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 3^{éme} cycle (LMD)

Spécialité : Physique Théorique

Thème

Détermination du spectre des énergies relatives aux états ℓ, d'un potentiel multi-paramètres de forme exponentielle via les intégrales de chemin de Feynman

Par

BAKHTI Hadjer

Soutenue publiquement le : 03/07/2021.

Devant le jury composé de :

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

2020/2021

Remerciements

Tous mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer cette thèse.

J'exprime tout mes vifs remerciements à mon encadreur le Professeur A. Diaf qui ma initié à ce travail et m'a permis, par sa patience et sa disponibilité généreuse, il m'a guidé dans mon travail et m'a aidé à trouver des solutions pour avancer. Je lui dois tout, depuis les cours des intégrales de chemin, depuis mon mémoire de master, jusqu'à cette thèse.

Je tiens également à remercier le Docteur M. Hachama, Professeur à l'université de Khemis Miliana, pour son implication dans mes recherches.

Je remercie très sincèrement Monsieur S. Kouadik qui m'a fait l'honneur d'être président de Jury.

Je remercie également et tout particulièrement Monsieur L. Dekar, Maître de conférences A à l'université de Médéa, Monsieur M. Kharroubi, Professeur à l'université de Djelfa et Monsieur A. Boudjemaa, Professeur à l'université de Chlef d'avoir accepté avec gentillesse d'examiner ce travail.

Enfin, je n'oublie pas de remercier mes parents et mon mari, pour leur soutien et leurs encouragements. J'espère être toujours digne de leur confiance et les laisser fiers de moi.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À Mon père et ma mère.

À mon mari Mohamed .

À mes frères et sœurs.

À tout mes amis de près ou de loin sans exception.

À mon promoteur Pr A. DIAF.

Hadjer

Résumé

Ce travail présente un traitement analytique du potentiel de type exponentiel dans le cadre du formalisme des intégrales de chemin de Feynman. L'idée de base consiste à utiliser une généralisation de l'approximation du terme centrifuge adapté aux potentiels déformés. Afin d'obtenir des solutions du propagateur radial pour un nombre angulaire arbitraire, nous effectuons le changement de variable accompagné d'une transformation spatio-temporelle. En utilisant les angles d'Euler et l'isomorphisme entre S^3 et $SU(2)$, nous convertissons l'intégrale de chemin radial en une intégrale maniable. Les expressions analytiques du spectre d'énergie et les fonctions d'onde normalisées, relatifs aux états $''\ell''$ sont dérivées de la fonction de Green. Plusieurs potentiels sont obtenus comme cas particuliers du potentiel général de type exponentiel. Ainsi, leurs valeurs propres et fonctions propres sont déduites directement. Les résultats numériques montrent que notre technique améliore l'état de l'art.

Nous avons, en outre, déterminé la fonction de partition vibrationnelle en utilisant le spectre d'énergie amélioré obtenu précédemment. Nous avons donné ensuite des expressions analytiques pour les grandeurs thermodynamiques des molécules O_2 et H_2, tels que : l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre et l'entropie du système pour ce potentiel. Les propriétés de ces fonctions thermodynamiques pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ du H_2 et l'état $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule O_2 sont discutées en détail.

Mots clés :

Propagateur de Feynman, états $''\ell''$, potentiel de type exponentiel, propriétés thermodynamiques.

Abstract

This work is concerned with the use of the Feynman path integral formalism of an exponential-type potential.

The basic idea consists of using an approximation scheme to the centrifugal term adapted to deformed potentials. To obtain solutions of the radial Feynman Kernel for arbitrary angular number, we perform a nontrivial change of variable accompanied by a local time rescaling. Using Euler angles and the isomorphism between S^3 and $SU(2)$, we convert the radial path integral into a maniable one. Analytical expressions of the energy spectrum and the normalized $''\ell''$ state eigenfunctions are derived from the Green function. Several potentials are obtained as special cases of the general exponential-type potential. Thus, their eigenvalues and eigenfunctions are deduced straightforwardly. Numerical results show that our technique improves the state-fo-the-art.

Additionally, we determine the vibrational partition function using improved energy spectrum obtained recently via the path integral formalism for a multi-parameter exponential-type potential. Next, we give analytical expressions for the thermodynamic quantities of the O_2 and H_2 molecules such as : vibrational mean energy, the specific heat, the free energy and the entropy of the system for this potential. The properties of these thermodynamic functions for the $X^1\Sigma_g^+$ state of the H_2 and the $X^3\Sigma_g^-$ state of the O_2 molecule are discussed in detail.

Keywords

Feynman Kernel, $''\ell''$ states, exponential-type potential, thermodynamic properties.

ملخص

يقدم هذا العمل معالجة تحليلية لكمون اسي في اطار التكامل المساري لفاينمان (Feynman) .

تتمثل الفكرة الأساسية في استخدام تعميم لتقريب الحد المركزي المناسب للكمونات المشوهة.

قمنا بتحويل المتغير المرافق لتقنية تحويل زماني-فضائي وذلك للحصول على حلول للناشرالقطري لعدد زاوي كيفي، وحولنا التكامل المساري لفاينمان الى تكامل حلوله معروفة باستعمال زوايا أويلر (Euler) والتشابه بين S^3 و $SU(2)$. كما تم اشتقاق العبارات التحليلية لطيف الطاقة ودوال الموجة، المتعلقة بالحالات المرتبطة "ℓ" من دالة قرين (Green).

كما تم الحصول على العديد من الكمونات كحالات خاصة من الكمون العام للنوع الاسي، وهكذا تم استنتاج مباشرة عبارات قيم الطاقة الذاتية ودوالها الذاتية. تظهر النتائج العددية المتحصل عليها أنها متوافقة بصورة حسنة مع تلك المتحصل عليها بطرق أخرى.

بالإضافة إلى ذلك، تم تحديد دالة التوزيع الاهتزازية باستخدام طيف الطاقة المعدَّل المُتَحَصَل عليه سابقا. بعد ذالك استخرجنا العبارات التحليلية للمقادير الديناميكية الحرارية التالية : الطاقة الداخلية ، الحرارة النوعية ، الطاقة الحرة والانتروبي لهذا الكمون. كما تمت مناقشة هذه الاخيرة للجزيئات H_2 و O_2 وهذا للحالات $X\,^1\Sigma^+_g$ و $X\,^3\Sigma^-_g$ على التوالي.

الكلمات الدالة :

تكاملات المسار، الناشر، الحالات المرتبطة "ℓ"، الخصائص الديناميكية الحرارية .

Table des matières

Remerciements i

Dédicace ii

Résumé iii

Abstract iv

Résumé en arabe v

Introduction 10

1 Concepts et généralités sur le formalisme de Feynman 14

1.1 Introduction 14

1.2 Le propagateur 15

1.2.1 Définition 15

1.2.2 Forme discrète du propagateur 15

1.3 Passage du propagateur à la fonction de Green 16

1.4 Intégrale de chemin en coordonnées sphériques 17

1.5 Méthode des transformations spatio-temporelles 22

1.5.1 Concept du Promotor 23

1.5.2 Transformation de coordonnées 23

1.5.3 La transformation locale du temps 25

2 Intégrales de chemin dans $SU(2)$ 28

2.1 Introduction . . . 28
2.2 Propriétés du groupe $SU(2)$ . . . 28
2.2.1 Définition . . . 28
2.2.2 $SU(2)$ et la sphère S^3 . . . 29
2.2.3 Les angles d'Euler . . . 29
2.2.4 Connexion entre $SU(2)$ et $SO(3)$ . . . 30
2.2.5 Mesure invariante sur $SU(2)$ . . . 32
2.3 L'algèbre de Lie de $SU(2)$ . . . 32
2.4 Représentations unitaires irréductibles de $SU(2)$ . . . 33
2.4.1 Les représentations D^J . . . 33
2.4.2 Éléments de la matrice D^J . . . 36
2.4.3 Caractère de D^J . . . 38
2.5 Intégrales de chemin dans $SU(2)$ . . . 40

3 Solution analytique du potentiel multi-paramètres de type exponentiel par le formalisme des intégrales de chemin 43
3.1 Introduction . . . 43
3.2 Méthode du Feynman . . . 45
3.3 Spectre d'énergie et fonctions d'onde . . . 53
3.4 Résultats et discussions . . . 54
3.5 Cas particuliers . . . 55
3.5.1 Premier cas : potentiel de Hulthén . . . 55
3.5.2 Deuxième cas : potentiel de Manning-Rosen . . . 57
3.5.3 Troisième cas : potentiel de Deng-Fan déplacé . . . 61
3.5.4 Quatrième cas : potentiel de Schiöberg déformé . . . 61

4 Calcul des propriétés thermodynamiques des molécules O_2 et H_2 à potentiel multi-paramètres de type exponentiel 65
4.1 Introduction . . . 65
4.2 Équivalence le PMPTE et le potentiel de Tiez . . . 66
4.3 Modélisation de la courbe internucléaire des molécules diatomiques . . . 68

4.4 Propriétés thermodynamiques 70
4.4.1 La fonction de partition 70
4.4.2 L'entropie vibrationnelle 72
4.4.3 L'énergie interne 73
4.4.4 La chaleur spécifique 73
4.4.5 L'énergie libre 75
4.4.6 L'entropie 79

Conclusion **81**

Table des figures

4.1 Points de données expérimentaux RKR et les modèles d'énergie des potentiels analytique pour les deux molécules diatomiques : H_2 Fig : (A) et O_2 Fig : (B). . 69

4.2 Variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la température T pour deux molécules diatomiques : O_2 et H_2. 76

4.3 L'entropie molaire S du gaz en fonction de la température T pour les deux molécules : H_2 Fig (A), O_2 Fig (B). 81

Liste des tableaux

3.1 Les énergies des états liés $(-E_{n,\ell})$ relatives au potentiel de Hulthèn en unités atomiques $\hbar = M = Z = e = 1$. 56

3.2 Les énergies des états liés $(-E_{n,\ell})$ relatives au potentiel de Manning-Rosen en unités atomiques $\hbar = M = Z = e = 1$ avec $\beta = 0.75$, $A_0 = 2a$, pour différentes valeurs de α. 58

3.3 Les énergies des états liés $(-E_{n,\ell})$ relatives au potentiel de Manning-Rosen en unités atomiques $\hbar = M = Z = e = 1$ avec $\beta = 1.5$, $A_0 = 2a$, pour différentes valeurs de α. 59

3.4 Une comparaison des valeurs calculées des énergies de vibration ($\ell = 0$) avec les calculs Ab initio et les données **RKR** pour la molécule $^7Li_2$. Toutes les énergies sont en unités de cm^{-1}. 60

3.5 Les constantes spectroscopiques pour les molécules diatomiques 62

3.6 Les énergies ro-vibrationnelles $E\,(cm^{-1})$ pour les quatre molécules diatomiques $NO(X^2\Pi_r)$, $O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$, $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $HF\,(X^1\Sigma^+)$ avec une valeur différente de n et ℓ. 63

3.7 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 une valeur différente de n et ℓ. 64

4.1 Les paramètres moléculaires spectroscopiques pour les molécules diatomiques étudiées 69

4.2 La variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la température T pour la molécule H_2 : la fonction de partition Q, l'entropie S, l.énergie interne U, la chaleur spécifique C, l'énergie libre F. 77

4.3 La variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la température T pour la molécule O_2 : la fonction de partition Q, l'entropie S, l.énergie interne U, la chaleur spécifique C, l'énergie libre F. 78
4.4 La variation de la température T de l'entropie molaire $JMol^{-1}K^{-1}$ pour les gaz H_2 et O_2. 80

Introduction

La mécanique newtonienne occupe une place exceptionnelle dans la physique classique à cause de son importance dans la description et la compréhension des phénomènes naturels tel le mouvement des corps, la théorie de l'électromagnétisme et proposait une explication globale des phénomènes tels l'électricité, le magnétisme et l'optique. Mais à la fin du $19^{ème}$siècle, la mécanique classique a révélé ses limites dans l'interprétation physique de certains phénomènes de la physique subatomique tels le rayonnement du corps noir, l'effet Compton et l'effet photoélectrique.

L'insuffisance de la mécanique classique dans l'explication de ces phénomènes a poussé les physiciens à faire des efforts pour avoir des explications à ces observations expérimentales qui à l'époque étaient inconnues, ce qui a conduit à la naissance d'une nouvelle théorie mathématique beaucoup plus modifiée. Cette nouvelle théorie est née au début du $20^{ème}$siècle (entre 1900 et 1926) [1] également dite la mécanique quantique est venue traduire, en langage mathématique, les résultats de Planck(1900), de Broglie (1924) et Einstein(1905) pour ne citer que les plus connus [2]. Nous allons citer trois formalismes mathématiques pour expliquer les phénomènes physiques :

Le formalisme de Heisenberg (1925) [3] à eu l'idée d'introduire des opérateurs qui ne commutent pas, était basée sur les propriétés des matrices, Heisenberg a utilisé cette représentation pour déterminer les valeurs propres du Hamiltonien. Le deuxième formalisme est celui de Schrödinger (1927) [4] dans lequel l'état d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde solution d'une équation différentielle du second ordre. Ce troisième formalisme des intégrales de chemin publié en (1948) [5] est basé sur les résultats de la publication d'un travail de Dirac [6]. Ce dernier a pu montrer que fonction de Green, solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, peut s'exprimer dans un intervalle de temps infinitésimale comme

l'exponentiel de l'action S du système physique étudie. Cette solution est proportionnelle à $\exp\left(\frac{i}{\hbar}S\right)$ où $S = \int L\left(z, \dot{z}, t\right) dt$.

L'idée centrale du formalisme de Feynman est d'associer une amplitude de probabilité à chaque chemin, ou histoire, du système entre un état initial et un état final donnés est proportionnelle à l'exponentielle d'une action. L'amplitude totale, appelée propagateur, est la somme des amplitudes relatives à tous les chemin possibles, c'est le principe de la superposition [7]. Le formalisme de Feynman présente de nombreux avantages, il a le mérite d'établir le lien entre la mécanique classique et la mécanique quantique sa formulation lagrangienne lui permet en effet, de traiter indifféremment les problèmes dépendant et indépendant du temps [7, 8]. C'est ainsi que plusieurs domaines de la physique, comme la mécanique quantique relativiste, la physique statistique et la théorie quantique des champs utilisent maintenant cette nouvelle approche [9]. Elle a permis tout d'abord de traiter des problèmes simples tels l'oscillateur harmonique et la particule libre [7, 10]. Malgré tous ces succès dans l'utilisation des intégrales de chemin dans plusieurs domaines de la physique, elle n'a pas réussi à traiter le problème de l'atome d'hydrogène. Il a fallu attendre l'année (1978) pour que ce problème soit résolu avec l'introduction de la transformation de Duru- Kleinert grâce à l'idée de transformation spatio-temporelle [11]. Après ce résultat encourageant, les physiciens ont pu étendre ce formalisme à de nombreux potentiels phénoménologiques tels les potentiels de Pöshl-Teller [12,13], Hulthén [14], Rosen Morse, Scarf [8] et le potentiel en anneau [15] pour ne citer que les plus connus.

Par ailleurs, les intégrales de chemin de Feynman nous a permis de calculer certaines grandeurs physiques rencontrées en physique statistique [16], physique des solides [8], cosmologie [17] et en électrodynamique quantique [18].

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'application de techniques basées sur les intégrales de parcours, dans la résolution des problèmes de la mécanique quantique. L'objet de ce travail est de déterminer les spectres d'énergie des états $\ell \neq 0$ et les fonctions d'onde et les grandeurs thermodynamiques du potentiel de potentiel multi-paramètres de type exponentiel via les intégrales de Feynman.

Cette thèse, comporte quatre chapitres. *Le premier chapitre* est un exposé succinct sur les concepts et les notions fondamentales du formalisme des intégrales de chemin, nous présentons la méthode des transformations spatio-temporelles de Duru-Kleinert. Nous pouvons en effet,

via cette technique, ramener le calcul du propagateur de forme compliquée, à celui d'une forme connue. Nous présentons, dans *le deuxième chapitre*, des généralités sur le groupe $SU(2)$ et ses propriétés, ensuite nous considérons l'intégrale de chemin dans le groupe $SU(2)$. Dans *le troisième chapitre*, nous traiterons analytiquement et via les intégrales de chemin un potentiel multi-paramètres de type exponentiel déformés. Nous proposerons une généralisation de l'approximation de Pekris relative au terme centrifuge adapté aux potentiels déformés dans le but d'obtenir les solutions des états $\ell \neq 0$, pour cela nous effectuons un changement spatio-temporel. Ceci nous permettra d'arriver aux expressions analytiques du spectre d'énergie et les fonctions propres. Plusieurs cas particuliers seront également étudiés. Les résultats numériques sont comparés à ceux donnés par d'autres méthodes.

Le quatrième chapitre sera consacré à la détermination de la fonction de partition vibrationnelle en utilisant le spectre d'énergie obtenu dans le chapitre précédent et l'équivalence entre le potentiel multi paramètres de type exponentiel et le potentiel de Tiez. Nous calculerons, ensuite, les propriétés thermodynamiques relatives aux molécules diatomiques O_2 et H_2, nos résultats seront validés en les comparants aux données expérimentales. Nous terminerons, enfin, par une conclusion.

Chapitre 1

Concepts et généralités sur le formalisme de Feynman

1.1 Introduction

La formulation de la mécanique quantique basée sur l'intégrale de chemin est bien adaptée à l'étude de systèmes à grand nombre de degrés de liberté où un formalisme basé sur l'équation de Schrödinger perd toute son utilité. Elle permet ainsi une analyse aisée de la théorie quantique des champs et de la mécanique statistique.

D'autre part, la puissance des méthodes de l'intégrale de chemin réside dans le fait qu'elle met, très explicitement, en correspondance les mécaniques classique et quantique. Les quantités physiques s'obtiennent en moyennant sur tous les chemins possibles. La caractéristique intéressante de l'intégrale de chemin est que dans la limite semi-classique $\hbar \to 0$, les chemins dominant l'intégrale se trouvent dans un voisinage du chemin classique, ce qui permet de bien comprendre le principe de correspondance.

Nous présentons dans ce chapitre les concepts fondamentaux des intégrales de chemin. Nous exposerons également la forme discrète de ce dernier. Cette étude sera généralisée au cas tridimensionnel. Ensuite, nous développerons la technique des transformations spatio-temporelles qui permet le passage d'un système physique difficile à calculer à un autre maniable.

1.2 Le propagateur

1.2.1 Définition

Par définition, l'amplitude de probabilité totale de transition du point x' à l'instant t' au point x'' à l'instant t'' est la somme de toutes les amplitudes partielles de probabilités relatives à tous les chemins possibles $x(t)$ suivis par la particule. Cette amplitude totale de probabilité, appelée «*propagateur*», il est donné par :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right)=\sum_{\substack{sur\ tous\\ les\ chemins\\ possibles}}\Phi\left[x\left(t\right)\right], \tag{1.1}$$

avec

$$\Phi[x(t)]=const\exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}\left[x(t)\right]\right]. \tag{1.2}$$

Où la contribution de chaque chemin possède une phase proportionnelle à l'action S.

Comme les chemins sont très proches les uns des autres, la somme peut être remplacée par une intégrale. Ainsi, nous obtenons alors l'expression du propagateur :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right)=\int_{x'}^{x''}Dx\left(t\right)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}\left[x(t)\right]\right].$$

Où $Dx\left(t\right)$ représente la mesure.

1.2.2 Forme discrète du propagateur

Le propagateur qui gouverne l'évolution d'une particule de masse M entre deux points consécutifs x_j et x_{j-1} a été défini par Feynman-Dirac [19, 20] comme suit :

$$K\left(x_j,t_j;x_{j-1},t_{j-1}\right)=\sqrt{\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j\right), \tag{1.3}$$

où

$$\mathcal{S}_j=\int_{t_{j-1}}^{t_j}L\left(x_j,\dot{x}_j\right)dt, \tag{1.4}$$

avec le lagrangien $L\left(x_j,\dot{x}_j\right)$ est donné par :

$$L=\frac{M}{2}\dot{x}^2-V\left(x\right). \tag{1.5}$$

En subdivisant l'intervalle de temps $T = t'' - t'$ en N intervalles élémentaires égaux tel que $\varepsilon = t_j - t_{j-1} = T/N$. Le propagateur prendra la forme suivante :

$$K\left(x'', t''; x', t'\right) = \lim_{\varepsilon \to 0} \int \prod_{j=1}^{N} K(x_j, t_j | x_{j-1}, t_{j-1}) \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \tag{1.6}$$

avec

$$\begin{aligned} x' &= x_0 \qquad \text{et} \quad x'' = x_N, \\ t' &= t_0 \qquad \text{et} \quad t'' = t_N, \end{aligned} \tag{1.7}$$

ainsi, le propagateur (1.6) prendra la forme discrète suivante :

$$K\left(x'', t''; x', t'\right) = \lim_{N \to \infty} \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi i \hbar \varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} \left[\int dx_j\right] \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathcal{S}_N\right], \tag{1.8}$$

avec :

$$\mathcal{S}_N = \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\varepsilon} \left(\Delta x_j\right)^2 - \varepsilon V\left(x_j\right)\right] = \int_{t_{j-1}}^{t_j} L\left(x_j, \dot{x}_j\right) dt, \tag{1.9}$$

où l'action élémentaire est :

$$\mathcal{S}_j = \left[\frac{M}{2\varepsilon} \left(\Delta x_j\right)^2 - \varepsilon V\left(x_j\right)\right], \tag{1.10}$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta x_j = x_j - x_{j-1} \\ \varepsilon = t_j - t_{j-1} = \dfrac{T}{N} \\ T = t'' - t' \end{cases} . \tag{1.11}$$

1.3 Passage du propagateur à la fonction de Green

Le propagateur peut être exprimé en fonction de l'operateur d'évolution dans le temps comme suit [21, 19] :

$$K\left(x'', t''; x', t'\right) = \left\langle x'' \left| U\left(t'', t'\right) \right| x' \right\rangle, \tag{1.12}$$

où

$$U\left(t'',t'\right)=\exp\left(-\frac{i\hat{H}\left(t'',t'\right)}{\hbar}\right), \tag{1.13}$$

avec $T=t''-t'$. L'équation (1.12) s'écrit alors :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right)=\left\langle x''\left|\exp\left(-\frac{i\hat{H}T}{\hbar}\right)\right|x'\right\rangle, \tag{1.14}$$

en utilisant la relation de fermeture à l'équation (1.14) :

$$\sum_{\ell,n}^{\infty}\left|\ell,n\right\rangle\left\langle \ell,n\right|=1, \tag{1.15}$$

on obtient,

$$K\left(x'',t'';x',t'\right)=\sum_{\ell,n}^{\infty}\left\langle x''\left|\exp\left(-\frac{i\hat{H}T}{\hbar}\right)\right|\ell,n\right\rangle\left\langle \ell,n|x'\right\rangle. \tag{1.16}$$

En tenant compte de la relation :

$$\left\langle \ell,n|x\right\rangle=\psi_{\ell,n}\left(x\right), \tag{1.17}$$

l'équation (1.17) nous permet donc d'écrire le propagateur (1.16) sous la forme suivante :

$$K\left(x'',t'';x',t'\right)=\sum_{\ell,n}^{\infty}\psi_{\ell,n}\left(x''\right)\psi_{\ell,n}^{*}\left(x'\right)\exp\left(-\frac{iE_{\ell,n}T}{\hbar}\right). \tag{1.18}$$

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

Il est, par ailleurs, possible d'extraire le spectre d'énergie ainsi que la fonction d'onde correspondante d'un système physique donnée, à partir de la fonction de Green, cette dernière n'est autre que la transformée de Fourier du propagateur [22]. En effet,

$$G\left(x'',x';E\right)=\frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{\infty}dT\exp\left(\frac{iET}{\hbar}\right)K\left(x'',x';T\right). \tag{1.19}$$

1.4 Intégrale de chemin en coordonnées sphériques

Considérons le cas d'une particule de masse M se mouvement dans un espace Euclidien à trois dimensions dans un potentiel $V\left(r\right)$. Le propagateur de Feynman est donné par :

$$K\left(\overrightarrow{r}'', \overrightarrow{r}'; T\right) = \int_{\overrightarrow{r}(t')=\overrightarrow{r}'}^{\overrightarrow{r}(t'')=\overrightarrow{r}''} D\overrightarrow{r}\,(t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t'}^{t''}\left(\frac{M}{2}\left(\dot{\overrightarrow{r}}\right)^2 - V\left(r\right)\right)dt\right] \tag{1.20}$$
$$= \lim_{N\to\infty}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{3}{2}}\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int_{\mathbb{R}^3} d\overrightarrow{r}_j\right]\exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_N\right],$$

avec l'action totale :

$$\mathcal{S}_N = \sum_{j=1}^{N}\mathcal{S}_j = \sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(\Delta\overrightarrow{r}_j\right)^2 - \varepsilon V\left(r_j\right)\right], \tag{1.21}$$

où $\mathcal{S}_j$ est l'action élémentaire :

$$\mathcal{S}_j = \left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2 + r_{j-1}^2 - 2\overrightarrow{r}_j\overrightarrow{r}_{j-1}\right) - \varepsilon V\left(r_j\right)\right]. \tag{1.22}$$

Nous allons aborder maintenant l'intégrale de chemin à trois dimensions en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) ; où le système des coordonnées sphériques est défini par :

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi, \\ y = r\sin\theta\sin\phi, \\ z = r\cos\theta, \end{cases} \tag{1.23}$$

avec $r > 0$, $0 \leq \theta < \pi$ et $0 \leq \phi < 2\pi$. L'élément de volume $d\overrightarrow{r}$ et la mesure en coordonnées sphériques sont données respectivement par :

$$d\overrightarrow{r_j} = r_j^2\sin\theta\ d\theta_j\ d\phi_j\ dr_j, \tag{1.24}$$

et

$$\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{3}{2}}\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int d\overrightarrow{r}_j\right] = \prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{3}{2}} \tag{1.25}$$
$$\times\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r_j^2\sin\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j\right].$$

L'intégrale de chemin (1.20) peut être réécrite en coordonnées sphériques ainsi :

$$K\left(\overrightarrow{r}'', \overrightarrow{r}'; T\right) = \lim_{N\to\infty} \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{3}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} \left[\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r_j^2 \sin\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j\right], \tag{1.26}$$
$$\times \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}\left(j, j-1\right)\right],$$

avec l'action élémentaire :

$$\mathcal{S}\left(j, j-1\right) = \left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2 + r_{j-1}^2 - 2r_j r_{j-1}\cos\mathbf{\Theta}_{j,j-1}\right) - \varepsilon V\left(r_j\right)\right], \tag{1.27}$$

où

$$\cos\mathbf{\Theta}_{j,j-1} = \cos\theta_j\cos\theta_{j-1} + \sin\theta_j\sin\theta_{j-1}\cos\left(\phi_j - \phi_{j-1}\right). \tag{1.28}$$

L'expression (1.26) n'est pas appropriée pour l'intégration, en raison de la présence des termes $-\left(i/\hbar\right)\left(M/\varepsilon\right) r_j r_{j-1}\cos\Theta_{j,j-1}$ dans l'action. Cette dernière est séparable en une partie radiale et une partie angulaire.

Pour une évaluation explicite de la partie angulaire du propagateur (1.26), nous allons utiliser la formule suivante (voir Gradshtein et Ryzhik [23], p. 980, Eq. (1.26) :

$$e^{z\cos\Theta} = \left(\frac{2}{z}\right)^{v}\Gamma\left(v\right)\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(\ell+v\right)I_{\ell+v}\left(z\right)C_{\ell}^{v}\left(\cos\Theta\right), \tag{1.29}$$

où $v = \left(n-2\right)/2$, $I_{\mu}\left(z\right)$ sont les fonctions de Bessel modifiées et $C_{\ell}^{v}\left(\cos\Theta\right)$ représentent les polynômes de Gegenbauer généralisant les polynômes de Legendre.

