Table des matières

Introduction **10**

1 Généralités sur les intégrales de chemin **12**

1.1 Experience des fentes de Young : Dualité onde-particule 13

1.1.1 Introduction 13

1.1.2 Idée de Feynman 13

1.2 L'action classique 15

1.3 Construction du propagateur 16

1.4 Propagateur dans l'espace de phase 17

1.5 Application 19

1.5.1 L'oscillateur harmonique 19

2 Technique de transformation espace-temps **21**

2.1 Introduction 21

2.2 Concept de « promotor » 22

2.3 Les transformations d'espace-temps dans le formalisme de Feynman 23

2.4 Application 31

2.4.1 Potentiel de Morse 31

3 Propriétés thermodynamiques **33**

3.1 Introduction 33

3.2 Les principes de la thermodynamique 34

3.2.1 Principe zéro de la thermodynamique 34

3.2.2 Premier principe de la thermodynamique . . . 34
3.2.3 Deuxième principe de la thermodynamique . . . 34
3.2.4 Troisième principe de la thermodynamique . . . 35
3.3 Définitions . . . 35
3.3.1 Le gaz parfait . . . 35
3.3.2 Notion de température : . . . 36
3.3.3 Le travail . . . 36
3.3.4 La chaleur . . . 37
3.3.5 La Fonction de partition . . . 37
3.3.6 L'énergie interne . . . 38
3.3.7 La chaleur spécifique . . . 38
3.3.8 Energie libre . . . 39
3.3.9 Entropie . . . 39
3.3.10 Enthalpie . . . 40

4 Détermination des grandeurs thermodynamiques du potentiel de Tietz via les intégrales de Feynman 41

4.1 Traitement du potentiel de Tietz par le formalisme de Feynman . . . 42
4.1.1 Le potentiel de Tietz . . . 42
4.1.2 Résolution du potentiel de Tietz par le formalisme de Feynman . . . 42
4.1.3 Transformation des coordonnées d'espace et du temps . . . 45
4.1.4 Le spectre d'énergie et les fonctions d'ondes . . . 48
4.1.5 Résultats et discussions . . . 49
4.2 Etude des propriétés thermodynamique du potentiel de Tietz . . . 51
4.2.1 La fonction de partition . . . 52
4.2.2 L'énergie interne . . . 55
4.2.3 La chaleur spécifique . . . 55
4.2.4 L'énergie libre . . . 57
4.2.5 L'entropie . . . 58
4.2.6 Discussions . . . 58

Conclusion **61**

Bibliographie **61**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE

présenté pour obtenir le diplôme de

Master Physique

Option : Physique Théorique

Par

Mokadem Aicha

THEME

Détermination des grandeurs thermodynamiques du potentiel de Tietz via le formalisme de feynman

---

Evalué par le jury composé de :

Président	M. K. Bouchachia	M.C.B	Univ. Médéa
Examinatrice	Mme. S. Hattou	M.A.A	Univ. Médéa
Examinateur	M. O. Cherroud	M.C.B	Univ. Médéa
Encadreur	Mme. A. Amrouche	M.C.B	Univ. Médéa

2020/2021

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le Bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail a fait l'objet d'un mémoire de master élaboré au département des sciences de la matière, faculté des sciences, spécialité physique théorique. à l'université de Médéa.

Je tiens à exprimer toute ma profonde gratitude et reconnaissance à ma directrice de mémoire madame AMROUCHE ASSIA, maître de conférences à l'université de Médéa. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé et pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordé.

J'adresse mes remerciements à Mr K. BOUCHACHIA maître de conférences à l'université de Médéa de m'avoir fait l honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également ma profonde gratitude à madame S.HATTOU, et monsieur O. CHERROUD maîtres de conférences à l'université de Médéa pour avoir bien voulu examiner ce mémoire en faisant partie du Jury.

Enfin, je remercie mes parents, mes amis, pour leur soutien constant et leurs encouragements et tous ceux qui m'ont soutenu la réalisation de ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

Résumé

Nous avons déterminé, dans le cas du potentiel de Tietz, le spectre des états $''\ell''$ en utilisant une approximation pour le terme centrifuge ; celle-ci nous a permis de passer de la résolution d'un problème relatif aux états $''\ell''$ à un cas déjà connu dont sa résolution se fait moyennant une transformation spatio-temporelle.

Nous allons, en outre, calculer les grandeurs thermodynamiques telles que : la fonction de partition, l'énergie interne, l'énergie libre, la chaleur spécifique et l'entropie du système pour ce potentiel. Les résultats sont présentés sous forme de graphes et sont en bon accord avec ceux donnés dans la littérature.

Motsclés : Propagateur, potentiel de Tietz, approximation de Badawi, spectre des états liés, les grandeurs thermodynamiques.

ملخص

لقد حددنا ، في حالة كمون Tietz ، طيف الحالات المرتبطة باستخدام تقريب الحد المركزي، مما سمح لنا للانتقال من حل مشكلة تتعلق بالحالات "ℓ" إلى مشكلة معروفة بالفعل يتم حلها عن طريق التحويل المكاني والزماني.

أقطاب هذه الأخيرة تؤدي بنا إلى استخراج طيف الطاقة و دوال الموجة المرافقة من الرواسب عند القطبين.

كما قمنا أيضًا بحساب المقادير الترموديناميكية مثل: دالة التوزيع، الطاقة الداخلية، الطاقة الحرة، الحرارة النوعية والأنتروبي.

قدمنا نتائجنا على شكل جدول و رسوم بيانية وهي متوافقة بشكل جيد مع المتحصل عليها بطرق أخرى.

الكلمات المفتاحية : تكاملات المسار، الناشر، دالة غرين، كمون Tietz ، تقريب الحد المركزي لبداوي، طيف الطاقة للحالات المرتبطة، المقادير الترموديناميكية.

Abstract

We have determined, in the case of Tietz potential, the spectrum of states $''\ell''$ using an approximation for the centrifugal term ; this allowed us to move from the resolution of a problem relating to states $''\ell''$ to a case already known whose resolution is done by means of a spatio-temporal transformation.

We will, in addition, calculate the thermodynamic quantities such as : the function of partition, the free energy, the specific heat and the entropy of the system for this potential. The results are presented in the form of graphs and are in good agreement with those given in the literature.

Keywords : Propagator, Tietz potential, Badawi approximation, Bound states, Thermodynamic quantities.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes chers parents,

À mes chères sœurs : Nassira et Zahra,

À mes frères : Ismail,Abd Assalame et Nour EL Islame,

À Mon mari Ismail,

À Ma famille et ma belle famille.

La mécanique quantique constitue la base de toutes les disciplines fondamentales de la physique et de la chimie contemporaines, grâce aux efforts considérables consentis par les physiciens à l'époque où la physique classique était incapable de trouver des solutions à de nombreux phénomènes au niveau microscopique comme le rayonnement du corps noir, l'effet photo-électrique et l'effet Compton....

La mécanique quantique était considérée à l'époque comme la plus importante et la première nouvelle théorie qui éclairait la physique en général. Au début, deux formulations de la mécanique quantique sont apparues en même temps, basées sur la formulation hamiltonienne. Après cela (1930) [1] Dirac a observé que l'action joue un rôle centrale dans la mécanique classique et qui est plus important que la formulation hamiltonienne, mais qu'il ne semblait avoir aucun rôle fondamentale dans la mécanique quantique, il a ensuite avancé que cette situation pourrait être corrigée si la fonction de transformation, communément connue comme le propagateur, est identique à $exp(iS/\hbar)$ où S est l'action classique évaluée le long du chemin classique.

Dans le cadre de sa thèse, Richard Feynman a introduit pour la première fois les intégrales de chemin en physique portant sur la formulation lagrangienne de la mécanique quantique. Ce troisième formalisme des intégrales de chemin publie en 1948 [2] est basé sur les résultats de la publication d'un travail de Dirac [3]. Ce dernier a pu montrer que la 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.

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 chemins possibles, ce formalisme est basé sur le principe de la superposition [4]. Le formalisme de Feynman présente de nombreux avantages elle 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.

L'application du formalisme des intégrales de chemins aux problèmes de la particule libre et de l'oscillateur harmonique s'est fait avec succès mais elle est restée restreinte aux systèmes quadratiques. Cependant, ce formalisme a rencontré des difficultés dans l'étude de l'atome d'hydrogène, il a fallu attendre l'année (1978) où grâce à l'introduction de la transformation de Duru-Kleinert plusieurs systèmes quantiques qui sont à l'origine de succès enregistré de l'équation de Schrödingerer ont été exactement solutionnés via l'intégrale de chemin.

De plus, les intégrales de parcours trouvent également un champ d'application en physique des solides [1], physique statistique [5], cosmologie [6] et en électrodynamique quantique [7].

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'application des techniques, basées sur les intégrales de parcours, dans la résolution des problèmes de la mécanique quantique.

Ce mémoire, comporte quatre chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est un exposé succinct sur les concepts et les notions fondamentales du formalisme des intégrales de chemin, et nous définissons le propagateur. Dans le deuxième chapitre, nous exposons la technique 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 plus maniable. Nous présentons dans le troisième chapitre les propriétés thermodynamiques de quelque grandeurs. Le quatrième chapitre est divisé en deux parties. La première partie sera consacré à la détermination du spectre des énergies relatives aux états "ℓ" pour le potentiel de Tietz par l'application de la technique développée dans le $2^{ème}$ chapitre, et en utilisant une approximation du terme centrifuge. Dans la deuxième partie, nous déterminons les grandeurs thermodynamiques du potentiel de Tietz via les intégrales de Feynman

Nous comparons nos résultats avec ceux donnés dans les littératures. Enfin, on termine par une conclusion.

