(\frac{\widetilde{P^{'}}_3}{2q^{'2}} - \frac{\widetilde{P^{'}}_2}{2q^{'}}\right)\coth_{q^{'}}(\alpha r) + \frac{\widetilde{P^{'}}_3}{4q^{'2}\sinh^2_{q^{'}}(\alpha r)}. \tag{4.72}$$

En termes des fonctions hyperboliques, le potentiel effectif (4.72) peut s'écrire comme :

$$U_{eff}(r_j, \ell) = -A(\ell)\coth_{q^{'}}(\alpha r_j) + \frac{B(\ell)}{\sinh^2_{q^{'}}(\alpha r_j)} + C(\ell), \tag{4.73}$$

avec

$$\begin{cases} A(\ell) = -\frac{\widetilde{P'}_2}{2q'} + \frac{\widetilde{P'}_3}{2q'^2} \\ B(\ell) = \frac{\widetilde{P'}_3}{4q'} \\ C(\ell) = \widetilde{P'}_1 - \frac{\widetilde{P'}_2}{2q'} + \frac{\widetilde{P'}_3}{2q'^2} \end{cases} . \tag{4.74}$$

Nous utilisons le changement suivant [74] :

$$\cosh_{q'}(\alpha r) = \sqrt{q'}\cosh(\alpha y), \quad \sinh_{q'}(\alpha r) = \sqrt{q'}\ \sinh(\alpha y), \tag{4.75}$$

où $y = r_j - (1/\alpha)\ln\sqrt{q'}$, ce qui conduit à :

$$U_{eff}(y,\ell) = -A(\ell)\coth(\alpha y) + \frac{B'(\ell)}{\sinh^2(\alpha y)} + C(\ell), \tag{4.76}$$

où

$$\begin{cases} A(\ell) = -\frac{\widetilde{P'}_2}{2q'} + \frac{\widetilde{P'}_3}{2q'^2} \\ B(\ell) = \frac{\widetilde{P'}_3}{4q'^2} \\ C(\ell) = \widetilde{P'}_1 - \frac{\widetilde{P'}_2}{2q'} + \frac{\widetilde{P'}_3}{2q'^2} \end{cases} . \tag{4.77}$$

Nous avons ainsi transformé le problème relatif aux états $''\ell''$ du potentiel (4.9) à celui des états $''s''$ du potentiel similaire de Manning –Rosen. La résolution de ce dernier se fera comme développée précédemment. En effet, nous utilisons la transformation suivante [66, 90] :

$$y = \frac{1}{\alpha}\,\mathrm{argcoth}\left[2\coth^2 z - 1\right]. \tag{4.78}$$

Ce qui donne :

$$f'(z) = \frac{1}{\alpha\ \coth z} \quad , \quad f''(z) = \frac{1}{\alpha}\frac{\left[\coth^2 z - 1\right]}{\coth^2 z} \quad , \quad f'''(z) = \frac{2}{\alpha}\frac{\left[\coth^2 z - 1\right]}{\coth^3 z}. \tag{4.79}$$

Nous obtenons :

$$\Delta U(z) = \frac{\hbar^2}{8\mu}\left[\frac{1}{\cosh^2 z} + \frac{3}{\sinh^2 z}\right]. \tag{4.80}$$

Par ailleurs, la transformation (4.78) conduit à une nouvelle expression du potentiel (4.76) :

$$U_{eff}(f(z)) = -A\left(2\coth^2 z - 1\right) + 2B'\left(2\coth^2 z - 2\right)\coth^2 z + C. \tag{4.81}$$

Ou encore :

$$f'^{2}(z)\left[U_{eff}\left(f\left(z\right)\right)-E\right]+\Delta U\left(z\right) = \frac{\left(E-C-A\right)/\alpha^{2}+\frac{\hbar^{2}}{8\mu}}{\cosh^{2}z}+\frac{4\mu B'/\alpha^{2}+\frac{3\hbar^{2}}{8\mu}}{\sinh^{2}z} -\frac{\left(E-C+A\right)}{\alpha^{2}}. \tag{4.82}$$

En substituant (4.82) dans (4.40), nous obtenons :

$$K_{\ell}\left(z'',z';s''\right) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}s''\frac{\left(E-C+A\right)}{\alpha^{2}}\right]\int Dz(\mathfrak{s}\,) \times\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{s''}\left(\frac{\mu}{2}z^{\cdot 2}-\frac{\hbar^{2}}{2\mu}\left[\frac{\eta\left(\eta-1\right)}{\sinh^{2}z}-\frac{\upsilon\left(\upsilon-1\right)}{\cosh^{2}z}\right]\right)d\mathfrak{s}\right], \tag{4.83}$$

ou encore

$$K_{\ell}\left(z'',z';s''\right)=\exp\left[\frac{i}{\hbar}s''\frac{\left(E-C+A\right)}{\alpha^{2}}\right]K_{\ell}^{MPT}\left(z'',z';s''\right). \tag{4.84}$$

Avec les notations suivantes :

$$\begin{cases}\eta=\frac{1}{2}\pm\sqrt{1+\frac{8\mu B'}{\alpha^{2}\hbar^{2}}}\\ \upsilon=\frac{1}{2}\pm\sqrt{-\frac{2\mu(E-C-A)}{\alpha^{2}\hbar^{2}}}\end{cases}. \tag{4.85}$$

L'intégrale de chemin (4.84) est similaire à la mise à jour au potentiel de Pöschl-Teller modifié. En procédant de la même manière que le premier cas, nous pouvons alors écrire le propagateur comme suit :

$$K_{\ell}^{MPT}\left(z'',z';s''\right)=\sum_{n=0}^{N_{m}}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}s''E_{n}^{MPT}\right\}\times\chi_{n,\ell}^{DSch(k_{1},k_{2})}\left(z''\right)\chi_{n,\ell}^{DSch*(k_{1},k_{2})}\left(z'\right). \tag{4.86}$$

En substituant (4.86) dans (4.39) et en intégrant sur le paramètre pseudo-temps s'', nous obtenons :

$$G_{\ell}\left(r'',r';E\right)=\sum_{n=0}^{N_{m}}\frac{\chi_{\ell,n}^{DSch(k_{1},k_{2})}\left(r''\right)\chi_{\ell,n}^{DSch*(k_{1},k_{2})}\left(r'\right)}{E_{n,\ell}^{DSch}-E}, \tag{4.87}$$

avec

$$\begin{cases} k_1 = \frac{1}{2}\left[\left(1+\frac{1}{2}\left(s+2n+1\right)\right)+\frac{2\mu A}{\hbar^2\alpha^2(s+2n+1)}\right] \\ k_2 = \frac{1}{2}\left(1+\sqrt{1+\frac{8\mu B'}{\alpha^2\hbar^2}}\right) \equiv \frac{1}{2}\left(1+s\right) \end{cases} . \tag{4.88}$$

En substituant ces valeurs de k_1, k_2 dans (4.50) et (4.53) et en considérant :

$$u = \frac{1}{2}\left[1-\coth\left(\alpha r\right)\right]. \tag{4.89}$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \chi_{n,\ell}^{Dsch(k_1,k_2)}(r) &= \sqrt{\alpha}N_n^{(k_1,k_2)}\left(1-u\right)^{1/2-k_1+n}u^{k_1-1-s/2-n} \\ &\quad \times {}_2F_1\left(-n,2k_1-n-1;s+1;\frac{1}{1-u}\right) \\ &= \left[\frac{\alpha\left(2k_1-1\right)n!\Gamma\left(2k_1-n-1\right)}{\Gamma\left(n+s+1\right)\Gamma\left(2k_1-s-n-1\right)}\right]^{1/2}\left(1-e^{-2\alpha r}\right)^{k_2} \\ &\quad \times \exp\left\{-2\alpha r\left[k_1-\frac{s}{2}-n-1\right]\right\}P_n^{(2k_1-n-s-2,s)}\left(1-2e^{-2\alpha r}\right) \end{aligned} \tag{4.90}$$

Cela nous amène au spectre d'énergie suivant :

$$\begin{aligned} E_{n,\ell}^{DSch} &= \alpha^2 E_n^{MPT} - A + C, \\ &= -\frac{\hbar^2\alpha^2\left(s+2n+1\right)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2\left(s+2n+1\right)^2} + C(\ell). \end{aligned} \tag{4.91}$$

Les résultats (4.59) et (4.91) peuvent être combinés en une seule expression :

$$E_{n,\ell}^{DSch} = -\frac{\hbar^2\alpha^2\left(s\pm 2n\pm 1\right)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2\left(s\pm 2n\pm 1\right)^2} + C(\ell). \tag{4.92}$$

Les signes positifs et négatifs ($\pm$) dans (4.92) correspondent respectivement à des valeurs négatives et positives de q.