Pour simplifier les calculs, on prend $n = 3$ $\left(v = \frac{1}{2}\right)$. On aura alors :

$$\begin{aligned} e^{z\cos\Theta} &= \left(\frac{2}{z}\right)^{\frac{1}{2}}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(\ell+\frac{1}{2}\right)I_{\ell+\frac{1}{2}}\left(z\right)C_{\ell}^{\frac{1}{2}}\left(\cos\Theta\right) \\ &= \left(\frac{2\pi}{z}\right)^{\frac{1}{2}}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(\ell+\frac{1}{2}\right)I_{\ell+\frac{1}{2}}\left(z\right)C_{\ell}^{\frac{1}{2}}\left(\cos\Theta\right) \\ &= \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{\frac{1}{2}}\sum_{\ell=0}^{\infty}\left(2\ell+1\right)I_{\ell+\frac{1}{2}}\left(z\right)P_{\ell}\left(\cos\Theta\right). \end{aligned} \tag{1.30}$$

Nous avons également utilisé la relation $C_{\ell}^{\frac{1}{2}}(\cos\Theta) = P(\cos\Theta)$ où $P(\cos\Theta)$ est un polynôme de Legendre. Le propagateur (1.26) devient :

$$K(\overrightarrow{r}'', \overrightarrow{r}'; T) = \lim_{N\to\infty}\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{3}{2}N}\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} r_j^2\sin\theta_j dr_j d\theta_j d\phi_j\right] \tag{1.31}$$
$$\times\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2+r_{j-1}^2\right)-\varepsilon V(r_j)\right]\right\}\left[\prod_{j=1}^{N}\sqrt{\frac{\pi i\hbar\varepsilon}{2Mr_jr_{j-1}}}\right.$$
$$\left.\times\sum_{\ell_j=0}^{\infty}(2\ell_j+1)\,I_{\ell_j+\frac{1}{2}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)C_{\ell_j}^{\frac{1}{2}}(\cos\Theta_{j,j-1})\right],$$

ou encore :

$$K(\overrightarrow{r}'', \overrightarrow{r}'; T) = \lim_{N\to\infty}\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{3}{2}N}\sum_{\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ldots,\ell_N=0}^{\infty}\left[\prod_{j=1}^{N-1}\int_0^{\infty} r_j^2 dr_j\right] \tag{1.32}$$
$$\times\prod_{j=1}^{N}\left(\sqrt{\frac{\pi i\hbar\varepsilon}{2Mr_jr_{j-1}}}\right)\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}(2\ell_j+1)\,I_{\ell_j+\frac{1}{2}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)\right.$$
$$\left.C_{\ell_j}^{\frac{1}{2}}(\cos\Theta_{j,j-1})\sin\theta_j d\theta_j d\phi_j\right]\left[(2\ell_N+1)\,I_{\ell_N+\frac{1}{2}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)\right.$$
$$\left.C_{\ell_{N-1}}^{\frac{1}{2}}(\cos\Theta_{N,N-1})\right]\times\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2+r_{j-1}^2\right)-\varepsilon V(r_j)\right]\right\}.$$

On a :

$$\prod_{j=1}^{N-1} r_j = \frac{1}{\sqrt{r''r'}}\prod_{j=1}^{N-1}(r_jr_{j-1})^{\frac{1}{2}},$$

nous pouvons mettre aussi ce dernier sous la forme suivante :

$$K(\overrightarrow{r}'', t''; \overrightarrow{r}', t') = \lim_{N\to\infty}\left[\frac{M}{4\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{N}\sum_{\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ldots,\ell_N=0}^{\infty}\left(\frac{1}{r''r'}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\prod_{j=1}^{N-1}\int_0^{\infty} r_j dr_j\right] \tag{1.33}$$
$$\times\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}(2\ell_j+1)\,I_{\ell_{j+\frac{1}{2}}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)C_{\ell_j}^{\frac{1}{2}}(\cos\Theta_{j,j-1})\sin\theta_j d\theta_j d\phi_j\right.$$
$$\times\left[(2\ell_N+1)\,I_{\ell_N+\frac{1}{2}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)C_{\ell_N}^{\frac{1}{2}}(\cos\Theta_{N,N-1})\right]$$
$$\times\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2+r_{j-1}^2\right)-\varepsilon V(r_j)\right]\right\},$$

et nous utilisons le théorème d'addition pour les harmoniques sphériques [24] :

$$P_\ell\left(\cos\Delta\theta_j\right)=\frac{4\pi}{(2\ell+1)}\sum_{m=-\ell}^{\ell}Y_{\ell,m}\left(\theta_j,\phi_j\right)Y^*_{\ell,m}\left(\theta_{j-1},\phi_{j-1}\right), \tag{1.34}$$

le développement de (1.30) nous donne :

$$e^{z\cos\Theta}=2\pi\left(\sqrt{\frac{2\pi}{z}}\right)\sum_{\ell=0}^{\infty}I_{\ell+\frac{1}{2}}\left(z\right)\sum_{m=-\ell}^{\ell}Y_{\ell,m}\left(\theta_j,\phi_j\right)Y^*_{\ell,m}\left(\theta_{j-1},\phi_{j-1}\right). \tag{1.35}$$

En substituant l'équation (1.35) dans l'équation (1.31), nous trouvons :

$$\begin{aligned}K\left(\overrightarrow{r}'',t'';\overrightarrow{r}',t'\right)=&\lim_{N\to\infty}\left[\frac{M}{i\hbar\varepsilon}\right]^N\sum_{\ell_1,\ell_2,\ell_3,\ldots,\ell_N=0}^{\infty}\left(\frac{1}{r''r'}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\prod_{j=1}^{N-1}\int_0^\infty r_j dr_j\right]\\&\times\prod_{j=1}^{N-1}\left[I_{\ell_{j+\frac{1}{2}}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)\sum_{m_j=-\ell_j}^{\ell_j}\int_0^\pi\int_0^{2\pi}Y_{\ell,m}\left(\theta_j,\phi_j\right)Y^*_{\ell,m}\left(\theta_{j-1},\phi_{j-1}\right)\right.\\&\sin\theta_j d\theta_j d\phi_j\left[I_{\ell_N+\frac{1}{2}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)\left(\sum_{m=-\ell_N}^{\ell_N}Y_{\ell_N,m}\left(\theta_N,\phi_N\right)\right)\right.\\&\left.\left.\times Y^*_{\ell_N,m}\left(\theta_{N-1},\phi_{N-1}\right)\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2+r_{j-1}^2\right)-\varepsilon V\left(r_j\right)\right]\right\}\right.\right.\end{aligned} \tag{1.36}$$

En employant la relation d'orthogonalité des harmoniques sphériques :

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}Y^*_{\ell,m}\left(\theta,\phi\right)Y_{\ell',m'}\left(\theta,\phi\right)\sin\theta d\theta d\phi=\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}, \tag{1.37}$$

d'ou alors :

$$K\left(\overrightarrow{r}'',t'';\overrightarrow{r}',t'\right)=\sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{(2\ell+1)}{4\pi}K_\ell\left(r'',t'';r',t'\right)P_\ell\left(\cos\Theta_{i,f}\right), \tag{1.38}$$

avec

$$\begin{aligned}K_\ell\left(r'',t'';r',t'\right)=&\left[\frac{M}{i\hbar\varepsilon}\right]^N\left(\frac{1}{r''r'}\right)^{\frac{1}{2}}\lim_{N\to\infty}\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int_0^\infty r_j dr_j\right]\\&\times\prod_{j=1}^{N-1}\left[I_{\ell_{j+\frac{1}{2}}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right)\right]\\&\times\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}\left(r_j^2+r_{j-1}^2\right)-\varepsilon V\left(r_j\right)\right]\right\},\end{aligned} \tag{1.39}$$

et $\Theta_{i,f} = (\overrightarrow{r}'', \overrightarrow{r}')$. Le propagateur radial $K_\ell(r'', t''; r', t')$ peut être simplifié en utilisant le comportement asymptotique des fonctions de Bessel modifiées [20] :

$$I_v\left(\frac{z}{\varepsilon}\right) \underset{\epsilon \to 0}{\to} \left(\frac{\varepsilon}{2\pi z}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left\{\frac{z}{\varepsilon} - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{z}\left(v^2 - \frac{1}{4}\right)\right\}. \tag{1.40}$$

$$I_{\ell+\frac{1}{2}}\left(\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon}\right) \underset{\epsilon \to 0}{\to} \left(\frac{\varepsilon i\hbar}{2\pi Mr_jr_{j-1}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left\{\frac{Mr_jr_{j-1}}{i\hbar\varepsilon} - \frac{1}{2}\frac{i\hbar\varepsilon}{Mr_jr_{j-1}}\ell(\ell+1)\right\}. \tag{1.41}$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} K_\ell(r'', t''; r', t') = \left(\frac{1}{r''r'}\right) \lim_{N\to\infty} \left(\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right)^{\frac{N-1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} \left[\int_0^\infty dr_j\right] \\ \times \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\varepsilon}(r_j - r_{j-1})^2 - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2\varepsilon}{2Mr_jr_{j-1}} - \varepsilon V(r_j)\right]\right\}. \end{aligned} \tag{1.42}$$

Où le potentiel effective est définie par l'expression suivante :

$$V_{eff} = V(r_j) + \frac{\hbar\ell(\ell+1)}{2Mr_jr_{j-1}}. \tag{1.43}$$

1.5 Méthode des transformations spatio-temporelles

Il existe plusieurs techniques de calcul du propagateur relatif à des potentiels physiques, mais dans certains cas on ne peut pas utiliser ces techniques à cause de la forme compliquée du propagateur.

Par ailleurs, en mécanique quantique non-relativiste, le formalisme des intégrales de chemin a connu un succès remarquable dans le calcul du propagateur de l'oscillateur harmonique [7] et de la particule libre [10]. Mais, il a rencontré de sérieuses difficultés dans l'étude de l'atome d'hydrogène [11,21]. Ce problème a été surmonté par l'introduction de la transformation spatio-temporelle de Duru-Kleinert en 1979. Cette technique a permis de résoudre plusieurs problèmes non relativiste, qui sont plus compliqué et dans divers systèmes de coordonnées.

Pour que cette étude devient plus accessible, on a besoin d'utiliser un double changement de variable : une transformation de coordonnées [25] : $x \to z$ suivie d'une transformation locale du

temps [26] : $t \rightarrow s$. Une transformation spatio-temporelle devrait être très utile pour reformuler l'intégrale de chemin en termes de problème simple à résoudre.

1.5.1 Concept du Promotor

Comme nous l'avons vu précédemment, la fonction de Green qui n'est autre que la transformée de Fourier du propagateur. En fait, la fonction de Green relative à un propagateur nous permet d'extraire à partir de ses pôles le spectre des énergies, et les fonctions d'ondes correspondantes à partir des résidus aux pôles. Cette fonction est définie ainsi :

$$G\left(x'', x'; E\right) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^{\infty} dT \exp\left(\frac{iET}{\hbar}\right) K\left(x'', x'; T\right), \tag{1.44}$$

nous pouvons réécrire cette équation comme suit :

$$G\left(x'', x'; E\right) = \frac{1}{i\hbar}\int P\left(x'', x'; T\right) dT. \tag{1.45}$$

Où $T = t'' - t'$, et $P\left(x'', x'; T\right)$ est appelé le Promotor, il n'est autre que $e^{\frac{iET}{\hbar}} K\left(x'', x'; T\right)$, il est donné par :

$$P\left(x'', x'; T\right) = \lim_{N\rightarrow\infty} \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} \left[\int dx_j\right] \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{i}{\hbar} W_j\right]. \tag{1.46}$$

Avec :

$$\begin{aligned} W_j &= \mathcal{S}_j + \varepsilon_j E. \\ W_j &= \int_{t_{j-1}}^{t_j} \left[\frac{M}{2}\dot{x}^2 - V\left(x\right) + E\right] dt. \end{aligned} \tag{1.47}$$

1.5.2 Transformation de coordonnées

En premier, nous commençons par la transformation de coordonnée pour simplifier le calcul de l'intégrale de chemin, nous faisons le changement de variable $x \rightarrow z$, défini par :

$$x \rightarrow h\left(z\right). \tag{1.48}$$

Dans ce cas, le lagrangien (1.5) pour un système unidimensionnel devient :

$$L\left(z,\dot{z},t\right)=\frac{M}{2}\left[h'\left(z\right)\right]^{2}\dot{z}^{2}-V\left(z\right), \tag{1.49}$$

où $h'\left(z\right)=\frac{dh(z)}{dz}$.

Afin d'appliquer la transformation spatiale (1.48) à l'expression de l'action (1.10), nous écrivons :

$$\begin{cases} x_j=h\left(z_j\right) \\ x_{j-1}=h\left(z_{j-1}\right) \end{cases}. \tag{1.50}$$

En utilisant la règle de la mid-point,

$$\tilde{z}_j=\frac{z_j+z_{j-1}}{2}, \tag{1.51}$$

on peut écrire z_j et z_{j-1} en fonction de $\tilde{z}_j$ et Δz_j,

$$\begin{cases} z_j=\tilde{z}_j+\frac{\Delta z_j}{2}, \\ z_{j-1}=\tilde{z}_j-\frac{\Delta z_j}{2}. \end{cases} \tag{1.52}$$

Le développement de Taylor de $h\left(z_j\right)$ au $3^{ème}$ ordre, nous donne :

$$h\left(z_j\right)=h\left(\tilde{z}_j+\frac{\Delta z_j}{2}\right)=h\left(\tilde{z}_j\right)+h'\left(\tilde{z}_j\right)\frac{\Delta z_j}{2}+h''\left(\tilde{z}_j\right)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8}+h'''\left(\tilde{z}_j\right)\frac{\left(\Delta z_j\right)^3}{48}+..., \tag{1.53}$$

De même, le développement de Δx_j au $3^{éme}$ ordre, nous conduit à :

$$\Delta x_j=h\left(z_j\right)-h\left(z_{j-1}\right)=h'\left(\tilde{z}_j\right)\Delta z_j+h'''\left(\tilde{z}_j\right)\frac{\left(\Delta z_j\right)^3}{24}, \tag{1.54}$$

Le terme énergie cinétique aura pour forme :

$$\frac{M}{2\varepsilon}\left(\Delta x_j\right)^2=\frac{M}{2\varepsilon}h'^2\left(\tilde{z}_j\right)\left(\triangle z_j\right)^2\left[1+\frac{h'''\left(\tilde{z}_j\right)}{h'\left(\tilde{z}_j\right)}\frac{\left(\triangle z_j\right)^2}{12}\right]. \tag{1.55}$$

D'autre part, le terme d'énergie potentiel $V\left(r_j\right)$; se transforme comme suit :

$$\varepsilon V\left(x_j\right)=\varepsilon V\left[h\left(\tilde{z}_j\right)\right]+\circ\left(\varepsilon^2\right). \tag{1.56}$$

En substituant (1.55) et (1.56) dans l'action élémentaire (1.10), nous obtenons,

$$\mathcal{S}_j = \frac{M}{2\varepsilon} h'^2(\tilde{z}_j)(\triangle z_j)^2 \left[1 + \frac{h'''(\tilde{z}_j)}{h'(\tilde{z}_j)} \frac{(\triangle z_j)^2}{12}\right] - \varepsilon V(h(\tilde{z}_j)). \tag{1.57}$$

1.5.3 La transformation locale du temps

Afin d'écrire le terme énergie cinétique sous sa forme standard, on utilise la transformation locale du temps $t \rightarrow s$; où la nouvelle variable du temps s est reliée à t par :

$$\frac{dt}{ds} = [h'(z(t))]^2. \tag{1.58}$$

Les deux paramètres infinitésimaux ε et σ_j correspondant respectivement à t et s ; vérifient l'équation :

$$\varepsilon = h'(z_j) h'(z_{j-1}) \sigma_j, \tag{1.59}$$

où σ_j est la nouvelle intervalle de temps donnée par :

$$\sigma_j = s_j - s_{j-1}. \tag{1.60}$$

En outre, nous avons :

$$h'(z_j) = h'(\tilde{z}_j) + h''(\tilde{z}_j) \frac{\Delta z_j}{2} + h'''(\tilde{z}_j) \frac{(\Delta z_j)^2}{8} + ... \tag{1.61}$$

D'ou le développement de $h'(z_j)$ et $h'(z_{j-1})$ en série des puissances de $\tilde{z}_j$ et $\triangle z_j$ conduit à :

$$h'(z_j) h'(z_{j-1}) = h'^2(\tilde{z}_j) \left[1 + \frac{(\triangle z_j)^2}{4} \left(\frac{h'''(\tilde{z}_j)}{h'(\tilde{z}_j)} - \frac{h''^2(\tilde{z}_j)}{h'^2(\tilde{z}_j)}\right)\right]. \tag{1.62}$$

Après la transformation nous pouvons aussi écrire ε comme :

$$\varepsilon = \sigma_j h_j'^2 \left\{1 + \frac{1}{4}(\Delta z_j)^2 \left[\frac{h'''(\tilde{z}_j)}{h'(\tilde{z}_j)} - \left(\frac{h''(\tilde{z}_j)}{h'(\tilde{z}_j)}\right)^2\right]\right\}, \tag{1.63}$$

l'action (1.57) est donné par :

$$\mathcal{S}_j = \frac{\mu}{2\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \sigma_j\ h'^2\left(\tilde{z}_j\right) V\left(\tilde{z}_j\right) + \frac{\mu}{8\sigma_j}\left(\frac{h''^2\left(\tilde{z}_j\right)}{h'^2\left(\tilde{z}_j\right)} - \frac{2}{3}\frac{h'''\left(\tilde{z}_j\right)}{h'\ \left(\tilde{z}_j\right)}\right)\left(\Delta z_j\right)^4. \tag{1.64}$$

Nous pouvons également examiner l'effet du double changement de variables sur la mesure du propagateur. En effet, l'opération qui consiste à remplacer x_j par $h(z_j)$ transforme, quant à elle, dx_j en $h'\left(z_j\right) dz_j$ et nous conduit par conséquent, à une nouvelle forme pour la mesure :

$$\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1} dx_j = \left[h'\left(z'\right)h'\left(z''\right)\right]^{-1/2}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon\sigma_j}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1} dz_j, \tag{1.65}$$

nous pouvons écrire le propagateur (1.8) ainsi :

$$\begin{aligned} K\left(x'', x'; T\right) = \left[h'\left(z'\right)h'\left(z''\right)\right]^{-1/2} \lim_{N\to\infty}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon\sigma_j}\right]^{1/2} \\ \times\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int dz_j\right]\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\mu}{2\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \sigma_j\ h_j'^2 V_j\right.\right. \\ \left.\left. + \frac{\mu}{8\sigma_j}\left(\frac{h''^2\left(\tilde{z}_j\right)}{h'^2\left(\tilde{z}_j\right)} - \frac{2}{3}\frac{h'''\left(\tilde{z}_j\right)}{h'\ \left(\tilde{z}_j\right)}\right)\left(\Delta z_j\right)^4\right)\right], \end{aligned} \tag{1.66}$$

notons que le terme en $\left(\Delta z_j\right)^4$ contenu dans l'expression de l'action peut être remplacé par une correction quantique en utilisant la technique de McLaughlin et Schulman [27] :

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\mu}{2i\hbar\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \frac{\mu}{8i\hbar\sigma_j}\left(\frac{h''^2\left(\tilde{z}_j\right)}{h'^2\left(\tilde{z}_j\right)} - \frac{2}{3}\frac{h'''\left(\tilde{z}_j\right)}{h'\ \left(\tilde{z}_j\right)}\right)\left(\Delta z_j\right)^4\right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{\mu}{2i\hbar\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \frac{3i\hbar\sigma_j}{8\mu}\left(\frac{h''^2\left(\tilde{z}_j\right)}{h'^2\left(\tilde{z}_j\right)} - \frac{2}{3}\frac{h'''\left(\tilde{z}_j\right)}{h'\ \left(\tilde{z}_j\right)}\right)\right) dx, \end{aligned} \tag{1.67}$$

le propagateur $K\left(x'', x'; T\right)$ s'écrit finalement,

$$\begin{aligned} K\left(x'', x'; T\right) = \left[h'\left(z'\right)h'\left(z''\right)\right]^{-1/2} \lim_{N\to\infty}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon\sigma_j}\right]^{1/2} \\ \times\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int dz_j\right]\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\mu}{2\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \ h_j'^2 V_j\sigma_j\right.\right. \\ \left.\left. - \frac{3\hbar^2}{8\mu}\left(\frac{h''^2\left(\tilde{z}_j\right)}{h'^2\left(\tilde{z}_j\right)} - \frac{2}{3}\frac{h'''\left(\tilde{z}_j\right)}{h'\ \left(\tilde{z}_j\right)}\right)\sigma_j\right)\right]. \end{aligned} \tag{1.68}$$

En insérant la transformation temporelle $dT = h'(z'')\,h'(z')\,dS$ et le propagateur (1.68) dans (1.44). Ceci donne :

$$G(x', x''; E) = \sqrt{h'(z'')\,h'(z')}\int_0^\infty dS P(z'', z'; \mathbf{S}), \tag{1.69}$$

où le Promotor $P(z'',\ z'; \mathbf{S})$ est donné explicitement par :

$$\begin{aligned} P(z'', z'; \mathbf{S}) = \lim_{N\to\infty}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon\sigma_j}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}\left[\int dz_j\right]\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\mu}{2\sigma_j}(\Delta z_j)^2\right.\right. \\ \left.\left.-\frac{3\hbar^2}{8\mu}\left(\frac{h''^2(\tilde{z}_j)}{h'^2(\tilde{z}_j)}-\frac{2}{3}\frac{h'''(\tilde{z}_j)}{h'(\tilde{z}_j)}\right)\sigma_j - h'^2(\tilde{z}_j)\,(V(\tilde{z}_j)-E)\,\sigma_j\right)\right]. \end{aligned} \tag{1.70}$$

L'expression du promotor (1.70) sera utilisée ultérieurement dans le chpitre 03.

Chapitre 2

Intégrales de chemin dans $SU(2)$

2.1 Introduction

Nous pouvons classer la plupart des systèmes exactement solubles en mécanique quantique suivant leur structure en deux types : le type $SU(2)$ et celui de $SU(1,1)$. La même chose peut être dite des systèmes dans le cadre des intégrales de chemin. Le groupe $SU(2)$ est utilisé comme un groupe de symétrie cinématique ou dynamique [28]. La particule libre est le système physique qui possède le groupe $SU(2)$ comme groupe de symétrie cinématique. De même l'oscillateur Pöschl-Teller possède le groupe $SU(2)$ comme groupe de symétrie dynamique.

Nous allons présenter dans ce chapitre, les propriétés du groupe $SU(2)$ notamment dans le domaine des intégrales de chemin. Ensuite nous allons donner les représentations irréductibles de $SU(2)$ puis les intégrale de chemin dans ce groupe.

2.2 Propriétés du groupe $SU\,(2)$

2.2.1 Définition

Le groupe $SU\,(2)$ est le groupe spécial unitaire de toutes les matrices dont leurs éléments sont des nombres complexes (2×2), qui satisfont la condition suivante [29] :

a) la première condition est unimodulaires : $\det\, g = 1\,$;

b) la seconde condition est unitaires : $g^{+}g = I$,

Où I est la matrice identité (2×2) et g^+ est la matrice adjointe de la matrice g.

La forme générale d'un élément de $SU(2)$ est donnée par :

$$g = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \tag{2.1}$$

où a et b sont deux complexes. La condition d'unitarité et le déterminant $= 1$ est assurée par :

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{2.2}$$

2.2.2 $SU(2)$ et la sphère S^3

Si on écrit les deux nombres complexes sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} a &= x + iy, \\ b &= s + it, \end{aligned} \tag{2.3}$$

avec $x, y, s, t \in \mathbb{R}$, alors la condition (2.2) devient :

$$x^2 + y^2 + s^2 + t^2 = 1. \tag{2.4}$$

Ceci est l'équation d'une sphère de rayon un dans l'espace $\mathbb{R}^4$ où les coordonnées sont les (x, y, s, t).

Donc $SU(2)$ est homéomorphe à la sphère de dimension trois S^3.

2.2.3 Les angles d'Euler

La paramétrisation suivante introduisant trois angles, permet d'écrire les éléments du groupe sous la forme simple :

$$g(\phi, \theta, \psi) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi+\psi}{2}} & i\sin\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi-\psi}{2}} \\ i\sin\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\psi-\varphi}{2}} & \cos\frac{\theta}{2} e^{i\frac{\varphi+\psi}{2}} \end{pmatrix}, \tag{2.5}$$

où les paramètres varient dans le domaine :

$$0 \leq \varphi < 2\pi, \qquad 0 \leq \theta < \pi, \qquad 0 \leq \psi < 4\pi. \tag{2.6}$$

ψ est l'angle de rotation, θ est l'angle de nutation et ϕ est l'angle de précession.

L'élément $g(\phi, \theta, \psi)$ peut être s'écrit :

$$g(\phi, \theta, \psi) = g(\phi, 0, 0)\, g(0, \theta, 0)\, g(0, 0, \psi), \tag{2.7}$$

où

$$\begin{aligned} g(\phi, 0, 0) &= \begin{pmatrix} e^{i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}, \\ g(0, \theta, 0) &= \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} & i\sin\frac{\theta}{2} \\ i\sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \\ g(0, 0, \psi) &= \begin{pmatrix} e^{i\frac{\psi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\psi}{2}} \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{2.8}$$

Les nombres ψ, θ et ϕ s'appellent les angles d'Euler de la matrice g.

2.2.4 Connexion entre $SU(2)$ et $SO(3)$

Une rotation autour de l'axe z peut être représentée par la matrice :

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \exp\left(\varphi \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\right). \tag{2.9}$$

De la même manière une rotation arbitraire dans $\mathbb{R}^3$ est donnée par la matrice :

$$R_{\mathrm{n}}(\varphi) = \exp\left(-i\varphi\,(nL)\right), \qquad L = (L_1, L_2, L_3), \tag{2.10}$$

où le vecteur normal n détermine le plan et la direction de la rotation, et φ est l'angle. Ici L_1, L_2, L_3 sont générateurs de la rotation selon axes x, y, z respectivement :

$$L_1 = i\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_2 = i\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad L_3 = i\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.11}$$

Ces matrices forment l'algèbre de Lie avec des relations de commutation :

$$[L_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} L_k. \tag{2.12}$$

Afin de comparer $SO(3)$ avec $SU(2)$, on note qu'un élément arbitraire de $SU(2)$ peut être représenté comme :

$$U = \exp(-iH), \qquad H = H^*, \quad \mathrm{Tr}H = 0. \tag{2.13}$$

Une matrice arbitraire H peut être représentée sur la base des matrices de Pauli ainsi : $H = \alpha_i S_i$:

$$S_1 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_2 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_3 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{2.14}$$

Comme :

$$[S_i, S_j] = i\varepsilon_{ijk} S_k, \tag{2.15}$$

donc les deux groupes ont la même algèbre de Lie. En revanche, les deux groupes de Lie ne sont pas isomorphes. Par $\alpha_i = \varphi \mathrm{n}_i$, chaque élément de $SO(3)$ peut être identifié à un élément de $SU(2)$:

$$U_{\mathrm{n}}(\varphi) = \exp(-i\varphi(\mathrm{n}S)), \qquad \mathrm{S} = (S_1, S_2, S_3). \tag{2.16}$$

Cette identification, cependant, n'est pas un à un. Deux matrices $R_{\mathrm{n}}(\varphi)$, $R_{-\mathrm{n}}(2\pi - \varphi)$ sont égales et correspondent au même élément de $SO(3)$, tandis que $U_{\mathrm{n}}(\varphi) = -U_{-\mathrm{n}}(2\pi - \varphi)$. On en conclut que :

$$SO(3) \cong SU(2)/\mathbb{Z}_2, \tag{2.17}$$

où le sous-groupe normal $\mathbb{Z}_2$ est formé par les matrices $\pm I$.

2.2.5 Mesure invariante sur $SU(2)$

La mesure invariante sur $SU(2)$ est de la forme [29] :

$$du = N\delta\left(|a|^2 + |b|^2 - 1\right) dxdydsdt, \tag{2.18}$$

où N est un facteur de normalisation et $a = x + iy, b = s + it$. Afin d'obtenir l'expression de la mesure invariante en termes de paramètre d'Euler, effectuons la substitution $a = \cos\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi+\psi}{2}}$, $b = i\sin\frac{\theta}{2}e^{i\frac{\varphi-\psi}{2}}$.

Après calculs, nous pouvons écrire :

$$du = N_1 \sin\theta d\theta d\varphi d\psi, \tag{2.19}$$

pour

$$\int_{-2\pi}^{2\pi}\int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi d\psi = 16\pi^2. \tag{2.20}$$

Ensuite, on peut choisir $1/16\pi^2$ comme facteur de normalisation pour N_1. Donc, l'intégrale invariante sur $SU(2)$ prendra la forme :

$$\int f(u)\, du = \frac{1}{16\pi^2}\int_{-2\pi}^{2\pi}\int_{0}^{\pi}\int_{0}^{2\pi} f(\varphi,\theta,\psi)\sin\theta d\theta d\varphi d\psi. \tag{2.21}$$

Où $\int f(u)\, du$ est l'intégrale invariante sur $SU(2)$.

2.3 L'algèbre de Lie de $SU(2)$

Dans le but est de trouver les générateurs du groupe, nous allons nous intéresser à l'algèbre de Lie du groupe $SU(2)$, c'est à-dire à l'espace tangent en l'élément neutre du groupe. Le groupe $SU(2)$ est aussi une variété de dimension trois, donc il faut trouver trois vecteurs tangents indépendants. Le moyen le plus simple est de considérer la dérivée en id d'un sous-groupe à un paramètre. Deux sous-groupes apparaissent naturellement à partir de la paramétrisation de $SU(2)$, ce sont :

$$g_1 = g(0,t,0) = \begin{pmatrix} \cos\frac{t}{2} & i\sin\frac{t}{2} \\ i\sin\frac{t}{2} & \cos\frac{t}{2} \end{pmatrix}, \tag{2.22}$$

$$g_2 = g\,(t,0,0) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{t}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{t}{2}} \end{pmatrix}, \tag{2.23}$$

Le troisième groupe est choisi de façon à avoir des relations de commutations simples :

$$g_2 = g\,(\pi/2,t,-\pi/2) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{t}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{t}{2}} \end{pmatrix}. \tag{2.24}$$

Une simple dérivation donne les matrices tangentes :

$$J_1 = \left.\frac{\mathrm{d}g_1\,(t)}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = \frac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.25}$$

$$J_2 = \left.\frac{\mathrm{d}g_2\,(t)}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = \frac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.26}$$

$$J_3 = \left.\frac{\mathrm{d}g_3\,(t)}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = \frac{i}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{2.27}$$

L'expression du crochet de Lie sur cette base des matrices antihermitienne d'ordre 2 est :

$$[J_1,J_2] = J_3, \qquad [J_2,J_3] = J_1, \qquad [J_3,J_1] = J_2. \tag{2.28}$$

2.4 Représentations unitaires irréductibles de $SU(2)$

2.4.1 Les représentations D^J

les représentations de $SU(2)$ sont équivalentes à des représentations unitaires, et toute représentation irréductible est de dimension finie.

On considère l'algèbre de Lie de $SU(2)$:

$$[J_i,J_j] = i\epsilon_{ijk}J_k. \tag{2.29}$$

On appelle un opérateur de Casimir un opérateur quadratique en générateurs qui commute avec tous les générateurs.

Soit le Casimir $J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2$. On vérifie que :

$$\left[J^2, J_i\right] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \tag{2.30}$$

D'après le lemme de Schur, il existe $j \in \mathbb{R}^+$ que l'on écrira sous la forme :

$$J^2 = j\,(j+1)\,. \tag{2.31}$$

L'algèbre de Lie réelle formée à partir des générateurs $J_\pm$ et J_3 a alors pour structure :

$$\begin{aligned} [J_3, J_\pm] &= \pm J_\pm \\ [J_+, J_-] &= 2J_3. \end{aligned} \tag{2.32}$$

On vérifie immédiatement que :

$$\begin{aligned} J_+ J_- &= J^2 - J_3\,(J_3 - 1)\,, \\ J_- J_+ &= J^2 - J_3\,(J_3 - 1)\,. \end{aligned} \tag{2.33}$$

La représentation choisie étant unitaire, les J_i sont hermitiens. On peut donc diagonaliser J_3 :

$$J_3\,|m\rangle = m\,|m\rangle \quad \text{avec } m \in \mathbb{R}. \tag{2.34}$$

Alors on peut écrire :

$$\begin{aligned} J_+ J_-\,|j\ m\rangle &= J^2\,|j\ m\rangle - J_3\,(J_3 - 1)\,|j\ m\rangle \\ &= j\,(j+1) - m\,(m-1)\,|j\ m\rangle \\ &= (j+m) - (j-m+1)\,|j\ m\rangle\,. \end{aligned} \tag{2.35}$$

Or $J_+^\dagger = J_-$, on peut donc écrire la relation précédente sous la forme :

$$\|J_-\,|j\ m\rangle\|^2 = (j+m)\,(j-m+1) \geq 0. \tag{2.36}$$

Et de même avec J_+ :

$$\|J_+\,|j\ m\rangle\|^2 = (j-m)\,(j+m+1) \geq 0. \tag{2.37}$$

Ce qui donne :

$$-j \leq m \leq j. \tag{2.38}$$

De plus, $J_3 J_+ = J_+ (J_3 + 1)$ et $J_3 J_- = J_- (J_3 + 1)$ donc :

$$J_3 J_+ |j\ m\rangle = (m+1) J_+ |j\ m\rangle . \tag{2.39}$$

Donc $J_+ |j\ m\rangle$ est un état propre de J_3 de valeur propre $m+1$.

$$J_+ |j\ m\rangle \propto |j\ m+1\rangle . \tag{2.40}$$

De même avec J_- on en déduit :

$$J_- |j\ m\rangle \propto |j\ m-1\rangle . \tag{2.41}$$

Donc en appliquant p fois J_- :

$$J_+^p |j\ m\rangle \propto |j\ m+p\rangle . \tag{2.42}$$

En outre $J_+ |j\ m\rangle = 0$ si et seulement si $m = j$ et $J_- |j\ m\rangle = 0$ si et seulement si $m = -j$

$$J_+ |j\ j\rangle = 0 \ \text{ et } \ J_- |j\ -j\rangle = 0. \tag{2.43}$$

Donc il existe p tel que $J_-^p |j\ -j\rangle \propto |j\ -j+p\rangle = |j\ j\rangle$. On a donc $2p \in \mathbb{N}$. Alors p est entier ou demi-entier.

Ce qui implique que toute représentation unitaire irréductible de dimension finie du groupe $SU(2)$ est caractérisée par un nombre j tel que $2j \in \mathbb{N}$.

-La représentation est de dimension $2j+1$ avec $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, ...$

- J^2 commute avec les trois générateurs, alors $J^2 = j(j+1)$.