Chapitre 1

Généralités sur les intégrales de chemin

De nombreux physiciens comme Bohr, Born, Dirac, Heisenberg, Pauli, et Schrödinger ont proposé des théories basées sur la notion d'hamiltonien [1] qui stipule que la probabilité de trouver une particule au point x à l'instant t est égale à $|\Psi(x,t)|^2$ où la fonction d'onde $\Psi(x,t)$ solution de l'équation de Schrödinger est l'amplitude de probabilité de la particule au point (x,t) [8].

Une nouvelle approche de la théorie quantique est apparue en 1942 dans la thèse de Feynman qui était basée sur les idées de Dirac stipulant que l'action joue un rôle fondamentale dans la mécanique quantique c'est-à –dire on peut décrire un système par le lagrangien pas nécessairement par l'hamiltonien. Cette nouvelle théorie de la mécanique quantique basée sur le fait que le propagateur peut être écrit comme une somme sur tous les chemins possibles (pas seulement les chemins classiques) reliant le point initial et le point final du mouvement d'une particule. Alors que Dirac n'a considéré que le chemin classique. Feynman a montré que tous les chemins ont la même contribution, c'est ainsi que Feynman a introduit les intégrales de chemin "Feynman path intégral".

Dans ce chapitre, nous allons présenter les notions fondamentales sur les intégrales de chemin.

1.1 Experience des fentes de Young : Dualité onde-particule

1.1.1 Introduction

En 1801, Thomas Young a réalisé pour la première fois une expérience qui consiste à faire interférer deux faisceaux de lumière issus d'une même source, en les faisant passer par deux petits trous percés dans un plan opaque. Cette expérience permet de comprendre le comportement et la nature ondulatoire de la lumière. Sur un écran disposé en face des fentes de Young, on observe un motif de diffraction qui est une zone où s'alternent des franges sombres et illuminées.

Elle a été également réalisée avec de la matière, comme les électrons, neutrons, atomes et molécules, avec lesquels on observe aussi des interférences. Cela illustre la dualité onde-particule : les interférences montrent que la matière présente un comportement ondulatoire, mais la façon dont ils sont détectés (impact sur un écran) montre leur comportement particulaire(corpusculaire).

1.1.2 Idée de Feynman

Feynman [4] a envisagé une expérience similaire à celle d'interférences de Young dans laquelle la source lumineuse est remplacée par une source d'électrons mono-énergétique et partent dans tous les directions pour rencontrer l'écran (Fig. 1.1). L'écran B a deux fentes très fines et très rapprochées 1 et 2, à travers lesquels les électrons peuvent passer.

Le détecteur est placé à différentes distances du centre de l'écran C .

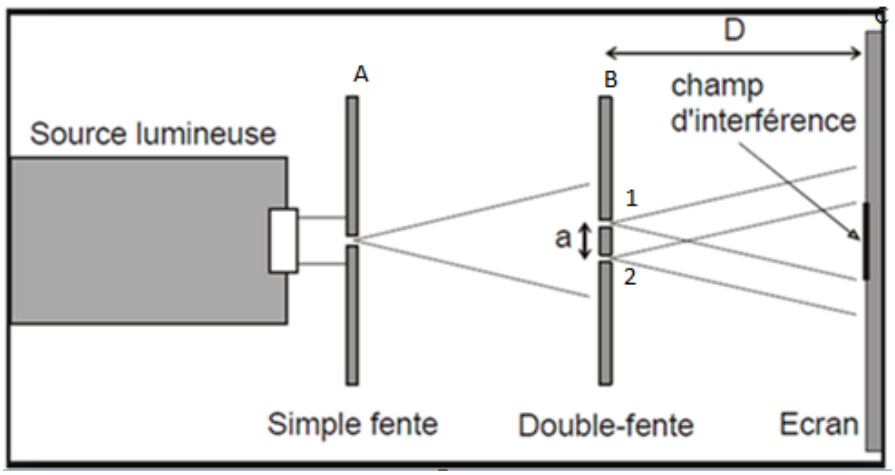


Fig 1.1

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

_ lorsque les deux fentes sont ouvertes.

_lorsque une seulement est ouverte.

Les résultats de cette expérience sont suivants :

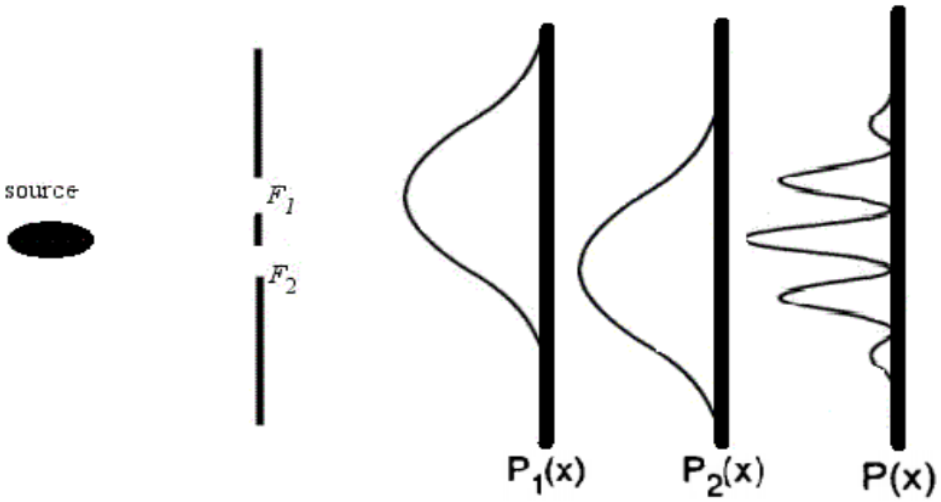


Fig 1.2

$p\,(x)$: donne l'intensité enregistrée par le détecteur le long de l'écran lorsque les deux fentes sont ouvertes.

$p_1(x)$: représente l'intensité enregistrée en fermant la fente 1 et en laissant la fente 2ouverte.

$p_2(x)$: représente l'intensité enregistrée en fermant la fente 2 et en laissant la fente 1ouverte.

La somme des deux n'est pas égale au résultat expérimental. En conclusion, l'expérience nous dit que

$$p'\,(x) \neq p_1\,(x) + p_2\,(x) \tag{1.1}$$

En mécanique quantique, la densité de probabilité de trouver à l'instant t, la particule à la position x est donnée par :

$$\begin{aligned} p'\,(x) &= |\Phi(x,t)|^2 \\ &= |\Phi_1(x,t) + \Phi_2(x,t)|^2\,, \end{aligned} \tag{1.2}$$

avec

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 \ . \tag{1.3}$$

Ou $\Phi(x,t)$ est une amplitude de probabilité complexe relative à sa position $x(t)$.

1.2 L'action classique

En mécanique classique, le principe de moindre action est très utilisé pour déterminer les trajectoires et états des systèmes physiques. L'action se présente comme la sommation, le long du parcours du système, de la différence entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

L'action, notée habituellement S et plus rarement A, est une grandeur fondamentale de la physique théorique, ayant la dimension d'une énergie multipliée par une durée, ou d'une quantité de mouvement multipliée par une distance.

Cette grandeur a été introduite par Maupertuis en 1744 et s'est avérée d'une grande importance du fait du principe de moindre action, déjà envisagé dans son principe par Fermat et Leibniz. Sa définition a été modifiée par Hamilton en 1834 et est celle utilisée de nos jours.

Caractérisant globalement l'état d'un système et son évolution, c'est une grandeur fonctionnelle, qui prend en argument la trajectoire du système et la décrit globalement par un scalaire. L'évolution du système obéit au principe de moindre action, ce qui permet de déterminer en chaque point de la trajectoire l'équation du mouvement gouvernant le futur de ce système.

Le mouvement de la particule est régi par le lagrangien suivant :

$$L = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 - V\left(x\right). \tag{1.4}$$

Le chemin classique noté par $x_{classique}(t\ )$ est celui pour lequel l'action de la particule donnée par

$$\mathcal{S} = \int_{t_a}^{t_b} L\left(x, \dot{x}, t\right) dt \ . \tag{1.5}$$

En d'autres termes, la variation minimale de l'action est :

$$\delta\mathcal{S} = \mathcal{S}\left(x + \delta x\right) - \mathcal{S}\left(x\right) = 0. \tag{1.6}$$

Au premier ordre en δx .

Or

$$\begin{aligned}\mathcal{S}(x+\delta x) &= \int_{t_a}^{t_b} L(x+\delta x, \dot{x}+\delta\dot{x}, t)\, dt \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \left(L(x,\dot{x},t) + \delta\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right) dt \\ &= \mathcal{S}(x) + \int_{t_a}^{t_b} \left(\delta\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right) dt\ . \end{aligned} \tag{1.7}$$

En intégrant par partie, la variation de l'action devient

$$\delta\mathcal{S} = \delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\bigg|_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \delta x \left(\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} \right) dt\ . \tag{1.8}$$

Puisque $\delta x(t_a) = \delta x(t_b) = 0$, le terme $\delta x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\big|_{t_a}^{t_b}$ de cette équation est nul. Comme δx peut prendre toute valeur arbitraire entre les points initial et final, la condition suivante est toujours satisfaite,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \tag{1.9}$$

Cette équation est appelée équation d'Euler-Lagrange du mouvement de la particule.