4.5 Résultats numériques et discussion

Afin de tester la précision de notre méthode, nous avons calculé le spectre d'énergie relatif des états liés (4.92) pour différentes molécules diatomiques : $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right), HF\left(X^1\Sigma^+\right),$

$N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right), NO\left(X^2\Pi_r\right), O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$ et $O_2^+\left(X^2\Pi_g\right)$ trouvées dans la littérature en utilisant les constantes spectroscopiques des molécules données dans le tableau Tab.4.1.

Nos résultats sont consignés dans les tableaux : Tab. 4.2, Tab. 4.3 et Tab. 4.4. Nous signalons que nous avons utilisé des molécules possédant des valeurs du paramètre de déformation q positif et négatif.

Par souci de comparaison, nous avons présenté les résultats des autres techniques de l'état de l'art : La méthode numérique (GPS) [72] utilisée par Roy et la méthode de la quantification supersymétrique (SSQ) proposée par Omar Mustafa [69]. Les énergies sont exprimées en (cm^{-1}). Les autres unités prises en considération dans nos calculs sont : $\hbar c = 1973.269718 eV.\mathring{A}$, $1cm^{-1} = 1.239841930 \times 10^{-4} eV$, $1u.m.a = 931.494061 \frac{MeV}{c^2}$ et $1U = 1.660538921 \times 10^{-27} kg$.

Nous constatons d'après les tableaux que nos résultats sont presque identiques à ceux calculés par la méthode SSQ dans plusieurs cas. En effet, bien qu'ils soient fondamentalement différents, les deux méthodes utilisent la même approximation du terme centrifuge. Dans d'autres cas, notre technique améliore les résultats de SSQ par rapport à ceux calculés numériquement. Par exemple, pour la molécule $O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$ $(n = 0, 3, 5$ et $\ell = 10, 15)$, pour $O_2^+\left(X^2\Pi_g\right)$ $(\ell = 10$ et $n = 1, 3, 5; \ell = 15, 20)$ et pour les molécules $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ et $HF\left(X^1\Sigma^+\right)$.

		$NO(X^2\Pi_r)$			$O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$		
n	ℓ	GPS [72]	SSQ [69]	Nos résultats	GPS[72]	SSQ [69]	Nos résultats
0	0	947.759	947.756	947.757	774.984	775.089	775.090
	1	951.123	951.121	951.120	777.848	777.863	777.860
	2	957.849	957.847	957.847	783.394	783.410	783.411
	3		967.937	967.937		791.731	791.734
	4		981.390	981.390		802.823	802.823
	5		998.205	998.204		816.688	816.682
	10	1132.686	1132.686	1132.686	927.562	927.578	927.574
	15	1351.069	1351.072	1351.072	1107.634	1107.654	1107.648
	20	1653.146	1653.153	1653.153	1356.714	1356.739	1356.744
3	0	6453.267	6453.239	6453.240	5269.581	5269.672	5269.673
	1	6456.510	6456.484	6456.483	5272.250	5272.343	5272.339
	2	6462.995	6462.971	6462.972	5277.588	5277.684	5277.684
	3		6472.703	6472.702		5285.694	5285.697
	4		6485.677	6485.677		5296.374	5296.373
	5		6501.894	6501.894		5309.722	5309.715
	10	6631.552	6631.592	6631.593	5416.325	5416.479	5416.474
	15	6842.080	6842.207	6842.206	5589.607	5589.837	5589.828
	20	7133.275	7133.526	7133.525	5829.279	5829.619	5829.623
5	0	9951.736	9951.693	9951.693	8118.378	8118.516	8118.516
	1	9954.898	9954.857	9954.858	8120.977	8121.118	8121.113
	2	9961.220	9961.188	9961.187	8126.175	8126.321	8126.323
	3		9970.679	9970.679		8134.126	8134.127
	4		9983.335	9983.335		8144.530	8144.529
	5		9999.155	9999.154		8157.535	8157.530
	10	10125.542	10125.669	10125.670	8261.257	8261.546	8261.543
	15	10330.775	10331.112	10331.112	8429.966	8430.441	8430.433
	20	10614.632	10615.269	10615.269	8663.303	8664.046	8664.049

TAB. 4.2 – Les énergies ro-vibrationnelles $E(cm^{-1})$ pour les deux molécules diatomiques $NO(X^2\Pi_r)$ et $O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$, avec $n = 0, 3, 5$ et différentes valeurs de ℓ.

		$O_2^+ (X^2\Pi_g)$			$N_2 \left(X^1\Sigma_g^+\right)$		
n	ℓ	GPS [72]	SSQ [69]	Nos résultat	GPS [72]	SSQ [69]	Nos ésultat
0	0	934.601	934.614	934.612	1174.916	1174.927	1174.927
	1	937.848	937.862	937.860	1178.870	1178.882	1178.879
	2	944.341	944.353	944.354	1186.778	1186.789	1186.788
	3		954.094	954.095		1198.651	1198.649
	4		967.079	967.072		1214.466	1214.465
	5		983.310	983.306		1234.234	1234.240
	10	1113.112	1113.127	1113.136	1392.325	1392.338	1392.337
	15	1323.924	1323.940	1323.932	1649.087	1649.103	1649.107
	20	1615.541	1615.563	1615.544	2004.288	2004.306	2004.305
3	0	6376.545	6376.615	6376.612	8047.8758	8047.9316	8047.9313
	1	6379.684	6379.756	6379.755	8051.7163	8051.7736	8051.7718
	2	6385.962	6386.035	6386.034	8059.3972	8059.4558	8059.4546
	3		6395.455	6395.456		8070.9804	8070.9783
	4		6408.015	6408.008		8086.3444	8086.3428
	5		6423.713	6423.708		8105.5492	8105.5556
	10	6549.135	6549.270	6549.270	8259.0350	8259.1477	8259.1462
	15	6752.948	6753.159	6753.151	8508.4072	8508.5904	8508.5949
	20	7034.867	7035.194	7035.186	8853.3707	8853.6563	8853.6550
5	0	9845.984	9846.089	9846.089	12460.466	12460.549	12460.549
	1	9849.051	9849.159	9849.158	12464.229	12464.316	12464.313
	2	9855.183	9855.296	9855.294	12471.756	12471.847	12471.845
	3		9864.503	9864.502		12483.146	12483.143
	4		9876.778	9876.771		12498.208	12498.206
	5		9892.120	9892.117		12517.037	12517.042
	10	10014.566	10014.830	10014.839	12667.396	12667.620	12667.618
	15	10213.639	10214.091	10214.084	12911.769	12912.164	12912.167
	20	10488.989	10489.719	10489.708	13249.806	13250.446	13250.444

TAB. 4.3 – Les énergies ro-vibrationnelles $E(cm^{-1})$ pour les deux molécules diatomiques $O_2^+ (X^2\Pi_g)$ et $N_2 \left(X^1\Sigma_g^+\right)$, avec $n = 0, 3, 5$ et différentes valeurs de ℓ.