- Il existe une base $\{|j\ m\rangle\}$ telle que :

$$\begin{aligned} J_+ |j\ m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\, |j\ m+1\rangle , \\ J_3 |j\ m\rangle &= m |j\ m\rangle , \quad -j \leq m \leq j, \\ J_- |j\ m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\, |j\ m-1\rangle . \end{aligned} \tag{2.44}$$

2.4.2 Éléments de la matrice D^J

Les éléments matriciels de l'opérateur $D^J(g)$ sont donnés par :

$$D^J_{m,n} = \langle J\ m\,|D(g)|\,J\ n\rangle\,. \tag{2.45}$$

On peut écrit l'opérateur $D^J(g)$ comme :

$$D(g) = e^{i\phi J_3} e^{i\theta J_1} e^{i\psi J_3}. \tag{2.46}$$

On a donc :

$$D^J_{m,n}(\phi,\theta,\psi) = e^{im\phi} e^{in\psi} P^J_{m,n}(\cos\theta)\,, \tag{2.47}$$

d'où :

$$P^J_{m,n}(\cos\theta) = \langle J\ m\,|\exp(i\theta J_1)|\,J\ n\rangle\,. \tag{2.48}$$

Le dernier élément de la matrice, peut être donné en fonction de la fonction hypergéométrique :

$$\begin{aligned} P^J_{m,n}(\cos\theta) &= i^{m-n}\left[\frac{(J+m)!\,(J-n)!}{(J-m)!\,(J+n)!}\right]^{1/2}\frac{1}{(m-n)!}\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{m+n}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m-n} \\ &\quad\times F\left(-J+m, J+m+1; m-n+1; \sin^2\frac{\theta}{2}\right). \end{aligned} \tag{2.49}$$

Il est possible de représenter l'élément de matrice par :

$$g(\phi,\theta,\psi) = \exp(i\phi J_3)\exp(i\theta J_2)\exp(i\psi J_3)\,. \tag{2.50}$$

L'élément de matrice correspondant est :

$$D^J_{m,n}(\phi,\theta,\psi) = e^{im\phi} e^{in\psi} d^J_{m,n}(\theta)\,, \tag{2.51}$$

d'où

$$d^J_{m,n}(\theta) = \langle J\ m\,|\exp(i\theta J_2)|\,J\ n\rangle\,. \tag{2.52}$$

C'est la fonction de Wigner, elle est donnée par :

$$\begin{aligned} d^J_{m,n}(\theta) &= \left[\frac{(J+m)!\,(J-n)!}{(J-m)!\,(J+n)!}\right]^{1/2} \frac{1}{(m-n)!}\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{m+n}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m-n} \\ &\quad \times F\left(-J+m, J+m+1; m-n+1; \sin^2\frac{\theta}{2}\right). \end{aligned} \tag{2.53}$$

Les fonctions de représentation $P^J_{m,n}(\cos\theta)$ et $d^J_{m,n}(\theta)$ sont liées par :

$$P^J_{m,n}(\cos\theta) = i^{m-n} d^J_{m,n}(\theta). \tag{2.54}$$

Alors que $P^J_{m,n}(\cos\theta)$ est une fonction à valeur complexe, la fonction de Wigner est à valeur réelle.

Les éléments de matrice ci-dessus ont les propriétés d'orthogonalité,

$$\begin{aligned} \int_{SU(2)} D^{J*}_{m,n}(g)\, D^{J'}_{m,n}(g)\, d\mu(g) &= \frac{1}{2J+1}\delta_{JJ'}\delta_{mm'}\delta_{nn'}, \\ \int_0^\pi P^{J*}_{m,n}(\cos\theta)\, P^{J'}_{m',n'}(\cos\theta)\sin\theta d\theta &= \frac{2}{2J+1}\delta_{JJ'}\delta_{mm'}\delta_{nn'}, \\ \int_0^\pi d^J_{m,n}(\theta)\, d^{J'}_{m',n'}(\theta)\sin\theta d\theta &= \frac{2}{2J+1}\delta_{JJ'}\delta_{mm'}\delta_{nn'}. \end{aligned} \tag{2.55}$$

De plus, les propriétés de la fonction Wigner :

$$\begin{aligned} d^J_{m,n}(\theta) &= d^J_{m,n}(-\theta), \\ d^J_{m,n}(\theta) &= (-1)^{m-n} d^J_{m,n}(-\theta), \\ d^J_{m,-n}(\theta) &= (-1)^{m+n} d^J_{-m,n}(\theta), \\ d^J_{m,n}(\theta) &= (-1)^{m-n} d^J_{m,n}(\theta), \\ d^J_{-m,-n}(\theta) &= (-1)^{m-n} d^J_{m,n}(\theta), \\ d^J_{m,n}(\theta+\pi) &= (-1)^{J-m} d^J_{m,-n}(-\theta), \end{aligned} \tag{2.56}$$

et

$$P^J_{m,n}(1) = i^{m-n} d^J_{m,n}(0) = \delta_{m,n}. \tag{2.57}$$

2.4.3 Caractère de D^J

Le caractère de la représentation D^J est donné par :

$$\chi^J(g) = TrD^J(g) = \sum_m D^J_{mm}(g). \tag{2.58}$$

Puisque :

$$TrD\left(hgh^{-1}\right) = Tr\left[D(h)D(g)D\left(h^{-1}\right)\right] = Tr\left[D\left(h^{-1}\right)D(h)D(g)\right] = TrD(g). \tag{2.59}$$

Pour toute $h \in SU(2)$,

$$\chi^J\left(hgh^{-1}\right) = \chi^J(g). \tag{2.60}$$

Pour cela, le caractère est une fonction centrale. Une matrice unitaire g peut être transformée en une matrice diagonale g_D par une matrice unitaire u comme $g = ug_Du^{-1}$. Si $g \in SU(2)$, alors $g_D \in SU(2)$. Il est également possible de choisir u parmi $SU(2)$. Par conséquent, nous avons :

$$\chi^J(g) = \chi^J(g_D) = TrD^J(g_D). \tag{2.61}$$

La matrice diagonale g_D possède la forme,

$$g_D = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\Theta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\Theta}{2}} \end{pmatrix}. \tag{2.62}$$

L'opérateur D^J vérifie la relation au valeur propre :

$$D^J(g_D)\psi^m_J = e^{im\Theta}\psi^m_J. \tag{2.63}$$

Par conséquent, nous obtenons :

$$\chi^J(g) = \sum_m \left\langle J\ m\left|D^J(g_D)\right|J\ n\right\rangle = \sum_{m=-J}^{J} e^{im\Theta} = \frac{\sin\left[(2J+1)\Theta/2\right]}{\sin(\Theta/2)}, \tag{2.64}$$

ou en termes de la fonction de Gegenbauer,

$$\chi^J(g) = C_{2J}^1\left(\cos\frac{\Theta}{2}\right). \tag{2.65}$$

Où Θ est donné en fonction des angles d'Euler comme :

$$\cos\frac{\Theta}{2} = \cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\phi+\psi}{2}. \tag{2.66}$$

Les éléments du groupe g_a et g_d de $SU(2)$ vérifie :

$$\chi^J\left(g_a^{-1}g_b\right) = \sum_m\sum_n D_{mn}^{J*}(g_a)\, D_{mn}^J(g_b). \tag{2.67}$$

Si $g_a = g(\phi',\theta',\psi')$ et $g_b = g(\phi'',\theta'',\psi'')$ de (2.5), alors nous avons :

$$\chi^J\left(g_a^{-1}g_b\right) = \sum_{m,n=-J}^{J} e^{im(\phi''-\phi')}e^{im(\psi''-\psi')}P_{mn}^{J*}(\cos\theta')\, P_{mn}^J(\cos\theta''), \tag{2.68}$$

ou encore :

$$\chi^J\left(g_a^{-1}g_b\right) = \sum_{m,n=-J}^{J} e^{im(\phi''-\phi')}e^{im(\psi''-\psi')}d_{mn}^J(\theta')\, d_{mn}^J(\theta''). \tag{2.69}$$

Par contre, on peut facilement montrer que :

$$\chi^J\left(g_a^{-1}g_b\right) = C_{2J}^1\left(\frac{1}{2}\Omega\right), \tag{2.70}$$

avec

$$\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right) = \cos\left(\frac{\theta'}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta''}{2}\right)\cos\left(\frac{\Delta\psi+\Delta\phi}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta'}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta''}{2}\right)\cos\left(\frac{\Delta\psi-\Delta\phi}{2}\right), \tag{2.71}$$

où $\Delta\psi = \psi''-\psi'$ et $\Delta\phi = \phi''-\phi'$.

En identifiant (2.69) avec (2.70), nous obtenons :

$$C_{2J}^1\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right) = \sum_{m,n=-J}^{J} e^{im(\phi''-\phi')}e^{im(\psi''-\psi')}d_{mn}^J(\theta')\, d_{mn}^J(\theta''). \tag{2.72}$$

C'est la fonction de Gegenbaur en terme des fonctions de Wigner.

2.5 Intégrales de chemin dans $SU(2)$

Le propagateur dans la variété $SU\left(2\right)$ s'écrit comme [28] :

$$\tilde{K}\left(g'',g',\tau\right)=\lim_{N\rightarrow\infty}\int_{SU(2)}\prod_{j=1}^{N}\tilde{K}\left(g_{j},g_{j-1},\tau_{j}\right)\prod_{j=1}^{N-1}dg_{j}. \tag{2.73}$$

L'objectif dans ce qui suit est de calculer ce propagateur. Pour ce faire, on construit l'intégrale de chemin relatif à un propagateur d'une particule dans la variété $SU\left(2\right)$. Ce test est visualisé comme une particule libre se déplaçant sur une surface 3d de la sphère S^{3} inclut dans l'espace Euclidien E^{4}, ce propagateur est donné par :

$$K^{libre}\left(x_{j},x_{j-1};\tau_{j}\right)=\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}S_{j}\right], \tag{2.74}$$

avec l'action,

$$S_{j}=\frac{M}{2\varepsilon_{j}}\left(\Delta x_{j}\right)^{2}=\frac{M}{2\varepsilon_{j}}\left[\left(\Delta r_{j}\right)^{2}+2r_{j}r_{j-1}-2x_{j}x_{j-1}\right], \tag{2.75}$$

où $r_{j}=\left|x_{j}\right|$. Ensuite, la contrainte est que tout les chemins sont à la surface d'une sphère de rayon a centré sur $r=0$. Cette contrainte peut être introduite dans l'intégrale du chemin de la particule libre dans E^{4} en remplaçant la mesure d'intégration $\mathrm{d}^{4}\mathbf{x}$ par :

$$d\mu\left(x\right)=\delta\left(\left|x\right|-a\right)d^{4}x. \tag{2.76}$$

Sous la contrainte, le propagateur possède la forme :

$$\tilde{K}\left(u_{j},u_{j-1};\tau_{j}\right)=\left[\frac{Ma^{2}}{2\pi i\hbar\tau_{j}}\right]^{3/2}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{S}_{j}\right], \tag{2.77}$$

où

$$\tilde{S}_{j}=\frac{Ma^{2}}{\tau_{j}}\left[1-u_{j},u_{j-1}\right]. \tag{2.78}$$

Pour plus de commodité, nous avons utilisé $u_{j}=x_{j}/\left|x_{j}\right|$. Ce qui donne pour la mesure (2.76) :

$$d\mu\left(u\right)=\delta\left(\left|x\right|-a\right)d^{4}u. \tag{2.79}$$

$d\mu\left(u\right)$ s'exprime en fonction des angle d'Euler comme :

$$d\mu\left(x\right)=\frac{1}{8}\sin\theta d\theta d\phi d\psi. \tag{2.80}$$

Par conséquent, l'intégrale de chemin de la particule libre en S^3 sera donné par :

$$\tilde{K}\left(u'', u'; \tau\right) = \lim_{N\to\infty} \int_{S^3} \prod_{j=1}^{N} \tilde{K}\left(u_j, u_{j-1}; \tau_j\right) \prod_{j=1}^{N-1} d\mu\left(u_j\right). \tag{2.81}$$

Par ailleurs, on a :

$$u_j u_{j-1} = \frac{1}{2} Tr\left\{g_j g_{j-1}^{-1} \Phi\left(u_{j-1}\right) \Phi\left(u_{j-1}\right)^{+}\right\} = \frac{1}{2} Tr\left\{g_j g_{j-1}^{-1}\right\}. \tag{2.82}$$

Ce qui donne pour l'action :

$$\tilde{S}_j = \frac{Ma^2}{\tau_j}\left[1 - \frac{1}{2} Tr\left(g_j g_{j-1}^{-1}\right)\right]. \tag{2.83}$$

Il en résulte,

$$\tilde{K}\left(g_j, g_{j-1}; \tau_j\right) = 2\pi^2 \left[\frac{Ma^2}{2\pi i\hbar\tau_j}\right]^{3/2} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{S}_j\right]. \tag{2.84}$$

Où le préfacteur $2\pi^2$ a été inséré dans cette relation afin d'utiliser la mesure normalisée.

Le propagateur dépend de la trace de $g_j g_{j-1}^{-1}$, donc on peut écrie :

$$\tilde{K}\left(g_j, g_{j-1}; \tau_j\right) = \tilde{K}\left(g_j g_{j-1}^{-1}; \tau_j\right). \tag{2.85}$$

En utilisant le théorème de convolution :

$$f_1 * f_2\left(g\right) = \int_G f_1\left(g g^{-1}\right) f_2\left(g_1\right) d\mu\left(g_1\right), \tag{2.86}$$

et le fait que le propagateur total s'écrit en fonction des propagateurs partiels de la forme :

$$\tilde{K}\left(g_j g_{j-1}^{-1}; \tau_j\right) = \sum_{2J=0}^{\infty} \left(2J+1\right) k_J\left(\tau_j\right) \chi^J\left(g_j g_{j-1}^{-1}\right). \tag{2.87}$$

L'intégrale de chemin en tant que succession infinie de convolutions est donnée par :

$$\tilde{K}\left(g'' g'^{-1}; \tau\right) = \sum_{2J=0}^{\infty} \left(2J+1\right) k_J\left(\tau\right) \chi^J\left(g'' g'^{-1}\right), \tag{2.88}$$

où les coefficients de dilatation sont :

$$k_J\left(\tau\right) = \lim_{N\to\infty} \prod_{j=1}^{N} k_J\left(\tau_j\right). \tag{2.89}$$

Où encore

$$k_J(\tau) = \exp\left\{-\frac{i\hbar\tau_j}{2Ma^2}\left[(2J+1)^2 - \frac{1}{4}\right]\right\}. \tag{2.90}$$

Enfin, nous considérons l'expression de l'intégrale de chemin sur la variété $SU(2)$ en termes d'angles d'Euler. Dans la représentation de l'angle d'Euler (2.70),

$$\frac{1}{2}Tr\left(g_j g_{j-1}^{-1}\right) = \cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right), \tag{2.91}$$

où

$$\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right) = \cos\left(\frac{\theta_j}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta_{j-1}}{2}\right)\cos\left(\frac{\Delta\psi_j + \Delta\phi_j}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta_j}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_{j-1}}{2}\right)\cos\left(\frac{\Delta\psi_j - \Delta\phi_j}{2}\right), \tag{2.92}$$

et la mesure normalisée est donnée par :

$$d\mu(g) = d\mu(\theta,\phi,\psi) = \frac{1}{16\pi^2}\sin\theta d\theta d\phi d\psi. \tag{2.93}$$

Par conséquent, l'intégrale de chemin prendra la forme,

$$\tilde{K}(\phi'',\theta'',\psi'';\phi',\theta',\psi';\tau) = \lim_{N\to\infty}\int\prod_{j=1}^{N}\tilde{K}\left(\theta_j,\phi_j,\psi_j;\tau_j\right)\prod_{j=1}^{N-1}d\mu\left(\theta_j,\phi,\psi_j\right), \tag{2.94}$$

avec le propagateur,

$$\tilde{K}\left(\theta_j,\phi_j,\psi_j;\tau_j\right) = 2\pi^2\left[\frac{Ma^2}{2\pi i\hbar\tau_j}\right]^{3/2}\exp\left[\frac{iMa^2}{\hbar\tau_j}\left(1-\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)\right)\right]. \tag{2.95}$$

Alternativement, nous pouvons exprimer l'intégrale de chemin (2.94) comme suit :

$$\begin{aligned}\tilde{K}(\phi'',\theta'',\psi'';\phi',\theta',\psi';\tau) &= 16\pi^2\lim_{N\to\infty}\int\prod_{j=1}^{N}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{S}_j\right] \\ &\quad\times\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi i\hbar\tau_j}\right]^{3/2}\prod_{j=1}^{N-1}\left(\sin\theta_j d\theta_j d\phi_j d\psi_j\right).\end{aligned} \tag{2.96}$$

Avec

$$\tilde{S}_j = \frac{Ma^2}{\tau_j}\left(1-\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)\right). \tag{2.97}$$

La solution en série pour le propagateur (2.94) exprimée en terme d'angles d'Euler est la suivante :

$$\tilde{K}(\phi'',\theta'',\psi'';\phi',\theta',\psi';\tau) = \sum_{2J=0}^{\infty}(2J+1)C_{2J}^{1}\left(\frac{1}{2}\Omega\right)\exp\left[-\frac{i\hbar\tau}{2Ma^2}\left[(2J+1)^2-\frac{1}{4}\right]\acute{e}z\right].$$

Cette expression sera utilisée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Solution analytique du potentiel multi-paramètres de type exponentiel par le formalisme des intégrales de chemin

3.1 Introduction

La recherche de solutions exactes d'équations d'onde relativistes et non relativistes avec différents potentiels a suscité beaucoup d'intérêt en mécanique quantique [30,31]. La plupart des potentiels sont exactement résolus pour les états s. Pour les états $''\ell''$, de nombreuses méthodes approximatives ont été proposées, par exemple la méthode de Nikiforov-Uvarov (NU) [32], la méthode supersymétrique (SUSY) [33], la méthode d'itération asymptotique (AIM) [34] et les méthodes d'intégrale du chemin de Feynman [35, 36, 37, 38, 39, 40]. Ces méthodes peuvent être classées en différentes catégories : approches différentielles ou intégrales, général ou spécifique, numérique ou analytique,... etc. En outre, une caractéristique importante de ces solutions réside dans l'approximation du terme centrifuge pour obtenir une équation soluble [41, 42, 43, 44, 45]. Il n'existe toujours pas d'approche universelle pour tous les problèmes potentiels et qui donne les meilleurs résultats.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le potentiel multi-paramètres de type exponentiel [46, 47], c'est un modèle physique qui peut décrire les interactions dans les noyaux et les structures des molécules diatomiques et polyatomiques et qui a la forme générale suivante :

$$V(r) = \frac{Aq\exp(-r/a)}{1-q\exp(-r/a)} + \frac{Bq\exp(-r/a)}{(1-q\exp(-r/a))^2} + \frac{Cq^2\exp(-2r/a)}{(1-q\exp(-r/a))^2}, \tag{3.1}$$

où A, B, C et q sont des paramètres réels et $''a''$ représente le rayon du potentiel. Avec des choix spécifiques des paramètres, le potentiel multi-paramètres se réduit aux potentiels de la forme exponentielle de Manning-Rosen [48], Hulthèn [49], Eckart [50], Rosen-Morse [51], Woods-Saxon, Schiöberg [52], et tous les q-déformés des formes à savoir [53, 54, 55, 56, 57].

Pour traiter ce potentiel, nous utilisons le groupe dynamique pour transformer une intégrale de chemin compliquée à une dimension en une intégrale fonctionnelle maniable à trois dimensions. Une telle approche a été utilisée pour résoudre des solutions d'états s [28, 58]. Notre contribution principale à travers ce chapitre est d'étendre cette approche à la résolution des états $''\ell''$ du potentiel multi-paramètres de type exponentiel, en tenant également compte de la présence du terme centrifuge. Au lieu de transformer le potentiel en potentiel résoluble comme dans les précédentes approches intégrales de chemin [35, 36, 37, 38, 39], notre approche permet directement de calculer les valeurs propres de l'énergie. De plus, nous proposons ici une généralisation de l'approximation de Pekeris du terme centrifuge adapté aux potentiels déformés.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. Dans la partie suivante de ce chapitre, nous formulons le propagateur radial de Feynman associé aux états $''\ell''$ dans le cadre du formalisme de l'intégrale de chemin de Feynman. Nous utilisons une approximation approprié du terme centrifuge. Ensuite, nous effectuons la transformation spatio-temporelle pour obtenir la fonction de Green et calculer le spectre d'énergie et les fonctions d'onde associées. Nous examinons dans la $2^{ème}$ partie, les cas particuliers (potentiel de Hulthén, Manning-Rosen, Shifted Deng-Fan et potentiel de Schiöberg déformé), afin d'évaluer et de comparer notre technique à l'état de l'art.

3.2 Méthode du Feynman

Le propagateur relatif au potentiel multi-paramètres (3.1), entre deux points espace-temps (r', t') et (r'', t''), s'écrit comme

$$K_\ell(r'', t''; r', t') = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_j\right] \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dr_j, \tag{3.2}$$

avec $S_j = \frac{M}{2\varepsilon}(\Delta r_j)^2 - \varepsilon V_{eff}(r_j, \ell)$, $r_j = r(t_j)$, $\Delta r_j = r_j - r_{j-1}$, $\varepsilon = t_j - t_{j-1}$, $t' = t_0$, $t'' = t_N$, et

$$V_{eff}(r_j, \ell) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2M r_j r_{j-1}} + V(r_j). \tag{3.3}$$

Pour trouver le spectre d'énergie et les fonctions d'onde à partir de la fonction de Green, nous écrivons la relation entre cette fonction et le propagateur de Feynman :

$$\begin{aligned} G(r'', r', E) &= (i\hbar)^{-1} \int e^{iE\tau/\hbar} K_\ell(r'', r'; \tau)\, d\tau, \\ &= (i\hbar)^{-1} \int P_\ell(r'', r'; \tau)\, d\tau, \end{aligned} \tag{3.4}$$

où $\tau = t'' - t'$ et le promotor P_ℓ, est donné par [8] :

$$P_\ell(r'', r'; \tau) = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{i}{\hbar} W_j\right] \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{1/2} \prod_{j=1}^{N-1} dr_j, \tag{3.5}$$

avec $W_j = S_j + \varepsilon E$.

Pour résoudre l'équation (3.5) pour les états $\ell \neq 0$, nous proposons ici une généralisation de l'approximation de Pekeris du terme centrifuge [45], que nous avons adapté aux potentiels déformés :

$$\frac{1}{r^2} \approx \frac{1}{r_e^2}\left(C_0 + \frac{C_1 \exp(-r/a)}{(1 - q\exp(-r/a))} + \frac{C_2 \exp(-2r/a)}{(1 - q\exp(-r/a))^2}\right), \tag{3.6}$$

où C_0, C_1, C_2 et r_e Certaines constantes seront choisies plus tard (voir $3^{éme}$ partie).

En utilisant cette approximation, le potentiel effectif $V_{eff}(r, \ell)$:

$$V_{eff}(r_j, \ell) = V_0 \frac{q\exp(-r_j/a)}{(1 - q\exp(-r_j/a))} + V_1 \frac{q^2 \exp(-2r_j/a)}{(1 - q\exp(-r_j/a))^2} + V_2. \tag{3.7}$$

Avec :

$$\begin{cases} V_0 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}\frac{C_1}{q} + A + B \\ V_1 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}\frac{C_2}{q^2} + B + C \\ V_2 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}C_0 \end{cases} . \tag{3.8}$$

Le potentiel $V_{eff}(r_j, \ell)$ est définie en termes des fonctions hyperboliques déformées comme :

$$V_{eff}(r_j, \ell) = \frac{V_0}{2}\left(\coth_q(r_j/2a) - 1\right) + \frac{V_1}{2}\left(\coth_q(r_j/2a) - 1\right)^2 + V_2. \tag{3.9}$$

Où :

$$\coth_q(x) = \frac{\cosh_q(x)}{\sinh_q(x)}, \quad \sinh_q(x) = \frac{e^x - qe^{-x}}{2}, \quad \cosh_q(x) = \frac{e^x + qe^{-x}}{2}. \tag{3.10}$$

En utilisant le changement $r = y + \frac{1}{2a}\ln\left(\sqrt{q}\right)$, nous pouvons facilement arriver à la forme non déformée de V_{eff} :

$$\begin{aligned} V_{eff}(r_j, \ell) &= \frac{V_0}{2}\left(\coth(y_j/2a) - 1\right) + \frac{V_1}{4}\left(\coth(y_j/2a) - 1\right)^2 + V_2, \\ &= V_0\frac{\exp\left(-y_j/a\right)}{\left(1 - \exp\left(-y_j/a\right)\right)} + V_1\frac{q^2\exp\left(-2y_j/a\right)}{\left(1 - q\exp\left(-y_j/a\right)\right)^2} + V_2. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Nous appliquons maintenant un changement de variable non trivial ($y_j \longrightarrow z_j$), accompagné d'une transformation locale du temps ($\varepsilon \longrightarrow \sigma_j$) [59, 58] :

$$\begin{cases} y_j = h(z_j) = -2a\ln\left[\cos\left(z_j/2\right)\right], \\ \varepsilon = \frac{4}{a^2}\,h'(z_j)h'(z_{j-1})\,\sigma_j, \end{cases} \tag{3.12}$$

avec $y \in]0, \infty]$, $z \in]0, \pi]$ et h' est la dérivée de h.

Par ailleurs, la transformation (3.12) conduit à une nouvelle expression du potentiel V_{eff} :

$$V_{eff}(r_j, \ell) = V_0\cot^2\left(\frac{z_j}{2}\right) + V_1\cot^4\left(\frac{z_j}{2}\right) + V_2, \tag{3.13}$$

et la nouvelle variable du temps peut être exprimée comme suit :

$$\sigma_j = \frac{a^2}{4}\varepsilon\cot\frac{z_j}{2}\cot\frac{z_{j-1}}{2}. \tag{3.14}$$

Considérant la mid-point $\tilde{z}_j = \frac{z_j + z_{j-1}}{2}$, et la fonction $\widehat{\cot}(z_j) = \cot(\tilde{z}_j)$, on obtient :

$$\sigma_j = \frac{a^2}{4}\varepsilon\widehat{\cot}^{\,2}\frac{z_j}{2}. \tag{3.15}$$

Le développement en série de Taylor de (Δy_j) nous conduit à :

$$\Delta y_j = h\left(z_j\right) - h\left(z_{j-1}\right) \equiv h'(\widetilde{z}_j)\Delta z_j + h'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^3}{24}. \tag{3.16}$$

Ou encore :

$$\left(\Delta y_j\right)^2 = h'^2(\widetilde{z}_j)\left(\Delta z_j\right)^2\left[1 + \frac{1}{12}\frac{h^{(3)}(\widetilde{z}_j)}{h'(\widetilde{z}_j)}\left(\Delta z_j\right)^2\right]. \tag{3.17}$$

Nous pouvons également définir le développement $h'\left(z_j\right)$:

$$h'\left(z_j\right) = h'\left(\widetilde{z}_j\right) + h''(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + h'''(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} + ... \tag{3.18}$$

Ce qui conduit à :

$$h'(z_j)h'(z_{j-1}) = h'^2(\widetilde{z}_j)^2 + \frac{1}{4}\left\{h'(\widetilde{z}_j)h'''(\widetilde{z}_j) - h''(\widetilde{z}_j)\right\}\left(\Delta z_j\right)^2. \tag{3.19}$$

Où

$$h'^2(\widetilde{z}_j) = h'(z_j)h'(z_{j-1}) - \frac{1}{4}\left\{h'(\widetilde{z}_j)h'''(\widetilde{z}_j) - h''^2(\widetilde{z}_j)\right\}\left(\Delta z_j\right)^2. \tag{3.20}$$

En tenant compte :

$$\widehat{h}'^2\left(z\right) = h'\left(z_j\right)h'\left(z_{j-1}\right), \tag{3.21}$$

En substituant (3.21) dans (3.20), nous arrivons à :

$$h'^2(\widetilde{z}_j) = \widehat{h}'^2\left(z\right) - \frac{1}{4}\left(h'(\widetilde{z}_j)h'''(\widetilde{z}_j) - h''^2(\widetilde{z}_j)\right)\left(\Delta z_j\right)^2, \tag{3.22}$$

De même la substitution de (3.22) dans (3.17) donne :

$$\left(\Delta y_j\right)^2 = \widehat{h}'^2\left(z\right)\left(\Delta z_j\right)^2 + \left(\frac{1}{4}h''^2(\widetilde{z}_j) - \frac{1}{6}h'(\widetilde{z}_j)h'''(\widetilde{z}_j)\right)\left(\Delta z_j\right)^4. \tag{3.23}$$

Par ailleurs, la transformation (3.12) permet d'écrire l'expression des dérivées de $h\left(z_j\right)$ à différents ordres :

$$\begin{aligned} h'(z_j) &= a\tan\left(\frac{z_j}{2}\right), \\ h''(z_j) &= \frac{1}{2}a\sec^2\left(\frac{z_j}{2}\right), \\ h''(z_j) &= \frac{1}{2}a\tan\left(\frac{z_j}{2}\right)\sec^2\left(\frac{z_j}{2}\right). \end{aligned} \tag{3.24}$$

En substituant (3.24) dans (3.23), on obtient :

$$(\Delta y_j)^2 = a^2\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)(\Delta z_j)^2 + \frac{a^2\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)}{48}\left(3\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) - \widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right)(\Delta z_j)^4, \tag{3.25}$$

l'action W_j devient :

$$W_j = \frac{Ma^2}{2\varepsilon}\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)(\Delta z_j)^2 + \frac{Ma^2\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)}{96\varepsilon}\left(3\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) - \widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right)(\Delta z_j)^4 - V_{eff}(r)\,\varepsilon + E\varepsilon, \tag{3.26}$$

dans laquelle nous avons employé l'intégrale suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-ax^2 - bx^4\right)dx = \int_{-\infty}^{+\infty}dx\exp\left(-ax^2 - \frac{3b}{4a^2}\right), \tag{3.27}$$

l'action W_j devient :

$$W_j = \frac{Ma^2}{2\varepsilon}\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)(\Delta z_j)^2 - \frac{\varepsilon\hbar^2}{32Ma^2\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)}\left(3\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) - \widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right) - V_{eff}(r)\,\varepsilon + E\varepsilon. \tag{3.28}$$

La transformation locale du temps (3.15), nous permet de réécrire (3.28) :

$$W_j = \frac{Ma^2}{8\sigma_j}(\Delta z_j)^2 - \frac{\hbar^2\sigma_j}{8Ma^2}\left(3\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) - \widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right) + 4\sigma_j\widehat{\tan}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)(E - V_{eff}(r)). \tag{3.29}$$

On peut aussi écrire le potentiel transformé (3.13) sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} V_{eff}(z_j,\ell) = V_0\widehat{\cot}^2\left(\frac{z}{2}\right) + V_1\widehat{\cot}^2\left(\frac{z}{2}\right)\widehat{\csc}^2\left(\frac{z}{2}\right) \\ - V_1\widehat{\cot}^2\left(\frac{z}{2}\right) + V_2. \end{aligned} \tag{3.30}$$

En remplaçant (3.30) par (3.29), on obtient :

$$\begin{aligned} W_j = & \frac{Ma^2}{8\sigma_j}(\Delta z_j)^2 - \frac{\hbar^2\sigma_j}{8Ma^2}\left(3\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) - \widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right) \\ & + 4\sigma_j E\widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) - 4\sigma_j E - 4\sigma_j V_0 \\ & - 4\sigma_j V_1\widehat{\csc}^2\left(\frac{z}{2}\right) \\ & + 4\sigma_j V_1 - 4\sigma_j V_2\widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right) + 4\sigma_j V_2. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Le développement de Δz_j nous donne :

$$(\Delta z_j)^2 = 8\left[1 - \cos\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] + \frac{1}{48}(\Delta z_j)^4, \tag{3.32}$$

où :

$$\frac{iMa^2}{8\hbar\sigma_j}(\Delta z_j)^2 = \frac{iMa^2}{\hbar\sigma_j}\left[1 - \cos\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] - \frac{i\hbar\sigma_j}{8Ma^2}. \tag{3.33}$$

Ceci conduit à :

$$\begin{aligned} W_j = & \left(\frac{Ma^2}{\sigma_j}\right)\left[1 - \cos\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] + R_1(\ell)\sigma_j\left[\widehat{\sec}^2\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] \\ & + R_2(\ell)\sigma_j\left[\widehat{\csc}^2\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] + R_3(\ell)\sigma_j. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Avec

$$\begin{cases} R_1(\ell) = 4E - 4V_2 + \frac{\hbar^2}{8Ma^2} \\ R_2(\ell) = -4V_1 - \frac{3\hbar^2}{8Ma^2} \\ R_3(\ell) = -4V_0 + 4V_1 + 4V_2 - 4E - \frac{\hbar^2}{8Ma^2} \end{cases}. \tag{3.35}$$

La transformation spatio-temporelle (3.12) conduit également, à une nouvelle écriture de la mesure :

$$\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}dr_j = a^{-1}\left[\cot(z'/2)\cot(z''/2)\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi i\hbar\sigma_j}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}dz_j. \tag{3.36}$$

Par conséquent, le promotor prend la forme :

$$P_{\ell}\left(r'',r',\tau\right)=\lim_{N\rightarrow\infty}a^{-1}\left[\cot\left(z'/2\right)\cot\left(z''/2\right)\right]^{1/2}\int\prod_{j=1}^{N}e^{iW_{j}/\hbar}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^{2}}{8\pi i\hbar\sigma_{j}}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}dz_{j}. \quad (3.37)$$

L'action (3.34) est similaire à celle de l'oscillateur Pöschl-Teller, pour lequel le groupe dynamique est $SO\left(3\right)$ [60]. Ce groupe peut être obtenu en considérant que $S^{3}=SO\left(4\right)/SO\left(3\right)$, qui transforme l'intégrale de chemin unidimensionnel en une intégrale de chemin dans S^{3} relativement facile à calculer.