1.3 Construction du propagateur

Considérons deux points espace-temps(x_a, t_a) et(x_b, t_b) et divisons l'intervalle de temps $[t_a, t_b]$ en N intervalles égaux de largeur ε, avec $\varepsilon = t_i - t_{i-1}$ pour $i = 1, 2, 3..., N$. Posons $x_a = x(t_a)$ et $x_b = x(t_b)$. Vu que x_a et x_b sont fixes, dx_a et dx_b sont nulles.

D'une part, le propagateur relatif à une particule se meuve entre deux points très voisins et soumise à un potentiel $V(x)$ peut s'écrire comme [3] [9] :

$$\begin{aligned} K(x_{n+1}, t_{n+1}; x_n, t_n) &= K(x_{n+1}, x_n; \varepsilon) \\ &\equiv \left[\frac{2i\pi\hbar\varepsilon}{\mu}\right]^{-1/2} \exp\left\{ \frac{i\varepsilon}{\hbar}\left[\frac{\mu}{2}\frac{(x_{n+1}-x_n)^2}{\varepsilon^2} - V(x_n) \right] \right\}. \end{aligned} \tag{1.10}$$

Ainsi, nous pouvons construire de proche en proche le propagateur global via les propagateurs partiels correspondants aux N intervalles de temps infinitésimaux ε où la sommation

peut être évaluée par une fonctionnelle de la forme [2] :

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right) \;=\int \mathfrak{D}x\left(t\right)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}\left(x\left(t\right)\right)\right], \tag{1.11}$$

où la mesure de Weiner $\mathfrak{D}$ [2] et l'action totale $\mathcal{S}$ sont respectivement données par :

$$\mathfrak{D}x\left(t\right)=\left[\frac{2i\pi\hbar\varepsilon}{\mu}\right]^{-1/2}\prod_{n=1}^{N-1}\frac{dx_n}{\left[\frac{\mu}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^{-\frac{1}{2}}}, \tag{1.12}$$

et

$$\mathcal{S}\left(x\left(t\right)\right)=\sum_{n=1}^{N}\mathcal{S}\left(x_n,x_{n-1};\varepsilon\right)\equiv\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\mu}{2}\frac{\left(x_n-x_{n-1}\right)^2}{\varepsilon}-\varepsilon V(x_n)\right]. \tag{1.13}$$

Notons que le chemin classique ($\hbar\rightarrow 0$) minimise l'action et tous les chemins $x(t)$ sont possibles, alors est une intégrale fonctionnelle.

D'autre part, la formulation lagrangienne du propagateur présente des avantages certains par rapport aux autres formulations mathématiques de la mécanique quantique. Elle trouve, en effet, un vaste domaine d'application allant de la mécanique quantique standard à la théorie des champs .

1.4 Propagateur dans l'espace de phase

L'évolution d'une particule soumise à un potentiel $V(x)$ et repérée par les positions x_a et x_b aux instants fixés t_a et t_b respectivement, peut être décrite en définissant le propagateur de Feynman qui est l'élément de matrice de l'opérateur d'évolution dans le temps $\mathbf{U}(t_b,t_a)$ entre deux états $|x_b\rangle$ et $|x_a\rangle$ de l'espace des configurations

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right)=\left\langle x_b\left|e^{-\frac{iT}{\hbar}H}\right|x_a\right\rangle,\qquad T=t_b-t_a\;\;. \tag{1.14}$$

$[t_a,t_b]$ est l'intervalle de temps dans lequel se produit le passage de l'état $|x_a,t_a\rangle$ à l'éta $|x_b,t_b\rangle$.

En divisant l'opérateur d'évolution dans le temps en un produit de N opérateurs infinitésimaux, par le produit de Lie-Trotte [10]. Nous aurons :

$$e^{-\frac{iT}{\hbar}H} = \lim_{N\to\infty}\left\{\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]\exp\left[-\frac{iT}{\hbar N}V(x_n)\right]\right\}^N. \tag{1.15}$$

Où μ est la masse réduite de la molécule et p représente l'impulsion.

Alors on peut réécrire le propagateur comme :

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right) = \lim_{N\to\infty}\left\langle x_b\left|\left\{\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]\exp\left[-\frac{iT}{\hbar N}V(x_n)\right]\right\}^N\right|x_a\right\rangle. \tag{1.16}$$

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

$$\begin{aligned} K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right) = \lim_{N\to\infty}\int\ldots\int\prod_{n=1}^{N}&\exp\left[-\frac{iTV(x_n)}{\hbar N}\right] \\ &\times\left\langle x_n\left|\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]\right|x_{n-1}\right\rangle\prod_{n=1}^{N-1}dx_n. \end{aligned} \tag{1.17}$$

Nous injectons la relation de fermeture de l'espace des impulsions $\int |p_n\rangle\, dp_n \langle p_n| = 1$, dans l'expression de l'élément de matrice de l'opérateur énergie cinétique,

$$\left\langle x_n\left|\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]\right|x_{n-1}\right\rangle = \int\langle x_n|\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]|p_n\rangle\langle p_n|x_{n-1}\rangle\, dp_n, \tag{1.18}$$

et les fonctions propres de l'opérateur p sont données par :

$$\left\langle x_n\left|\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]\right|x_{n-1}\right\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left[\frac{T}{2\mu N}p_n^2 - p_n(x_n-x_{n-1})\right]\right]\, dp_n, \tag{1.19}$$

et après intégration sur la variable p_j on a :

$$\left\langle x_n\left|\exp\left[-\frac{iTp^2}{2\hbar\mu N}\right]\right|x_{n-1}\right\rangle = \sqrt{\frac{\mu}{2i\pi\hbar\varepsilon}}\exp\left[\frac{i\mu}{2\hbar\varepsilon}\left(x_n-x_{n-1}\right)^2\right], \tag{1.20}$$

où $\quad \varepsilon = \frac{T}{N}$.

En insérant cette équation dans l'équation de propagateur $K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right)$, on trouve

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right) = \lim_{N\to\infty}\int\ldots\int\prod_{n=1}^{N}\sqrt{\frac{\mu}{2i\pi\hbar\varepsilon}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left[\frac{\mu}{2\varepsilon}(x_n-x_{n-1})^2 - \varepsilon V(x_n)\right]\right]\prod_{n=1}^{N-1}dx_n. \tag{1.21}$$

Nous pouvons changer l'expression de terme $\prod_{n=1}^{N} e^{\omega_n}$ par $exp(\sum_{n=1}^{N} \omega_n)$ qui donne après

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right)=\lim_{N\to\infty}\left[\frac{\mu}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^{N/2}\int...\int \times\exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\mu}{2\varepsilon}(x_n-x_{n-1})^2-\varepsilon V(x_n)\right]\right]\prod_{n=1}^{N-1}dx_n. \tag{1.22}$$

Nous pouvons également mettre le propagateur sous une forme hamiltonienne :

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right)=\lim_{N\to\infty}\int...\int\exp\frac{i}{\hbar}\sum_{n=1}^{N}\left[p_n(x_n-x_{n-1})-\varepsilon(\frac{p_n^2}{2\mu}-V(x_n))\right] \times\left[\frac{1}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right]^N\prod_{n=1}^{N-1}dx_n\prod_{n=1}^{N}dp_n. \tag{1.23}$$

En utilisant les variables continues $x(t)$ et $p(t)$, nous pouvons réécrire cette équation sous la forme :

$$K\left(x_b,t_b;x_a,t_a\right)=\int...\int\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left(p\dot{x}\ -H(x,p)\right)dt\right]\ \mathfrak{D}x\left(t\right)\mathfrak{D}p\left(t\right). \tag{1.24}$$

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

1.5 Application

Afin d'illustrer le formalisme de Feynman, nous présentons cette application :

1.5.1 L'oscillateur harmonique

Van Vleck-Pauli-Morette ont montré que le calcul quantique du propagateur relatif à un lagrangien de type quadratique se ramène à un calcul classique du propagateur [11], Il est donné par :

$$K_{OH}(x_T,t_T;x_0,t_0)=\sqrt{\frac{1}{2\pi i\hbar}\left|\frac{\partial^2\mathcal{S}_{cl}}{\partial x_0\partial x_T}\right|}\exp\frac{i\mathcal{S}_{cl}}{\hbar}. \tag{1.25}$$

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

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

Son lagrangien s'écrit :

$$L(x,\dot{x}) = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 - \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2. \tag{1.26}$$

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

$$\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = 0, \tag{1.27}$$

ce qui donne :

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0, \tag{1.28}$$

cette équation admet la solution suivante :

$$x(t) = A\cos\omega t + B\sin\omega t, \tag{1.29}$$

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

$$\begin{cases} A = x_a \\ B = \frac{x_b - x_a\cos\omega T}{\sin\omega T} \end{cases}. \tag{1.30}$$

La substitution de (1.30) dans (1.29) donne :

$$x(t) = \frac{x_b\sin\omega t - \omega x_a\sin\omega(T-t)}{\sin\omega T}, \tag{1.31}$$

la dérivation de (1.31) donne :

$$\dot{x}(t) = \frac{x_b\omega\cos\omega t - x_a\omega\cos\omega(T-t)}{\sin\omega T}. \tag{1.32}$$

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

$$\mathcal{S}_{cl} = \frac{\mu\omega}{2\sin\omega T}\left[(x_b^2 + x_a^2)\cos\omega T - 2x_a x_b\right]. \tag{1.33}$$

Le propagateur devient alors :

$$K_{OH}(x_b,T;x_a,0) = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2i\pi\hbar\sin\omega T}}\exp\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{\mu\omega}{2\sin\omega T}\left[(x_b^2 + x_a^2)\cos\omega T - 2x_a x_b\right]\right\}. \tag{1.34}$$

Ainsi, le propagateur est entièrement défini en fonction de ω, T, x_a et x_b.