		$H_2(X^1\Sigma_g^+)$			$HF(X^1\Sigma^+)$		
n	ℓ	GPS [72]	SSQ [69]	Nos résultats	GPS [72]	SSQ [69]	Nos résultats
0	0	2171.618	2171.661	2171.660	2047.581	2047.549	2047.548
	1	2289.372	2289.430	2289.427	2088.368	2088.338	2088.338
	2	2523.795	2523.908	2523.907	2169.893	2169.866	2169.865
	3		2873.012	2873.012		2292.033	2292.033
	4		3333.687	3333.686		2454.691	2454.690
	5		3902.003	3902.002		2657.640	2657.640
	10		8173.796	8173.795		4266.461	4266.460
	15	14184.547	14257.421	14257.418	6824.964	6825.606	6825.605
	20	21121.346	21406.290	21406.287	10257.292	10259.247	10259.246
3	0	13641.123	13641.356	13641.357	13298.712	13298.514	13298.513
	1	13738.726	13740.204	13740.202	13334.713	13334.578	13334.577
	2	13932.924	13937.042	13937.041	13406.668	13406.661	13406.659
	3		14230.181	14230.179		13514.670	13514.669
	4		14617.148	14617.144		13658.467	13658.465
	5		15094.757	15094.756		13837.868	13837.867
	10		18693.126	18693.125		15259.392	15259.390
	15		23846.083	23846.079		17518.249	17518.247
	20		29951.340	29951.338		20544.186	20544.184
5	0	19915.723	19916.031	19916.031	19860.703	19860.423	19860.421
	1	20000.399	20003.596	20003.592	19893.600	19893.479	19893.478
	2	20168.807	20177.985	20177.984	19959.350	19959.547	19959.545
	3		20437.737	20437.735		20058.539	20058.538
	4		20780.713	20780.708		20190.325	20190.323
	5		21204.160	21204.157		20354.730	20354.728
	10		24399.460	24399.458		21656.962	21656.960
	15		28992.500	28992.498		23724.509	23724.507
	20		34465.676	34465.674		26490.600	26490.599

TAB. 4.4 – Les énergies ro-vibrationnelles $E(cm^{-1})$ pour les deux molécules diatomiques $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ et $HF\left(X^1\Sigma^+\right)$, avec $n = 0, 3, 5$ et différentes valeurs de ℓ.

Conclusion

Le but de cette thèse est la détermination, dans le cadre du formalisme de Feynman, du spectre des énergies relatif aux états liés ainsi que les fonctions d'onde correspondantes relatives au potentiel de Schiöberg $q-$déformé. Notre étude s'est appliquée à six molécules diatomiques : $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right), HF\left(X^1\Sigma^+\right), N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right), NO\left(X^2\Pi_r\right), O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$ et $O_2^+\left(X^2\Pi_g\right)$.

Après un bref aperçu sur le formalisme des intégrales de Feynman dans le premier chapitre, nous avons présenté dans le deuxième chapitre la technique des transformations spatio-temporelles utilisée dans notre travail. Nous avons également présenté dans le troisième chapitre toutes les notions relatives à la spectroscopie moléculaire afin de comprendre toutes les propriétés utilisées dans notre travail.

Le quatrième chapitre qui constitue notre propre travail a été consacré à la présentation d'une expression améliorée de l'énergie des états $''\ell''$ relatifs au potentiel de Schiöberg $q-$déformé et l'équivalence existant entre ce potentiel étudié et le potentiel d'oscillateur de Tietz-Hua. En utilisant une approximation du terme centrifuge, nous avons pu ramener le problème des états $''\ell''$ du potentiel étudié à celui similaire des états $''s''$. Ce dernier a été traité en utilisant une transformation spatio-temporelle appropriée pour deux cas ($q > 0$ et $q < 0$). Ceci nous a permis de trouver l'expression de l'énergie et des fonctions d'onde.

En utilisant les valeurs expérimentales pour les paramètres spectroscopiques (D_e, r_e, η et α) comme données, nous avons calculé les valeurs numériques de l'énergie pour différentes valeurs des nombres quantiques n et ℓ.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons dire que le formalisme des intégrales de chemin de Feynman constitue une sérieuse alternative aux autres formalismes de la mé-

canique quantique.

Nous comptons dans un avenir proche, généraliser notre technique aux cas des équations de Dirac et de Klein-Gorden et pour d'autres familles de potentiels.

Bibliographie

[1] B. Ivanov, Physique nouvelle (*Edition Mir*, 1966).

[2] W. Heisenberg, *Zeitsch. f. Phys.* **33** (1925) 879.

[3] P. A. Martin, Une initiation à l'intégrale fonctionnelle en physique quantique et statistique (*Presse polytechnique*, 1996).

[4] D. C. Khandekar et S.V. Lawande, ″ Feynman path integrals : Some exact results and applications″, *Phys. Rep.* **137** (1986) 115.

[5] R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **20** (1948) 367.

[6] R. P. Feynman, ″Mathematical Formulation of the Quantum Theory of Electromagnetic Interaction″, *Phy. Rev.* **80** (1950) 440.

[7] J. Schwigner, Quantum Electrodynamics (*Dover*, New York, 1958).

[8] R. P. Feynman et A. R. Hibbs, Quantum Mechanics and Path Integrals (*McGraw-Hill*, NewYork, 1965).

[9] D. C. Khandekar, S. V. Lawande et K. V. Bhagwat, Path Integral Methods and Their Applications (*World Sientific*, Singapore, 1986).

[10] C. Itzykson et J. B. Zuber, ″Quantum Field Theory″ (*McGraw-Hill*, New York, 1985).

[11] L. S. Schulman, Techniques and Applications of Path Integration (John *Wiley*, New York, 1981).

[12] I. H. Duru et H. Kleinert, *Phys. Lett.* **B 84** (1979) 185.

[13] I. H. Duru et H. Kleinert, *Fortschr. Phys.* **30** (1982) 401.

[14] N. K. Pak et I. Sökmen, *Phys. Lett.* **A 103** (1984) 298.

[15] J. M. Cai, P. Y. Cai, et A. Inomata, *Phys. Rev.* **A 34** (1986) 4621.

[16] C. Groshe, *J. Phys.* **A** : Math. Gen. **22** (1989) 5073.

[17] L. Chetouani, L. Guechi et T.F. Hammann, *Phys. Lett.* **A 125** (1987) 277.

[18] H. Kleinert, Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics and Financial Markets (*World scientific*, Singapore, 2009).

[19] B. K. Berger et C. N. Vogeli, *Phys. Rev.* **32 D** (1989) 2477.

[20] R. H. Cameron et W. T. Martin, *Ann. of. Math.* **45** (1944) 386.

[21] G. I. Ghandour, *Phys. Rev.* **D 35** (1987) 1289.

[22] J. J. Sakurai, ″Modern Quantum Mechanics″(*Ed. Addison*- Wesley Longman, 1994).

[23] Feynman's Thesis : ″A New Approach to Quantum Theory″(*World Scientific*, Singapore, 2005).

[24] J. A. Wheeler et R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 157.

[25] P. A. M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics (*Oxford University Press*, Oxford, 1958).

[26] H. Ryder, Quantum Field Theory (*Cambridge University Press*, 1988).

[27] L. Chetouani, A. Chouchaoui, et T. F Hamann, *J. Math. Phys.* **31** (1990) 983.

[28] P. Kustaanheimo et E. Stifel, *J. Reine Angew, Math.* **218** (1965) 204.

[29] D. C. Khandekar, S.V. Lawande et K.V. Bhagwat, Path Integral Methods and their Applications (*World Scientific*, 1998).

[30] D. Amin, *Phys. Today* **35** (1982) 35 ; *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 323.

[31] S. Coleman, : ″Aspects of Symmetry″ Selected Erice Lectures (*Cambridge University Press*, Cambridge, 1988) p. 234.

[32] M. A. Shifman, *Int. J : Mod : Phys* : **A 4** (1989) 2897.

[33] R. Dutt, A. Khare et Y. P. Varshni, *J. Phys.* **A** : *Math. Gen.* **28** (1995) L 107.

[34] A. Diaf, Thèse de doctorat : I) Application des intégrales de Feynman en physique des basses énergies. II) Extension de la méthode des potentiels Q.E.S. soutenue le 02- 05-2007, USTHB.