En utilisons l'expression asymptotique de la fonction de Bessel modifiée [61] :

$$\int_{0}^{2\pi}\exp\left[2ip\alpha-k\left(1-\cos\alpha\right)\right]d\alpha=\left(2\pi/k\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2k}\left(4p^{2}-\frac{1}{4}\right)\right], \quad (3.38)$$

où p est supposé entier positif ou un demi entier. Ceci nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}&\left\{\exp\left[\left(i/\hbar\right)R_{1}(\ell)\sigma_{j}\left[\widehat{\sec}^{2}\left(\frac{z_{j}}{2}\right)\right]\right]\right\}=2\left\{Ma^{2}\left[\widehat{\cos}^{2}\left(\frac{z_{j}}{2}\right)\right]/8\pi i\hbar\sigma_{j}\right\}^{1/2} \quad (3.39)\\&\times\int_{0}^{2\pi}\exp\left[2ip_{1}\alpha_{j}+\left(iMa^{2}/\hbar\sigma_{j}\right)\left[\widehat{\cos}^{2}\left(\frac{z_{j}}{2}\right)\right]\left(1-\cos\alpha_{j}\right)\right]d\alpha_{j},\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}&\left\{\exp\left[\left(i/\hbar\right)R_{2}(\ell)\sigma_{j}\left[\widehat{\csc}^{2}\left(\frac{z_{j}}{2}\right)\right]\right]\right\}=2\left\{Ma^{2}\left[\widehat{\sin}^{2}\left(\frac{z_{j}}{2}\right)\right]/8\pi i\hbar\sigma_{j}\right\}^{1/2} \quad (3.40)\\&\times\int_{0}^{2\pi}\exp\left[2ip_{2}\beta_{j}+\left(iMa^{2}/\hbar\sigma_{j}\right)\left[\widehat{\sin}^{2}\left(\frac{z_{j}}{2}\right)\right]\left(1-\cos\beta_{j}\right)\right]d\beta_{j}.\end{aligned}$$

Avec l'expression p_1 et p_2 comme suit :

$$\begin{aligned}p_{1}&=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}-2R_{1}(\ell)Ma^{2}/\hbar^{2}\right)^{1/2}=\left(-2Ma^{2}(E-V_{2})/\hbar^{2}\right)^{1/2}, \quad (3.41)\\p_{2}&=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}-2R_{2}(\ell)Ma^{2}/\hbar^{2}\right)^{1/2}=\frac{1}{2}\left(1+8V_{1}Ma^{2}/\hbar^{2}\right)^{1/2},\end{aligned}$$

sont supposés être des entiers positifs ou des demi-entiers.

On multiplie (3.39) par (3.40), nous trouvons :

$$\exp\left\{\left(\frac{i}{\hbar}\right)\sigma_j\left(R_1(\ell)\widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)+R_2(\ell)\widehat{\sec}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right)\right\} \tag{3.42}$$

$$= \left(\frac{Ma^2}{2\pi i\hbar\sigma_j}\right)\left(\widehat{\sin}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\widehat{\cos}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right)^{1/2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\exp\left[2ip_1\alpha_j+2ip_2\beta_j\right.$$
$$\left.+\frac{iMa^2}{\hbar\sigma_j}\left(1-\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)\right)\right]d\alpha_j d\beta_j,$$

avec

$$\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)=\widehat{\cos}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\cos\alpha_j-\widehat{\sin}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\cos\beta_j. \tag{3.43}$$

La substitution de (3.42) dans (3.37) conduit à :

$$P_\ell\left(r'',r';\tau\right) = 2a^{-1}\cos\left(\frac{z'}{2}\right)\cos\left(\frac{z''}{2}\right) \tag{3.44}$$
$$\times\lim_{N\to\infty}\int d\alpha''d\beta''\int\prod_{j=1}^{N}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\widetilde{W}_j\right]\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi i\hbar\sigma_j}\right]^{3/2}$$
$$\times\prod_{j=1}^{N-1}\left[4\sin\left(\frac{z_j}{2}\right)\cos\left(\frac{z_j}{2}\right)\right]dz_j d\alpha_j d\beta_j.$$

Où

$$\tilde{W}_j=\frac{Ma^2}{\sigma_j}\left[1-\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)\right]+R_3\sigma_j+2\hbar p_1\alpha_j+2\hbar p_2\beta_j, \tag{3.45}$$

et

$$\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)=\cos\left(\frac{z_j}{2}\right)\cos\left(\frac{z_{j-1}}{2}\right)\cos\alpha_j+\sin\left(\frac{z_j}{2}\right)\sin\left(\frac{z_{j-1}}{2}\right)\sin\beta_j.$$

En exprimant les angles α_j et β_j en termes d'angles d'Euler :

$$\alpha_j=\frac{1}{2}\left(\Delta\psi_j+\Delta\phi_j\right),\quad \beta_j=\frac{1}{2}\left(\Delta\psi_j-\Delta\phi_j\right), \tag{3.46}$$

et

$$\int_0^{2\pi}d\alpha_j\int_0^{2\pi}d\beta_j=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}d\phi_j\int_{-2\pi}^{2\pi}d\psi_j, \tag{3.47}$$

en posant $\phi' = \psi' = 0$, L'équation (3.44) pour $\ell \neq 0$ devient :

$$P_\ell\left(r'', r'; \tau\right) = 2a^{-1}\left[\cos\left(z'/2\right)\cos\left(z''/2\right)\right]^{1/2} \exp\left[\left(\frac{2i\hbar}{Ma^2}\right)\left(\left(b^2 + p_1^2 - 1/4\right)\sigma\right)\right] \tag{3.48}$$
$$\times \int_0^{2\pi} d\phi_j'' \int_{-2\pi}^{2\pi} d\psi_j'' \exp\left[i\left(p_1 - p_2\right)\phi'' + i\left(p_1 + p_2\right)\psi''\right]$$
$$\times \tilde{K}\left(z'', \phi'', \psi''; z', 0, 0; \sigma\right).$$

Où

$$\tilde{K}\left(z'', \phi'', \psi''; z', 0, 0; \sigma\right) = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{S}_j\right] \prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi i\hbar\sigma_j}\right]^{3/2} \tag{3.49}$$
$$\times \prod_{j=1}^{N-1} \sin z_j dz_j d\phi_j d\psi_j;$$

et

$$\tilde{S}_j = \frac{Ma^2}{\sigma_j}\left[1 - \cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)\right] + \left(\frac{3\hbar^2}{8Ma^2}\right)\sigma_j, \tag{3.50}$$

avec

$$b^2 = \frac{2Ma^2}{\hbar^2}\left(-V_0 + V_1\right). \tag{3.51}$$

L'isomorphisme entre S^3 et $SU\left(2\right)$ conduit à l'intégrabilité de l'expression (3.49). Aussi nous pouvons écrire [58, 28] :

$$\tilde{K}\left(z'', \phi'', \psi''; z', 0, 0; \sigma\right) = \frac{1}{16\pi^2}\sum_j \left(2J+1\right) C_{2J}^1\left(\cos\left(\frac{1}{2}\Omega\right)\right) \exp\left[-\frac{2i\hbar}{Ma^2}\sigma J\left(J+1\right)\right], \tag{3.52}$$

où la sommation s'effectue sur les valeurs entières et demi- entières de J.

En exprimant les polynômes de Gegenbaur $C_{2J}^1\left(\cos\left(\frac{1}{2}\Omega\right)\right)$ en fonction des polynômes de Wigner [62], il vient :

$$C_{2J}^1\left(\cos\left(\frac{1}{2}\Omega\right)\right) = \sum_{\mu,\nu=-J}^{J} \exp\left(i\mu\left(\phi'' - \phi'\right)\right) \tag{3.53}$$
$$\times \exp\left(i\nu\left(\psi'' - \psi'\right)\right) d_{\mu,\nu}^J\left(z'\right) d_{\mu,\nu}^J\left(z''\right).$$

En injectant (3.52) et (3.53) dans (3.48), nous pouvons récrire $P_\ell\left(r'',r';\tau\right)$ (3.48) sous la forme :

$$P_\ell\left(r'',r';\tau\right)=a^{-1}\left[\cos\left(z'/2\right)\cos\left(z''/2\right)\right]^{1/2} \tag{3.54}$$
$$\times\sum_j\left(2J+1\right)\exp\left[-\left(\frac{2i\hbar}{Ma^2}\right)\sigma\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)^2-\left(b^2+p_1^2\right)\right)\right]d^{J*}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\left(z'\right)d^{J}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\left(z''\right).$$

Comme les polynômes de Wigner $d^J_{\mu,\nu}\left(z\right)$ s'annulent pour $J\leq p_1+p_2$, on laisse $J=n+J_0=n+p_2+p_1$, $\mu=p_1+p_2$, $\nu=p_1-p_2$ et $(n=0,1,2,...)$ réécrire (3.54) :

$$\begin{aligned}P_\ell\left(r'',r';\tau\right) &= 2a^{-1}\cos\left(\frac{z'}{2}\right)\cos\left(\frac{z''}{2}\right) \\ &\times\sum_{n=1}^{\infty}\left(n'+p_1\right)\exp\left[-\left(\frac{4i\hbar n'}{Ma^2}\right)\sigma\left(p_1-\bar{p}_n\right)\right]\left(d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\right)^*\left(z'\right)d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\left(z''\right),\end{aligned} \tag{3.55}$$

où $d^J_{\mu,\nu}\left(z\right)$ sont les polynômes de Wigner. $\bar{p}_n=\left(\frac{b^2-n'^2}{2n'}\right)$ et $n'=n+p_2+\frac{1}{2}$.

3.3 Spectre d'énergie et fonctions d'onde

En substituant (3.55) dans (3.4), et en intégrant sur le paramètre de temps τ, nous trouvons :

$$\begin{aligned}G\left(r'',r';E\right) &= \frac{2Ma}{\hbar^2}\sin\left(\frac{z'}{2}\right)\sin\left(\frac{z''}{2}\right) \\ &\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n'+p_1}{n'}\left(p_1-\bar{p}_n\right)^{-1}\left(d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\right)^*\left(z'\right)d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\left(z''\right).\end{aligned} \tag{3.56}$$

L'expression de spectre d'énergie pour les états liés est déterminé à partir des pôles de la fonction de Green (3.56) :

$$E_{n,\ell}=-\frac{\hbar^2}{2Ma^2}\left[\frac{\left(b^2-n'^2\right)}{2n'}\right]^2+V_2. \tag{3.57}$$

$$E_{n,\ell} = -\frac{\hbar^2}{2Ma^2}\left[\frac{\left(\frac{2Ma^2}{\hbar^2}\left(-\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}\frac{C_1}{q} - A + C + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}\frac{C_2}{q^2}\right)\right)^2 - \left(n+p_2+\frac{1}{2}\right)^2}{2\left(n+p_2+\frac{1}{2}\right)}\right]^2 + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}C_0. \quad (3.58)$$

On peut aussi réécrire G de (3.56) sous la forme :

$$G\left(r'', r'; \tau\right) = \frac{1}{a}\sin\left(\frac{z'}{2}\right)\sin\left(\frac{z''}{2}\right) \sum_{n=1}^{\infty}\frac{n'+p_1}{n'}\frac{(p_1+\bar{p}_n)}{E-E_{n,\ell}+i0}\left(d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\right)^*(z')\, d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}(z''). \quad (3.59)$$

En outre, les fonctions d'onde correspondant aux valeurs propres $E_{n,\ell}$ peuvent être obtenues à partir des résidus de pôles [58]. On a :

$$\chi_{n,\ell}(r) = \left[\frac{2\bar{p}_n\left(n'+\bar{p}_n\right)}{an'}\right]^{1/2}\left(1-e^{-r/a}\right)^{1/2} d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}\left(2\cos^{-1}\left(e^{-r/2a}\right)\right), \quad (3.60)$$

où

$$d^{\ell}_{m,m'}(\beta') = \frac{1}{2^m}\sqrt{\frac{(\ell+m)!\,(\ell-m)!}{(\ell+m')!\,(\ell-m')!}}\,(1-x)^{\frac{m-m'}{2}}(1+x)^{\frac{m-m'}{2}}P^{(m-m',m+m')}_{\ell-m}(x), \quad (3.61)$$

avec $x = \cos\beta'$ et $P^{(\alpha,\beta')}_n(z)$ est le polynôme de Jacobi :

$$P^{(\alpha,\beta')}_n(z) = \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!+\Gamma(\alpha+1)}F\left(-n, n+\alpha+\beta'+1, \beta'+1, \frac{1+z}{2}\right). \quad (3.62)$$

3.4 Résultats et discussions

Dans cette section, nous traitons des potentiels physiques qui peuvent être écrits sous la forme multi-paramètres du type exponentiel (3.1). Une fois que l'approximation du terme centrifuge de la forme (3.6) choisie et des paramètres r_e, C_0, C_1 et C_2 fixés, on peut déduire les valeurs propres d'énergies de l'équation (3.58), pour différents nombres quantiques (n, ℓ), r_e

et le rayon du potentiel a. Pour montrer la précision de notre méthode, nous avons comparé nos résultats à des techniques de l'état de l'art récentes : la méthode d'itération asymptotique (AIM) [63], les méthodes d'intégrale du chemin de Feynman [35, 40], la méthode de Nikiforov-Uvarov (NU) [32], et la méthode supersymétrique de forme (SUSY) [64]. En outre, nous avons implémenté la technique numérique (NUM) proposée par Lucha et Schiöberl [65] qui est utilisée ici comme référence. Pour cette dernière, nous choisissons un pas $h = 0.01$ (choisie en unités d'énergie). Nous avons souligné les meilleurs résultats pour chaque cas afin de faciliter la comparaison.

3.5 Cas particuliers

3.5.1 Premier cas : potentiel de Hulthén

Pour $q = 1$, $A = -\frac{Ze^2}{a}$ (Z est le numéro atomique et e la charge électrique) , $B = 0, C = 0$, le potentiel (3.1) prend la forme du potentiel de Hulthèn [49]. Dans le but de comparer les résultats, nous avons utilisé deux approximations différentes du terme centrifuge ayant la forme (3.6). La première est l'approximation de Greene-Aldrich [43], pour laquelle $C_0 = \frac{1}{12}$, $C_1 = 1$, $C_2 = 1$, et $r_e = a$. La seconde est celle proposée par Stanek [44], où $r_e = a$,

$$\begin{cases} C_0 = \frac{1}{ln(z_\ell)^4}\left(-\ln(z_\ell)z_\ell^2 + \ln(z_\ell)^2 - 2\ln(z_\ell)z_\ell + 3z_\ell^2 + 3\ln(z_\ell) - 6z_\ell + 3\right), \\ C_1 = -\frac{1}{(z_\ell ln(z_\ell))^4}\left(2\left(\ln(z_\ell)z_\ell^3 - 3z_\ell^3 - 3\ln(z_\ell)z_\ell + 9z_\ell^3 + 2\ln(z_\ell) - 9z_\ell + 3\right)\right), \\ C_2 = -\frac{1}{z_\ell^2 ln(z_\ell)^4}\left(\ln(z_\ell)\left(z_\ell^4 - 2z_\ell^3 + 2z_\ell - 1\right) - 3z_\ell^4 + 12z_\ell^3 - 18z_\ell^2 + 12z_\ell - 3\right), \end{cases} \tag{3.63}$$

où z_ℓ est le minimum dépendant de ℓ de V_{eff}.

Les résultats sont rapportés dans Tab. 3.1. Comme on peut le vérifier analytiquement en comparant les expressions de valeurs propres d'énergie, notre technique avec la seconde approximation et la technique de l'état de l'art N-U [32] ont donné des valeurs identiques. D'autre part, nous constatons également de meilleurs résultats avec notre technique utilisant la seconde approximation par rapport aux autres méthodes pour les potentiels de longue portée.

TAB. 3.1 – Les énergies des états liés ($-E_{n,\ell}$) relatives au potentiel de Hulthèn en unités atomiques $\hbar = M = Z = e = 1$.

Etat	1/a	Présent avec la première approx.	Présent avec la seconde approx./N-U [44]	NUM [65]
2p	0.025	0.1127629	0.1127604	0.1127605
	0.050	0.1010517	0.1010420	0.1010425
	0.075	0.0898663	0.0898453	0.0898478
	0.100	0.0792067	0.0791717	0.0791794
	0.150	0.0594652	0.0594007	0.0594415
	0.200	0.0418269	0.0417491	0.0418860
	0.250	0.0262921	0.0262466	0.0266111
3p	0.025	0.0437091	0.0437066	0.0437069
	0.050	0.0331697	0.0331602	0.0331645
	0.075	0.0239375	0.0239173	0.0239397
	0.100	0.0160123	0.0159798	0.0160537
	0.150	0.0040832	0.0040316	0.0044663
3d	0.025	0.0436099	0.0436028	0.0436030
	0.050	0.0327731	0.0327495	0.0327532
	0.075	0.0230450	0.0230109	0.0230307
	0.100	0.0144258	0.0144147	0.0144842
	0.150	0.0005135	0.0008528	0.0013966
4p	0.025	0.0199504	0.0199480	0.0199489
	0.050	0.0110517	0.0110422	0.0110582
	0.075	0.0045538	0.0045340	0.0046219
	0.100	0.0004567	0.0004252	0.0007550
4d	0.025	0.0198513	0.0198444	0.0198462
	0.050	0.0106551	0.0106355	0.0106674
	0.075	0.0036614	0.0036479	0.0038345
4f	0.025	0.0197025	0.0196903	0.0196911
	0.050	0.0100601	0.0100463	0.0100620
	0.075	0.0023227	0.0024452	0.0025563
5p	0.025	0.0094035	0.0094011	0.0094036
	0.050	0.0026142	0.0026047	0.0026490
	0.025	0.0093044	0.0092977	0.0093037

3.5.2 Deuxième cas : potentiel de Manning-Rosen

Pour $q = 1$, $A = -A_0/ka^2$, $B = 0$, $C = \beta(\beta - 1)/ka^2$, $k = (2\mu)/\hbar^2$ et $a = 1/\alpha$. (A_0, β sont des constantes et α est le paramètre de criblage) le potentiel (3.1) se réduit au potentiel de Manning-Rosen [48]. Dans ce cas, nous avons utilisé les deux mêmes dernières approximations : Approximations de Greene-Aldrich et Stanek. Les résultats rapportés dans Tab. 3.2 ($\beta = 0.75$) et Tab. 3.3 ($\beta = 1.5$) montrent une amélioration par rapport aux techniques de l'état de l'art pour presque tous les cas.

Par ailleurs, nous avons appliqué le potentiel de Manning-Rosen pour calculer les énergies de vibration de la molécule $^7Li_2$ (Tab. 3.4). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales données dans [66,67]. Nous noterons que nous avons obtenu des résultats identiques à ceux calculés à partir de la résolution d'équation de Schrödinger [68]. Les formalismes de Feynman et Schrödinger donnent les mêmes énergies exactes pour les états de vibration. Le spectre d'énergie calculé peut être utilisé dans la détermination des propriétés thermodynamiques telles que : la fonction de partition, l'énergie interne, la chaleur spécifique, ainsi que l'énergie libre. pour certaines gazeuses et les molécules diatomiques (voir [69,70,71]).

TAB. 3.2 – Les énergies des états liés $(-E_{n,\ell})$ relatives au potentiel de Manning-Rosen en unités atomiques $\hbar = M = 1$ avec $\beta = 0.75$, $A_0 = 2a$, pour différentes valeurs de α.

Etat	$\alpha = 1/a$	Présent avecl a première approx.	Présent avec la seconde approx.	SUSY [64]	NUM [65]
2p	0.025	0.1205298	0.1205273	0.1205273	0.1205271
	0.050	0.1082245	0.1082147	0.1082145	0.1082151
	0.075	0.0964658	0.0964446	0.0964433	0.0964469
3p	0.025	0.0458801	0.0458776	0.0458776	0.0458779
	0.050	0.0350689	0.0350593	0.0350589	0.0350633
	0.075	0.0255647	0.0255442	0.0255422	0.0255654
3d	0.025	0.0447812	0.0447741	0.0447737	0.0447743
	0.050	0.0337132	0.0336894	0.0336832	0.0336930
	0.075	0.0237782	0.0237426	0.0237106	0.0237621
4p	0.025	0.0208112	0.0208188	0.0208087	0.0208097
	0.050	0.0117309	0.0117213	0.0117209	0.0117365
	0.075	0.0050311	0.0050108	0.0050086	0.0050945
4d	0.025	0.0203068	0.0202999	0.0202993	0.0203017
	0.050	0.0109792	0.0109592	0.0109492	0.0109904
	0.075	0.0038661	0.0038502	0.0037985	0.0040331
4f	0.025	0.0199912	0.0199789	0.0199762	0.0199797
	0.050	0.0102385	0.0102237	0.0101784	0.0102393
	0.075	0.0024162	0.0025344	0.0022810	0.0026443
5p	0.025	0.0098080	0.0098055	0.0098055	0.0098079
5d	0.025	0.0095150	0.0095082	0.0095074	0.0095141
5f	0.025	0.0092862	0.0092756	0.0092712	0.0092825
5g	0.025	0.0090440	0.0090306	0.0090190	0.0090330
6p	0.025	0.0043556	0.0043531	0.0043531	0.0043583
6d	0.025	0.0041574	0.0041507	0.0041499	0.0041650
6f	0.025	0.0039678	0.0039582	0.0039528	0.0039803
6g	0.025	0.0037471	0.0037408	0.0037220	0.0037611

TAB. 3.3 – Les énergies des états liés $(-E_{n,\ell})$ relatives au potentiel de Manning-Rosen en unités atomiques $\hbar = M = 1$ avec $\beta = 1.5$, $A_0 = 2a$, pour différentes valeurs de α.

Etat	$\alpha = 1/a$	Présent avecla première approx.	Présent avec la seconde approx.	SUSY [64]	NUM [65]
2p	0.025	0.0899733	0.0899708	0.0899708	0.0899708
	0.050	0.0800489	0.0800394	0.0800389	0.0800400
	0.075	0.0705870	0.0705671	0.0710332	0.0705701
3p	0.025	0.0369155	0.0369131	0.0369130	0.0369134
	0.050	0.0272736	0.0272644	0.0272636	0.0272696
	0.075	0.0189388	0.0189203	0.0189163	0.0189474
3d	0.025	0.0394857	0.0394787	0.0394782	0.0394789
	0.050	0.0294680	0.0294456	0.0294379	0.0294496
	0.075	0.0204735	0.0204451	0.0204058	0.0204663
4p	0.025	0.0171753	0.0171749	0.0171728	0.0171740
	0.050	0.0089036	0.0088945	0.0088935	0.0089134
	0.075	0.0031016	0.0030838	0.0030791	0.0031884
4d	0.025	0.0182161	0.0182094	0.0182087	0.0182115
	0.050	0.0094998	0.0094823	0.0094697	0.0095167
	0.075	0.0029422	0.0029382	0.0028746	0.0031399
4f	0.025	0.0186248	0.0186128	0.0186098	0.0186137
	0.050	0.0093954	0.0093852	0.0093353	0.0094015
	0.075	0.0019755	0.0021151	0.0018402	0.0022307
5p	0.025	0.0080812	0.0080788	0.0080787	0.0080816
5d	0.025	0.0085415	0.0085349	0.0085340	0.0085415
5f	0.025	0.0086647	0.0086546	0.0086497	0.0086619
5g	0.025	0.0086252	0.0086126	0.0086002	0.0086150
6p	0.025	0.0034838	0.0034814	0.0034813	0.0034876
6d	0.025	0.0036722	0.0036657	0.0036647	0.0036813
6f	0.025	0.0036632	0.0036542	0.0036481	0.0036774
6g	0.025	0.0035464	0.0035413	0.0035214	0.0035623

TAB. 3.4 – Une comparaison des valeurs calculées des énergies de vibration ($\ell = 0$) avec les calculs Ab initio et les données RKR pour la molécule $^7Li_2$. Toutes les énergies sont en unités de cm^{-1}.

n	RKR [66]	*Ab initio* [67]	présent
0	31.857	31.90280	31.769
1	90.453	90.52792	90.329
2	142.523	142.57360	142.394
3	188.240	188.25317	188.037
4	227.679	227.66881	227.332
5	260.837	260.82429	260.350
6	287.665	287.65673	287.160
7	308.098	308.09044	307.832
8	322.155	322.15386	322.432
9	330.170	330.18661	331.027
10	333.269	333.30295	333.682

3.5.3 Troisième cas : potentiel de Deng-Fan déplacé

Pour $q = 1$, $b_e = e^{r_e/a} - 1$, $A = -2b_eD_e$, $B = 0$, $C = b_e^2 D_e$, l'équation (3.1) donne le potentiel de Deng-Fan déplacé [72], où r_e représente la distance d'équilibre entre les deux noyaux, et D_e est l'énergie de dissociation. Pour résoudre ce potentiel, nous avons utilisé l'approximation proposée par Badawi et al. [45], pour laquelle nous avons :

$$\begin{aligned} C_0 &= 1 - \frac{(1-\eta)^2}{u^2}\left(\frac{4u}{1-\eta} - (3+u)\right), \\ C_1 &= 2(1-\eta)(3u - (3+u)(1-\eta))\exp(u)/u^2, \\ C_2 &= (1-\eta)^4\left((3+u) - \frac{2u}{1-\eta}\right)\exp(2u)/u^2, \end{aligned} \tag{3.64}$$

où $u = r_e/a$ et $\eta = \exp(-u)$. Nous avons obtenu des valeurs propres d'énergie identiques à celles de la technique de l'état de l'art basée sur le formalisme d'intégrale de chemin [35].

3.5.4 Quatrième cas : potentiel de Schiöberg déformé

Pour $A = -2D_e(\exp(r_e/a) - q)/q$, $B = 0$, et $C = \frac{D_e}{q^2}(\exp(r_e/a) - q)^2$, le potentiel (3.1) se réduit au potentiel de Schiöberg déformé [48,52]. Où r_e représente la distance d'équilibre entre les deux noyaux, et D_e est l'énergie de dissociation. Encore, nous avons utilisé l'approximation proposée par Badawi et al. [45] et donnée par l'équation (3.52), avec $u = br_e$. Nous avons évalué la précision de l'expression de spectre d'énergie (3.58) pour différentes molécules diatomiques : $NO(X^2\Pi_r), O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right), O_2^+\left(X^2\Pi_g\right), N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right), HF\left(X^1\Sigma^+\right)$ et $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$.

Les paramètres spectroscopiques des molécules diatomiques sont donnés dans le tableau (Tab. 3.5).

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la technique de l'état de l'art basée sur le formalisme d'intégrale de chemin [40] (Tab. 3.6 et 3.7).

TAB. 3.5 – Les constantes spectroscopiques pour les molécules diatomiques [73].

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
$O_2^+\,(X^2\Pi_g)$	-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. 3.6 – Les énergies ro-vibrationnelles $E\,(cm^{-1})$ pour les quatre molécules diatomiques $NO(X^2\Pi_r)$, $O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$, $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $HF\,(X^1\Sigma^+)$ avec une valeur différente de n et ℓ.

		$NO(X^2\Pi_r)$			$O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$		
n	ℓ	Present	Amrouche [40]	NUM [74]	Present	Amrouche [40]	NUM [74]
0	0	947.760	947.757	947.759	775.090	775.090	774.984
	1	951.118	951.120	951.123	777.862	777.860	777.848
	2	957.844	957.847	957.849	783.411	783.411	783.394
	10	1132.685	1132.686	1132.686	927.579	927.574	927.562
	15	1351.072	1351.072	1351.069	1107.654	1107.648	1107.634
	20	1653.153	1653.153	1653.146	1356.737	1356.744	1356.714
3	0	6453.242	6453.240	6453.267	5269.673	5269.673	5269.581
	1	6456.482	6456.483	6456.510	5272.342	5272.339	5272.250
	2	6462.970	6462.972	6462.995	5277.684	5277.684	5277.588
	10	6631.592	6631.593	6631.552	5416.479	5416.474	5416.325
	15	6842.207	6842.206	6842.080	5589.836	5589.828	5589.607
	20	7133.526	7133.525	7133.275	5829.618	58296.23	5829.279
5	0	9951.695	9951.693	9951.736	8118.517	8118.516	8118.378
	1	9954.857	9954.858	9954.898	8121.117	8121.113	8120.977
	2	9961.183	9961.187	9961.220	8126.322	8126.323	8126.175
	15	10331.113	10331.112	10330.775	8430.442	8430.433	8429.966
	20	10615.269	10615.269	10614.632	8664.044	8664.049	8663.303
		$H_2(X^1\Sigma_g^+)$			$HF\,(X^1\Sigma^+)$		
0	0	2171.661	2171.660	2171.618	2047.549	2047.548	2047.581
	1	2289.430	2289.427	2289.372	2088.338	2088.338	2088.368
	2	2523.908	2523.907	2523.795	2169.866	2169.865	2169.893
	15	14257.421	14257.418	14184.547	6825.606	6825.605	6824.964
	20	21406.290	21406.287	21121.346	10259.247	10259.246	10257.292
3	0	13641.356	13641.357	13641.123	13298.513	13298.513	13298.712
	1	13740.204	13740.202	13738.726	13334.578	13334.577	13334.713
	2	13937.041	13937.041	13932.924	13406.661	13406.659	13406.668
5	0	19916.031	19916.031	19915.723	19860.422	19860.421	19860.703
	1	20003.596	20003.592	20000.399	19893.479	19893.478	19893.600
	2	20177.985	20177.984	20168.807	19959.547	19959.545	19959.350

TAB. 3.7 – 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 une valeur différente de n et ℓ.