Nous avons étudie dans ce chapitre des concepts fondamentaux sur les intégrales de chemins de Feynman qui basé sur le propagateur qui est appelé la somme de toutes les probabilités relatives à tous les chemins possibles.

Chapitre 2

Technique de transformation espace-temps

2.1 Introduction

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 de propagateur qui est compliquée.

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 [4] .et de la particule libre [10]. Mais, il a rencontré de sérieuses difficultés dans l'étude de l'atome d'hydrogène [12] [13]. Ce problème a été surmonté par l'introduction de la transformation spatio-temporelle de Duru-Kleinert en 1979.

La technique de Duru-Kleinert repose sur une transformation de coordonnées $x \rightarrow z$ [14]suivie d'une transformation temporelle $t \rightarrow \tau$ [15].Nous notons qu'il existe deux types de transformations temporelles :

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

* $Transformation\ globale\ du\ temps$: Transforme le paramètre temps (t)en un nouveau

paramètre $\mathfrak{s}$ ($\mathfrak{s}$ appelé pseudo-temps).

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

Ces deux transformations sont les plus utiles seulement lorsqu'on les combine avec une transformation de coordonnées appropriée [16].

Nous présentons dans ce chapitre les types de transformations spatio-temporelles, ensuite nous développons la méthode.

2.2 Concept de « promotor »

La fonction de Green $G(z_b, z_a; E)$ joue un rôle important dans le formalisme de Feynman.

Car elle nous donne le spectre des énergies à partir de ces pôles et les fonctions d'onde correspondantes à partir des résidus aux pôles. En outre, la fonction de Green n'est autre que la transformé de Fourier du propagateur, elle est donnée par

$$G(z_b, z_a; E) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^\infty e^{\frac{iE\mathfrak{s}}{\hbar}} K_\ell(z_b, z_a\ ; \mathfrak{s})\, d\mathfrak{s}. \tag{2.2}$$

Nous pouvons écrire cette équation comme suit :

$$G(z_b, z_a; E) = \frac{1}{i\hbar}\int P(z_b, z_a; \mathfrak{s})\, d\mathfrak{s}. \tag{2.3}$$

Où le promotor $P(z_b, z_a; \mathfrak{s})$ n'est autre que $e^{\frac{iE\mathfrak{s}}{\hbar}} K_\ell(z_b, z_a\ ; \mathfrak{s})$.

Sous sa forme intégrale, ce dernier s'écrit comme :

$$P(z_b, z_a; \mathfrak{s}) = \int e^{\frac{iw}{\hbar}} \mathfrak{D}z(\mathfrak{s}). \tag{2.4}$$

Où

$$\begin{aligned} w &= \int_{t_a}^{t_b} (L + E)\, dt \\ &= \mathcal{S} + E(t_b - t_a), \end{aligned} \tag{2.5}$$

est appelée fonction caractéristique de Hamilton [17].

2.3 Les transformations d'espace-temps dans le formalisme de Feynman

Dans cette section, on va exposer la technique de Duru-Kleinert pour un système unidimensionnel [12].

Grace à cette méthode, nous pouvons passer d'un propagateur de départ difficile à calculer à une forme plus maniable. Cette technique repose sur une transformation de coordonnées $x \rightarrow z$suivie d'une transformation temporelle $t \rightarrow \mathfrak{s}$.pour mieux illustrer cette technique, considérons une particule repérée par les positions a et b aux instants fixés t_a et t_b respectivement. Dans l'espace des phases, le propagateur qui gouverne son évolution dans le potentiel $V(x)$ de forme compliquée [12]. est défini par l'intégrale de chemin de Feynman :

$$K_\ell\left(x_b, t_b; x_a, t_a\right) = \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b} L dt\right\} \mathfrak{D}\left[x\left(t\right)\right], \tag{2.6}$$

Sous une forme discrète, ce propagateur (2.6) devient :

$$K_\ell\left(x_b, t_b; x_a, t_a\right) = \lim_{N\rightarrow\infty}\left(\frac{\mu}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \int ... \int \exp\left[\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\mathcal{S}_j\right] \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \tag{2.7}$$

avec

$$\mathcal{S}_j = \frac{\mu}{2\varepsilon}(x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon V(x_j). \tag{2.8}$$

Introduisons l'opérateur identité donné par :

$$\frac{1}{H-E} = f_r\left(x,t\right)\frac{1}{f_l\left(x,t\right)\left(H-E\right)f_r\left(x,t\right)}f_l\left(x,t\right). \tag{2.9}$$

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

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

$$\int_0^{s_b} d\mathfrak{s} f_l\left(f\left(z\left(\mathfrak{s}\right)\right),\mathfrak{s}\right) f_r\left(f\left(z\left(\mathfrak{s}\right)\right);\mathfrak{s}\right) = T \equiv t_b - t_a. \tag{2.10}$$

La solution unique ($s_b > 0$) de l'équation(2.10) est :

$$s_b = \int_{t_a}^{t_b} \frac{dt}{f_l\,(x,t)\,f_r\,(x,t)} = \int_{t_a}^{t_b} \frac{dt}{f'^2(z)}. \tag{2.11}$$

Pour simplifier les calculs, nous avons choisi :

$$f_l\,(x,t) = f_r\,(x,t) = f'(z). \tag{2.12}$$

De plus, il existe une relation entre le propagateur $K_\ell(z_b,t_b;z_a,t_a)$ et la fonction de Green $G(z_b,z_a;E)$:

$$\begin{aligned} G(z_b,z_a;E) &= \langle z_b|\frac{1}{H-E-i\varepsilon}|z_a\rangle \\ &\equiv \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty dT e^{i(E+i\varepsilon)T/\hbar} K_\ell\,(z_b,z_a;T)\,, \end{aligned} \tag{2.13}$$

où $\varepsilon > 0$

de même,

$$K_\ell\,(z_b,z_a;T) = \int_0^\infty \frac{dE}{2\pi i} e^{-iET/\hbar} G(z_b,z_a;E). \tag{2.14}$$

Nous remarquons que la fonction de Green $G(z_b,z_a;E)$ n'est autre que la transformée de Fourier du propagateur$K_\ell(z_b,t_b;z_a,t_a)$.

Après l'introduction du double changement de variables $x \longrightarrow z$ et $t \longrightarrow \mathfrak{s}$, nous examinons dans ce qui suit, comment se transforme l'expression générale du propagateur(2.7).

L'énergie cinétique de la molécule de masse μ dans un intervalle de temps infinitésimal ε est défini par :

$$\varepsilon T_j = \frac{\mu}{2}\frac{[x_j - x_{j-1}]^2}{\varepsilon} = \frac{\mu}{2}\frac{[f\,(z_j) - f\,(z_{j-1})]^2}{\varepsilon}. \tag{2.15}$$

Le terme $(x_j - x_{j-1})$ apparaissant d'une manière explicite dans l'équation ci-dessus s'écrit :

$$\triangle x_j = x_j - x_{j-1}\ , \tag{2.16}$$

où

$$\begin{cases} x_j = f(z_j) \\ x_{j-1} = f(z_{j-1}) \end{cases}. \tag{2.17}$$

Nous utilisons la notion de la mid-point :

$$\widetilde{z}_j = \frac{z_{j-1} + z_j}{2}, \tag{2.18}$$

et

$$\Delta z_j = z_j - z_{j-1}. \tag{2.19}$$

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

$$\begin{cases} z_j = \widetilde{z}_j + \frac{\Delta z_j}{2} \\ z_{j-1} = \widetilde{z}_j - \frac{\Delta z_j}{2} \end{cases}. \tag{2.20}$$

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

$$f(z_j) = f\left(\widetilde{z}_j + \frac{\Delta z_j}{2}\right) \equiv f(\widetilde{z}_j) + f'(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f^{(2)}(\widetilde{z}_j)\frac{(\Delta z_j)^2}{8} + f^{(3)}(\widetilde{z}_j)\frac{(\Delta z_j)^3}{48} + ..., \tag{2.21}$$

de même

$$f(z_{j-1}) = f\left(\widetilde{z}_j - \frac{\Delta z_j}{2}\right) \equiv f(\widetilde{z}_j) - f'(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f^{(2)}(\widetilde{z}_j)\frac{(\Delta z_j)^2}{8} - f^{(3)}(\widetilde{z}_j)\frac{(\Delta z_j)^3}{48} + ... \tag{2.22}$$