[35] H. Kleinert et I. Mustapic, *J. Math. Phys.* **33** (1992) 643.

[36] C. Groshe, *J. Phys.* **A** : Math. Gen. **28** (1995) 5889.

[37] X Song, J. Phys. G : Nucl. Phycs. 17 (1991) 49.

[38] R. Taïeb et A. Dubois, Interactions matière-Rayonnement électromagnétique : Spectroscopie d'absorption et d'émission. (ENS, 2013).

[39] P. Atkins, R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics. (*fourth ed, Oxford University Press*, 2005).

[40] E. Biémont**,** Spectroscopie moléculaire : Structures moléculaires et analyse spectrale, (*Editions De Boeck Université*, 2008)

[41] E. Schrödinger, *Ann. der Phys.* **79** (1926) 361.

[42] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457.

[43] Michel. Guymont, Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie. (*www.editions-belin.com* , Belin, 2003).

[44] F. Hund, *Handbuch der Physik.* **24** (1933) 561.

[45] T. Billoux, Thèse de doctorat : Elaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type CwHxOyNz et application au transfert radiatif pour des mélanges air, CO_2 et $CO - H_2$.Soutenue le 11-10-2013. *Université Toulous III- Paul Sabatier.*

[46] G. Faure,Thèse de doctorat : Spectroscopie moléculaire : Calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration dans les plasmas thermiques. Soutenue le 5 -12-1997, *Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Français.*

[47] R. Benoît, Thèse de doctorat : Etude d'un réacteur de post-décharge d'azote en flux dédié à la décontamination de l'instrumentation médicale. Application à la détermination des probabilités de recombinaison hétérogène de l'azote atomique. Soutenue le 30-06-2008, *Université Toulous III- Paul Sabatier.*

[48] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.

[49] W. Sun et H. Feng, *J. Phys.* **B :** At. Mol. Opt. Phys. **32** (1999) 5109.

[50] Z. Rong, H. G. Kjaergaard et M. L. Sage, *Mol. Phys.* **101** (2003) 2285.

[51] J. Welker et F. J. Giessibl, *Science.* **336** (2012) 444.

[52] D. Schiöberg, *Mol. Phys.* **59** (1986) 1123.

[53] H. Eğrifes, D. Demirhan et F. Büyükkiliç, *Phys. Lett.* **A 275** (2000) 229.

[54] H. Eğrifes, D. Demirhan et F. Büyükkiliç, *Phys. Scr.* **60** (1999) 195.

[55] A. Arai, *J. Math. Anal. Appl.* **158** (1991) 63.

[56] C. S. Jia, L. Z. Yi et S. W. Long, *Can. J. Phys.* **92** (2014) 1258.

[57] C. S. Jia, T. Chen, L. Z. Yi et S. R. Lin, *J. Math. Chem.* **51** (2013) 2165.

[58] H. J. De Vega, *Int. J. Mod. Phys.* **A 4** (1989) 2371.

[59] J. Zhang, *J. Phys. Lett.* **B 477** (2000) 361.

[60] A. Algin, M. Arik et A. S. Arikan, *Phys. Rev.* **E 65** (2002) 026140.

[61] A. Ballesteros, O. Civitarese et M. Reboiro, *Phys. Rev.* **C 68** (2003) 044307.

[62] Y. Sun, S. He et C. S. Jia, *Phys. Scr.* **87** (2013) 025301.

[63] S. M. Ikhdair et R. Sever, *Ann. Phys.* (Berlin) **18** (2009) 189.

[64] S. Dong, J. García-Ravelo, et S. H. Dong, *J. Phys. Scr.* **76** (2007) 393.

[65] S. Ortakaya, *Few body Syst.* **54** (2013) 1901.

[66] A. Diaf et A. Chouchaoui, *Phys. Scr.* **84** (2011) 015004.

[67] A. Diaf et M. Hachama, *Can. J. Phys.* **91** (2013) 1081.

[68] S. Ikhdair, M. Hamzavi et A. A. Rajabi, *Int. J. Mod. Phys.* **E 22** (2013) 1350015.

[69] O. Mustafa, *Phys. Scr.* **90** (2015) 065002.

[70] Y. Sun, G. D. Zhang, et C. S. Jia. *Chem. Phys. Lett.* **636** (2015) 197.

[71] A. Kurniawan, A. Suparmi et A. Cari. *Chin. Phys.* **B 24** (2015) 030302.

[72] A. K. Roy, *J. Math. Chem.* **52** (2014) 1405.

[73] A. Arai, *J. Math.* Anal. Appl. **158** (1991) 63 ; *J. Phys.* **A** : Math. Gen. **34** (2001) 4281.

[74] C. Grosche, *J. Phys.* **A** : Math. Gen. **38** (2005) 2947.

[75] M. Lino da Silva, V. Guerra, J. Loureiro et P. A. Sa, *Chem. Phys.* **348** (2008) 187.

[76] Y. P. Varshni, *Rev. Mod. Phys.* **29** (1957) 664.

[77] J. A. Kunc et F. J. Gordillo Vàzquez, *J. Phys. Chem.* **A 101** (1997) 1595.

[78] H. M. Tang, G. C. Liang, L. H. Zhang, F. Zhao and C. S. Jia. *Can. J. Chem.* **92** (2014) 341.

[79] G. D. Zhang, W. Zhou, J. Y. Liu, L. H. Zhang et C. S. Jia. *Chem. Phys.* **439** (2014) 79.

[80] C. S. Jia, Y. F. Diao, X. J. Liu, P. Q. Wang, J. Y. Liu et G. D. Zhang, *J. Chem. Phys.* **137** (2012) 014101.

[81] N. Rosen et P. M. Morse, *Phys. Rev.* **42** (1932) 210.

[82] M. F. Manning et N. Rosen, *Phys. Rev.* **44** (1933) 953.

[83] P. Q. Wang, L. H. Zhang, C. S. Jia et J.Y. Liu, *J. Mol. Spectrosc.* **274** (2012) 5.

[84] C. L. Pekris, *Phys. Rev.* **45** (1934) 98.

[85] R L Greene et C Aldrich, *Phys. Rev.* **A 14** (1976) 2363.

[86] J. Y Liu, G. D. Zhang et C. S Jia, *Phys. Lett.* **A 377** (2013) 1444.

[87] M. Badawi, N. Bessis et G. Bessis, *J. Phys.* **B** : At. Mol. Phys. **5** (1972) L157.

[88] C. Groshe, F. Steiner, Handbook of Feynman Path Integrals. (*Springer*, Berlin, 1998).

[89] M. Böhm et G. Junker, *Phys. Lett.* **A 117** (1986) 375.

[90] A. Diaf, *Chin. Phys.* **B 24** (2015) 020302.

NRC Research Press

ARTICLE

Path integral treatment of the deformed Schiöberg-type potential for some diatomic molecules

Assia Amrouche, Ahmed Diaf, and Mohammed Hachama

Can. J. Phys. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 41.105.200.108 on 01/08/17
For personal use only.

Abstract: The bound state solution of the Feynman propagator with the deformed generalized Schiöberg potential is determined using an approximation of the centrifugal term. The energy eigenvalue expression is computed using Duru–Kleinert space–time transformation for both positive and negative deformation parameters of diatomic molecules. Besides, the rotation–vibration energy eigenvalues are numerically calculated for some diatomic molecules and compared with those given in the literature. The obtained results are in agreement with those given by state-of-the-art approximate and numerical methods.

Key words: path integral, ℓ-states, deformed Schiöberg-type potential, Duru–Kleinert space–time transformation, diatomic molecules.