		$O_2^+\,(X^2\Pi_g)$			$N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$		
n	ℓ	present	Amrouche et al [40]	NUM [74]	present	Amrouche et al [40]	NUM [74]
——	0	934.611	934.612	934.601	1174.927	1174.927	1174.916
0	1	937.861	937.860	937.848	1178.881	1178.879	1178.870
	2	944.353	944.354	944.341	1186.789	1186.788	1186.778
	10	1113.127	1113.136	1113.112	1392.337	1392.337	1392.325
	15	1323.940	1323.932	1323.924	1649.102	1649.107	1649.087
	20	1615.561	1615.544	1615.541	2004.308	2004.305	2004.288
3	0	6376.612	6376.612	6376.545	8047.931	8047.9313	8047.8758
	1	6379.755	6379.755	6379.684	8051.7757	8051.7718	8051.7163
	2	6386.035	6386.034	6385.962	8059.4563	8059.4546	8059.3972
	10	6549.270	6549.270	6549.135	8259.1472	8259.1462	8259.0350
	15	6753.159	6753.151	6752.948	8508.5928	8508.5949	8508.4072
	20	7035.192	7035.186	7034.867	8853.6583	8853.6550	8853.3707
5	0	9846.087	9846.089	9845.984	12 460.549	12460.549	12460.466
	1	9849.159	9849.158	9849.051	12 464.317	12464.313	12464.229
	2	9855.296	9855.294	9855.183	12 471.848	12471.845	12471.756
	10	10014.829	10014.839	10014.566	12 667.619	12667.618	12667.396
	15	10214.091	10214.084	10213.639	12 912.165	12912.167	12911.769
	20	10489.717	10489.708	10488.989	13 250.448	13250.444	13249.806

Chapitre 4

Calcul des propriétés thermodynamiques des molécules O_2 et H_2 à potentiel multi-paramètres de type exponentiel

4.1 Introduction

Il y a eu un intérêt croissant, ces dernières décennies, dans le calcul des propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques [75, 69, 76, 77, 63]. La quantité physique la plus importante est la fonction de partition qui peut être calculée en utilisant les énergies des états vibrationnels et permet, par la suite, de trouver d'autres quantités thermodynamiques telles que l'énergie interne U, L'entropie S, la chaleur spécifique C et l'énergie libre F pour les états vibrationnels. Pour ce faire, nous devons calculer le spectre d'énergie qui est généralement obtenu par la résolution de l'équation de Schrödinger [78, 79, 55] ou par le formalisme des intégrales de chemin [35, 36, 37, 39, 40].

Plusieurs fonctions de potentiels ont été proposées dans la littérature. Le premier potentiel empirique proposé c'est celui de Morse [80] et utilisé dans plusieurs problèmes en chimie physique [81, 82, 83, 84]. D'autres potentiels moléculaires améliorés ont été étudiés avec leurs

propriétés thermodynamiques pour différentes molécules. Nous pouvons citer la version du potentiel de Morse déformé [85] et les potentiels hyperboliques, par exemple Rosen-Morse [76], Manning-Rosen [77] et Deng-Fan [63]. Ces potentiels sont importants en raison de leurs multiples applications dans de nombreux domaines, notamment la simulation des courbes de potentiel moléculaire [86], la prédiction des quantités thermochimiques de substances gazeuses [87] et le calcul des énergies de vibration moléculaire [88].

Dans le chapitre précédent et la référence [89], nous avons présenté un traitement analytique intégral des états $\ell \neq 0$ du potentiel multi-paramètres de type exponentiel PMPTE [46, 47] donné dans (3.1).

Dans ce chapitre, nous allons déterminer la fonction de partition des vibrations fondamentales à l'aide d'expression des spectres d'énergies vibrationnelles des états $\ell = 0$ du potentiel multi-paramètres de type exponentiel obtenues dans [89]. De plus, nous calculons les propriétés thermodynamiques pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule H_2 et l'état $X^3\Sigma_g^-$ pour la molécule O_2. Nous rappelons dans la $2^{ème}$ partie de ce chapitre l'équivalence entre le PMPTE et le potentiel de Tiez [90] et nous calculons les paramètres associés en utilisant les conditions de Varshni. Ensuite, nous modélisons, dans la $3^{ème}$ partie, le graphe internucléaire pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule d'hydrogène H_2 et pour l'état $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule d'oxygène O_2. Dans la $4^{ème}$ partie, nous obtenons la fonction de partition et d'autres grandeurs thermodynamiques. Nous comparons également notre entropie moléculaire calculée aux données expérimentales.

4.2 Équivalence le PMPTE et le potentiel de Tiez

Nous rappelons que l'expression (3.58) du spectre d'énergie du potentiel PMPTE est donné dans le chapitre 03 et la référence [89] est donnée par :

$$E_{n,\ell} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left(\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}\left(-V_0+V_1\right)}{\left(2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8V_1\mu a^2}{\hbar^2}}\right)} - \frac{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8V_1\mu a^2}{\hbar^2}}}{4}\right)^2 + V_2. \tag{4.1}$$

Où V_0, V_1 et V_2 sont des constantes réelles données par :

$$
\begin{aligned}
V_0 &= \frac{\hbar^2 \ell\,(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_1}{q} + A + B, \\
V_1 &= \frac{\hbar^2 \ell\,(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_2}{q^2} + B + C, \\
V_2 &= \frac{\hbar^2 \ell\,(\ell+1)}{2\mu r_e^2} C_0,
\end{aligned}
\tag{4.2}
$$

μ représente la masse réduite.

Le signe $\pm$ correspond respectivement aux cas $q > 0$ et $q < 0$.

D'autre part, les fonctions des potentielles empiriques des molécules diatomiques satisfont aux conditions de Varchni suivantes [91] :

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{dV(r)}{dr}\right|_{r=r_e} &= 0, \\
V(\infty) - V(r_e) &= D_e, \\
\left.\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right|_{r=r_e} &= 4\pi^2 \mu c^2 w_e^2,
\end{aligned}
\tag{4.3}
$$

où D_e est l'énergie de dissociation, r_e est la longueur de l'état d'équilibre, c est la vitesse de la lumière, μ est la masse réduite, et w_e est la fréquence vibrationnelle de l'oscillateur harmonique d'équilibre.

En appliquant les conditions de Varshni au potentiel (3.1), nous obtenons :

$$
\begin{aligned}
A + B &= -\frac{2D_e}{q}\left(\exp\left(r_e/a\right) - q\right), \\
B + C &= \frac{D_e}{q^2}\left(\exp\left(r_e/a\right) - q\right)^2.
\end{aligned}
\tag{4.4}
$$

En substituant (4.4) dans (4.2) , nous obtenons :

$$
\begin{aligned}
V_0 &= \frac{\hbar^2 \ell\,(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_1}{q} - \frac{2D_e}{q}\left(\exp\left(r_e/a\right) - q\right), \\
V_1 &= \frac{\hbar^2 \ell\,(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_2}{q^2} + \frac{D_e}{q^2}\left(\exp\left(r_e/a\right) - q\right)^2, \\
V_2 &= \frac{\hbar^2 \ell\,(\ell+1)}{2\mu r_e^2} C_0.
\end{aligned}
\tag{4.5}
$$

En utilisant (4.5) et (4.1), les états vibrationnel ($\ell = 0$) deviennent :

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left(\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{2r_e/a}-q^2\right)}{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{r_e/a}-q\right)^2}}-\frac{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{r_e/a}-q\right)^2}}{4}\right)^2. \tag{4.6}$$

En revanche, grâce à l'équation (4.4), le potentiel (3.1) prend la forme :

$$V(r) = D_e\left(1-\frac{\exp(r_e/a)-q}{\exp(r/a)-q}\right)^2 - D_e. \tag{4.7}$$

Pour remplir la condition $V(r_e) = 0$, on ajoute à $V(r)$ la valeur D_e, qui ne modifie pas les propriétés physiques de V (le spectre sera simplement décalé). Par conséquent, nous obtenons :

$$V(r) = D_e\left(1-\frac{\exp(r_e/a)-q}{\exp(r/a)-q}\right)^2, \tag{4.8}$$

Comme le PMPTE est identique au potentiel empirique de Tietz [90] dont ce dernier a plusieurs applications en chimie physique [92, 93].

En appliquant les conditions de Varshni au potentiel (4.8), nous obtenons :

$$a = \frac{1}{2\pi c w_e\sqrt{\frac{2\mu}{D_e}}-\frac{32\pi^4c^2\mu^2r_e^3\alpha_e\omega_e}{3h^2}-\frac{1}{r_e}}, \tag{4.9}$$

et

$$q = -\left(\frac{1}{\pi c\omega_e a}\sqrt{\frac{D_e}{2\mu}}-1\right)e^{r_e/a}, \tag{4.10}$$

ces expressions seront utilisées pour déterminer les quantités thermodynamiques, dans la section 4.

4.3 Modélisation de la courbe internucléaire des molécules diatomiques

Afin de montrer l'efficacité du modèle potentiel multi-paramètres de type exponnentiel PMPTE amélioré dans la modélisation de la courbe de potentiel internucléaire pour une molé-

cule diatomique, nous comparons, dans cette partie les courbes du potentiel multi-paramètres de type exponentiel et le potentiel de Morse avec les points des données expérimentales de potentiel Rydberg-Klein-Rees (RKR) pour les molécules diatomiques [94,95] (voir Fig. 4.1). Nous considérons ici deux molécules dominantes en thermochimie : l'état $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule H_2 et l'état $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule O_2 dont les constantes moléculaires sont donnés dans le tableau Tab. 4.1 :

TAB. 4.1 – Les paramètres moléculaires spectroscopiques pour les molécules diatomiques étudiées.

Molécule	$w_e(cm^{-1})$	$\alpha_e(\mathrm{cm}^{-1})$	$r_e(\mathring{A})$	$D_e(cm^{-1})$
$H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$	4401.265	3.0177	0.7416	38297
$O_2\left(X^3\Sigma_g^-\right)$	1580.1932	0.1593268	1.2075	42047

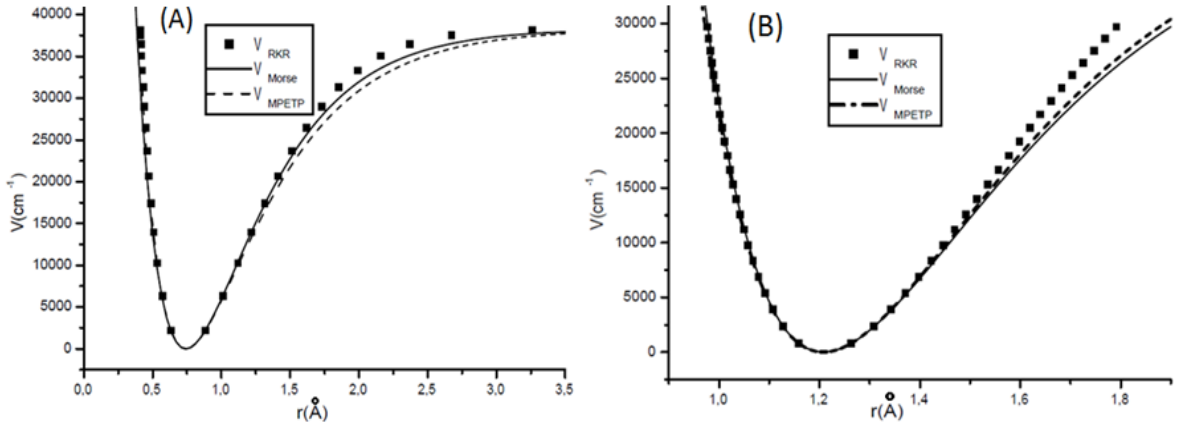


FIG. 4.1 – Points de données expérimentaux RKR et les modèles d'énergie des potentiels analytique pour les deux molécules diatomiques : H_2 Fig : (A) et O_2 Fig : (B).

Pour la molécule H_2, le potentiel de Morse et le potentiel MPTE représentent bien le modèle expérimental RKR jusqu'à $r = 1.3\mathring{A}$. Après cette valeur, le potentiel de Morse est plus adapté.

Pour la molécule O_2, les trois graphiques sont identiques jusqu'à $r = 1.45\mathring{A}$. Pour $r > 1.45\mathring{A}$, nous observons que le potentiel MPETP reproduit mieux le potentiel expérimental que le potentiel Morse.

Il est à noter qu'une comparaison similaire a été réalisée en [90] pour l'état $A\,(^3\Pi_1)$ de la molécule ClF.

4.4 Propriétés thermodynamiques

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques, nous allons utiliser le potentiel étudié précédemment dans la première partie de ce chapitre (4.8). Le spectre d'énergie relatif a ce potentiel qui est donné par (4.6) devient :

$$E_n = D_e - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left(\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{2r_e/a}-q^2\right)}{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{r_e/a}-q\right)^2}} - \frac{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{r_e/a}-q\right)^2}}{4}\right)^2, \tag{4.11}$$

Comme les niveaux d'énergie vibrationnelle devraient augmenter avec l'augmentation de n, l'équation (4.11) n'est pas valide lorsque les niveaux d'énergie vibrationnelle diminuent. La valeur la plus proche de la valeur maximale peut être déterminée en mettant $\frac{dEn}{dn} = 0$, Ceci donne :

$$n_{\max} \approx -\frac{1}{2}\left(1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu\, a^2 D_e\,\left(e^{\,r_e/a}-q\right)^2}{\hbar^2 q^2}}\right) + \frac{a}{\hbar\, q}\sqrt{2\mu D_e\left(e^{2\,r_e/a}-q^2\right)}. \tag{4.12}$$

Comme $n_{\max}$ est un entier, nous prenons le plus grand entier moins que le réel nombre donné par l'équation (4.12).

4.4.1 La fonction de partition

La première grandeur thermodynamique que nous allons chercher est la fonction de partition, elle est donnée par :

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} e^{-\beta E_n}, \tag{4.13}$$

avec $\beta = \frac{1}{kT}$. En substituant (4.11) dans(4.13) ; nous trouvons :

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} e^{-\beta\left(D_e - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left(\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{2r_e/a}-q^2\right)}{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{r_e/a}-q\right)^2}} - \frac{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e\left(e^{r_e/a}-q\right)^2}}{4}\right)^2\right)}. \tag{4.14}$$

En utilisant la sommation de Poisson pour dériver une expression de la fonction de partition vibrationnelle [96, 98] :

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} f(n) = \frac{1}{2}\left[f(0) - f(n_{\max}+1)\right] + \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^{n_{\max}+1} f(x)\, e^{-i2\pi m x} dx. \tag{4.15}$$

Pour $m = 0$; ceci donne :

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}} f(n) = \frac{1}{2}\left[f(0) - f(n_{\max}+1)\right] + \int_0^{n_{\max}+1} f(x)\, dx. \tag{4.16}$$

En tenant compte de (4.16), la relation (4.14) devient :

$$Q = \frac{1}{2}\left[e^{-\beta\left(D_e - \lambda g_1^2\right)} - e^{-\beta\left(D_e - \lambda g_2^2\right)}\right] + \int_0^{n_{\max}+1} e^{-\beta\left(D_e - \lambda\left(\frac{\delta_1}{x+\delta_2} - \frac{x+\delta_2}{2}\right)^2\right)} dx, \tag{4.17}$$

avec $\lambda = \frac{\hbar^2}{2a^2\mu}$, $\delta_1 = \frac{\mu a^2 D_e}{\hbar^2 q^2}\left(e^{2r_e/a} - q^2\right)$, $\delta_2 = \frac{1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu a^2 D_e}{\hbar^2 q^2}\left(e^{r_e/a} - q\right)^2}\right)$, $g_1 = \frac{\delta_1}{\delta_2} - \frac{\delta_2}{2}$ et $g_2 = \frac{\delta_1}{n_{\max}+1+\delta_2} - \frac{n_{\max}+1+\delta_2}{2}$. $y = \frac{\delta_1}{x+\delta_2} - \frac{x+\delta_2}{2}$ et en le substituant dans l'équation (4.17),

$$\begin{aligned}\int_0^{n_{\max}+1} e^{-\beta\left(D_e - \lambda\left(\frac{\delta_1}{x+\delta_2} - \frac{x+\delta_2}{2}\right)^2\right)} dx &= e^{-\beta D_e} \int_{g_1}^{g_2} e^{\beta\lambda y^2}\left(\frac{y}{\sqrt{y^2+2\delta_1}} + 1\right) dy \\ &= \frac{e^{-\beta D_e}}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\lambda}}\left[\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda}\, g_1\right) - \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda}\, g_2\right)\right. \\ &\left. - e^{-2\beta\lambda\delta_1}\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda\left(2\delta_1 + g_1\right)}\right) + e^{-2\beta\lambda\delta_1}\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda\left(2\delta_1 + g_2\right)}\right)\right].\end{aligned} \tag{4.18}$$

En utilisant la relation suivante [97] :

$$\operatorname{erfi}(z) = -i\operatorname{erf}(iz) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{t^2} dt, \tag{4.19}$$

où erf désigne la fonction d'erreur.

On obtient l'expression de la fonction de partition vibrationnelle classique :

$$\begin{aligned}Q = \frac{1}{2}e^{-\beta D_e}\left[e^{\beta\lambda g_1^2} - e^{\beta\lambda g_2^2} + \sqrt{\frac{\pi}{\beta\lambda}}\left[\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda}\, g_1\right) - \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda}\, g_2\right)\right.\right. \\ \left.\left. - e^{-2\beta\lambda\delta_1}\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda\left(2\delta_1 + g_1\right)}\right) + e^{-2\beta\lambda\delta_1}\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\beta\lambda\left(2\delta_1 + g_2\right)}\right)\right]\right].\end{aligned} \tag{4.20}$$

A l'aide de la fonction de partition vibrationnelle, nous pouvons déterminer les propriétés thermodynamiques avec ses formules.

4.4.2 L'entropie vibrationnelle

En substituant (4.20) dans l'expression de l'entropie, nous obtenons :

$$
\begin{aligned}
S_\nu &= k\ln Q + kT\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \qquad (4.21)\\
&= k\ln Q - k\beta\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\\
&= k\ln\left(\frac{1}{2}\exp(-\beta D_e)\left(\exp(\beta\lambda g_1^2)-\exp(\beta\lambda g_2^2)+\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}\left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right)\right.\right.\right.\\
&\left.\left.\left.-\exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right)+\exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)\right)\right)\right)\\
&-k\beta\left(\exp(\beta\lambda g_1^2)-\exp(\beta\lambda g_2^2)+\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}\left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right)\right.\right.\\
&\left.\left.-\exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right)+\exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)\right)\right)^{-1}\\
&\times\left(-(D_e-\lambda g_1^2)\exp(\beta\lambda g_1^2)+(D_e-\lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2)-\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\left(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}}+\frac{1}{2\beta^{3/2}}\right)\right.\\
&\times\left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right)-\exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right)\right.\\
&\left.\left.+\exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)\right)+\frac{g_1}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1^2)-\frac{g_2}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2^2)\right.\\
&+\frac{2\delta_1\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right)-\frac{\sqrt{(2\delta_1+g_1)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1)\\
&\left.-\frac{2\delta_1\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)+\frac{\sqrt{(2\delta_1+g_2)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2)\right).
\end{aligned}
$$

4.4.3 L'énergie interne

De même, l'énergie interne est donnée par :

$$
\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \qquad (4.22)\\
&= -\left(\exp(\beta\lambda g_1^2) - \exp(\beta\lambda g_2^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}\left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right)\right.\right.\\
&\left.\left. - \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)\right)\right)^{-1}\\
&\times\left(-(D_e-\lambda g_1^2)\exp(\beta\lambda g_1^2) + (D_e-\lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2) - \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\left(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^{3/2}}\right)\right.\\
&\times\left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right)\right.\\
&\left.\left. + \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)\right) + \frac{g_1}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1^2) - \frac{g_2}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2^2)\right.\\
&+\frac{2\delta_1\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right) - \frac{\sqrt{(2\delta_1+g_1)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1)\\
&\left.-\frac{2\delta_1\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right) + \frac{\sqrt{(2\delta_1+g_2)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2)\right).
\end{aligned}
$$

4.4.4 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique sera calculée ainsi :

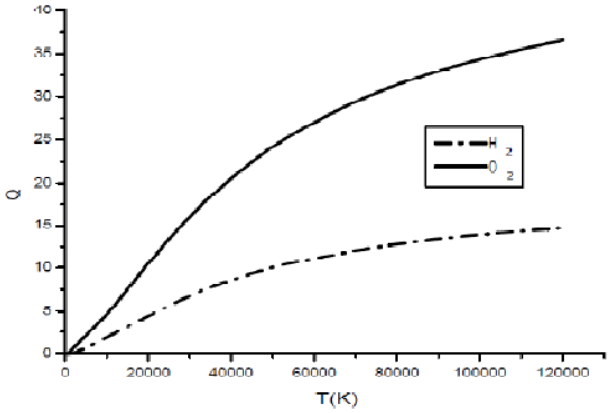
$$
\begin{aligned}
C = \frac{\partial U}{\partial T} &= -k\beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} \qquad (4.23)\\
&= k\beta^2 \left(\exp(\beta\lambda g_1^2) - \exp(\beta\lambda g_2^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \right.\right.\\
&\times \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right)\Big)\Big)^{-1}\\
&\times \left((D_e - \lambda k_1^2)^2 \exp(\beta\lambda g_1^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \left(\frac{D_e^2}{\sqrt{\beta}} + \frac{D_e}{\beta^{\frac{3}{2}}} - \frac{3}{4\beta^{\frac{5}{2}}} \right) \times \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_1\right) \right.\right.\\
&- \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\\
&\times \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right)\Big) - \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \left(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^{3/2}} \right) \times \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\beta}} g_1 \exp(\beta\lambda g_1^2 - \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\beta}} g_2\\
&\times \exp(\beta\lambda g_2^2) + 2\lambda\delta_1 \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) - \sqrt{\frac{\lambda(2\delta_1 + g_1)}{\pi\beta}} \exp(\beta\lambda g_1) - 2\lambda\delta_1\\
&\times \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right) + \sqrt{\frac{\lambda(2\delta_1 + g_2)}{\pi\beta}} \exp(\beta\lambda g_2)) - \frac{g_1(D_e - \lambda g_1^2)\exp(\beta\lambda g_1^2)}{\beta}\\
&- \frac{g_1 \exp(\beta\lambda g_1^2)}{\beta^2} + \frac{g_2(D_e - \lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2)}{\beta} + \frac{g_2 \exp(\beta\lambda g_2^2)}{\beta^2} - \frac{2\delta_1\sqrt{\lambda\pi}(D_e + 2\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}} \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\\
&- \frac{\sqrt{\lambda\pi}\delta_1 \exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\beta^{3/2}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) + \frac{2\lambda\delta_1\sqrt{2\delta_1 + g_1}\exp(\beta\lambda g_1)}{\beta}\\
&+ \frac{\sqrt{2\delta_1 + g_1}(D_e - \lambda g_1)}{\beta} \exp(\beta\lambda g_1) + \frac{\sqrt{2\delta_1 + g_1}}{\beta^2} \exp(\beta\lambda g_1) + \frac{2\delta_1\sqrt{\lambda\pi}}{\sqrt{\beta}}\\
&\times (D_e + 2\lambda\delta_1) \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right) - \frac{2\lambda\delta_1\sqrt{2\delta_1 + g_2}}{\beta} \exp(\beta\lambda g_2) + \frac{\sqrt{\lambda\pi}\delta_1}{\beta^{3/2}}\\
&\exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right) - \frac{\sqrt{2\delta_1 + g_2}(D_e - \lambda g_2)}{\beta} \exp(\beta\lambda g_2) - \frac{\sqrt{2\delta_1 + g_2}}{\beta^2}\\
&\times \exp(\beta\lambda g_2)) - k\beta^2 \left(\exp(\beta\lambda g_1^2) - \exp(\beta\lambda g_2^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_2\right) \right.\right.\\
&- \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right)\Big)\Big)^{-2}\\
&\times \left(-(D_e - \lambda g_1^2)\exp(\beta\lambda g_1^2) + (D_e - \lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2) - \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \left(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^{3/2}} \right) \right.\\
&\times \left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda} g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) \right.\\
&+ \exp(-2\beta\lambda\delta_1) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right)\Big) + \frac{g_1}{\beta} \exp(\beta\lambda g_1^2) - \frac{g_2}{\beta} \exp(\beta\lambda g_2^2)\\
&+ \frac{2\delta_1\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}\right) - \frac{\sqrt{(2\delta_1 + g_1)}}{\beta} \exp(\beta\lambda g_1)\\
&- \frac{2\delta_1\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda\delta_1)}{\sqrt{\beta}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)}\right) + \frac{\sqrt{(2\delta_1 + g_2)}}{\beta} \exp(\beta\lambda g_2) \Bigg)^2 .
\end{aligned}
$$

4.4.5 L'énergie libre

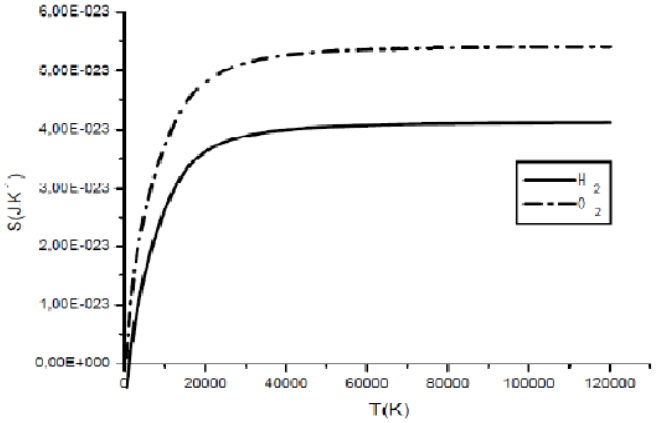
En substituant (4.20) dans l'expression générale de l'énergie libre, on trouve :

$$
\begin{aligned}
F &= -kT\ln Q = -\frac{1}{\beta}\ln Q \qquad (4.24)\\
&= -\frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{1}{2}\exp(-\beta D_e)\left(\exp(\beta\lambda g_1^2) - \exp(\beta\lambda g_2^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}\left(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)\right.\right.\right.\\
&\quad - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda\delta_1)\\
&\quad \left.\left.\left.\times\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1+g_2)}\right)\right)\right)\right).
\end{aligned}
$$

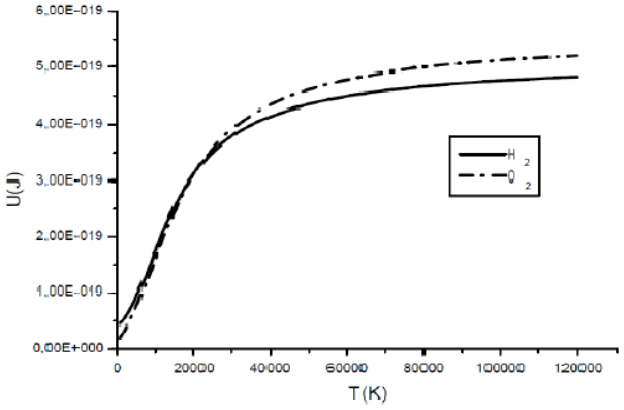
À l'aide des équations (4.12) – (4.24) et les paramètres spectroscopiques (Tab. 4.1), nous calculons les propriétés thermodynamiques pour l'état $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule H_2 et l'état $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule O_2 pour différentes valeurs de T, nous avons obtenu le nombre quantique vibrationnel $n_{\max} = 18$ de l'état $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule H_2 et $n_{\max} = 51$ pour l'état $X^3\Sigma_g^-$ de la molécule O_2. Les résultats sont reportés sur la Fig. 4.2 et les tableaux Tab. 4.2 et Tab. 4.3.



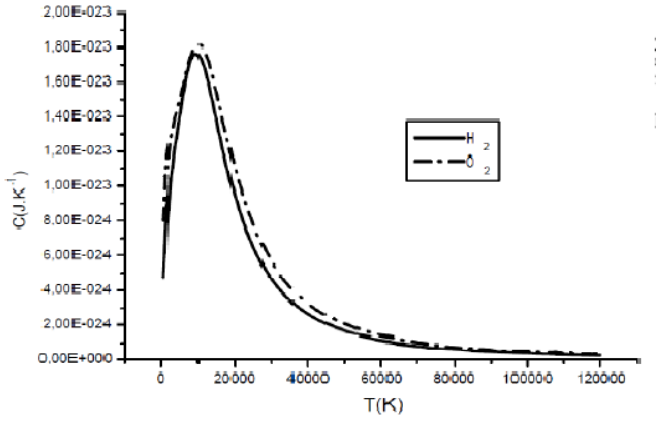
(a) La fonction de partition vibratoire Q



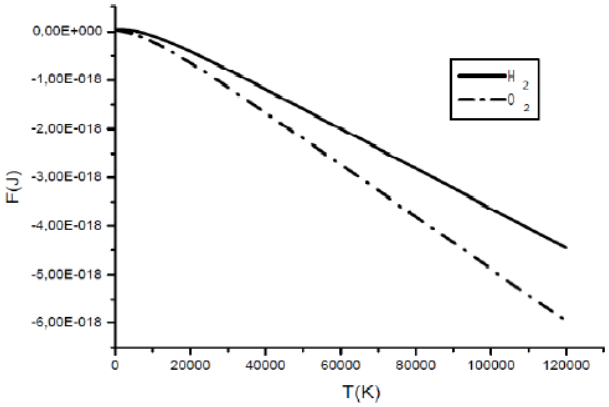
(b) L'entropie vibrationnelle S



(c) L'énergie interne vibrationnelle U



(d) La chaleur spécifique vibrationnelle C



(e) L'énergie libre F

FIG. 4.2 – Variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la température T pour deux molécules diatomiques : O_2 et H_2.

TAB. 4.2 – La variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la température T pour la molécule H_2 : la fonction de partition Q, l'entropie S, l.énergie interne U, la chaleur spécifique C, l'énergie libre F.

$T(K)$	Q	$S\,(10^{-23}J.k^{-1})$	$U\,(10^{-20}J)$	$C\,(10^{-25}J.k^{-1})$	$F\,(10^{-20}J)$
5000	0.784983641	1.498901656	9.165731497	142.2503708	−1.671223205
10000	1.902321149	2.633382960	17.45522382	175.5473385	−8.878605766
15000	3.163391378	3.285099246	25.42623259	137.6767562	−23.85025603
20000	4.446672282	3.619176100	31.18064773	94.57969690	−41.20287417
25000	5.652468725	3.796307622	35.12239954	65.27660187	−59.78529090
30000	6.741781270	3.897557280	37.88494250	46.63215211	−79.04177592
35000	7.709472155	3.959728704	39.89378872	34.56665881	−98.69671587
40000	8.564304145	4.000257831	41.40688230	26.46936177	−118.6034310
45000	9.319355160	4.027997629	42.58170298	20.84085806	−138.6781904
50000	9.988001120	4.047753097	43.51744560	16.79796190	−158.8702093
55000	10.58242470	4.062289100	44.27882046	13.80105137	−179.1470801
60000	11.11319898	4.073280908	44.90962786	11.53086533	−199.4872266
65000	11.58930346	4.081785290	45.44028158	9.768475955	−219.8757624
70000	12.01829472	4.088495715	45.89259892	8.376785185	−240.3021013
75000	12.40651434	4.093880672	46.28253180	7.258391750	−260.7585185
80000	12.75928826	4.098266613	46.62207880	6.350643574	−281.2392503
85000	13.08110142	4.101884642	46.92028536	5.600630870	−301.7399093
90000	13.37574483	4.104903689	47.18423070	4.975408693	−322.2571010
95000	13.64643667	4.107448261	47.41942778	4.447324825	−342.7881570
100000	13.89592151	4.109613164	47.63036293	4.000443878	−363.3309533
120000	14.72422006	4.115689668	48.29313516	2.745027140	−445.5896251

TAB. 4.3 – La variation des propriétés thermodynamiques en fonction de la température T pour la molécule O_2 : la fonction de partition Q, l'entropie S, l.énergie interne U, la chaleur spécifique C, l'énergie libre F.