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

$$\Delta x_j = f(z_j) - f(z_{j-1}) \equiv f'(\widetilde{z}_j)\Delta z_j + f^{(3)}(\widetilde{z}_j)\frac{(\Delta z_j)^3}{24}, \tag{2.23}$$

ce qui donne :

$$(\Delta x_j)^2 = f'^2(\widetilde{z}_j)(\Delta z_j)^2\left[1 + \frac{1}{12}\frac{f^{(3)}(\widetilde{z}_j)}{f'(\widetilde{z}_j)}(\Delta z_j)^2\right], \tag{2.24}$$

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

Le terme énergie cinétique aura pour forme :

$$\varepsilon T_j = \frac{\mu(\triangle z_j)^2 f'^2(\widetilde{z}_j)}{2\varepsilon}\left[1 + \frac{1}{12}(\triangle z_j)^2 \frac{f'''(\widetilde{z}_j)}{f'(\widetilde{z}_j)}\right]. \tag{2.25}$$

En effet, le terme représentant l'énergie potentielle V_j se transforme comme suit :

$$\varepsilon V(x_j) = \varepsilon V\left\{f(\widetilde{z}_j\right\} + 0(\varepsilon^2) \equiv \varepsilon V(f_j). \tag{2.26}$$

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

$$dt = \left[f^{'}(z(\mathfrak{s}))\right]^2 d\mathfrak{s}. \tag{2.27}$$

Le nouvel intervalle de temps est :

$$\sigma_j = s_j - s_{j-1}. \tag{2.28}$$

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

$$\varepsilon = \sigma_j f'(z_j) f'(z_{j-1}). \tag{2.29}$$

Nous avons en outre :

$$f'\left(z_j\right) = f'\left(\widetilde{z}_j\right) + f^{(2)}(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f^{(3)}(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} + ..., \tag{2.30}$$

et

$$f'\left(z_{j-1}\right) = f'\left(\widetilde{z}_j\right) - f^{(2)}(\widetilde{z}_j)\frac{\Delta z_j}{2} + f^{(3)}(\widetilde{z}_j)\frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{8} + ... \tag{2.31}$$

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

$$f'(z_j)f'(z_{j-1}) = \left[f'(\widetilde{z}_j)\right]^2\left[1 + \frac{\left(\Delta z_j\right)^2}{4}\left\{\frac{f_j^{(3)}}{f_j'} - \left(\frac{f_j^{(2)}}{f_j'}\right)^2\right\}\right]. \tag{2.32}$$

Après la transformation nous pouvons aussi écrire ε comme :

$$\varepsilon = \sigma_j f_j'^2\left\{1 + \frac{1}{4}\left(\Delta z_j\right)^2\left[\frac{f_j^{(3)}}{f_j'} - \left(\frac{f_j''}{f_j'}\right)^2\right]\right\}. \tag{2.33}$$

L'énergie cinétique devient :

$$\begin{aligned}\frac{\mu}{2\varepsilon}\left(\Delta x_j\right)^2 = \frac{\mu}{2}f_j'^2\left(\Delta z_j\right)^2\left(1 + \frac{1}{12}\frac{f^{(3)}\left(\widetilde{z}_j\right)}{f'\left(\widetilde{z}_j\right)}\left(\Delta z_j\right)^2\right) \\ \times \frac{1}{\sigma_j f_j'^2\left\{1 + \frac{1}{4}\left(\Delta z_j\right)^2\left(\frac{f_j^{(3)}}{f_j'} - \frac{f_j''^2}{f_j^2}\right)\right\}}.\end{aligned} \tag{2.34}$$

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

$$\frac{\mu}{2\varepsilon}(\Delta x_j)^2 = \frac{\mu}{2\sigma_j}(\Delta z_j)^2 + \frac{\mu}{8\sigma_j}(\Delta z_j)^4 \left(\frac{f_j''^2}{f_j{}^2} - \frac{2}{3}\frac{f_j^{(3)}}{f_j'}\right), \tag{2.35}$$

Le terme exponentiel du propagateur est donné par :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j} = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{\mu}{2\sigma_j}(\Delta z_j)^2 - \sigma_j\ f_j'^2 V_j + \frac{\mu}{8\sigma_j}\left(\frac{f_j''^2}{f_j{}^2} - \frac{2}{3}\frac{f_j^{(3)}}{f_j'}\right)(\Delta z_j)^4\right\}\right], \tag{2.36}$$

alors que le terme énergie potentielle (2.26) s'écrira comme :

$$\varepsilon V(x_j) = \sigma_j f_j'^2 V(f_j) \equiv \sigma_j f_j'^2 V_j. \tag{2.37}$$

Considérons maintenant la mesure :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j = \prod_{j=1}^{N-1} f'(z_j)\, dz_j. \tag{2.38}$$

Où

$$dx_j = f'(z_j) dz_j, \tag{2.39}$$

Donc la relation (2.38) devient :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j = \left[f'(z_N)\, f'(z_0)\right]^{-\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N} \sqrt{f'(z_j)\, f'(z_{j-1})} \prod_{j=1}^{N-1} dz_j. \tag{2.40}$$

Pour simplifier les calculs en utilisant la relation de la démocratie :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dz_j = \prod_{j=1}^{N} d(\triangle z_j). \tag{2.41}$$

Et le résultat :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-ax^2 - bx^4\right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-ax^2 - \frac{3b}{4a^2}\right), \tag{2.42}$$

Dans notre cas :

$$\begin{cases} a = \frac{\mu}{2i\hbar\sigma_j} \\ b = \frac{\mu\lambda_j}{8i\hbar\sigma_j} \end{cases}, \tag{2.43}$$

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

Nous aboutissons à :

$$e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j} = \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{\mu}{2\sigma_j} (\Delta z_j)^2 - \sigma_j \left[f_j'^2 V_j + \triangle V_j \right] \right\}, \tag{2.44}$$

avec

$$\triangle V_j = \frac{3\hbar^2}{8\mu} \lambda_j. \tag{2.45}$$

La nouvelle forme du propagateur $K_\ell(z_b, z_a; s_b)$ prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} K_\ell(z_b, z_a; s_b) = \lim_{N\to\infty} \left[f'(z_b) f'(z_a) \right]^{\frac{-1}{2}} \prod_j^N \left[\frac{\mu}{2i\pi\hbar\sigma_j} \right]^{\frac{1}{2}} \prod_j^{N-1} dz_j \\ \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{\mu(\Delta z_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j \left[f_j'^2 V_j + \triangle V_j \right] \right\} \right]. \end{aligned} \tag{2.46}$$

Le pseudo temps "$\mathfrak{s}$ " vérifie la condition :

$$T = t_b - t_a \equiv \int_{s_a}^{s_b} d\mathfrak{s} \left[f'(z(\mathfrak{s})) \right]^2. \tag{2.47}$$

Cette condition peut être formulée comme suit :

$$\left[f'(z_b) f'(z_a) \right] \int_0^\infty ds \delta \left[T - \int_{s_a}^{s_b} d\mathfrak{s} \left[f'(z(\mathfrak{s}) \right]^2 \right] = 1. \tag{2.48}$$

Le propagateur après l'injection de la fonction delta de Dirac relative aux paramètres t et $\mathfrak{s}$ devient :

$$\begin{aligned} K_\ell \left(f(z_b), t_b; f(z_a), t_a \right) = \lim_{N\to\infty} f'(z_b) f'(z_a) \\ \times \int_0^\infty \delta \left(T - \int_{s_z}^{s_b} d\mathfrak{s} \left[f'(z(\mathfrak{s}) \right]^2 \right) K_N \, ds. \end{aligned} \tag{2.49}$$

Où K_N est donné [12] par :

$$\begin{aligned} K_N = \left[f'(z_b) f'(z_a) \right]^{-\frac{1}{2}} \int \prod_{j=1}^N \left(\frac{\mu}{2i\pi\hbar \, \sigma_j} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j} \prod_{j=1}^{N-1} dz_j \\ \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{\mu(\Delta z_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j \left[f_j'^2 V_j + \triangle V_j \right] \right\} \right]. \end{aligned} \tag{2.50}$$

La transformation de Fourier d'une fonction est :

$$\Psi\left(t\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\ \bar{\Psi}(E)dE, \tag{2.51}$$

et

$$\bar{\Psi}\left(E\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{0}^{+\infty}e^{\frac{iEt}{\hbar}}\Psi\left(t\right)dt. \tag{2.52}$$

Nous pouvons montrer que :

$$\delta\left(E\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \tag{2.53}$$

et

$$\delta\left(t\right)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{iEt}{\hbar}}dE. \tag{2.54}$$

D'où alors :

$$\delta\left(T-\int_{s_a}^{s_b}d\mathfrak{s}\left[f\,'(z(\mathfrak{s}))\right]^2\right)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{iE}{\hbar}\left(T-\int_{s_a}^{s_b}d\mathfrak{s}f'\left[(z(\mathfrak{s}))\right]^2\right)}\ \ dE. \tag{2.55}$$

Le propagateur devient :

$$\begin{aligned}K_{\ell}\left(f\left(z_b\right),t_b;f\left(z_a\right),t_a\right)=&\lim_{N\to\infty}\frac{1}{2\pi\hbar}f'\left(z_a\right).f'\left(z_b\right)\left(\frac{\mu}{2i\pi\hbar\sigma_j}\right)^{\frac{N}{2}}\int_0^{\infty}ds\\&\times\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{iTE}{\hbar}}dEe^{\frac{i}{\hbar}E\int_0^{s_b}d\mathfrak{s}f'^2}K_N.\end{aligned} \tag{2.56}$$