Résumé : Nous déterminons l'état lié du propagateur de Feynman avec le potentiel de Schiöberg généralisé déformé en utilisant une approximation pour le terme centrifuge. Nous calculons la valeur de l'énergie propre via la transformation d'espace–temps de Duru–Kleinert pour des valeurs positives et négatives du paramètre de déformation de la molécule diatomique. De plus, nous évaluons numériquement les énergies propres de rotation–vibration pour certaines molécules diatomiques et comparons nos résultats avec ceux apparaissant dans la littérature. Nos résultats agréent avec ceux obtenus d'approximations à la fine pointe et de méthodes numériques. [Traduit par la Rédaction]

Mots-clés : intégrale de chemin, états ℓ, potentiel de Schiöberg déformé, transformation d'espace–temps de Duru–Kleinert, molécules diatomiques.

1. Introduction

The study of analytical solutions for empirical potential functions of diatomic molecules has been the object of many investigations for several reasons. For instance, in chemical physics [1], an accurate potential energy curve is needed in the evaluation of spectroscopic constants and reactive scattering theoretical studies. In addition, accurate vibrational energies and wave functions are required in studies such as the vibrational excitation of electron–molecule collision, which involves molecular vibrational excitation process.

Several potential functions have been proposed in the literature. A first simple empirical analytical potential function was proposed by Morse [2] and has been employed in a wide variety of problems in chemical physics, such as in molecular spectroscopy [3] and in molecular dynamics simulation [4]. Another famous hyperbolic type potential is the Schiöberg potential [5], which includes the Morse, Kratzer, and Coulomb potentials as special cases. More general potential functions have been constructed by Eğrifes et al. [6–8], based on the deformed hyperbolic functions [9], and are identical to the Tietz potential model for diatomic molecules [10, 11]. These q-deformed potentials have been widely used in different applications, such as quantum statistical theory [12], conformal field theory [13, 14], nuclear structures [15], and chemical physics [16]. For the preceding potentials, Schrödinger's equation has been exactly solved for the s-states. For $\ell \neq 0$ states, several approximate techniques have been proposed. We can cite the Nikiforov–Uvarov method [17], the function analysis [18], the asymptotic iteration [19], and the Feynman path integrals [20–22]. In recent papers, some q-deformed empirical potentials have been addressed, such as Woods–Saxon [23], the four-parametric deformed Schiöberg-type [24, 25], and the q-deformed hyperbolic Poschl–Teller potential [26].

Recently, Mustafa introduced a four-parametric deformed Schiöberg-type potential for diatomic molecules [24], and computed the energy spectrum of the ℓ-states using the supersymmetric quantization in the Schrödinger framework. In this paper, we use the Feymann path integral formalism to solve this potential. In Sect. 2, we discuss the deformed Schiöberg-type potential and show some properties. In Sect. 3, the Feynman propagator is investigated using the Duru–Kleinert method to obtain the energy eigenvalues. In Sect. 4, numerical results for some diatomic molecules are given and compared with previous ones [24, 27]. Finally, some concluding remarks are given in Sect. 5.

2. The Schiöberg-type potential

Based on the original expression of the Schiöberg potential [5], Mustafa [24] proposed the four-parametric deformed Schiöberg-type potential

$$U(r) = A[B + \tanh_q(\alpha r)]^2 \tag{1}$$

where the q-deformation of the usual hyperbolic functions are defined by the following expressions:

$$\tanh_q(\alpha r) = \frac{\sinh_q(\alpha r)}{\cosh_q(\alpha r)} \qquad \sinh_q(\alpha r) = \frac{e^{\alpha r} - q e^{-\alpha r}}{2}$$
$$\cosh_q(\alpha r) = \frac{e^{\alpha r} + q e^{-\alpha r}}{2} \tag{2}$$

Received 9 June 2016. Accepted 3 October 2016.

A. Amrouche. Faculty of Science and Technology, Médéa University, 26000, Algeria.
A. Diaf and M. Hachama. Laboratory of Energy and Intelligent Systems, University of Khemis Miliana, 44225, Khemis Miliana, Algeria.
Corresponding author: Mohammed Hachama (email: hachamam@gmail.com).

Copyright remains with the author(s) or their institution(s). Permission for reuse (free in most cases) can be obtained from RightsLink.

Table 1. Spectroscopic molecular parameters for diatomic molecules.

Molecule	η	$\mu/10^{-23}$ (g)	α (Å^{-1})	r_e (Å)	D_e (cm^{-1})
NO($X^2\Pi_r$)	0.013727	1.249	1.357795	1.151	53341
$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	0.027262	1.377	1.295515	1.207	42041
$O_2^+(X^2\Pi_g)$	–0.019445	1.377	1.434935	1.116	54688
$N_2(X^1\Sigma_g^+)$	–0.032325	1.171	1.392925	1.097	79885
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	0.170066	0.084	0.80945	0.741	38318
HF($X^1\Sigma^+$)	0.127772	0.160	0.971035	0.917	49382

On the other hand, empirical potential functions for diatomic molecules satisfy the following Varchni's conditions [28]:

$$\left.\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=r_e} = 0 \tag{3}$$

$$U(\infty) - U(r_e) = D_e \tag{4}$$

$$\left.\frac{d^2U(r)}{dr^2}\right|_{r=r_e} = K_e \equiv (2\pi c)^2\mu\omega_e^2 \tag{5}$$

where D_e is the dissociation energy, r_e is the equilibrium bond length, c is the speed of light, μ is the reduced mass, and ω_e is the equilibrium harmonic oscillator vibrational frequency.

Using Varshni's conditions (3) and (4), we can rewrite the potential (1) in the following form:

$$U(r) = D_e\left[1 - \frac{e^{2\alpha r_e} + q}{e^{2\alpha r} + q}\right]^2 \tag{6}$$

This improved Tietz potential has also been obtained for diatomic molecules in ref. 29. The analytical solutions of the Schrödinger equation with this potential have been investigated [30, 31].

Furthermore, applying Varshni's condition (5) gives

$$q = -\left(1 - \frac{2\alpha}{\beta}\right)e^{2\alpha r_e} \tag{7}$$

$$q = -\eta e^{2\alpha r_e} \tag{8}$$

with $\beta = \sqrt{K_e/2D_e}$ and $\eta = 1 - (2\alpha/\beta)$.

On the other hand, the Tietz–Hua oscillator potential [27] is given by

$$U(r) = D_e\left[\frac{1 - e^{-b_h(r-r_e)}}{1 - c_h e^{-b_h(r-r_e)}}\right]^2 \tag{9}$$

where c_h is an optimization parameter and $b_h = \beta(1 - c_h)$. This potential is equivalent to the deformed Schiöberg potential (6) where $\eta = c_h$ and $2\alpha = b_h$ as shown in ref. 24. In Sect. 3, we will take advantage of this equivalence when solving potential (6) with the Feynman path integral technique by using the spectroscopic parameters of the diatomic molecules given in Table 1.

3. Solving the Schiöberg-type potential with the path integral method

The basic idea for solving the studied potential with the path integral method is to find an appropriate space–time transformation to reformulate the initial problem in terms of a well-known and already solved problem. Actually, many unknown path integrals have been solved by using their relation to known ones. This method has been discussed in detail in other papers [20–22]. We present here a brief summary of the essential steps involved.

Let us consider a spherically symmetric effective potential U_{eff} defined by the following:

$$U_{eff}(r_j, \ell) = U(r_j) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_j r_{j-1}} \tag{10}$$

The propagator for a particle of mass μ in the potential U_{eff} can be developed into a sum of partial waves of the form

$$k(r'', t''; r', t') = \frac{1}{4\pi r'' r'}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)K_\ell(r'', t''; r', t')P_\ell(\cos\theta) \tag{11}$$

where $P_\ell(\cos\theta)$ is the Legendre polynomial and the partial propagator K_ℓ is defined by

$$K_\ell(r'', t''; r', t') = \lim_{N\to\infty}\int\prod_{j=1}^{N}\exp\left(\frac{i}{\hbar}S_j\right)\prod_{j=1}^{N}\left(\frac{\mu}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right)^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}dr_j \tag{12}$$

with $S_j = (\mu/2\varepsilon)(\Delta r_j)^2 - \varepsilon U_{eff}(r_j, \ell)$, $\Delta r_j = r_j - r_{j-1}$, $\varepsilon = t_j - t_{j-1}$, $t' = t_0$, and $t'' = t_N$.