$T(K)$	Q	$S\,(10^{-23}J.k^{-1})$	$U\,(10^{-20}J)$	$C\,(10^{-25}J.k^{-1})$	$F\,(10^{-20}J)$
5000	2.149071962	2.556345609	7.500496327	151.1351159	−5.281231652
10000	4.647668636	3.721072866	15.99891064	181.6636416	−21.21181802
15000	7.500429230	4.419498664	24.56318704	153.7915934	−41.72929285
20000	10.48107908	4.801225267	31.14583056	110.8278129	−64.87867473
25000	13.35378627	5.011115312	35.81873236	78.29873828	−89.45915064
30000	16.00270515	5.133418112	39.15638542	56.90576535	−114.8461580
35000	18.39403260	5.209302150	41.60855836	42.48801214	−140.7170169
40000	20.53352980	5.259065869	43.46651680	32.68499173	−166.8961180
45000	22.44274097	5.293246737	44.91418234	25.86117442	−193.2819208
50000	24.14769382	5.317635567	46.06941848	20.77361832	−219.8123598
55000	25.67398300	5.335607032	47.01074809	17.09018282	−246.4476385
60000	27.04486771	5.349204340	47.79108386	14.23053073	−273.1611767
65000	28.28073158	5.359733277	48.44806348	12.10598989	−299.9345996
70000	29.39912928	5.368039706	49.00795806	10.34282897	−326.7548212
75000	30.41505772	5.374712133	49.49112274	9.054754589	−353.6122869
80000	31.34129458	5.380140180	49.91135873	7.877810502	−380.4998556
85000	32.18872576	5.384616644	50.28031622	6.888673830	−407.4120989
90000	32.96664526	5.388359058	50.60750165	6.200877054	−434.3448136
95000	33.68300851	5.391506448	50.89842364	5.499708588	−461.2946897
100000	34.34464990	5.394187181	51.15962000	4.968478800	−488.2590984
120000	36.55068856	5.401704133	51.97950201	3.392474160	−596.2249931

4.4.6 L'entropie

Pour valider nos résultats, nous avons comparé les valeurs calculées de l'entropie molaire totale, obtenues pour différentes valeurs de la température T, avec les données expérimentales de la base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST) [99].

Sur la base de l'entropie vibrationnelle S_ν obtenue, nous avons calculé l'entropie molaire totale S en utilisant l'équation suivante :

$$S = N_A S_v + S_t + S_r, \tag{4.25}$$

où N_A est la constante d'Avogadro et les entropies molaires de translation et de rotation sont respectivement données par [100] :

$$\begin{aligned} S_t &= R\left[\frac{5}{2} + \ln\left(\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{3/2}\right)\frac{KT}{P}\right], \\ S_r &= R\left[1 + \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right)\right], \end{aligned} \tag{4.26}$$

où m désigne la masse moléculaire, Θ_r désigne la température caractéristique de rotation $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r_e^2 k}$, σ est choisi à 1 et 2 pour les molécules diatomiques hétéronucléaires et homonucléaires, et P désigne la pression du gaz. Comme dans [100], nous ajoutons un terme empirique supplémentaire de $\frac{4}{3}R$ (pour la molécule O_2) et $\frac{1}{5}R$ (pour la molécule H_2), à la droite de l'équation (4.25), pour prendre en compte les contributions des états excités. La Fig. 4.3 et le Tab. 4.4, montrent un très bon accord entre nos résultats calculés et les données expérimentales pour les deux molécules étudiées.

Pour la molécule O_2, nous avons obtenu des résultats similaires à ceux obtenus dans [100].

TAB. 4.4 – La variation de la température T de l'entropie molaire $JMol^{-1}K^{-1}$ pour les gaz H_2 et O_2.

T (K)	H_2 (calculé)	H_2 (empirical)	O_2 (calculé)	O_2 (empirical)
300	128.9	130.9	205.0	205.5
600	150.5	151.1	227.8	226.5
900	163.6	163.1	241.7	239.9
1200	173.2	171.8	251.9	250.0
1500	180.7	178.6	259.8	258.1
1800	187.0	184.8	266.4	264.8
2100	192.4	190.1	272.0	270.6
2400	197.1	194.8	276.9	275.7
2700	201.3	199.0	281.3	280.3
3000	205.1	202.9	285.2	284.5
3300	208.5	206.5	288.7	288.3
3600	211.7	209.8	292.0	291.8
3900	214.6	212.9	295.0	295.1
4200	217.3	215.8	297.8	298.2
4500	219.9	218.5	300.4	301.1
4800	222.3	221.1	302.9	303.8
5100	224.6	223.6	305.2	306.4
5400	226.8	225.9	307.4	308.8
5700	228.8	228.2	309.5	311.2
600	230.8	230.3	311.5	313.5

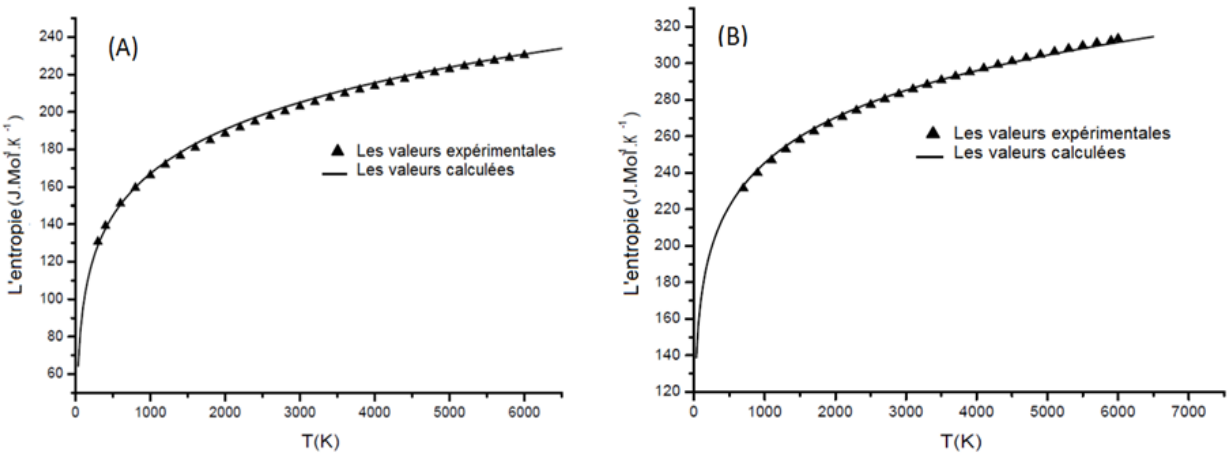


FIG. 4.3 – L'entropie molaire S du gaz en fonction de la température T pour les deux molécules : H_2 Fig (A), O_2 Fig (B).

Conclusion

Cette thèse avait deux objectifs :

Dans la première partie, nous avons présenté un traitement du potentiel général de type exponentiel dans le cadre de l'intégrale de chemin. Nous avons d'abord proposé un schéma d'approximation pour le terme centrifuge qui est une généralisation de celui de Pekeris ; et utilisé la technique des transformations d'espace-temps, afin de convertir l'expression du promotor en une forme maniable. À partir de ce dernier, nous avons calculé la fonction de Green après avoir transformer une intégrale de chemin unidimensionnel en celle tridimensionnelle et solvable. L'expression analytique du spectre d'énergie et les fonctions d'onde à l'état normalisé ont été obtenus à partir des pôles de la fonction Green et de leurs résidus, respectivement. Nous avons évalué et comparé nos résultats à d'autres travaux. Pour cela, nous avons considéré plusieurs potentiels comme des cas particuliers du potentiel de type exponentiel que nous avons résolu dans ce chapitre. Les résultats ont montré que notre technique améliorait les résultats des méthodes concurrentes.

Dans la dexième partie de ce travail, nous avons calculé les proprités thermodynamiques pour deux molécules diatomiques, H_2 et O_2. Nous avons utilisé l'expression de l'énergé améliorée pour le potentiel multi-paramètres de type exponentiel que nous avons montré qu'il s'adapte très bien au potentiel expérimental RKR. En utilisant les paramètres spectroscopiques des molécules et l'expression de l'énergie des états vibrationnels, nous avons déterminé toutes les fonctions thermodynamiques liées à la fonction de partition telles que l'entropie vibrationnelle S , l'énergie interne U, la chaleur spécifique C et l'énergie libre F.

Nos résultats peuvent servir de référence aux études expérimentales en chimie physique.

Au vu des résultats trouvés, nous pouvons affirmer que ce formalisme peut être considéré comme étant un outil de travail très puissant et efficace pour trouver le propagateur associé au

plusieurs problèmes de la physique quantique, en particulier les problèmes non relativiste, et par lequel on pourrait franchir les domaines de la physique les plus ardus.

Bibliographie

[1] C. Cohen Tannoudji, Mécanique quantique (Hermann ; 1977).

[2] A. Diaf, Thèse de Magister, Application des intégrales de Feynman en mécanique quantique et étude des potentiels sextiques, (Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediéne, 2001).

[3] W. Heisenberg, Zeitsch. f. Phys. 33, 879 (1925) ; M. Born et P. Jordan, Zeitsch. f. Phys. 34, 858 (1925) ; M. Born , W. Heisenberg et P. Jordan, Zeitsch. f. Phys. 35, 557 (1926) ; P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 109, 642 (1925).

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

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

[6] R. A. M. Dirac, The Principles of quantum Mechanics (Oxford University Press ; Oxford, 1958).

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

[8] D. C. Khandekar, S. V. Lawande and K. V. Bhagwat, Path integral Methods and Their Applications (World Scientific ; Singapore, 1986).

[9] L. Dekar, L. Chetouani, T. F. Hammann, J. Math. Phys. 39, 2551 (1998) ; Phys. Rev. A59, 107 (1999).

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

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

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

[13] Namik K. Pak and I. Sökmen, Phys. Lett. A 103, 298 (1984).

[14] J. Cai, P. Cai and A. Inomata, Phys. Rev. A 34, 4621 (1986).

[15] L. Chetouani, L. Guechi and T. F. Hammann, Phys. Lett. A 125, 277 (1987).

[16] H. Kleinert, Path integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics (World Scientific, Singapore, 1995).

[17] B. K. Berger and C. N. Vogeli, Phys. Rev. 32 D, 2477 (1989).

[18] A. O. Barut and I. H. Duru, Phys. Rep. 172, 1 (1989).

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

[20] S. Mameri, Quantification par l'intégrale de chemin d'un ensemble de potentiels déformés, (Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constanine, 2010).

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

[22] L. Boudebza, Super-Integrabillite sur une hyperboloide a deux dimensions, (Thèse de Magister, Université Mentouri Constanine, 2007).

[23] I. S. Gradshtein et I. M. Ryzhik, Tables of integrals, series and products, (Academic Press, New York, 1965).

[24] F. Constantinescu et E. Magyari, Problems in quantum mechanics, (Pergamon press, Oxford, 1978) p. 399, Eq. (30).

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

[26] D. C. Khandekar, S. V. Lawande et K. V. Bhagwat. Path Integral Methods and their Applications, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1993).

[27] D. C. Mc Laughlin and L. S. Schulman, Jour : Math : Phys : 12, 2520 (1971).

[28] A. Inomata, H. Kuratsuji, C. C. Gerry, Path Integrals and Coherent States of SU(2) and SU(1 ; 1) (Singapore : World Scientific 1992).

[29] N. Vilenkin and A. U. Klimyk. Representation of Lie groups and special functions. (DORDRECHT : Kluwer Academic Publishers, 1991. Vol.1).

[30] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory, 3rd edition. (Pergamon, Oxford 1977).

[31] L. I. Schi , Quantum Mechanics 3rd edition. (New York, McGraw-Hill 1955).

[32] A. F. Nikiforov, F.B. Uvarov, Special functions of mathematical physics. (Basel, Birkhauser 1988).

[33] C. S. Jia, L. H. Zhang, X. T. Hu, H. M. Tang, G. C. Liang, J. Mol. Spectroscopy. 311, 69 (2015).

[34] A. Tas, A. Havare, Chin. Phys. B 26, 10100301 (2017).

[35] H. Boukabcha, M. Hachama, A. Diaf, Applied Mathematics and Computation. 321, 121 (2018).

[36] A. Diaf, A. Chouchaoui, Phys. Scr. 84, 015004 (2011).

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

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

[39] A. Diaf, M. Hachama, Can. J. Phys. 95, 25 (2017).

[40] A. Amrouche, A. Diaf, M. Hachama, Can. J. Phys. 95, 1 (2017).

[41] C. L. Pekeris, Phys. Rev. 45, 98 (1933).

[42] F. J. S. Ferreira, F. V. Prudente, Phys. Lett. A 377, 30273032 (2013).

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

[44] J. Stanek, Cent. Eur. J. Chem, 9, 737 (2011).

[45] M. Badawi, N. Bessis, G. Bessis, J. Phys. B : At. Mol. Phys. 5, L 157 (1972).

[46] J. J. Peña, J. Morales, J. Garc a-Ravelo, J. Math. Phys. 58, 043501 (2017).

[47] J. Garcia-Martinez, J. Garcia-Ravelo, J. Morales, J. J. Peña, Int. J. Quantum Chem. 112, 195 (2012).

[48] M. F. Manning, Phys. Rev. 44, 951 (1933) ; N. Rosen, Phys. Rev. 43, 671 (1933).

[49] L. Hulthen, Ark. Mat, Astron. Fys. 28A, 5 (1942).

[50] S. H. Dong, W. C. Qiang, G. H. Sun, V. B. Bezerra, J. Phys. A : Math. Theor. 40, 10535 (2007).

[51] N. Rosen, P. Morse, Phys. Rev. 42 , 210 (1932).

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

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

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

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

[56] Y. Sun, G. D. Zhang, C. H. Jia, Chem. Phys. Lett. 636,197 (2015).

[57] A. Kurniawan, A. Suparmi, A. Cari, Chin. B 24, 030302 (2015).

[58] A. Diaf, A. Chouchaoui, R. J. Lombard, Ann. Phys. 317, 354 (2005).

[59] M. C. Gutzwiller, A. Inomata, J. R. Klauder, L. Strelt, Path Integrals From mev To Mev, Bielefeld Encounters in Physics and Mathematics VII.

[60] A. Frank, K. B. Wolf, Phys. Rev. Lett. 52, 1735 (1984).

[61] W. Langguth, A. Inomata, J. Math. Phys. 20, 499 (1979).

[62] N. J. Vilinkin, Special Functions and the Theory of Group Representation, American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 1968, p. 130.

[63] K. J. Oyewumi, B. J. Falaye, C. A. Onate, O. J. Oluwadane, W. A. Yahya, Mol. Phys. 112, 127 (2014).

[64] Z. Y. Chen, M. Li and C. S. Jia, Mod. Phys. Lett. A 24, 1863 (2009).

[65] W. Lucha, F. F. Schoberl, Int. J. Mod. Phys. C 10, 607 (1999).

[66] C. Linton, F. Martin, A. J. Ross, I. Russier, P. Crozet, A. Yiannopoulou, L. Li, A. M. Lyyra, J. Mol. Spectrosc. 196, 20 (1999).

[67] M. D. Halls, H. B. Schlegel, M. J. DeWitt, G. W. F. Drake, Chem. Phys. Lett. 339, 427 (2001).

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

[69] C. S. Jia, C. W. Wang, L. H. Zhang, X. L. Peng, H. M. Tang, R. Zeng, Chem. Eng. Sci. 183, 26 (2018).

[70] X. L. Peng, R. Jiang, C. S. Jia, L. H. Zhang, Y. L. Zhao, Chem. Eng. Sci. 190, 122 (2018).

[71] C. S. Jia, R. Zeng, X. L. Peng, L. H. Zhang, Y. L. Zhao, Chem. Eng. Sci. 190, 1 (2018).

[72] Z. H. Deng ; Y. P. Fan, Shandong Univ. J. 7, 162 (1957).

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

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

[75] A. N. Ikot, E. O. Chukwuocha, M. C. Onyeaju, C. A. Onate, B. I. Ita, M. E. Udoh, Pramana 90, 22 (2018).

[76] X. Q. Song, C. W. Wang, C. S. Jia, Chem. Phys. Lett. 673, 50 (2017).

[77] C. S. Jia, L. H. Zhang, C. W. Wang, Chem. Phys. Lett. 667, 211 (2017).

[78] L. H. Zhang, X. P. Li, C. S. Jia, Int. J. Quantum Chem. 111, 1870 (2011).

[79] M. Hamzavi, S. Ikhdair, K. Thylwe, J. Math. Chem. 51, 227 (2013).

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

[81] R. N. Kesarwani, Y. P. Varshni, Can. J. Phys. 56, 1488 (1978).

[82] R. N. Kesarwani, Y. P. Varshni, Can J. Phys. 58, 363 (1980).

[83] H. Konwent, P. Machnikowski, P. Magnuszewski, A. Radosz, J. Phys. A : Math. Gen. 31, 7541 (1998).

[84] E. D. Davis, Phys. Rev. A 70 (3).

[85] A. Boumali, J. Math. Chem. 56, 1656 (2018) .

[86] P. Q. Wang, J. Y. Liu, L. H. Zhang, S. Y. Cao, C. S. Jia, J. Mol. Spectrosc. 278, 23 (2012).

[87] C. S. Jia, C. W. Wang, L. H. Zhang, X. L. Peng, H. M. Tang, J. Y. Liu, Y. Xiong, R. Zeng, Chem. Phys. Lett. 692, 57 (2018).

[88] K. X. Fu, M. Wang, C. S. Jia, Commun. Theor. Phys. 71, 103 (2019).

[89] H. Bakhti, A. Diaf, M. Hachama, Phys. Scr. 94, 055204 (2019).

[90] B. J. Xie, C. S. Jia, Int. J. Quantum Chem. 120, e26058 (2020).

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

[92] C. S. Jia, J. W. Dai, L. H. Zhang, J. Y. Liu, G. D. Zhang, Chem. Phys. Lett. 619, 54 (2015).

[93] M. Buchowiecki, Mol. Phys. 117, 1640 (2019).

[94] S. Weissman, J. T. Vanderslice, R. Battino, J. Chem. Phys. 39, 2226 (1963).

[95] P. H. Krupenie, J. Phy. Chem. Ref. Data. 1, 423 (1972).

[96] M. Strekalov, Chem. Phy. Lett. 439, 209 (2007).

[97] C. E. Pearson, Handbook of Applied Mathematics, Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.

[98] C. S. Jia, C. W. Wang, L. H. Zhang, X. L. Peng, R. Zeng, X. T. You, Chem. Phys. Lett. 676, 150 (2017).

[99] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, D. G. Friend, Thermophysical properties of fluid systems, in : P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry webbook, NIST Standard reference database, Vol. 69, National Institute of Standards and Technology, 1998. URL http ://webbook.nist.gov/chemistry/.

[100] C. S. Jia, L. H. Zhang, X. L. Peng, J. X. Luo, Y. L. Zhao, J. Y. Liu, J. J. Guo, and L. D. Tang, Chem. Eng. Sci. 202, 70 (2019).

Physica Scripta

PAPER

Analytical solution of the Feynman Kernel for general exponential-type potentials

To cite this article: H Bakhti *et al* 2019 *Phys. Scr.* **94** 055204

View the article online for updates and enhancements.

Recent citations

- Computing thermodynamic properties of the O2 and H2 molecules with multi-parameter exponential-type potential
H. Bakhti *et al*

This content was downloaded from IP address 148.253.213.132 on 28/10/2020 at 13:20

IOP Publishing Physica Scripta
Phys. Scr. 94 (2019) 055204 (10pp) https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab05f3

Analytical solution of the Feynman Kernel for general exponential-type potentials

H Bakhti[1], A Diaf[2] and M Hachama[3,4]

[1] Laboratoire de Physique des Techniques Exprimentales et ses Applications, Médéa University, 26000, Algeria
[2] Laboratory of Energy and Intelligent Systems, University of Khemis Miliana, 44225, Khemis Miliana, Algeria
[3] Laboratory of Pure and Applied Mathematics, University Med Boudiaf, Box 166, 28000, M'sila, Algeria

E-mail: s_ahmed_diaf@yahoo.fr and hachamam@gmail.com

Received 24 October 2018, revised 3 February 2019
Accepted for publication 11 February 2019
Published 7 March 2019

Abstract

This paper presents an analytical path-integral treatment of the ℓ-states of an exponential-type potential. We propose a generalization of the Pekeris approximation of the centrifugal term adapted to deformed potentials. To obtain solutions of the radial Feynman Kernel for arbitrary angular number, we perform a nontrivial change of variable accompanied by a local time rescaling. Using Euler angles and the isomorphism between S^3 and $SU(2)$, we convert the radial path integral into a maniable one. Analytical expressions of the energy spectrum and the normalized ℓ-state eigenfunctions are derived from the Green function. Several potentials are obtained as special cases of the general exponential-type potential. Thus, their eigenvalues and eigenfunctions are deduced straightforwardly. Numerical results show that our technique improves the state-of-the-art.

Keywords: Feynman Kernel, ℓ-states, exponential-type potential

1. Introduction

Finding exact solutions of relativistic and non-relativistic wave equations with different potentials have received much interest in quantum mechanics [1, 2]. Most of the potentials are exactly solved for the s-states. For the ℓ-states, many approximate methods have been proposed, e.g. the Nikiforov–Uvarov method (NU) [3], the supersymmetric shape invariance method (SUSY) [4], the asymptotic iteration method (AIM) [5], and the Feynman path-integral methods [6–11]. These methods can be classified into different categories: differential versus integral approaches, general versus specific, numerical versus analytical, ... In addition, an important characteristic of these solutions lies in the approximation of the centrifugal term to obtain a solvable equation [12–16]. There is still no universal approach to deal with all potentials and which gives the best results.

In this paper, we treat the multi-parameter exponential-type potential [17, 18], a physical model which can describe the interactions in the nuclei and structures of the diatomic and polyatomic molecules, and which has the following general form:

$$V(r) = \frac{A\, q \exp(-r/a)}{1 - q\exp(-r/a)} + \frac{B\, q \exp(-r/a)}{(1 - q\exp(-r/a))^2} + \frac{C\, q^2 \exp(-2r/a)}{(1 - q\exp(-r/a))^2}, \quad (1)$$

where A, B, C, q are real parameters and a denotes the radius of the potential. With specific choices of the parameters, the multi-parameter potential reduces to potentials of the exponential form of Manning–Rosen [19], Hulthén [20], Eckart [21], Rosen–Morse [22], Woods–Saxon, Schiöberg [23], and all q-deformed of the namely forms [24–28].

To deal with this potential, we use the dynamical group to transform a one dimensional complicated path integral into a maniable three-dimensional functional integral. Such an approach has been used to solve s-states solutions [29, 9]. The main contribution of this paper is to extend this approach to solve ℓ-states of the multi-parameter exponential-type potential, dealing also with the presence of the centrifugal term.

[4] Author to whom any correspondence should be addressed.

 © 2019 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

Instead of transforming the potential to a solvable one as done in previous path-integral approaches [6–10], our approach can compute the energy eigenvalues straightforwardly. In addition, we propose here a generalization of the Pekeris approximation of the centrifugal term adapted deformed potentials.

The paper is organized as follows. In section 2, we formulate the radial Feynman propagator associated with any ℓ-wave in the framework of Feynman's path-integral formalism. We use an appropriate approximation scheme of the centrifugal term. Then, we perform the space–time transformation to obtain the Green function and compute the energy spectrum and associated wave functions. In section 3, we consider the special cases of the Hulthén, Manning–Rosen, the Shifted Deng-Fan, and the q-deformed Schiöberg potentials, to evaluate and compare our technique to state-of-the-art ones. Conclusions and future directions are given at the end of the paper.

2. Feynman method

In the radial three-dimensional space, the short-time propagator for a physical system described by the multi-parameter potential (1), between two space–time points (r', t') and (r'', t''), is given by

$$K_\ell(r'', t''; r', t') = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} S_j\right] \times \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi \mathrm{i}\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} \mathrm{d}r_j, \tag{2}$$

with $S_j = \frac{M}{2\varepsilon}(\Delta r_j)^2 - \varepsilon V_{\mathrm{eff}}(r_j, \ell)$, $r_j = r(t_j)$, $\Delta r_j = r_j - r_{j-1}$, $\varepsilon = t_j - t_{j-1}$, $t' = t_0$, $t'' = t_N$, and

$$V_{\mathrm{eff}}(r_j, \ell) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2M r_j r_{j-1}} + V(r_j). \tag{3}$$

To find the energy spectrum and the wave functions from the Green function, we write the relation between the latter and the Feynman propagator:

$$G(r'', r', E) = (\mathrm{i}\hbar)^{-1} \int \mathrm{e}^{\mathrm{i}E\tau/\hbar} K_\ell(r'', r'; \tau)\, \mathrm{d}\tau, = (\mathrm{i}\hbar)^{-1} \int P_\ell(r'', r'; \tau)\, \mathrm{d}\tau, \tag{4}$$

where $\tau = t'' - t'$ and the promotor P_ℓ, introduced here for computational convenience, is given by [30]

$$P_\ell(r'', r'; \tau) = \lim_{N\to\infty} \int \prod_{j=1}^{N} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar} W_j\right] \times \prod_{j=1}^{N} \left[\frac{M}{2\pi \mathrm{i}\hbar\varepsilon}\right]^{1/2} \prod_{j=1}^{N-1} \mathrm{d}r_j, \tag{5}$$

with $W_j = S_j + \varepsilon E$.

To solve equation (5) for nonzero angular momentum states, we propose here a generalization of the Pekeris approximation of the centrifugal term ([16]), which we adapted to deformed potentials:

$$\frac{1}{r^2} \approx \frac{1}{r_e^2}\left(C_0 + \frac{C_1 \exp(-r/a)}{(1 - q\exp(-r/a))} + \frac{C_2 \exp(-2r/a)}{(1 - q\exp(-r/a))^2}\right), \tag{6}$$

where C_0, C_1, C_2, and r_e are some constants that will be chosen later (see section 3).

Using this approximation, the effective potential reads

$$V_{\mathrm{eff}}(r_j, \ell) = V_0 \frac{q\exp(-r_j/a)}{(1 - q\exp(-r_j/a))} + V_1 \frac{q^2\exp(-2r_j/a)}{(1 - q\exp(-r_j/a))^2} + V_2, \tag{7}$$

with

$$\begin{cases} V_0 = \left(\dfrac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}\dfrac{C_1}{q} + A + B\right), \\ V_1 = \left(\dfrac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}\dfrac{C_2}{q^2} + B + C\right), \\ V_2 = \dfrac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2} C_0. \end{cases} \tag{8}$$

The effective potential can also be written in terms of the hyperbolical functions

$$V_{\mathrm{eff}}(r_j, \ell) = \frac{V_0}{2}\left(\coth_q\left(\frac{r_j}{2a}\right) - 1\right) + \frac{V_1}{2}\left(\coth_q\left(\frac{r_j}{2a}\right) - 1\right)^2 + V_2, \tag{9}$$

where

$$\coth_q(x) = \frac{\cosh_q(x)}{\sinh_q(x)}, \quad \sinh_q(x) = \frac{e^x - qe^{-x}}{2}, \quad \cosh_q(x) = \frac{e^x + qe^{-x}}{2}.$$

Using the translation $r = y + \frac{1}{2a}\ln(\sqrt{q})$, we can easily find the non-deformed form

$$V_{\mathrm{eff}}(r_j, \ell) = \frac{V_0}{2}(\coth(y_j/2a) - 1) + \frac{V_1}{4}(\coth(y_j/2a) - 1)^2 + V_2, = V_0 \frac{\exp(-y_j/a)}{(1 - \exp(-y_j/a))} + V_1 \frac{\exp(-2y_j/a)}{(1 - \exp(-y_j/a))^2} + V_2. \tag{10}$$

We apply now a nontrivial change of variable ($y_j \to z_j$), accompanied by local time rescaling ($\varepsilon \to \sigma_j$) [31, 32]:

$$\begin{cases} y_j = h(z_j) = -2a \ln[\cos(z_j/2)], \\ \varepsilon = \dfrac{4}{a^2} h'(z_j) h'(z_{j-1})\, \sigma_j, \end{cases} \tag{11}$$

with $y \in]0, \infty]$, $z \in]0, \pi]$, and h' is the derivative of h.

Consequently, V_{eff} takes the following form:

$$V_{\text{eff}}(r_j, \ell) = V_0 \cot^2\left(\frac{z_j}{2}\right) + V_1 \cot^4\left(\frac{z_j}{2}\right) + V_2, \tag{12}$$

and the new time variable can be expressed as:

$$\sigma_j = \frac{1}{4}\varepsilon \cot\frac{z_j}{2} \cot\frac{z_{j-1}}{2}.$$

Considering the mid-points $\tilde{z}_j = \frac{z_j + z_{j-1}}{2}$, and the function $\widehat{\cot}(z_j) = \cot(\tilde{z}_j)$, we get:

$$\sigma_j = \frac{a^2}{4}\, \varepsilon\, \widehat{\cot}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right). \tag{13}$$

Using the space–time transformation (11) and the expression of $(\Delta r_j)^2$, we get (see [29] for further details):

$$\frac{M}{2\varepsilon}(\Delta r_j)^2 = \frac{Ma^2}{8\sigma_j}(\Delta z_j)^2 + \frac{Ma^2}{32\sigma_j}\left(\frac{1}{3}\widehat{\sec}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right) + \frac{1}{4}\widehat{\csc}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)\right), \tag{14}$$

where $\widehat{\sec}(z_j) = 1/\cos(\tilde{z}_j)$, $\widehat{\csc}(z_j) = 1/\sin(\tilde{z}_j)$, and

$$(\Delta r_j)^2 = h'^2(\tilde{z}_j)(\Delta z_j)^2\left[1 + \frac{1}{12}\frac{h^{(3)}(\tilde{z}_j)}{h'(\tilde{z}_j)}(\Delta z_j)^2\right]. \tag{15}$$

Thus, W_j can be written as

$$W_j = \frac{Ma^2}{8\sigma_j}(\Delta z_j)^2 - 4\widehat{\tan}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)(V_{\text{eff}}(r_j, \ell) - E)\sigma_j - \frac{3}{8}\frac{\hbar^2}{Ma^2}\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\sigma_j + \frac{\hbar^2}{8Ma^2}\widehat{\sec}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)\sigma_j. \tag{16}$$

The following approximation which arises from Taylor expansion

$$(\Delta z_j)^2 \approx 8\left[1 - \cos\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] + \frac{1}{48}(\Delta z_j)^4 \tag{17}$$

leads to:

$$W_j = \left(\frac{Ma^2}{\sigma_j}\right)\left[1 - \cos\left(\frac{\Delta z_j}{2}\right)\right] + R_1(\ell)\sigma_j\left[\widehat{\sec}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)\right] + R_2(\ell)\sigma_j\left[\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right] + R_3(\ell)\sigma_j, \tag{18}$$

with

$$\begin{cases} R_1(\ell) = 4E - 4V_2 + \dfrac{\hbar^2}{8Ma^2}, \\ R_2(\ell) = -4V_1 - \dfrac{3\hbar^2}{8Ma^2}, \\ R_3(\ell) = -4V_0 + 4V_1 + 4V_2 - 4E - \dfrac{\hbar^2}{8Ma^2}. \end{cases} \tag{19}$$

The space–time transformation allows us in addition to write the measure in the following way:

$$\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{M}{2\pi \mathrm{i}\hbar\varepsilon}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}\mathrm{d}r_j = a^{-1}[\cot(z'/2)\cot(z''/2)]^{1/2} \times \prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi \mathrm{i}\hbar\sigma_j}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}\mathrm{d}z_j. \tag{20}$$

Therefore, the promotor takes the form

$$P_\ell(r'', r'; \tau) = \lim_{N\to\infty} a^{-1}[\cot(z'/2)\cot(z''/2)]^{1/2} \times \int\prod_{j=1}^{N} \mathrm{e}^{\mathrm{i}W_j/\hbar}\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi \mathrm{i}\hbar\sigma_j}\right]^{1/2}\prod_{j=1}^{N-1}\mathrm{d}z_j. \tag{21}$$

The action (18) is similar to Pöschl–Teller oscillator, for which the dynamical group is $SO(3)$ [33]. This group can be obtained from $S^3 = SO(4)/SO(3)$, which transforms the one dimensional path integral into a path integral in S^3, more easy to calculate.

Using the asymptotic formula of the modified Bessel function [34]

$$\int_0^{2\pi} \exp[2\mathrm{i}p\alpha - k(1 - \cos\alpha)]\mathrm{d}\alpha = (2\pi/k)^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2k}\left(4p^2 - \frac{1}{4}\right)\right], \tag{22}$$

where p is assumed to be positive integer or half integer[5], we can write:

$$\left\{\exp\left[(\mathrm{i}/\hbar)R_1(\ell)\sigma_j\left[\widehat{\sec}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)\right]\right]\right\} = 2\left\{Ma^2\left[\widehat{\cos}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)\right]\Big/ 8\pi\mathrm{i}\hbar\sigma_j\right\}^{1/2} \times \int_0^{2\pi}\exp[2\mathrm{i}p_1\alpha_j + (\mathrm{i}Ma^2/\hbar\sigma_j) \times \left[\widehat{\cos}^{\,2}\left(\frac{z_j}{2}\right)\right](1 - \cos\alpha_j)\Big]\mathrm{d}\alpha_j, \tag{23}$$

[5] Simulations showed that these hypotheses, used also in many previous papers [29, 35, 36], do not hold in all cases. Nevertheless, even when p is not positive integer or half integer, our numerical results are in very good agreement with the state-of-the-art techniques.