Après le développement la nouvelle expression du propagateur s'écrit :

$$\begin{aligned}K_{\ell}\left(f\left(z_b\right),t_b;f\left(z_a\right),t_a\right)=&\lim_{N\to\infty}\frac{\sqrt{f'\left(z_b\right)f'\left(z_a\right)}}{2\pi\hbar}\ \left(\frac{\mu}{2i\pi\hbar\sigma_j}\right)^{\frac{N}{2}}\int_0^{\infty}ds\\&\times\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{iET}{\hbar}}dE\int_{-\infty}^{+\infty}...\int_{-\infty}^{+\infty}\prod_{j=1}^{N-1}\\&dz_j\exp\left(\sum_{j=1}^{N}\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j\right).\end{aligned} \tag{2.57}$$

Avec

$$\mathcal{S}_j=\frac{\mu}{2\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2-\sigma_j\left(f_j'^2V_j+\triangle V_j-Ef_j'^2\right). \tag{2.58}$$

Nous pouvons extraire la fonction de Green $G\left(z_b, z_a; E\right)$ transformée de fourier du propagateur :

$$K_\ell\left(z_b, z_a; T\right) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{iTE}{\hbar}} G\left(z_b, z_a; E\right) dE \ . \tag{2.59}$$

Où

$$G\left(z_b, z_a; E\right) = \sqrt{f'\left(z_b\right) f'\left(z_a\right)}\int_0^\infty ds P\left(z_b,\ z_a; \mathbf{S}\right), \tag{2.60}$$

avec $\mathbf{S} = s_b - s_a$

Après identification :

$$P\left(z_b, z_a; \mathbf{S}\right) = \lim_{N\to\infty}\int ... \int \prod_{j=1}^{N}\left(\frac{\mu}{2i\pi\hbar\ \sigma_j}\right)^{\frac{1}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dz_j \exp\frac{i}{\hbar}\sum_{j=1}^{N}\widetilde{\mathcal{S}}_j \ , \tag{2.61}$$

où

$$\sum_{j=1}^{N}\widetilde{\mathcal{S}}_j = \sum_{j=1}^{N}\left\{\frac{\mu}{2\sigma_j}\left(\Delta z_j\right)^2 - \sigma_j\left[f_j'^2\left(V_j - E\right) + \triangle V_j\right]\right\}. \tag{2.62}$$

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

$$\widetilde{\mathcal{S}}\left[z(s)\right] = \int_0^\infty\left[\frac{\mu}{2}\left(\frac{dq}{d\sigma}\right)^2 - \widetilde{V}\left(z\right)\right] d\sigma, \tag{2.63}$$

avec

$$\widetilde{V}(z) = f'^2\left(z\right)\left[V(f\left(z\right)) - E\right] + \triangle V_j. \tag{2.64}$$

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

La fonction de Green donnée par (2.13) s'écrit finalement :

$$\begin{aligned} G(z_b, z_a; E) = \lim_{N\to\infty}\left[f'\left(z_a\right) f'\left(z_b\right)\right]^{1/2}\int_0^\infty ds_b \prod_J^N\left[\frac{\mu}{2i\pi\hbar\sigma_j}\right]^{1/2}\prod_J^{N-1} dz_j \\ \times \prod_J^{N-1}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left\{\frac{\mu\left(\triangle z_j\right)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j f_j'^2\left(V_j - E\right) + \sigma_j\lambda_j\right\}\right]. \end{aligned} \tag{2.65}$$

Le but de l'étude de la fonction de Green $G(z_b, z_a; E)$ est de donner le spectre des énergies ainsi que les fonctions d'ondes correspondantes du système physique étudié.

2.4 Application

Dans le but d'illustrer la méthode présentée précédemment, nous proposons de l'appliquer au potentiel suivant :

2.4.1 Potentiel de Morse

Le potentiel de Morse a la forme suivante :

$$V(x) = V_0(1 - e^{-\alpha x})^2. \tag{2.66}$$

Nous cherchons à trouver le potentiel transformé $\tilde{V}(q)$ en utilisant les changements de variables suivants :

$$x = \frac{-2}{\alpha}\ln q,\ \frac{dt}{ds} = \left[f'(q)\right]^2 \quad ,\ f(q) = \frac{-2}{\alpha}\ln q, \tag{2.67}$$

ce qui donne

$$f'(q) = -\frac{2}{\alpha q},\quad f''(q) = \frac{2}{\alpha q^2},\quad f'''(q) = -\frac{4}{\alpha q^3},\quad ds = \frac{\alpha^2 q^2}{4}dt. \tag{2.68}$$

La substitution de ces valeurs dans l'expression du potentiel transformé donne

$$\tilde{V}(q) = \frac{4}{\alpha^2 q^2}\left[V_0\left(1 - q^2\right)^2 - E\right] + \frac{3}{8}\frac{\hbar^2}{\mu}\left\{\frac{1}{q^2} - \frac{4}{3}\frac{1}{q^2}\right\}, \tag{2.69}$$

ou encore

$$\tilde{V}(q) = \frac{4\left(V_0 - E\right)}{\alpha^2}\frac{1}{q^2} - \frac{8V_0}{\alpha^2} + \frac{4V_0 q^2}{\alpha^2} - \frac{\hbar^2}{8\mu q^2}. \tag{2.70}$$

On pose

$$\omega^2 = \frac{8V_0}{\mu\alpha^2} \quad \text{et} \quad \upsilon^2 = \frac{2\mu\left(V_0 - E\right)}{\hbar^2\alpha^2}, \tag{2.71}$$

le nouveau potentiel prend la forme suivante :

$$\tilde{V}(q) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 q^2 + \hbar^2\frac{\left(4\upsilon^2 - \frac{1}{4}\right)}{2\mu q^2} - \mu\omega^2. \tag{2.72}$$

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

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique des transformations spatio-temporelles dans le formalisme de Feynman dans le cas de potentiel compliqué.

Chapitre 3

Propriétés thermodynamiques

3.1 Introduction

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

En outre, la thermodynamique est la branche de la physique qui traite de la dépendance des propriétés des corps à la température, des phénomènes où interviennent des échanges thermiques, et des transformations de l'énergie entre différentes formes.

Le mot thermodynamique vient du grec signifiant respectivement chaleur et force (travail ou mouvement). De plus, Ce mot composé veut dire mouvement produit à partir de chaleur.

On peut décrire la thermodynamique de deux manières ou selon deux aspects différents :

L'aspect macroscopique(La thermodynamique classique ou phénoménologique) :

On s'intéresse aux propriétés de la matière de la manière où le système à l'échelle globale ou macroscopique, alors les propriétés sont décrites par des variables d'état macroscopiques (P, V, T, m, ...).

L'aspect microscopique (La thermodynamique statistique) :

On s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques individuelles des molécules ou des atomes (Pi, Vi, Ei, ...).

Selon que l'on considère l'un ou l'autre de ces deux aspects, on distingue alors entre la

thermodynamique classique ou statique.

3.2 Les principes de la thermodynamique

Les principes de la thermodynamique sont les principales lois qui régissent la thermodynamique. Il existe quatre principes fondamentaux :

3.2.1 Principe zéro de la thermodynamique

Le zéroième principe de la thermodynamique exprime un fait observable dans le cas où plusieurs systèmes de n'importe quelles natures sont en équilibre thermique :

Si deux systèmes A et C sont chacun en équilibre thermique avec un troisième systèmes B, alors A et C sont en équilibre thermique l'un avec l'autre. Ce principe est une loi empirique établie seulement par des observations expérimentales [18].

3.2.2 Premier principe de la thermodynamique

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, sous forme de travail et de chaleur [18].

$$dE_{tot} = \Delta W + \Delta \mathfrak{q}. \tag{3.1}$$

3.2.3 Deuxième principe de la thermodynamique

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi principe d'évolution déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite entropie (S).

Le deuxième principe de la thermodynamique (également connu sous le nom de deuxième loi de la thermodynamique ou principe de Carnot) établit l'irréversibilité des phénomènes physiques, toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie. Son entropie ne peut qu'augmenter [19] :

$$dS \geq 0 \ . \tag{3.2}$$

3.2.4 Troisième principe de la thermodynamique

Il s'appelle aussi principe de Nerst, qui concerne les propriétés de la matière dans le voisinage du zéro absolu, l'entropie, comme l'énergie n'est connue en général qu'à un constant additif pré puisque le deuxième principe ne permet que de calculer des variations d'entropie. L'entropie d'un système fermé tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro [19].

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \ . \tag{3.3}$$

3.3 Définitions

3.3.1 Le gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique décrivant le comportement de tous les gaz réels aux basses pressions et hautes températures. Le gaz parfait est défini par l'équation d'état suivante [18] :

$$P\mathbf{V} = nRT \ , \tag{3.4}$$

avec $P[atm]$ la pression, $\mathbf{V}[m^3]$ le volume, $n[mole]$ le nombre de moles de gaz, $R = 8.314[J.Mole^{-1}.K^{-1}]$ la constante des gazs parfaits, $T[K]$ la température du gaz.

3.3.2 Notion de température :

La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre selon une échelle prédéfinie, donc la température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière [18].

A la température 0K (Zéro absolu à $-273°C$), les atomes et les molécules qui constituent la matière sont figées.