This path integral (12) is not solvable for nonzero angular momentum states ($\ell \neq 0$). To overcome this difficulty, we use an approximation for $1/r^2$ centrifugal, given by

$$\frac{r_e^2}{r^2} = C_1 + \frac{C_2}{(e^{2\alpha r} + q)} + \frac{C_3}{(e^{2\alpha r} + q)^2} \tag{13}$$

The constants C_i can be obtained using a factorization recipe as is done in refs. 32, 33

$$\begin{aligned} C_1 &= 1 - \left(\frac{1-\eta}{u}\right)^2\left[\frac{4u}{1-\eta} - (3+u)\right] \\ C_2 &= 2e^u(1-\eta)\left[3\left(\frac{1-\eta}{u}\right) - (3+u)\left(\frac{1-\eta}{u}\right)^2\right] \\ C_3 &= \frac{e^{2u}}{u^2}(1-\eta)^4\left[(3+u) - \frac{2u}{1-\eta}\right] \end{aligned} \tag{14}$$

From Table 1, we note that η can take positive or negative values and so is $q = -\eta e^{2\alpha r_e}$. Consequently, the effective potential given in (10) can be put in the following form:

$$U_{eff}(r_j, \ell) = \tilde{P}_1 + \frac{\tilde{P}_2}{(e^{2\alpha r_j} + q)} + \frac{\tilde{P}_3}{(e^{2\alpha r_j} + q)^2} \tag{15}$$

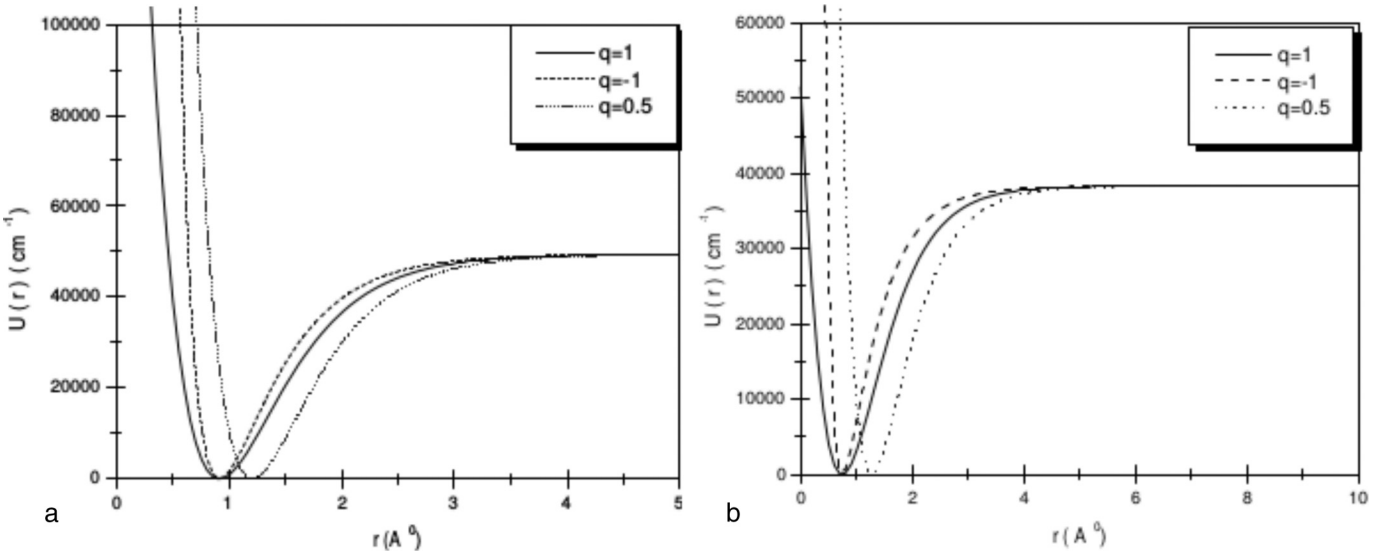
with

$$\begin{aligned} &\gamma = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} \qquad b = 2\alpha \\ &P_1 = D_e \qquad P_2 = -2D_e(e^{2\alpha r_e} + q) \qquad P_3 = D_e(e^{2\alpha r_e} + q)^2 \\ &\tilde{P}_1 = P_1 + \gamma C_1 \qquad \tilde{P}_2 = P_2 + \gamma C_2 \qquad \tilde{P}_3 = P_3 + \gamma C_3 \end{aligned}$$

Depending on the sign of η, we will consider two cases in the following. We will show that these cases correspond to the deformed Manning–Rosen and the deformed Rosen–Morse potentials. Such a discussion has also been made previously for the

Can. J. Phys. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 41.105.200.108 on 01/08/17
For personal use only.

Fig. 1. Variation of the Schiöberg-type potential given in (6) as a function of r for the (*a*) HF and (*b*) H_2 diatomic molecule with three different values of q.



particular case of the standard Manning–Rosen and Rosen–Morse potentials in ref. 34.

3.1. Case $\eta < 0$ ($q > 0$)

Potential (15) can be written as

$$U_{\text{eff}}(r_j, \ell) = A \tanh_q(\alpha r_j) - \frac{B(\ell)}{\cosh_q^2(\alpha r_j)} + C(\ell) \tag{16}$$

where

$$A = -\frac{\tilde{P}_2}{2q} - \frac{\tilde{P}_3}{2q^2} \qquad B(\ell) = \frac{\tilde{P}_3}{4q} \qquad C(\ell) = \tilde{P}_1 + \frac{\tilde{P}_2}{2q} + \frac{\tilde{P}_3}{2q^2} \tag{17}$$

Using the translation $y = r_j - (1/\alpha)\ln\sqrt{q}$, we can easily find the non-deformed potential

$$U_{\text{eff}}(r_j, \ell) = A \tanh(\alpha y) - \frac{B'(\ell)}{\cosh^2(\alpha y)} + C(\ell) \tag{18}$$

where

$$A = -\frac{\tilde{P}_2}{2q} - \frac{\tilde{P}_3}{2q^2} \qquad B'(\ell) = \frac{\tilde{P}_3}{4q^2} \qquad C(\ell) = \tilde{P}_1 + \frac{\tilde{P}_2}{2q} + \frac{\tilde{P}_3}{2q^2} \tag{19}$$

The effective potential given by (18) is solved in ref. 22 using the Duru–Kleinert method, based on the nonlinear space–time transformation

$$\begin{cases} y = f(z) \\ dt = [f'(z)]^2 d\mathfrak{s} \end{cases} \tag{20}$$

where $(z, \mathfrak{s})$ are the new space–time coordinates and

$$f(z) = \frac{1}{\alpha}\text{arctanh}(2\tanh^2 z - 1)$$

Therefore, we can write the propagator associated with potential (18) in terms of the modified Pöschl–Teller one, which is solvable and allows us to compute the following energy spectrum [22]:

$$E_{n,\ell}^{\text{DSch}} = -\frac{\hbar^2\alpha^2(s - 2n - 1)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2(s - 2n - 1)^2} + C(\ell) \tag{21}$$

with

$$s = \sqrt{1 + \frac{8\mu B'(\ell)}{\hbar^2\alpha^2}} \tag{22}$$

3.2. Case $\eta > 0$ ($q < 0$)

In terms of hyperbolic functions, the effective potential (15) takes the form

$$U_{\text{eff}}(r_j, \ell) = -A\coth_q(\alpha r_j) + \frac{B(\ell)}{\sinh_q^2(\alpha r_j)} + C(\ell) = -A\coth(\alpha y) + \frac{B'(\ell)}{\sinh^2(\alpha y)} + C(\ell) \tag{23}$$

where $y = r_j - (1/\alpha)\ln\sqrt{-q}$. This potential is similar to the Manning–Rosen one. To solve it, we use the following transformation, as done in [20, 21]:

$$y = \frac{1}{\alpha}\text{arccoth}(2\coth^2 z - 1) \tag{24}$$

This leads us to following spectrum:

$$E_{n,\ell}^{\text{DSch}} = -\frac{\hbar^2\alpha^2(s + 2n + 1)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2(s + 2n + 1)^2} + C(\ell) \tag{25}$$

Results (21) and (25) can be combined into one expression

$$E_{n,\ell}^{\text{DSch}} = -\frac{\hbar^2\alpha^2(s \pm 2n \pm 1)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2(s \pm 2n \pm 1)^2} + C(\ell) \tag{26}$$

Can. J. Phys. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 41.105.200.108 on 01/08/17
For personal use only.