Table 1. Energy eigenvalues ($-E_{n,l}$) of the Hulthèn potential in atomic units ($\hbar = M = Z = e = 1$).

State	$\alpha = 1/a$	Present with the first approx.	Present with the second approx./ NU [15]	NUM [39]
$2p$	0.025	0.112 7629	0.112 7604	0.112 7605
	0.050	0.101 0517	0.101 0420	0.101 0425
	0.075	0.089 8663	0.089 8453	0.089 8478
	0.10	0.079 2067	0.079 1717	0.079 1794
	0.15	0.059 4652	0.059 4007	0.059 4415
	0.20	0.041 8269	0.041 7491	0.041 8860
	0.25	0.026 2921	0.026 2466	0.026 6111
$3p$	0.025	0.043 7091	0.043 7066	0.043 7069
	0.050	0.033 1697	0.043 1602	0.033 1645
	0.075	0.023 9375	0.023 9173	0.023 9397
	0.100	0.016 0123	0.015 9798	0.016 0537
	0.150	0.004 0832	0.004 0316	0.004 4663
$3d$	0.025	0.043 6099	0.043 6028	0.043 6030
	0.050	0.032 7731	0.032 7495	0.032 7532
	0.075	0.023 0450	0.023 0109	0.023 0307
	0.100	0.014 4258	0.014 4147	0.014 4842
	0.150	0.000 5135	0.000 8528	0.001 3966
$4p$	0.025	0.019 9504	0.019 9480	0.019 9489
	0.050	0.011 0517	0.011 0422	0.011 0582
	0.075	0.004 5538	0.004 5340	0.004 6219
	0.1	0.000 4567	0.000 4252	0.000 7550
$4d$	0.025	0.019 8513	0.019 8444	0.019 8462
	0.050	0.010 6551	0.010 6355	0.010 6674
	0.075	0.003 6614	0.003 6479	0.003 8345
$4f$	0.025	0.019 7025	0.019 6903	0.019 6911
	0.050	0.010 0601	0.010 0463	0.010 0620
	0.075	0.002 3227	0.002 4452	0.002 5563
$5p$	0.025	0.009 4035	0.009 4011	0.009 4036
	0.050	0.002 6142	0.002 6047	0.002 6490
$5d$	0.025	0.009 3044	0.009 2977	0.009 3037
	0.050	0.002 2176	0.002 2001	0.002 3131
$5f$	0.025	0.009 1557	0.009 1451	0.009 1521
	0.050	0.001 6226	0.001 6381	0.001 7835
$5g$	0.025	0.008 9573	0.008 9441	0.008 9465
	0.050	0.000 8293	0.000 9496	0.001 0159
$6p$	0.025	0.004 1518	0.004 1493	0.004 1548
$6d$	0.025	0.004 0527	0.004 0460	0.004 0606
$6f$	0.025	0.003 9039	0.003 8945	0.003 9168
$6g$	0.025	0.003 7056	0.003 6996	0.003 7201

and

$$\left\{\exp\left[(\mathrm{i}/\hbar)R_2(\ell)\sigma_j\left[\widehat{\csc}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right]\right]\right\} = 2\left\{Ma^2\left[\widehat{\sin}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right]\Big/ 8\pi\mathrm{i}\hbar\sigma_j\right\}^{1/2} \times \int_0^{2\pi}\exp[2\mathrm{i}p_2\beta_j + (\mathrm{i}Ma^2/\hbar\sigma_j) \times\left[\widehat{\sin}^2\left(\frac{z_j}{2}\right)\right](1-\cos\beta_j)\Big]\mathrm{d}\beta_j. \tag{24}$$

with

$$p_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4} - 2R_1(\ell)Ma^2\Big/\hbar^2\right)^{1/2} = (-2Ma^2(E - V_2)/\hbar^2)^{1/2},$$
$$p_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{4} - 2R_2(\ell)Ma^2\Big/\hbar^2\right)^{1/2} = \frac{1}{2}(1 + 8V_1Ma^2/\hbar^2)^{1/2}, \tag{25}$$

are assumed to be positive integers or half integers.

Combining (23) and (24), we get

$$P_\ell(r'', r'; \tau) = a^{-1}[\cot(z'/2)\cot(z''/2)]^{1/2} \times \lim_{N\to\infty}\int \mathrm{d}\alpha''\mathrm{d}\beta''\int\prod_{j=1}^{N}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\tilde{W}_j\right]\prod_{j=1}^{N}\left[\frac{Ma^2}{8\pi\mathrm{i}\hbar\sigma_j}\right]^{3/2} \times \prod_{j=1}^{N-1}[4\sin(z_j/2)\cos(z_j/2)]\mathrm{d}z_j\mathrm{d}\alpha_j\mathrm{d}\beta_j, \tag{26}$$

where

$$\tilde{W}_j = \frac{Ma^2}{\sigma_j}\left[1 - \cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right)\right] + R_3\sigma_j + 2\hbar p_1\alpha_j + 2\hbar p_2\beta_j, \tag{27}$$

with

$$\cos\left(\frac{1}{2}\Omega_j\right) = \cos\left(\frac{1}{2}z_j\right)\cos\left(\frac{1}{2}z_{j-1}\right)\cos\alpha_j + \sin\left(\frac{1}{2}z_j\right)\sin\left(\frac{1}{2}z_{j-1}\right)\cos\beta_j. \tag{28}$$

Using Euler angles and the isomorphism between S^3 and $SU(2)$, we obtain [32, 29]:

$$P_\ell(r'', r'; \tau) = (2/a)[\cos(z'/2)\cos(z''/2)] \times \sum_{n=1}^{+\infty}(n' + p_1)\exp\left[-\left(\frac{4\mathrm{i}\hbar n'}{Ma^2}\right)\sigma(p_1 - \bar{p}_n)\right] \times (\mathrm{d}^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2})^*(z')\mathrm{d}^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}(z''), \tag{29}$$

where $d^J_{\mu,\nu}$ are the Wigner polynomials, $\bar{p}_n = \frac{b^2 - n'^2}{2n'}$, $b^2 = \frac{2}{\hbar^2}Ma^2(-V_0 + V_1)$, and $n' = n + p_2 + \frac{1}{2}$.

2.1. Energy spectrum and wave functions

By substituting (29) in (4) and integrating over the time parameter τ, we get

$$G(r'', r'; E) = \frac{2Ma}{\hbar^2}\sin\left(\frac{z'}{2}\right)\sin\left(\frac{z''}{2}\right) \times \sum_{n=1}^{\infty}\frac{n' + p_1}{n'}(p_1 - \bar{p}_n)^{-1}(d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2})^* \times (z')d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}(z''). \tag{30}$$

The energy eigenvalues (for different values of n and ℓ) are extracted from the poles of the Green function (30):

$$E_{n,\ell} = -\frac{\hbar^2}{2Ma^2}\left[\frac{(b^2 - n'^2)}{2n'}\right]^2 + V_2. \tag{31}$$

We can also rewrite G of (30) in the form:

$$G(r'', r'; E) = \frac{1}{a}\sin\left(\frac{z'}{2}\right)\sin\left(\frac{z''}{2}\right) \sum_{n=1}^{\infty}\frac{n' + p_1}{n'}\frac{(p_1 + \bar{p}_n)}{E - E_{n,\ell} + i0}\,(d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2})^* \times (z')d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}(z''). \tag{33}$$

Furthermore, the wave functions corresponding to the eigenvalues $E_{n,\ell}$ can be obtained from the residus of poles [32]. We get

$$\chi_{n,\ell}(r) = \left[\frac{2\bar{p}_n(n' + \bar{p}_n)}{a\,n'}\right]^{1/2}(1 - e^{-r/a})^{1/2} \times d^{n'+p_1-1/2}_{p_1+p_2,p_1-p_2}(2\cos^{-1}(e^{-r/2a})), \tag{34}$$

where

$$d^{\ell}_{m,m'}(\beta') = \frac{1}{2^m}\sqrt{\frac{(\ell + m)!(\ell - m)!}{(\ell + m')!(\ell - m')!}} \times (1 - x)^{\frac{m-m'}{2}}(1 + x)^{\frac{m-m'}{2}} \times P^{(m-m',m+m')}_{\ell-m}(x), \tag{35}$$

with $x = \cos\beta'$ and $P^{(\alpha,\beta')}_n(z)$ are the Jacobi polynomial.

3. Results and discussions

In this section, we treat different physical potentials which can be written in the form of the multi-parameter exponential-type (1). Once an approximation of the centrifugal term of the form (6) chosen and the parameters r_e, C_0, C_1, and C_2 fixed, we can deduce the energy eigenvalues from equation (32), for different quantum numbers (n, ℓ), r_e, and the potential radius a. To show the accuracy of our method, we compared our results to recent state-of-the-art techniques: the AIM [37], the Feynman path-integral methods [6, 11], the NU method [3],

$$E_{n,\ell} = -\frac{\hbar^2}{2Ma^2}\left[\frac{\left(\frac{2Ma^2}{\hbar^2}\left(-\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Ma^2}\frac{C_1}{q} - A + C + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Ma^2}\frac{C_2}{q^2}\right)\right)^2 - \left(n + p_2 + \frac{1}{2}\right)^2}{2\left(n + p_2 + \frac{1}{2}\right)}\right]^2 + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2Mr_e^2}C_0. \tag{32}$$

and the SUSY [38]. Furthermore, we implemented the numerical technique (NUM) proposed by Lucha and Schöberl [39] which is used here as reference. For this latter, we choose a step-size $h = 0.01$ (in chosen units of energy). We underlined the best results for each case to facilitate the comparison.

3.1. Hulthén potential

For $q = 1$, $A = -\frac{Ze^2}{a}$ (Z is the atomic number and e is the electric charge), $B = 0$, $C = 0$, the potential (1) takes the form of the Hulthén potential [20]. For the sake of comparison, we used two different approximations of the centrifugal term having the form (6). The first one is the Greene-Aldrich's approximation [14], for which $C_0 = \frac{1}{12}$, $C_1 = 1$, $C_2 = 1$, and $r_e = a$. The second is the one proposed by Stanek [15], where $r_e = a$,

$$\begin{cases} C_0 = \dfrac{1}{\ln(z_l)^4}(-\ln(z_l)z_l^2 + \ln(z_l)^2 - 2\ln(z_l)z_l + 3z_l^2 + 3\ln(z_l) - 6z_l + 3), \\ C_1 = -\dfrac{1}{(z_l\ln(z_l))^4}(2(\ln(z_l)z_l^3 - 3z_l^3 - 3\ln(z_l)z_l + 9z_l^3 + 2\ln(z_l) - 9z_l + 3)), \\ C_2 = -\dfrac{1}{z_l^2\ln(z_l)^4}(\ln(z_l)(z_l^4 - 2z_l^3 + 2z_l - 1) - 3z_l^4 + 12z_l^3 - 18z_l^2 + 12z_l - 3), \end{cases} \tag{36}$$

where z_l is the ℓ-dependent minimum of V_{eff}.

Results are reported in table 1. As can be checked analytically by comparing the energy eigenvalues expressions, our technique with the second approximation and the state-of-the-art technique NU [3] gave identical values. Furthermore, we notice also better results with our technique using the second approximation compared to the others for long potential range.

3.2. Manning–Rosen potential

For $q = 1$, $A = -A_0/ka^2$, $B = 0$, $C = \beta\ (\beta - 1)/ka^2$, $k = (2\mu)/\hbar^2$, and $a = 1/\alpha$ (A_0, β are some constants and α is the screening parameter), the potential (1) reduces to the

Table 2. Energy eigenvalues ($-E_{n,l}$) of the Manning–Rosen potential in atomic units ($\hbar = M = 1$) with $\beta = 0.75$, $A_0 = 2a$, and different values of α.

State	α	Present with the first approx.	Present with the second approx.	SUSY [38]	NUM [39]
$2p$	0.025	0.120 5298	0.120 5273	0.120 5273	0.1205271
	0.050	0.108 2245	0.108 2147	0.1082145	0.1082151
	0.075	0.096 4658	0.096 4446	0.0964433	0.0964469
$3p$	0.025	0.0458801	0.045 8776	0.045 8776	0.0458779
	0.050	0.035 0689	0.0350593	0.0350589	0.0350633
	0.075	0.025 5647	0.0255442	0.0255422	0.0255654
$3d$	0.025	0.0447812	0.044 7741	0.0447737	0.0447743
	0.050	0.0337133	0.033 6894	0.0336832	0.0336930
	0.075	0.023 7782	0.0237426	0.0237106	0.0237621
$4p$	0.025	0.0208112	0.020 8088	0.0208087	0.0208097
	0.050	0.011 7309	0.0117213	0.0117209	0.0117365
	0.075	0.0050311	0.005 0108	0.0050086	0.0050945
$4d$	0.025	0.0203068	0.020 2999	0.0202993	0.0203017
	0.050	0.010 9792	0.0109592	0.0109492	0.0109904
	0.075	0.003 8661	0.0038502	0.0037985	0.0040331
$4f$	0.025	0.0199912	0.019 9789	0.0199762	0.0199797
	0.050	0.010 2385	0.0102237	0.0101784	0.0102393
	0.075	0.0024162	0.002 5344	0.0022810	0.0026443
$5p$	0.025	0.009 8080	0.0098055	0.0098055	0.0098079
$5d$	0.025	0.009 5150	0.0095082	0.0095074	0.0095141
$5f$	0.025	0.009 2862	0.0092756	0.0092712	0.0092825
$5g$	0.025	0.0090440	0.009 0306	0.0090190	0.0090330
$6p$	0.025	0.004 3556	0.0043531	0.0043531	0.0043583
$6d$	0.025	0.004 1574	0.0041507	0.0041499	0.0041650
$6f$	0.025	0.003 9678	0.0039582	0.0039528	0.0039803
$6g$	0.025	0.003 7471	0.0037408	0.0037220	0.0037611

Manning–Rosen potential [19]. In this case, we used the same approximations as for the previous: Greene-Aldrich and Stanek approximations. Results reported in table 2 ($\beta = 0.75$) and table 3 ($\beta = 1.5$) show improvement over state-of-the-art techniques for almost all cases.

Moreover, we applied the Manning–Rosen potential to calculate the vibrational energies for the $^7Li_2$ molecule (table 4). Our results are in good agreement with the experimental values given in [40, 41]. We shall note that we obtained identical results with [42] which is based on solving Schrödinger equation. Feynman and Schrödinger formalisms give the same exact energies for the vibrational states. The computed energy spectrum can be used in the determination of thermodynamic quantities (e.g. the partition function, the mean energy, the entropy, the free energy, the enthalpy and the heat capacity) of some gaseous substances and diatomic molecules (see [43–45]).

3.3. Shifted Deng-Fan potential

For $q = 1$, $b_e = e^{r_e/a} - 1$, $A = -2b_eD_e$, $B = 0$, and $C = b_e^2D_e$, the Shifted Deng-Fan potential [46] takes the form (1), where r_e is the position of the minimum and D_e is the dissociation energy. To solve this potential, we used the approximation proposed by Badawi *et al* [16], for which we have

$$\begin{cases} C_0 = \left(1 - \dfrac{(1-\eta)^2}{u^2}\left(\dfrac{4u}{1-\eta} - (3+u)\right)\right), \\ C_1 = 2(1-\eta)^2(3u - (3+u)(1-\eta))\exp(u)/u^2, \\ C_2 = (1-\eta)^4\left(3 + u - \dfrac{2u}{1-\eta}\right)\exp(2u)\Big/u^2, \end{cases} \quad (37)$$

where $u = r_e/a$ and $\eta = \exp(-u)$. We obtained identical energy eigenvalues with those of the state-of-the-art-technique based on the path-integral formalism [6].

Table 3. Energy eigenvalues ($-E_{n,l}$) of the Manning–Rosen potential in atomic units ($\hbar = M = 1$) with $\beta = 1.5$, $A_0 = 2a$, and different values of α.

State	$1/a = \alpha$	Present with the first approx.	Present with the second approx.	SUSY [38]	NUM [39]
$2p$	0.025	0.089 9733	0.089 9708	0.089 9708	0.0899708
	0.050	0.080 0489	0.080 0394	0.0800389	0.0800400
	0.075	0.070 5870	0.070 5671	0.0710332	0.0705701
$3p$	0.025	0.036 9155	0.036 9131	0.036 9130	0.036 9134
	0.050	0.027 2736	0.027 2644	0.027 2636	0.027 2696
	0.075	0.018 9388	0.018 9203	0.018 9163	0.018 9474
$3d$	0.025	0.039 4857	0.039 4787	0.039 4782	0.039 4789
	0.050	0.029 4680	0.029 4456	0.029 4379	0.029 4496
	0.075	0.020 4735	0.020 4451	0.020 4058	0.020 4663
$4p$	0.025	0.0171753	0.017 1749	0.017 1728	0.017 1740
	0.050	0.008 9036	0.008 8945	0.008 8935	0.008 9134
	0.075	0.003 1016	0.003 0838	0.003 0791	0.003 1884
$4d$	0.025	0.018 21612	0.018 2094	0.018 2087	0.018 2115
	0.050	0.009 4998	0.009 4823	0.009 4697	0.009 5167
	0.075	0.002 9422	0.002 9382	0.002 8746	0.003 1399
$4f$	0.025	0.018 6248	0.018 6128	0.018 6098	0.018 6137
	0.050	0.009 3954	0.009 3852	0.009 3353	0.009 4015
	0.075	0.001 9755	0.002 1151	0.001 8402	0.002 2307
$5p$	0.025	0.008 0812	0.008 0788	0.008 0787	0.008 0816
$5d$	0.025	0.008 5415	0.008 5349	0.008 5340	0.008 5415
$5f$	0.025	0.008 6647	0.008 6546	0.008 6497	0.008 6619
$5g$	0.025	0.008 6252	0.008 6126	0.008 6002	0.008 6150
$6p$	0.025	0.003 4838	0.003 4814	0.003 4813	0.003 4876
$6d$	0.025	0.003 6722	0.003 6657	0.003 6647	0.003 6813
$6f$	0.025	0.003 6632	0.003 6542	0.003 6481	0.003 6774
$6g$	0.025	0.003 5464	0.003 5413	0.003 5214	0.003 5623

Table 4. A comparison of the calculated values of the vibrational energies ($\ell = 0$) with *ab initio* calculations and RKR data for the $^7Li_2$ molecule. All energies are in units of cm^{-1}.

State	RKR [40]	*Ab initio* [41]	Present
$n = 0$	31.857	31.902 80	31.769
$n = 1$	90.453	90.527 92	90.329
$n = 2$	142.523	142.573 60	142.394
$n = 3$	188.240	188.253 17	188.037
$n = 4$	227.679	227.668 81	227.332
$n = 5$	260.837	260.824 29	260.350
$n = 6$	287.665	287.656 73	287.160
$n = 7$	308.098	308.090 44	307.832
$n = 8$	322.155	322.153 86	322.432
$n = 9$	330.170	330.186 61	331.027
$n = 10$	333.269	333.302 95	333.682

3.4. q−deformed Schiöberg potential

For $A = -2\,D_e(exp(r_e/a) - q)/q$, $B = 0$, and $C = \frac{D_e}{q^2}(\exp(r_e/a) - q)^2$, the potential (1) reduces to the q-deformed Schiöberg potential [19, 23]. Here, r_e is the position of the minimum and D_e is the dissociation energy. Again, we used the approximation proposed by Badawi *et al* [16] and given by equation (37), with $u = br_e$. We evaluated the accuracy of the energy levels expression (32) 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 $O_2^+(X^2\Pi_g)$. Spectroscopic parameters of the diatomic molecules are given in table 5. The obtained results are in agreement with those of the state-of-the-art-technique based on the path-integral formalism [11] (tables 6 and 7).

Table 5. Spectroscopic molecular parameters for diatomic molecules.

Molecule	η	$\mu/10^{-23}$ (g)	α (Å^{-1})	r_e (Å)	D_e (cm^{-1})
$NO(X^2\Pi_r)$	0.013 727	1.249	1.357 795	1.151	53 341
$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	0.027 262	1.377	1.295 515	1.207	42 041
$O_2^+(X^2\Pi_g)$	−0.019 445	1.377	1.434 935	1.116	54 688
$N_2(X^1\Sigma_g^+)$	−0.032 325	1.171	1.392 925	1.097	79 885
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	0.170 066	0.084	0.809 45	0.741	38 318
$HF(X^1\Sigma^+)$	0.127 772	0.160	0.971 035	0.917	49 382

Table 6. Energy eigenvalues $E_{n,l}(\text{cm}^{-1})$ ($1\ \text{cm}^{-1} = 1.239\,841\,930 \times 10^{-4}$ eV) for four diatomic molecules $NO(X^2\Pi_r)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $H_2(X^1\sum_g^-)$, and $HF(X^1\sum^+)$ with different value of n and ℓ.

		$NO(X^2, \Pi_r)$			$O_2(X^3\Sigma_g^-)$		
n	ℓ	Present	Amrouche *et al* [19]	NUM [39]	Present	Amrouche *et al* [19]	NUM [39]
0	0	947.760	947.757	947.759	775.090	775.090	774.984
	1	951.118	951.120	951.123	777.862	777.860	777.848
	2	957.844	957.847	957.849	783.411	783.411	783.394
	10	1132.685	1132.686	1132.686	927.579	927.574	927.562
	15	1351.072	1351.072	1351.069	1107.654	1107.648	1107.634
	20	1653.153	1653.153	1653.146	1356.737	1356.744	1356.714
3	0	6453.242	6453.240	6453.267	5269.673	5269.673	5269.581
	1	6456.482	6456.483	6456.510	5272.342	5272.339	5272.250
	2	6462.970	6462.972	6462.995	5277.684	5277.684	5277.588
	10	6631.592	6631.593	6631.552	5416.479	5416.474	5416.325
	15	6842.207	6842.206	6842.080	5589.836	5589.828	5589.607
	20	7133.526	7133.525	7133.275	5829.618	5829.623	5829.279
5	0	9951.695	9951.693	9951.736	8118.517	8118.516	8118.378
	1	9954.857	9954.858	9954.898	8121.117	8121.113	8120.977
	2	9961.183	9961.187	9961.220	8126.322	8126.323	8126.175
	15	10 331.113	10 331.112	10 330.775	8430.442	8430.433	8429.966
	20	10 615.269	10 615.269	10 614.632	8664.044	8664.049	8663.303
			$H_2(X^1\sum_g^-)$			$HF(X^1\sum^+)$	
0	0	2171.661	2171.660	2171.618	2047.549	2047.548	2047.581
	1	2289.430	2289.427	2289.372	2088.338	2088.338	2088.368
	2	2523.908	2523.907	2523.795	2169.866	2169.865	2169.893
	15	14 257.421	14 257.418	14 184.547	6825.606	6825.605	6824.964
	20	21 406.290	21 406.287	21 121.346	10 259.247	10 259.246	10 257.292
3	0	13 641.356	13 641.357	13 641.123	13 298.513	13 298.513	13 298.712
	1	13 740.204	13 740.202	13 738.726	13 334.578	13 334.577	13 334.713
	2	13 937.041	13 937.041	13 932.924	13 406.661	13 406.659	13 406.668
5	0	19 916.031	19 916.031	19 915.723	19 860.422	19860.421	19860.703
	1	20 003.596	20 003.592	20 000.399	19 893.479	19893.478	19893.600
	2	20 177.985	20 177.984	20 168.807	19959.547	19 959.545	19959.350

4. Conclusion

In this paper, we have presented a path-integral treatment of a general exponential-type potential. We first proposed an approximation scheme for the centrifugal term which is a generalization of the Pekeris one; and used a nonlinear space–time transformation, to convert the promotor expression into an intermediate form. From this latter, we computed the Green function after transforming a one dimensional path integral into a three-dimensional solvable one. The analytical

Table 7. Energy eigenvalues $E_{n,l}$ (cm^{-1}) (1 cm^{-1} = 1.239 841 930 × 10^{-4} eV) for four diatomic molecules $O_2^+(X^2\Pi_g)$ and $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ with different value of n and ℓ.

		$O_2^+(X^2\Pi_g)$			$N_2(X^1\Sigma_g^+)$		
n	ℓ	Present	Amrouche *et al* [19]	NUM [39]	Present	Amrouche *et al* [19]	NUM [39]
0	0	934.611	934.612	934.601	1174.927	1174.927	1174.916
	1	937.861	937.860	937.848	1178.881	1178.879	1178.870
	2	944.353	944.354	944.341	1186.789	1186.788	1186.778
	10	1113.127	1113.136	1113.112	1392.337	1392.337	1392.325
	15	1323.940	1323.932	1323.924	1649.102	1649.107	1649.087
	20	1615.561	1615.544	1615.541	2004.308	2004.305	2004.288
3	0	6376.612	6376.612	6376.545	8047.931	8047.9313	8047.8758
	1	6379.755	6379.755	6379.684	8051.7757	8051.7718	8051.7163
	2	6386.035	6386.034	6385.962	8059.4563	8059.4546	8059.3972
	10	6549.270	6549.270	6549.135	8259.1472	8259.1462	8259.0350
	15	6753.159	6753.151	6752.948	8508.5928	8508.5949	8508.4072
	20	7035.192	7035.186	7034.867	8853.6583	8853.6550	8853.3707
5	0	9846.087	9846.089	9845.984	12 460.549	12 460.549	12 460.466
	1	9849.159	9849.158	9849.051	12 464.317	12 464.313	12 464.229
	2	9855.296	9855.294	9855.183	12 471.848	12 471.845	12 471.756
	10	10 014.829	10 014.839	10 014.566	12 667.619	12 667.618	12 667.396
	15	10 214.091	10 214.084	10 213.639	12 912.165	12 912.167	12 911.769
	20	10 489.717	10 489.708	10 488.989	13 250.448	13 250.444	13 249.806

energy spectrum and the normalized ℓ-state eigenfunctions were obtained from the poles of the Green function and their residues, respectively.

We evaluated and compared our results to state-of-the-art techniques. For that, we considered several potentials as special cases of the exponential-type potential we solved in this paper. The results showed that our technique improved the results of the competing methods. In the future, we intend to apply this method to solve the Dirac and the Klein–Gorden equations for general exponential-type potentials.

ORCID iDs

A Diaf https://orcid.org/0000-0002-8176-8753
M Hachama https://orcid.org/0000-0002-2441-5003

References

[1] Landau L D and Lifshitz E M 1977 *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* 3rd edn (Oxford: Pergamon)
[2] Schiff L I 1955 *Quantum Mechanics* 3rd edn (New York: McGraw-Hill)
[3] Nikiforov A F and Uvarov F B 1988 *Special Functions of Mathematical Physics* (Basel: Birkhauser)
[4] Jia C S, Zhang L H, Hu X T, Tang H M and Liang G C 2015 *J. Mol. Spectrosc.* **311** 69–75
[5] Tas A and Havare A 2017 *Chin. Phys.* B **26** 100301
[6] Boukabcha H, Hachama M and Diaf A 2018 *Appl. Math. Comput.* **321** 121–9
[7] Diaf A and Chouchaoui A 2011 *Phys. Scr.* **84** 015004
[8] Diaf A and Hachama M 2013 *Can. J. Phys.* **91** 1081–5
[9] Diaf A 2015 *Chin. Phys.* B **24** 020302
[10] Diaf A and Hachama M 2017 *Can. J. Phys.* **95** 25
[11] Amrouche A, Diaf A and Hachama M 2017 *Can. J. Phys.* **95** 25–30
[12] Pekeris C L 1933 *Phys. Rev.* **45** 98
[13] Ferreira F J S and Prudente F V 2013 *Phys. Lett.* A **377** 3027–32
[14] Greene R L and Aldrich C 1976 *Phys. Rev.* A **14** 2363
[15] Stanek J 2011 *Cent. Eur. J. Chem.* **9** 737–42
[16] Badawi M, Bessis N and Bessis G 1972 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **5** L157
[17] Peña J J, Morales J and García-Ravelo J 2017 *J. Math. Phys.* **58** 043501
[18] Garcia-Martinez J, Garcia-Ravelo J, Morales J and Pěna J J 2012 *Int. J. Quantum Chem.* **112** 195–200
[19] Manning M F 1933 *Phys. Rev.* **44** 951
Rosen N 1933 *Phys. Rev.* **43** 671
[20] Hulthen L 1942 *Ark. Mat., Astron. Fys.* **28A** 5
[21] Dong S H, Qiang W C, Sun G H and Bezerra V B 2007 *J. Phys. A: Math. Theor.* **40** 10535
[22] Rosen N and Morse P 1932 *Phys. Rev.* **42** 210
[23] Schiöberg D 1986 *Mol. Phys.* **59** 1123
[24] Sun Y, He S and Jia C S 2013 *Phys. Scr.* **87** 025301
[25] Ikhdair S, Hamzavi M and Rajabi A 2013 *Int. J. Mod. Phys.* E **22** 1350015
[26] Mustafa O 2015 *Phys. Scr.* **90** 065002
[27] Sun Y, Zhang G D and Jia C H 2015 *Chem. Phys. Lett.* **636** 197–202
[28] Kurniawan A, Suparmi A and Cari A 2015 *Chin. Phys.* B **24** 030302
[29] Inomata A, Kuratsuji H and Gerry C C 1992 *Path Integrals and Coherent States of SU(2) and SU(1,1)* (Singapore: World Scientific)
[30] Khandekar D C, Lawande S V and Bhagwat K V 1986 *Path Integral Methods and their Applications* (Singapore: World Scientific)

[31] Gutzwiller M C, Inomata A, Klauder J R and Strelt L 1986 Path integrals from meV to MeV (Singapore: World Scientific)
[32] Diaf A, Chouchaoui A and Lombard R J 2005 *Ann. Phys.* **317** 354–65
[33] Frank A and Wolf K B 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1735
[34] Langguth W and Inomata A 1979 *J. Math. Phys.* **20** 499
[35] Cai J, Cai P and Inomata A 1986 *Phys. Rev.* A **34** 4621
[36] Inomata A and Kayed M A 1985 *J. Phys.* A **18** L235
[37] Oyewumi K J, Falaye B J, Onate C A, Oluwadane O J and Yahya W A 2014 *Mol. Phys.* **112** 127–41
[38] Chen Z Y, Li M and Jia C S 2009 *Mod. Phys. Lett.* A **24** 1863–74
[39] Lucha W and Schöberl F F 1999 *Int. J. Mod. Phys.* C **10** 607–19
[40] Linton C, Martin F, Ross A J, Russier I, Crozet P, Yiannopoulou A, Li L and Lyyra A M 1999 *J. Mol. Spectrosc.* **196** 20–8
[41] Halls M D, Schlegel H B, DeWitt M J and Drake G W F 2001 *Chem. Phys. Lett.* **339** 427–32
[42] Liu J Y, Zhang G D and Jia C S 2013 *Phys. Lett.* A **377** 1444–7
[43] Jia C S, Wang C W, Zhang L H, Peng X L, Tang H M and Zeng R 2018 *Chem. Eng. Sci.* **183** 26–9
[44] Peng X L, Jiang R, Jia C S, Zhang L H and Zhao Y L 2018 *Chem. Eng. Sci.* **190** 122–5
[45] Jia C-S, Zeng R, Peng X-L, Zhang L-H and Zhao Y-L 2018 *Chem. Eng. Sci.* **190** 1–4
[46] Deng Z H and Fan Y P 1957 *Shandong Univ. J.* **7** 162

Computational and Theoretical Chemistry 1185 (2020) 112879

Contents lists available at ScienceDirect

Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/comptc

Computing thermodynamic properties of the O_2 and H_2 molecules with multi-parameter exponential-type potential

H. Bakhti[a], A. Diaf[b], M. Hachama[c,*]

[a] Laboratoire de Physique des Techniques Expérimentales et ses Applications, Médéa University, 26000, Algeria
[b] Laboratory of Energy and Intelligent Systems, University of Khemis Miliana, 44225 Khemis Miliana, Algeria
[c] Laboratory of Pure and Applied Mathematics, University of M'Sila, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
Exponential-type potential
Thermodynamic properties
Diatomic molecules

2010 MSC:
00A69
47N60

ABSTRACT

In this paper, we determine the vibrational partition function using improved energy spectrum obtained recently via the path integral formalism. Based on that, we compute the thermodynamic properties of the O_2 and H_2 molecules, for a multi-parameter exponential-type potential describing the internal vibration. We validate our results on the molecular entropy; the calculated values and the experimental data are in excellent agreement.