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius qui précède toute autre échelle.

$$T(K) = T(^0C) + 273, \tag{3.5}$$

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

3.3.3 Le travail

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique, plus précisément le travail échangé s'exprime comme le produit d'une variable d'état intensive (tension, pression, potentiel électrique, champ électrostatique) par la variation d'une variable d'état extensive (longueur, volume, charge électrique, moment dipolaire total) [18],d'où le travail élémentaire est défini par la relation

$$\Delta W = -Pd\mathbf{V} \ . \tag{3.6}$$

Pour une transformation finie entre l'état initial (V_1) et l'état final (V_2), la variation du travail est [20] :

$$W_{12} = -\int_{\mathbf{V}_1}^{\mathbf{V}_2} Pd\mathbf{V}. \tag{3.7}$$

Le travail est énergie exprimée en $[J]$ ou en $[cal]$.

3.3.4 La chaleur

La chaleur est un transfert d'énergie qui ne découle pas du déplacement du point d'application d'une force [18].On appelle chaleur la différence entre la variation d'énergie totale entre deux instants et le travail des forces extérieures. Elle sera notée [19] :

$$\mathfrak{q} = E - W \ . \tag{3.8}$$

Elle s'exprime en joules ($1J = 1Kg.m^2.S^{-2}$). Dans le cas d'une transformation infinitésimale, cette équation devient :

$$\Delta\mathfrak{q} = dE - dW. \tag{3.9}$$

La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

3.3.5 La Fonction de partition

L'étude des propriétés fondamentales thermodynamiques nécessitent la connaissance des fonctions de partition (quantité sans dimension). Par conséquent, le calcul de ces dernières doit se faire de façon minutieuse.

Ces fonctions de partition s'obtiennent de différentes façons suivant la nature de l'espèce (atomique ou moléculaire).Pour un système quantique de N particules, placé en contact avec un thermostat à la température T_t, la probabilité de trouver le système dans le micro état n, d'énergie E_n est donné par [19] :

$$p(n) = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{K_B T}\right)}{Q} = \frac{\exp\left(-\beta E_n\right)}{Q}. \tag{3.10}$$

On appelle fonction de partition d'un système de N particules dans un volume V, placé en contact avec un thermostat de température T_t, la quantité [19] :

$$Q = \sum_{0<E_n<\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \sum_{0<E_n<\infty} \exp\left(-\beta E_n\right). \tag{3.11}$$

Avec $\beta = \frac{1}{K_B T}$ et $k_B = 1,38..10^{-23} J.K^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Avec la connaissance la fonction de partition, on peut calculer simplement les propriétés thermodynamiques comme l'énergie libre, la chaleur spécifique, l'entropie, ...

3.3.6 L'énergie interne

L'énergie totale d'un système est donnée par :

$$\Delta U = U_B - U_A = W + \mathfrak{q}. \tag{3.12}$$

avec

U est l'énergie interne du système. Elle est la somme des énergies cinétiques microscopiques qui due à l'agitation thermique des particules et des énergies potentielles issue de toutes les forces internes au système (interactions intramoléculaires et intermoléculaires).

Soit un système fermé en échangeant avec l'extérieur du travail W et de la chaleur Q fermé évoluant d'un état A à un état B , sans que son énergie mécanique change C'est une fonction d'état du système. Sa variation dépend de l'état final et l'état initial d'équilibre et non pas de la nature de la translation.La quantité $(W+ Q)$ est la variation de l'énergie interne du système. On ne tient pas compte des énergies cinétique et potentielle [21] ;

$$\Delta U = U_B - U_A = W + \mathfrak{q}. \tag{3.13}$$

ΔU ne dépend que des états A et B et non du chemin suivi L'énergie d'un système en contact avec un thermostat fluctue. Sa valeur moyenne est [22] :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \tag{3.14}$$

U est une grandeur d'état extensive. Elle s'exprime en joule.

3.3.7 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique c'est la quantité de chaleur qu'il faut utiliser pour augmenter la température d'une unité de masse d'une substance d'un degré. Est sensible à tous les changements

d'états car nouveaux degrés de libertés [23] :

$$C = -k\beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}. \tag{3.15}$$

3.3.8 Energie libre

La transformation de Legendre de l'énergie interne du système qui remplace l'entropie par la température comme variable indépendante, est donnée l'énergie libre F [24] :

$$F = U - TS \ . \tag{3.16}$$

En thermodynamique statistique, l'énergie libre apparait comme l'une des fonctions fondamentales, puisqu'elle est directement reliée à la fonction de partition Q par la relation

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Q. \tag{3.17}$$

3.3.9 Entropie

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

* L'entropie S d'un système croit si le système tend vers son équilibre d'où : $\Delta S > 0$.

* L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

L'entropie dans une transformation réversible, comme le quotient de la variation de la quantité de chaleur transférée à un système par la température absolue de celui-ci elle se mesure en joule par kelvin ($j.k^{-1}$). C'est toujours une différence d'entropie qui est mesurée, :

$$dS = \frac{\delta \mathfrak{q}(r)}{T(\theta)}. \tag{3.18}$$

La thermodynamique statistique permet de préciser que l'entropie caractérise le désordre microscopique d'un système, son degré de désorganisation. L'entropie d'un système rend donc compte du degré de dispersion de l'énergie (thermique, chimique, etc.) au sein même du système. Et selon le deuxième principe de la thermodynamique, l'énergie d'un système isolé a tendance à se disperser le plus possible. Son entropie a donc, de même, tendance à augmenter.

Par ailleurs, selon la loi de Boltzmann, l'entropie est proportionnelle au logarithme népérien du nombre de micro-état d'un système :

$$S = k_B \ln w, \tag{3.19}$$

où w est la probabilité thermodynamique de l'état d'équilibre.

L'état d'équilibre étant celui qui offre le plus de possibilités de réalisations microscopiques, l'entropie est maximum à l'équilibre.

3.3.10 Enthalpie

L'enthalpie H d'un système est l'énergie totale, elle est donnée par :

$$H = U + P\mathbf{V}. \tag{3.20}$$

Elle est exprimée en joules (J) ou en kilojoules (kJ).

Le terme PV correspond à l'énergie d'expansion ou de compression du système. H toujours supérieur à $U.H$ est une fonction d'état. Elle joue un rôle fondamental dans les transformations isobares, elle est très utile en chimie.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes de la thermodynamique et nous avons donnés les définitions de quelques grandeurs thermodynamiques comme la fonction de partition, l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre et d'autres grandeurs.

Chapitre 4

Détermination des grandeurs thermodynamiques du potentiel de Tietz via les intégrales de Feynman

L'intégrale de chemin est un outil très puissant pour l'étude des problèmes de la mécanique quantique [25]. Il existe des problèmes qui peuvent être facilement résolus, qui sont reliés à des systèmes un peu particuliers et très simples. Mais la plupart des problèmes physiques ne peuvent pas être traités d'une manière exacte ; virtuellement, aucun système physique ne peut être étudié sans les méthodes d'approximations [26]. Parmi les méthodes proposées pour résoudre de tels problèmes, nous citons la méthode de supersymétrie en mécanique quantique et la méthode de Nikiforov-Uvarov (N-U) [27].

Nous calculerons dans la première partie de ce chapitre, l'intégrale de chemin pour le potentiel de Tietz puis les spectres des états $\ll \ell \neq 0 \gg$ et nous étudierons dans la deuxième partie les propriétés thermodynamiques de ce potentiel.

4.1 Traitement du potentiel de Tietz par le formalisme de Feynman

4.1.1 Le potentiel de Tietz

La fonction de l'énergie potentielle de Tietz [28] pour les molécules diatomiques est donnée par :

$$V_{_T}(r) = D_e\left(1 - \frac{(\exp\alpha' r_e) + q}{(\exp\alpha' r) + q}\right)^2; \qquad \alpha^{'} = 2\alpha, \tag{4.1}$$

où D_e est l'énergie de dissociation, $\alpha^{'}$ est l'ordre du potentiel, r_e représente la longueur de la liaison à l'équilibre et q est le paramètre de déformation.

4.1.2 Résolution du potentiel de Tietz par le formalisme de Feynman

En coordonnées sphériques, le propagateur relatif avec un potentiel de Tietz entre deux points espace-temps $(\vec{r}_a, t_a)$ et $(\vec{r}_b, t_b)$ s'écrit comme [29] :

$$k(\vec{r}_b, t_b; \vec{r}_a, t_a) = \frac{1}{4\pi r_b r_a}\sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1) \times k_\ell(\vec{r}_b, t_b; \vec{r}_a, t_a)\, P_\ell(\cos\theta), \tag{4.2}$$

où $P_\ell(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre et $\theta \equiv (\vec{r}_b, \vec{r}_a)$ et le propagateur radial k_ℓ est donné par :

$$k_\ell(r_b, t_b; r_a, t_a) = \lim_{N\longrightarrow\infty}\int \prod_{j=1}^{N}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathcal{S}_j\right] \times \prod_{j=1}^{N}\left[\frac{\mu}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right]^{\frac{1}{2}}\prod_{j=1}^{N-1} dr_j, \tag{4.3}$$

avec

$$\mathcal{S}_j = \frac{\mu}{2\varepsilon}(\Delta r_j)^2 - \varepsilon V_{eff}(r_j), \tag{4.4}$$

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

Cette intégrale de chemin (4.3) ne peut pas être résolue pour des états de moment angulaire non nul ($\ell \neq 0$). Dans le but de surmonter cette difficulté, nous appliquons une approximation pour le terme centrifuge de Badawi [30]. Elle est donnée par :

$$\frac{\hbar^2\ell(\ell+1)c^2}{2\mu r^2 c^2} = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}\left(C_1 + C_2\frac{1}{\exp(\alpha' r) + q} + C_3\frac{1}{(\exp(\alpha' r) + q)^2}\right). \tag{4.5}$$

Les constantes C_i apparaissant dans (4.5) sont définies comme [30] :

$$\begin{cases} C_1 = 1 - (\frac{1+q\exp(-2\alpha re)}{u})^2[\frac{4u}{1+q\exp(-2\alpha re)} - (3+u)] \ ; \\ C_2 = 2\exp(u)(1+q\exp(-2\alpha re))[3(\frac{1-\eta}{u}) - (3+u)(\frac{2+q\exp(-2\alpha re)}{u})^2], \\ C_3 = \frac{\exp(2u)}{u^2}(1+q\exp(-2\alpha re))^4[(3+u) - \frac{2u}{1+q\exp(-2\alpha re)}]. \end{cases} \tag{4.6}$$

Avec $q = \exp(2\alpha r_{ij})$.