Can. J. Phys. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 41.105.200.108 on 01/08/17
For personal use only.

Table 2. Ro-vibrational energies $E_{n,\ell}$ (cm^{-1}) (1 cm^{-1} = 1.239841930 × 10^{-4} eV) for two diatomic molecules NO($X^2\Pi_r$) and $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ with n = 0, 3, 5 and different values of ℓ.

		NO($X^2\Pi_r$)			$O_2(X^3\Sigma_g^-)$		
n	ℓ	GPS [27]	SSQ [24]	Our results	GPS [27]	SSQ [24]	Our results
0	0	947.759	947.756	947.757	774.984	775.089	775.090
	1	951.123	951.121	951.120	777.848	777.863	777.860
	2	957.849	957.847	957.847	783.394	783.410	783.411
	3	—	967.937	967.937	—	791.731	791.734
	4	—	981.390	981.390	—	802.823	802.823
	5	—	998.205	998.204	—	816.688	816.682
	10	1132.686	1132.686	1132.686	927.562	927.578	927.574
	15	1351.069	1351.072	1351.072	1107.634	1107.654	1107.648
	20	1653.146	1653.153	1653.153	1356.714	1356.739	1356.744
3	0	6453.267	6453.239	6453.240	5269.581	5269.672	5269.673
	1	6456.510	6456.484	6456.483	5272.250	5272.343	5272.339
	2	6462.995	6462.971	6462.972	5277.588	5277.684	5277.684
	3	—	6472.703	6472.702	—	5285.694	5285.697
	4	—	6485.677	6485.677	—	5296.374	5296.373
	5	—	6501.894	6501.894	—	5309.722	5309.715
	10	6631.552	6631.592	6631.593	5416.325	5416.479	5416.474
	15	6842.080	6842.207	6842.206	5589.607	5589.837	5589.828
	20	7133.275	7133.526	7133.525	5829.279	5829.619	5829.623
5	0	9951.736	9951.693	9951.693	8118.378	8118.516	8118.516
	1	9954.898	9954.857	9954.858	8120.977	8121.118	8121.113
	2	9961.220	9961.188	9961.187	8126.175	8126.321	8126.323
	3	—	9970.679	9970.679	—	8134.126	8134.127
	4	—	9983.335	9983.335	—	8144.530	8144.529
	5	—	9999.155	9999.154	—	8157.535	8157.530
	10	10125.542	10125.669	10125.670	8261.257	8261.546	8261.543
	15	10330.775	10331.112	10331.112	8429.966	8430.441	8430.433
	20	10614.632	10615.269	10615.269	8663.303	8664.046	8664.049

Table 3. Ro-vibrational energies $E_{n,\ell}$ (cm^{-1}) (1 cm^{-1} = 1.239841930 × 10^{-4} eV) for two diatomic molecules $O_2^+(X^2\Pi_g)$ and $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ with n = 0, 3, 5 and different values of ℓ.

		$O_2^+(X^2\Pi_g)$			$N_2(X^1\Sigma_g^+)$		
n	ℓ	GPS [27]	SSQ [24]	Our results	GPS [27]	SSQ [24]	Our results
0	0	934.601	934.614	934.612	1174.916	1174.927	1174.927
	1	937.848	937.862	937.860	1178.870	1178.882	1178.879
	2	944.341	944.353	944.354	1186.778	1186.789	1186.788
	3	—	954.094	954.095	—	1198.651	1198.649
	4	—	967.079	967.072	—	1214.466	1214.465
	5	—	983.310	983.306	—	1234.234	1234.240
	10	1113.112	1113.127	1113.136	1392.325	1392.338	1392.337
	15	1323.924	1323.940	1323.932	1649.087	1649.103	1649.107
	20	1615.541	1615.563	1615.544	2004.288	2004.306	2004.305
3	0	6376.545	6376.615	6376.612	8047.8758	8047.9316	8047.9313
	1	6379.684	6379.756	6379.755	8051.7163	8051.7736	8051.7718
	2	6385.962	6386.035	6386.034	8059.3972	8059.4558	8059.4546
	3	—	6395.455	6395.456	—	8070.9804	8070.9783
	4	—	6408.015	6408.008	—	8086.3444	8086.3428
	5	—	6423.713	6423.708	—	8105.5492	8105.5556
	10	6549.135	6549.270	6549.277	8259.0350	8259.1477	8259.1462
	15	6752.948	6753.159	6753.151	8508.4072	8508.5904	8508.5949
	20	7034.867	7035.194	7035.186	8853.3707	8853.6563	8853.6550
5	0	9845.984	9846.089	9846.089	12460.466	12460.549	12460.549
	1	9849.051	9849.159	9849.158	12464.229	12464.316	12464.313
	2	9855.183	9855.296	9855.294	12471.756	12471.847	12471.845
	3	—	9864.503	9864.502	—	12483.146	12483.143
	4	—	9876.778	9876.771	—	12498.208	12498.206
	5	—	9892.120	9892.117	—	12517.037	12517.042
	10	10014.566	10014.830	10014.839	12667.396	12667.620	12667.618
	15	10213.639	10214.091	10214.084	12911.769	12912.164	12912.167
	20	10488.989	10489.719	10489.708	13249.806	13250.446	13250.444

Can. J. Phys. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 41.105.200.108 on 01/08/17
For personal use only.

Table 4. Ro-vibrational energies $E_{n,\ell}$ (cm^{-1}) (1 cm^{-1} = 1.239841930 × 10^{-4} eV) for two diatomic molecules $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $HF(X^1\Sigma^+)$ with n = 0, 3, 5 and different values of ℓ.

		$H_2(X^1\Sigma_g^+)$			$HF(X^1\Sigma^+)$		
n	ℓ	GPS [27]	SSQ [24]	Our results	GPS [27]	SSQ [24]	Our results
0	0	2171.618	2171.661	2171.660	2047.581	2047.549	2047.548
	1	2289.372	2289.430	2289.427	2088.368	2088.338	2088.338
	2	2523.795	2523.908	2523.907	2169.893	2169.866	2169.865
	3	—	2873.012	2873.012	—	2292.033	2292.033
	4	—	3333.687	3333.686	—	2454.691	2454.690
	5	—	3902.003	3902.002	—	2657.640	2657.640
	10	—	8173.796	8173.795	—	4266.461	4266.460
	15	14184.547	14257.421	14257.418	6824.964	6825.606	6825.605
	20	21121.346	21406.290	21406.287	10257.292	10259.247	10259.246
3	0	13641.123	13641.356	13641.357	13298.712	13298.514	13298.513
	1	13738.726	13740.204	13740.202	13334.713	13334.578	13334.577
	2	13932.924	13937.042	13937.041	13406.668	13406.661	13406.659
	3	—	14230.181	14230.179	—	13514.670	13514.669
	4	—	14617.148	14617.144	—	13658.467	13658.465
	5	—	15094.757	15094.756	—	13837.868	13837.867
	10	—	18693.126	18693.125	—	15259.392	15259.390
	15	—	23846.083	23846.079	—	17518.249	17518.247
	20	—	29951.340	29951.338	—	20544.186	20544.184
5	0	19915.723	19916.031	19916.031	19860.703	19860.423	19860.421
	1	20000.399	20003.596	20003.592	19893.600	19893.479	19893.478
	2	20168.807	20177.985	20177.984	19959.350	19959.547	19959.545
	3	—	20437.737	20437.735	—	20058.539	20058.538
	4	—	20780.713	20780.708	—	20190.325	20190.323
	5	—	21204.160	21204.157	—	20354.730	20354.728
	10	—	24399.460	24399.458	—	21656.962	21656.960
	15	—	28992.500	28992.498	—	23724.509	23724.507
	20	—	34465.676	34465.674	—	26490.600	26490.599

The positive and the negative signs (±) in (26) correspond to negative and positive values of q, respectively.