1. Introduction

Last decades, there has been a growing interest in calculating the thermodynamic properties of diatomic molecules [1–5]. The most important quantity is the partition function which can be calculated using the vibrational states energies, and allows one to derive other thermodynamic quantities such as the vibrational mean U, specific heat C, free energy F, and entropy S for the pure vibrational states. To do that, we need to compute the energy spectrum which is usually achieved by solving the Schrodinger equation [6–8] or within the path integral formalism [9–13]. Several potential functions have been proposed in the literature. A first empirical potential was proposed by Morse [14] and employed in a wide variety of problems in chemical physics [15–18]. Other improved molecular potentials have been studied and the associated thermodynamic properties computed for different molecules. We can cite the q-deformed version of Morse potential [19] and the hyperbolic potentials, e.g., Rosen-Morse [3], Manning-Rosen [4], and Deng-Fan [5]. These potentials have received considerable attention due to their multiple applications in many fields, including simulation of molecular potential curves [20], prediction of thermochemical quantities of gaseous substances [21], and calculation of molecular vibrational energies [22].

In [23], the authors presented an analytical path-integral treatment of the ℓ-states of a multi-parameter exponential-type potential (MPETP) [24,25], which is a physical model describing the interactions in the nuclei and structures of the diatomic and polyatomic molecules. The analytical energy spectrum and the normalized ℓ-state eigenfunctions were obtained. The MPETP potential has the following form:

$$V(r) = \frac{Aq\exp(-r/a)}{1-q\exp(-r/a)} + \frac{Bq\exp(-r/a)}{(1-q\exp(-r/a))^2} + \frac{Cq^2\exp(-2r/a)}{(1-q\exp(-r/a))^2}, \tag{1}$$

where A, B, C, q are real parameters and $1/a$ denotes the radius of the potential. With specific choices of the parameters, the MPETP reduces to all the potentials cited in the previous paragraph.

In this work, we determine the partition function of fundamental vibrations using the rotation-vibrational energy level expressions of the MPETP energy model obtained in [23]. Furthermore, we compute the thermodynamic quantities for the $X^1\Sigma^+$ state for the H_2 and the $X^3\Sigma_g^-$ state for the O_2 molecules.

The paper is organized as follows. In Section 2, we recall the equivalence betwen the MPETP and Tiez potential [26] and calculate the associated parameters. Section 3 is devoted to modeling internuclear curve for H_2 and O_2 molecules. In Section 4, we obtain the partition function and other thermodynamic quantities. We also compare our computed molecular entropy to experimental data. Finally, some concluding remarks are given in Section 5.

* Corresponding author.
E-mail addresses: s_ahmed_diaf@yahoo.fr (A. Diaf), hachamam@gmail.com (M. Hachama).

https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112879
Received 20 March 2020; Received in revised form 22 May 2020; Accepted 22 May 2020
Available online 04 June 2020
2210-271X/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

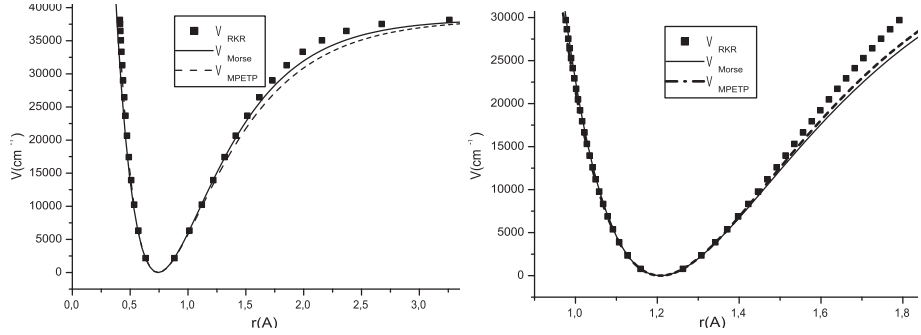
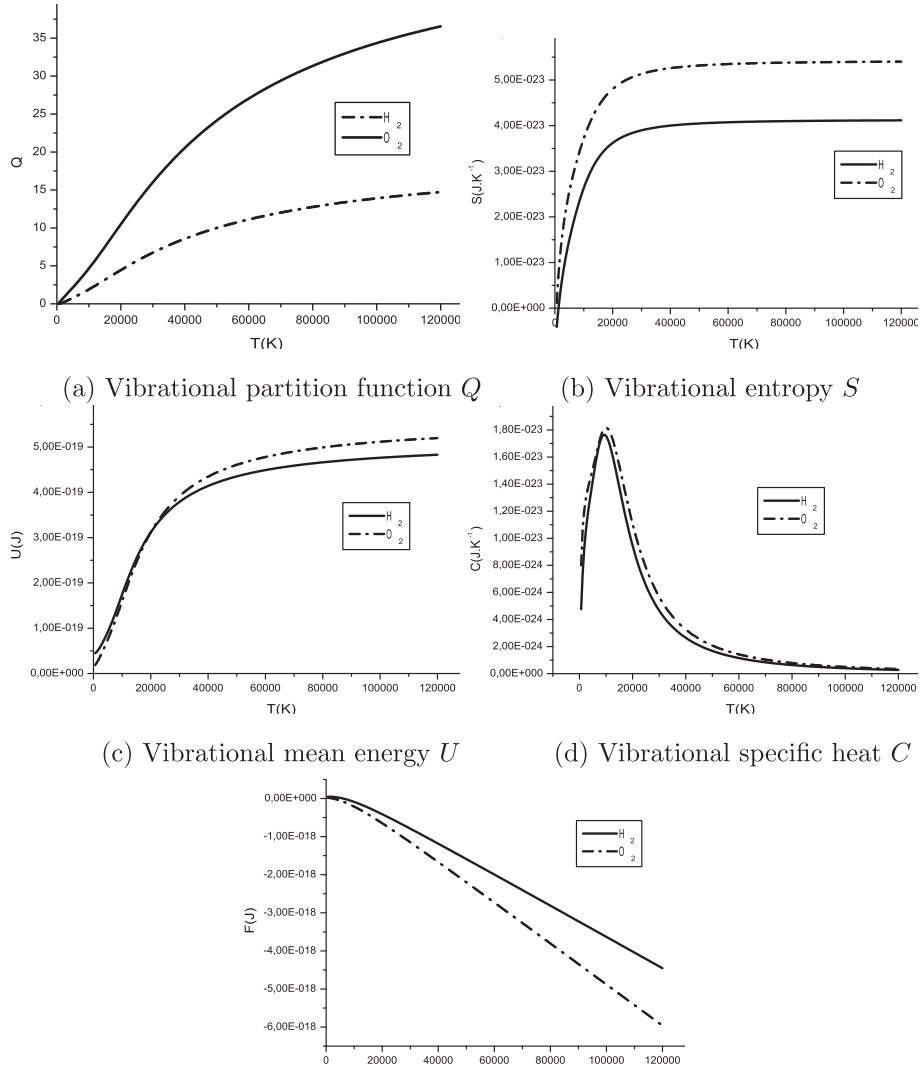


Fig. 1. Experimental RKR data points and analytical potential energy models for the two diatomic molecules: H_2 (left) and O_2 (right).

Table 1
Spectroscopic molecular parameters for the studied diatomic molecules.

Molecule	$D_e(\mathrm{cm}^{-1})$	$r_e(\text{Å})$	$\omega_e(\mathrm{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\mathrm{cm}^{-1})$
$H_2(X^1\Sigma^+)$	38297	0.7416	4401.265	3.0177
$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	42047	1.2075	1580.1932	0.1593268



(a) Vibrational partition function Q (b) Vibrational entropy S

(c) Vibrational mean energy U (d) Vibrational specific heat C

(e) Free energy F

Fig. 2. Thermodynamic properties variation versus temperature T for two diatomic molecules: O_2 and H_2.

Table 2
Thermodynamic properties variation versus temperature T for the H_2 molecule: Partition function Q, Entropy S, Vibrational mean U, Specific heat C, Free energy F.

T	Q	S (10^{-23} J.K^{-1})	U (10^{-20} J.)	C (10^{-25} J.K^{-1})	F (10^{-20} J.)
5000	0.784983641	1.498901656	9.165731497	142.2503708	1.671223205
10000	1.902321149	2.633382960	17.45522382	175.5473385	− 8.878605766
15000	3.163391378	3.285099246	25.42623259	137.6767562	− 23.85025603
20000	4.446672282	3.619176100	31.18064773	94.57969690	− 41.20287417
25000	5.652468725	3.796307622	35.12239954	65.27660187	− 59.78529090
30000	6.741781270	3.897557280	37.88494250	46.63215211	− 79.04177592
35000	7.709472155	3.959728704	39.89378872	34.56665881	− 98.69671587
40000	8.564304145	4.000257831	41.40688230	26.46936177	− 118.6034310
45000	9.319355160	4.027997629	42.58170298	20.84085806	− 138.6781904
50000	9.988001120	4.047753097	43.51744560	16.79796190	− 158.8702093
55000	10.58242470	4.062289100	44.27882046	13.80105137	− 179.1470801
60000	11.11319898	4.073280908	44.90962786	11.53086533	− 199.4872266
65000	11.58930346	4.081785290	45.44028158	9.768475955	− 219.8757624
70000	12.01829472	4.088495715	45.89259892	8.376785185	− 240.3021013
75000	12.40651434	4.093880672	46.28253180	7.258391750	− 260.7585185
80000	12.75928826	4.098266613	46.62207880	6.350643574	− 281.2392503
85000	13.08110142	4.101884642	46.92028536	5.600630870	− 301.7399093
90000	13.37574483	4.104903689	47.18423070	4.975408693	− 322.2571010
95000	13.64643667	4.107448261	47.41942778	4.447324825	− 342.7881570
100000	13.89592151	4.109613164	47.63036293	4.000443878	− 363.3309533
120000	14.72422006	4.115689668	48.29313516	2.745027140	− 445.5896251

Table 3
Thermodynamic properties variation versus temperature T for the O_2 molecule: Partition function Q, Entropy S, Vibrational mean U, Specific heat C, Free energy F.

T	Q	S (10^{-23} J. K^{-1})	U (10^{-20} J.)	C (10^{-25} J. K^{-1})	F (10^{-20} J.)
5000	2.149071962	2.556345609	7.500496327	151.1351159	− 5.281231652
10000	4.647668636	3.721072866	15.99891064	181.6636416	− 21.21181802
15000	7.500429230	4.419498664	24.56318704	153.7915934	− 41.72929285
20000	10.48107908	4.801225267	31.14583056	110.8278129	− 64.87867473
25000	13.35378627	5.011115312	35.81873236	78.29873828	− 89.45915064
30000	16.00270515	5.133418112	39.15638542	56.90576535	− 114.8461580
35000	18.39403260	5.209302150	41.60855836	42.48801214	− 140.7170169
40000	20.53352980	5.259065869	43.46651680	32.68499173	− 166.8961180
45000	22.44274097	5.293246737	44.91418234	25.86117442	− 193.2819208
50000	24.14769382	5.317635567	46.06941848	20.77361832	− 219.8123598
55000	25.67398300	5.335607032	47.01074809	17.09018282	− 246.4476385
60000	27.04486771	5.349204340	47.79108386	14.23053073	− 273.1611767
65000	28.28073158	5.359733277	48.44806348	12.10598989	− 299.9345996
70000	29.39912928	5.368039706	49.00795806	10.34282897	− 326.7548212
75000	30.41505772	5.374712133	49.49112274	9.054754589	− 353.6122869
80000	31.34129458	5.380140180	49.91135873	7.877810502	− 380.4998556
85000	32.18872576	5.384616644	50.28031622	6.888673830	− 407.4120989
90000	32.96664526	5.388359058	50.60750165	6.200877054	− 434.3448136
95000	33.68300851	5.391506448	50.89842364	5.499708588	− 461.2946897
100000	34.34464990	5.394187181	51.15962000	4.968478800	− 488.2590984
120000	36.55068856	5.401704133	51.97950201	3.392474160	− 596.2249931

2. Equivalence of the MPETP and Tiez potentials

According to [23], the radial solutions of the MPETP (1) are given by:

$$E_{n,\ell} = V_2 - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2}(-V_0+V_1)}{\left(2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8V_1\mu a^2}{\hbar^2}}\right)} - \frac{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8V_1\mu a^2}{\hbar^2}}}{4}\right]^2, \tag{2}$$

where

$$\begin{cases} V_0 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_1}{q} + A + B, \\ V_1 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_2}{q^2} + B + C, \\ V_2 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}C_0, \end{cases} \tag{3}$$

C_0, C_1, C_2, r_e are parameters related to the centrifugal approximation, and μ is the reduced mass. The sign $\pm$ corresponds respectively to the cases $q > 0$ and $q < 0$.

On the other hand, empirical potential functions for diatomic molecules satisfy the following Varchni's conditions [27]:

$$\left.\frac{dU(r)}{dr}\right|_{r=r_e} = 0, \tag{4}$$

$$U(\infty) - U(r_e) = D_e, \tag{5}$$

$$\left.\frac{d^2U(r)}{dr^2}\right|_{r=r_e} = K_e \equiv (2\pi c)^2\mu\omega_e^2, \tag{6}$$

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.

Applying Varchni's conditions to the potential (1), we obtain

$$\begin{cases} A + B = -\frac{2D_e}{q}(\exp(r_e/a) - q), \\ B + C = \frac{D_e}{q^2}(\exp(r_e/a) - q)^2. \end{cases} \tag{7}$$

Table 4
Temperature (T) variation of molar entropy (in J. Mol^{-1}. K^{-1}) for the gases H_2 and O_2: Computed (Eq. 23) versus empirical values ([34]).

T	H_2 (computed)	H_2 (empirical)	O_2 (computed)	O_2 (empirical)
300	128.9	130.9	205.0	205.5
600	150.5	151.1	227.8	226.5
900	163.6	163.1	241.7	239.9
1200	173.2	171.8	251.9	250.0
1500	180.7	178.6	259.8	258.1
1800	187.0	184.8	266.4	264.8
2100	192.4	190.1	272.0	270.6
2400	197.1	194.8	276.9	275.7
2700	201.3	199.0	281.3	280.3
3000	205.1	202.9	285.2	284.5
3300	208.5	206.5	288.7	288.3
3600	211.7	209.8	292.0	291.8
3900	214.6	212.9	295.0	295.1
4200	217.3	215.8	297.8	298.2
4500	219.9	218.5	300.4	301.1
4800	222.3	221.1	302.9	303.8
5100	224.6	223.6	305.2	306.4
5400	226.8	225.9	307.4	308.8
5700	228.8	228.2	309.5	311.2
6000	230.8	230.3	311.5	313.5

Substituting (7) in (3), we get

$$\begin{cases} V_0 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_1}{q} - \frac{2D_e}{q}(\exp(r_e/a) - q), \\ V_1 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\frac{C_2}{q^2} + \frac{D_e}{q^2}(\exp(r_e/a) - q)^2, \\ V_2 = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}C_0. \end{cases} \tag{8}$$

Using (8) and (2), the pure vibrationnel states ($\ell = 0$) becomes:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q^2)}{2n+1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q)^2}} - \frac{2n+1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q)^2}}{4}\right]. \tag{9}$$

On other hand, thanks to (7), the potential (1) takes the form

$$V(r) = D_e\left(1 - \frac{\exp(r_e/a) - q}{\exp(r/a) - q}\right)^2 - D_e. \tag{10}$$

To fulfill the condition $V(r_e) = 0$, we add to $V(r)$ the value D_e, which does not change the physical properties of V (the spectrum will be just translated). Consequently, we get:

$$V(r) = D_e\left(1 - \frac{\exp(r_e/a) - q}{\exp(r/a) - q}\right)^2. \tag{11}$$

Hence, the MPETP is identical to the empirical Tietz potential [26] which has several applications in chemical physics [28,29].

When applying the Varchni's conditions to the potential (11), we obtain:

$$a = \frac{1}{2\pi c w_e\sqrt{\frac{2\mu}{D_e}} - \frac{32\pi^4 c^2\mu^2 r_e^3\alpha_e\omega_e}{3h^2} - \frac{1}{r_e}}, \tag{12}$$

$$q = -\left(\frac{1}{\pi c\omega_e a}\sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} - 1\right)e^{r_e/a}. \tag{13}$$

In Section 4, these expressions will be used in determining thermodynamic quantities.

3. Modeling internuclear curve for diatomic molecules

In this section, we compare the MPETP and Morse potentials curves with the experimental Rydberg–Klein–Rees (RKR) potential data points for diatomic molecules [30,31]. We consider here two dominant molecules in thermochemistry: the $X^1\Sigma^+$ state for the H_2 and the $X^3\Sigma_g^-$ state for the O_2 (see Fig. 1). The associated parameters are given in Table 1.

For the H_2 molecule, the Morse and the MPETP potentials represent well the RKR experimental model until $r = 1.3$ Å. After this value, the Morse potential is more suitable. For the O_2 molecule, the three graphs are identical up to $r = 1.45$ Å. For $r > 1.45$ Å, the MPETP potential reproduces the experimental potential better than the Morse potential.

It is worth noting that a similar comparison has been carried out in [26] for the state $A(^3\Pi_1)$ of the *CIF* molecule (see Fig. 2).

4. Thermodynamic properties

According to (11), the energy spectrum of $V(r)$ (Eq. 9) takes the form

$$E_n = D_e - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q^2)}{2n+1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q)^2}} - \frac{2n+1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q)^2}}{4}\right]. \tag{14}$$

As the vibrational energy levels should increase with the increase of n, Eq. (14) is not valid when the vibrational energy levels decrease. The closest to the maximum value can be determined by putting $\frac{dEn}{dn} = 0$. This gives

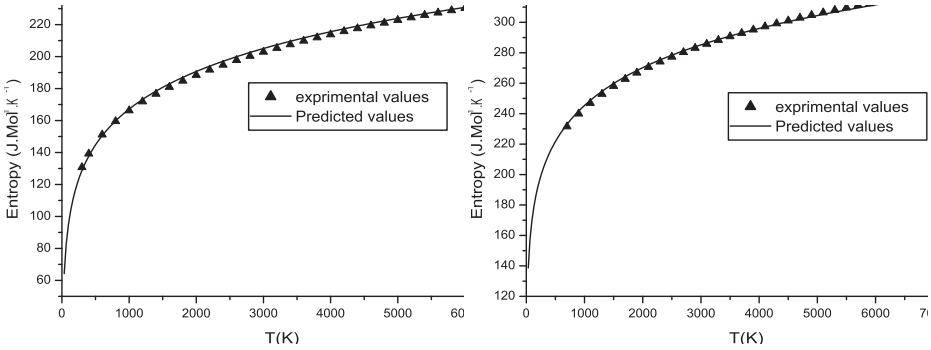


Fig. 3. Temperature variation of molar entropy for the gases H_2 (left) and O_2 (right).

$$n_{\max} \approx -\frac{1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{8M a^2 D_e\left(e^{\frac{r_e}{a}} - q\right)^2}{\hbar^2 q^2}}\right) + \frac{a}{\hbar q}\sqrt{2MD_e\left(e^{\frac{2r_e}{a}} - q^2\right)}. \tag{15}$$

As $n_{\max}$ is an integer, we take the greatest integer less then the real number given by the right side of Eq. (15).

4.1. The vibrational partition function

The first thermodynamic quantity to be determined is the partition function given by:

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} e^{-\beta E_n}, \tag{16}$$

with $\beta = \frac{1}{KT}$. The substitution of (9) in (16) gives

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} e^{-\beta\left(D_e - \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\frac{\frac{2\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a} - q^2)}{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a}-q)^2}} - \frac{2n+1\pm\sqrt{1+\frac{8\mu a^2}{\hbar^2 q^2}D_e(e^{2r_e/a}-q)^2}}{4}\right]\right)}. \tag{17}$$

As in [32,33], we can use the Poisson summation to derive a closed-form expression of the vibrationnal partition function:

$$Q = \frac{1}{2}e^{-\beta D_e}\left[e^{\beta\lambda g_1^2} - e^{\beta\lambda g_2^2} + \sqrt{\frac{\pi}{\beta\lambda}}\left[\mathrm{erfi}(\sqrt{\beta\lambda}\,g_1) - \mathrm{erfi}(\sqrt{\beta\lambda}\,g_2)\right.\right.$$
$$\left.\left. - e^{-2\beta\lambda\delta_1}\mathrm{erfi}(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_1)}) + e^{-2\beta\lambda\delta_1}\mathrm{erfi}(\sqrt{\beta\lambda(2\delta_1 + g_2)})\right]\right], \tag{18}$$

where *erfi* is the imaginary error function defined as

$$erfi(z) = \frac{2}{\pi}\int_0^z e^{t^2}dt,$$

$\lambda = \frac{\hbar^2}{2a^2M}$, $\delta_1 = \frac{\mu a^2 D_e}{\hbar^2 q^2}(e^{2r_e/a} - q^2)$, $\delta_2 = \frac{1}{2}\left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{8\mu a^2 D_e}{\hbar^2 q^2}(e^{r_e/a} - q)^2}\right)$, $g_1 = \frac{\delta_1}{\delta_2} - \frac{\delta_2}{2}$, and $g_2 = \frac{\delta_1}{n_{\max}+1+\delta_2} - \frac{n_{\max}+1+\delta_2}{2}$.

With the help of the vibrational partition function, we can determine the thermodynamic properties for the potential model as in the following.

4.2. The vibrational entropy

$$S_v = K\ln Q + KT\frac{\partial \ln Q}{\partial T}. \tag{19}$$

4.3. The vibrational mean energy U

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \tag{20}$$

4.4. The vibrational specific heat C

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -K\beta^2\frac{\partial U}{\partial \beta}. \tag{21}$$

4.5. The free energy F

$$F = -KT\ln Q = -\frac{1}{\beta}\ln Q. \tag{22}$$

With the help of Eqs. (17)–(22) and the spectroscopic molecular parameters (Table 1), we compute the thermodynamic properties of the $(X^1\Sigma^+)$ state for the H_2 and the $(X^3\Sigma_g^-)$ state for the O_2, for different values of the temperature T. Results are reported on Fig. 1 and Tables 2 and 3. We mention that we obtained $n_{\max} = 18$ for the H_2 and $n_{\max} = 51$ for the O_2 (see Table 4)

4.6. The entropy

To validate our results, we compared computed values of the te total molar entropy, obtained for different values of the temperature, with experimental data from the National Institute of Standards and Technology (NIST) database [34]. Based on the obtained vibrational entropy S_v, we computed the total molar entropy S using the following equation

$$S = N_A S_v + S_t + S_r, \tag{23}$$

where N_A is the Avogadro's constant and the molar translational and rotational entropies are given by [35]

$$S_t = R\left[\frac{5}{2} + \ln\left(\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{3/2}\right)\frac{KT}{P}\right],$$
$$S_r = R\left[1 + \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right)\right], \tag{24}$$

where m denotes the molecular mass, Θ_r denotes the rotational characteristic temperature ($\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r_e^2 k}$), σ is chosen to 1 and 2 for heteronuclear and homonuclear diatomic molecules, and P denotes the gas pressure. As in [35], we add an additional empirical term of $\frac{4}{3}R$ to the right hand of Eq. (23), to take into account the contributions of excited states. Fig. 3 and Table 4 show a very good agreement between our computed results and the experimental data for the two studied molecules. For the O_2 molecule, we obtained similar results with those obtained in [35].

5. Conclusion

In this work, we computed thermodynamic quantities for two diatomic molecules, H_2 and O_2. We used improved energy expression for the multi-parameter exponential-type potential that we have shown to fits very well experimental RKR potential. Using the spectroscopic parameters of the molecules and the expression of the energy of the vibrational states, we determined all the thermodynamic quantities related to the partition function such as the entropy S vibrational mean U, specific heat C, and free energy F. Our results can serve as a reference to experimental studies in chemical physics.

CRediT authorship contribution statement

H. Bakhti: Writing - original draft, Software. **A. Diaf:** Conceptualization, Methodology, Software. **M. Hachama:** Writing - review & editing, Methodology.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research work is supported by the The General Direction of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT)-Algeria.

References

[1] A.N. Ikot, E.O. Chukwuocha, M.C. Onyeaju, C.A. Onate, B.I. Ita, M.E. Udoh, Thermodynamics properties of diatomic molecules with general molecular

potential, Pramana 90 (2) (2018) 22.
[2] C.-S. Jia, C.-W. Wang, L.-H. Zhang, X.-L. Peng, H.-M. Tang, R. Zeng, Enthalpy of gaseous phosphorus dimer, Chem. Eng. Sci. 183 (2018) 26–29.
[3] X.-Q. Song, C.-W. Wang, C.-S. Jia, Thermodynamic properties for the sodium dimer, Chem. Phys. Lett. 673 (2017) 50–55.
[4] C.-S. Jia, L.-H. Zhang, C.-W. Wang, Thermodynamic properties for the lithium dimer, Chem. Phys. Lett. 667 (2017) 211–215.
[5] K. Oyewumi, B. Falaye, C. Onate, O. Oluwadare, W. Yahya, Thermodynamic properties and the approximate solutions of the schrödinger equation with the shifted deng–fan potential model, Mol. Phys. 112 (1) (2014) 127–141.
[6] L.-H. Zhang, X.-P. Li, C.-S. Jia, Approximate solutions of the schrödinger equation with the generalized morse potential model including the centrifugal term, Int. J. Quantum Chem. 111 (9) (2011) 1870–1878.
[7] M. Hamzavi, S. Ikhdair, K. Thylwe, Equivalence of the empirical shifted deng–fan oscillator potential for diatomic molecules, J. Math. Chem. 51 (2013) 227–238.
[8] O. Mustafa, A new deformed schiöberg-type potential and ro-vibrational energies for some diatomic molecules, Phys. Scr. 90 (6) (2015) 065002.
[9] H. Boukabcha, M. Hachama, A. Diaf, Ro-vibrational energies of the shifted deng-fan oscillator potential with feynman path integral formalism, Appl. Math. Comput. 321 (2018) 121–129.
[10] A. Diaf, A. Chouchaoui, l-states of the manning–rosen potential with an improved approximate scheme and feynman path integral formalism, Phys. Scr. 84 (1) (2011) 015004.
[11] A. Diaf, M. Hachama, Feynman integral treatment of the rosen–morse potential with a centrifugal term approximation, Can. J. Phys. 91 (12) (2013) 1081–1085.
[12] A. Diaf, Unified treatment of the bound states of the schioberg and the eckart potentials using feynman path integral approach, Chin. Phys. B 24 (2) (2015) 20302.
[13] A. Amrouche, A. Diaf, M. Hachama, Path integral treatment of the deformed schiöberg-type potential for some diatomic molecules, Can. J. Phys. 95 (1) (2017) 25–30.
[14] P.M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels, Phys. Rev. 34 (1929) 57–64.
[15] R.N. Kesarwani, Y.P. Varshni, Third-order wkbj eigenvalues for lennard-jones and varshni v potentials, Can. J. Phys. 56 (11) (1978) 1488–1493.
[16] R.N. Kesarwani, Y.P. Varshni, Four-term wkbj approximation and its application to varshni v and lennard-jones potentials, Can. J. Phys. 58 (3) (1980) 363–369.
[17] H. Konwent, P. Machnikowski, P. Magnuszewski, A. Radosz, Some properties of double-morse potentials, J. Phys. A: Math. Gen. 31 (37) (1998) 7541–7559.
[18] E.D. Davis, Uniform approximation of wave functions with improved semiclassical transformation amplitudes and gram-schmidt orthogonalization, Phys. Rev. A 70(3) (2004).
[19] A. Boumali, The statistical properties of q-deformed morse potential for some diatomic molecules via euler–maclaurin method in one dimension, J. Math. Chem. 56 (2018) 1656–1666.
[20] P.-Q. Wang, J.-Y. Liu, L.-H. Zhang, S.-Y. Cao, C.-S. Jia, Improved expressions for the schiöberg potential energy models for diatomic molecules, J. Mol. Spectrosc. 278 (2012) 23–26.
[21] C.-S. Jia, C.-W. Wang, L.-H. Zhang, X.-L. Peng, H.-M. Tang, J.-Y. Liu, Y. Xiong, R. Zeng, Predictions of entropy for diatomic molecules and gaseous substances, Chem. Phys. Lett. 692 (2018) 57–60.
[22] K.-X. Fu, M. Wang, C.-S. Jia, Improved five-parameter exponential-type potential energy model for diatomic molecules, Commun. Theor. Phys. 71 (1) (2019) 103.
[23] H. Bakhti, A. Diaf, M. Hachama, Analytical solution of the feynman kernel for general exponential-type potentials, Phys. Scr. 94 (5) (2019) 055204.
[24] J.J. Peña, J. Morales, J. García-Ravelo, Bound state solutions of dirac equation with radial exponential-type potentials, J. Math. Phys. 58 (4) (2017) 043501.
[25] J. García-Martínez, J. García-Ravelo, J. Morales, J.J. Peña, Exactly solvable schrödinger equation for a class of multiparameter exponential-type potentials, Int. J. Quantum Chem. 112 (1) (2012) 195–200.
[26] B.-J. Xie, C.-S. Jia, Improved multiparameter exponential-type potential for diatomic molecules, Int. J. Quantum Chem. 120 (1) (2020) e26058.
[27] Y.P. Varshni, Comparative study of potential energy functions for diatomic molecules, Rev. Mod. Phys. 29 (1957) 664–682.
[28] C.-S. Jia, J.-W. Dai, L.-H. Zhang, J.-Y. Liu, G.-D. Zhang, Molecular spinless energies of the modified rosen–morse potential energy model in higher spatial dimensions, Chem. Phys. Lett. 619 (2015) 54–60.
[29] M. Buchowiecki, On the exclusion of the negative contribution to the molecular partition function, Mol. Phys. 117 (13) (2019) 1640–1644.
[30] S. Weissman, J.T. Vanderslice, R. Battino, On the recalculation of the potential curves for the ground states of i2 and h2, J. Chem. Phys. 39 (9) (1963) 2226–2228.
[31] P.H. Krupenie, The spectrum of molecular oxygen, J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (2) (1972) 423–534.
[32] M. Strekalov, An accurate closed-form expression for the partition function of morse oscillators, Chem. Phys. Lett. 439 (1) (2007) 209–212.
[33] C.-S. Jia, C.-W. Wang, L.-H. Zhang, X.-L. Peng, R. Zeng, X.-T. You, Partition function of improved tietz oscillators, Chem. Phys. Lett. 676 (2017) 150–153.
[34] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, Thermophysical properties of fluid systems, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry webbook, NIST Standard reference database, vol. 69, National Institute of Standards and Technology, 1998. http://webbook.nist.gov/chemistry/.
[35] C.-S. Jia, L.-H. Zhang, X.-L. Peng, J.-X. Luo, Y.-L. Zhao, J.-Y. Liu, J.-J. Guo, L.-D. Tang, Prediction of entropy and gibbs free energy for nitrogen, Chem. Eng. Sci. 202 (2019) 70–74.