4. Numerical results and discussion

We show in Fig. 1 the variation of the four-parameter potential (6). Clearly, the depth of the potential remains constant when the parameter q increases from –1 to 1 (for instance).

We evaluated the accuracy of the energy level expression (26) for different diatomic molecules: $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, $HF(X^1\Sigma^+)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, and $O_2^+(X^2\Pi_g)$. Molecules with positive and negative values of q were used here. We compared our results to those obtained with state-of-the-art techniques: the numerical method [27] (reference method providing a ground truth), and the supersymetric quantization (SSQ) (with the same approximation of the barrier) [24]. Results are reported in Tables 2, 3, and 4.

Surprisingly, our results are almost identical to those calculated by SSQ in most cases. Indeed, although they are fundamentally different, the two methods use the same approximation of the centrifugal term. In most of the other cases, our technique improves on the SSQ results. This is the case, for instance, for the $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ molecule (n = 0, 3, 5 and ℓ = 10, 15), for the $O_2^+(X^2\Pi_g)$ (ℓ = 10 and n = 1, 3, 5; ℓ = 15, 20), and for the molecules $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ and $HF(X^1\Sigma^+)$.

5. Conclusion

In this work, we presented an improved expression for the q-deformed Schiöberg potential energy function using Feynman path integral method and the equivalence between the studied potential and the Tietz–Hua oscillator potential [24]. We applied this method to calculate the spectrum associated with six diatomic molecules $H_2(X^1\Sigma_g^+)$, $HF(X^1\Sigma^+)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $NO(X^2\Pi_r)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, and $O_2^+(X^2\Pi_g)$. Taking the experimental values for the spectroscopic parameters (D_e, r_e, η, and α) as inputs, we calculated the numerical values of the energies associated to different n and ℓ. The obtained eigenvalues are in very good agreement with those given by the supersymmetric and the numerical methods, which proves the efficiency of our method in solving this type of potential. In the future, we plan to apply this method to solve the Dirac and the Klein–Gorden equations for more general exponential-type potentials.

References

1. W. Sun and H. Feng. J. Phys. B: Mol. Opt. Phys. **32**, 5109 (1999). doi:10.1088/0953-4075/32/21/305.
2. P.-M. Morse. Phys. Rev. **34**, 57 (1929). doi:10.1103/PhysRev.34.57.
3. Z. Rong, H.-G. Kjaergaard, and M.-L. Sage. Mol. Phys. **101**, 85 (2003).
4. J. Welker and F.-J. Giessibl. Science, **336**, 444 (2012). doi:10.1126/science.1219850. PMID:22539715.
5. D. Schiöberg. Mol. Phys. **59**, 1123 (1986). doi:10.1080/00268978600102631.
6. H. Eğrifes, D. Demirhan, and F. Büyükkilic. Phys. Lett. A, **275**, 229 (2000). doi:10.1016/S0375-9601(00)00592-2.
7. H. Eğrifes, D. Demirhan, and F. Büyükkilic. Phys. Scr. **59**, 90 (1999). doi:10.1238/Physica.Regular.059a00090.
8. H. Eğrifes, D. Demirhan, and F. Büyükkilic. Phys. Scr. **60**, 195 (1999). doi:10.1238/Physica.Regular.060a00195.
9. A. Arai. J. Math. Anal. Appl. **158**, 63 (1991). doi:10.1016/0022-247X(91)90267-4.
10. C.-S. Jia, L.-Z. Yi, and S.-W. Long. Can. J. Phys. **92**, 1258 (2014). doi:10.1139/cjp-2013-0684.
11. C.-S. Jia, T. Chen, L.-Z. Yi, and S.-R. Lin. J. Math. Chem. **51**, 2165 (2013). doi:10.1007/s10910-013-0204-1.
12. H.-J. de Vega. Int. J. Mod. Phys. A, **4**, 2371 (1989). doi:10.1142/S0217751X89000959.
13. J. Zhang. J. Phys. Lett. B, **477**, 361 (2000). doi:10.1016/S0370-2693(00)00143-X.
14. A. Algin, M. Arik, and A.-S. Arikan. Phys. Rev. E, **65**, 26140 (2002). doi:10.1103/PhysRevE.65.026140.
15. A. Ballesteros, O. Civitarese, and M. Reboiro. Phys. Rev. C, **68**, 44307 (2003). doi:10.1103/PhysRevC.68.044307.
16. Y. Sun, S. He, and C.-S. Jia. Phys. Scr. **87**, 025301 (2013). doi:10.1088/0031-8949/87/02/025301.
17. S.-M. Ikhdair and R. Sever. Ann. Phys. (Berlin), **18**, 189 (2009). doi:10.1002/andp.200810349.
18. S. Dong, J. García-Ravelo, and S.-H. Dong. J. Phys. Scr. **76**, 393 (2007). doi:10.1088/0031-8949/76/4/019.

19. S. Ortakaya. Few-body Syst. **54**, 1901 (2013). doi:10.1007/s00601-013-0712-3.
20. A. Diaf and A. Chouchaoui. Phys. Scr. **84**, 015004 (2011). doi:10.1088/0031-8949/84/01/015004.
21. A. Diaf. Chin. Phys. B, **24**, 020302 (2015). doi:10.1088/1674-1056/24/2/020302.
22. A. Diaf and M. Hachama. Can. J. Phys. **91**, 1081 (2013). doi:10.1139/cjp-2013-0122.
23. S. Ikhdair, M. Hamzavi, and A.-A. Rajabi. Int. J. Mod. Phys. E, **22**, 1350015 (2013). doi:10.1142/S0218301313500158.
24. O. Mustafa. Phys. Scr. **90**, 065002 (2015); O. Mustafa 2014 arXiv:1409.6986v1. doi:10.1088/0031-8949/90/6/065002.
25. Y. Sun, G.-D. Zhang, and C.-S. Jia. Chem. Phys. Lett. **636**, 197. (2015).
26. A. Kurniawan, A. Suparmi, and A. Cari. Chin. Phys. B, **24**, 030302 (2015). doi:10.1088/1674-1056/24/3/030302.
27. A.-K. Roy. J. Math. Chem. **52**, 1405 (2014). doi:10.1007/s10910-014-0319-z.
28. Y.-P. Varshni. Rev. Mod. Phys. **29**, 664 (1957). doi:10.1103/RevModPhys.29.664.
29. C.-S. Jia, Y.-F. Diao, X.-J. Liu, P.-Q. Wang, J.-Y. Liu, and G.-D. Zhang. J. Chem. Phys. **137**, 014101 (2012). doi:10.1063/1.4731340. PMID:22779631.
30. H.-M. Tang, G.-C. Liang, L.-H. Zhang, F. Zhao, and C.-S. Jia. Can. J. Chem. **92**, 201 (2014). doi:10.1139/cjc-2013-0466.
31. G.-D. Zhang, W. Zhou, J.-Y. Liu, L.-H. Zhang, and C.-S. Jia. Chem. Phys. **439**, 79 (2014). doi:10.1016/j.chemphys.2014.05.014.
32. M. Badawi, N. Bessis, and G. Bessis. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **5**, L157 (1972). doi:10.1088/0022-3700/5/8/004.
33. J. Lu. Phys. Scr. **72**, 349 (2005). doi:10.1238/Physica.Regular.072a00349.
34. P.-Q. Wang, J.-Y. Liu, L.-H. Zhang, S.-Y. Cao, and C.-S. Jia. J. Mol. Spectrosc. **278**, **23**. doi:10.1016/j.jms.2012.07.001.

Can. J. Phys. Downloaded from www.nrcresearchpress.com by 41.105.200.108 on 01/08/17
For personal use only.