Afin de ramener la forme du potentiel étudié à celle qui ressemble à l'approximation du terme centrifuge (4.5), nous pouvons réécrire (4.1) comme :

$$V_T(r) = P_1 + \frac{P_2}{\exp(\alpha' r) + q} + \frac{P_3}{(\exp(\alpha' r) + q)^2}, \quad \alpha' = 2\alpha, \tag{4.7}$$

avec

$$\begin{cases} P_1 = D_e \\ p_2 = -2D_e(e^{2\alpha r_e} + q) \\ P_3 = D_e(e^{2\alpha r_e} + q)^2 \end{cases}, \tag{4.8}$$

d'où le potentiel effectif V_{eff} s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{eff}(r) &= \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + D_e\left(1 - \frac{(\exp(2\alpha r_e) + q}{(\exp(2\alpha r) + q}\right)^2 \\ &= K_1 + K_2\frac{\exp(-2\alpha r)}{1+q\exp(-2\alpha r)} + K_3\frac{\exp(-4\alpha r)}{(1+q\exp(-2\alpha r))^2}. \end{aligned} \tag{4.9}$$

$$\begin{cases} K_1 = P_1 + \gamma C_1 = D_e + \gamma C_1, & \gamma = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2} \\ K_2 = P_2 + \gamma C_2 = -2D_e(e^{2\alpha r_e} + q) + \gamma C_2, \\ K_3 = P_3 + \gamma C_3 = D_e(e^{2\alpha r_e} + q)^2 + \gamma C_3, \end{cases} . \tag{4.10}$$

Nous effectuons le changement de variable suivant pour simplifier et ramener le problème des états "ℓ" du potentiel de Tietz :

$$q\exp(-2\alpha r) = \frac{-t}{t+1} \ \Rightarrow \ \exp(-2\alpha r) = \frac{-t}{q(t+1)}, \tag{4.11}$$

ce dernier conduit à réécrire (4.9) comme :

$$V_{eff}(r) = K_1 - K_2\frac{t}{q} + K_3\frac{t^2}{q^2}. \tag{4.12}$$

Les fonctions hyperboliques déformées, définies pour la première fois par Arai [31] comme suit :

$$\begin{cases} \cosh_q x = \frac{1}{2}\left(\exp\left(x\right) + q\exp\left(-x\right)\right) \\ \sinh_q x = \frac{1}{2}\left(\exp\left(x\right) - q\exp\left(-x\right)\right) \\ \tanh_q x = \frac{\sinh_q x}{\cosh_q x} \end{cases}, \tag{4.13}$$

et on a la propriété :

$$\cosh_q^2\left(\alpha r\right) - \sinh_q^2\left(\alpha r\right) = q. \tag{4.14}$$

Par ailleurs, nous pouvons écrire :

$$\tanh_q\left(\alpha r\right) = \frac{\sinh_q\left(\alpha r\right)}{\cosh_q\left(\alpha r\right)} = \frac{1 - q\exp\left(-2\alpha r\right)}{1 + q\exp\left(-2\alpha r\right)} = \frac{1 + \frac{t}{t+1}}{1 - \frac{t}{t+1}} = 2t + 1, \tag{4.15}$$

ce qui donne :

$$t = \frac{\tanh_q\left(\alpha r\right) - 1}{2}. \tag{4.16}$$

La substitution de (4.16) dans (4.12) conduit à :

$$V_{eff} = K_1 + \frac{K_2}{2q} + \frac{K_3}{2q^2} + \left(\frac{-K_2}{2q} - \frac{K_3}{2q^2}\right)\tanh_q\left(\alpha r\right) + \left(\frac{K_3}{4q^2}\right)\tanh_q^2\left(\alpha r\right). \tag{4.17}$$

En utilisant la relation :

$$\tanh_q^2\left(\alpha r\right) = 1 - \frac{q}{\cosh_q^2\left(\alpha r\right)}. \tag{4.18}$$

En injectant(4.18) dans (4.17), il en résulte :

$$V_{eff}(r_j, \ell) = A\tanh_q\left(\alpha r_j\right) - \frac{B(\ell)}{\cosh_q^2\left(\alpha r_j\right)} + C(\ell), \tag{4.19}$$

avec

$$\begin{cases} A = \frac{-K_2}{2q} - \frac{K_3}{2q^2} \\ B = \frac{K_3}{4q} \\ C = K_1 + \frac{K_2}{2q} + \frac{K_3}{2q^2} \end{cases}. \tag{4.20}$$

Donc nous utilisons le changement suivant [32] :

$$y = r - \frac{1}{\alpha}\ln\sqrt{q}, \tag{4.21}$$

alors

$$\begin{aligned}\sinh_q(\alpha r) &= \sqrt{q}\sinh(\alpha y); \cosh_q(\alpha r) = \sqrt{q}\cosh(\alpha y),\\ \tanh_q(\alpha r) &= \frac{\sinh_q(\alpha r)}{\cosh_q(\alpha r)} = \frac{\sinh(\alpha y)}{\cosh(\alpha y)} = \tanh(\alpha y),\end{aligned} \tag{4.22}$$

ceci conduit à

$$V_{eff}(y,\ell) = A\tanh(\alpha y) - \frac{B'}{\cosh^2(\alpha y)} + C\ , \tag{4.23}$$

avec

$$\begin{cases} A = \frac{-K_2}{2q} - \frac{K_3}{2q^2} = \frac{2D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)-\gamma C_2}{2q} - \frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2+\gamma C_3}{2q^2} \\ B' = \frac{K_3}{4q^2} = \frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2+\gamma C_3}{4q^2} \\ C = K_1 + \frac{K_2}{2q} + \frac{K_3}{2q^2} = D_e + \gamma C_1 + \frac{-2D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)+\gamma C_2}{2q} + \frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2+\gamma C_3}{2q^2} \end{cases}. \tag{4.24}$$

Nous proposons de résoudre ce potentiel en utilisant la méthode de Duru-Kleinert qui repose sur une transformation spatio-temporelle. Cette dernière nous permet de passer du propagateur relatif au potentiel (4.23) à celui relatif au potentiel de Pöschl-Teller modifié dont le spectre a été déjà calculé.

4.1.3 Transformation des coordonnées d'espace et du temps

Nous introduisons souvent une transformation de coordonnées suivie d'une transformation locale du temps afin de rendre l'étude beaucoup plus accessible. Effectuons les changements d'espace et du temps suivants :

$$y = f\ (z) \equiv \left(\frac{1}{\alpha}\right)\arg\tanh\left(2\tanh^2(z) - 1\right), \tag{4.25}$$

$$dt = [f\ '(z)]^2 d\mathfrak{s}, \tag{4.26}$$

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

avec

$$f'^2(z) = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^2 \tanh^2(z)\,. \tag{4.27}$$

Nous avons, par ailleurs, que la fonction de Green relative à un propagateur donné, nous permet de tirer à partir de ses pôles le spectre des énergies, et les fonctions d'ondes correspondantes à partir des résidus aux pôles. Cette fonction est obtenue à partir de la transformée de Fourier du propagateur $k_\ell\left(r_b, r_a; T\right)$ comme suit :

$$k_\ell\left(r_b, r_a; T\right) = \frac{1}{2\pi i}\int G\left(r_b, r_a; E\right)\exp\left(\frac{-iET}{\hbar}\right)dE, \tag{4.28}$$

où

$$G\left(r_b, r_a; E\right) = \frac{i}{\hbar}\left[f^{'}\left(z_a\right)f^{'}\left(z_b\right)\right]^{\frac{1}{2}}\int_0^\infty \hat{k}_\ell\left(z_b, z_a; s_b\right)ds_b, \tag{4.29}$$

le propagateur devient :

$$\hat{k}_\ell\left(z_b, z_a; s_b\right) = \int \mathfrak{D}z\left(\mathfrak{s}\right)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^{s_b}\left(\frac{\mu}{2}\dot{z}^2 - f^{'2}\left(z\right)\left[V\left(f\left(z\right)\right) - E\right] - \Delta V\left(z\right)\right)d\mathfrak{s}\right], \tag{4.30}$$

et la correction quantique $\Delta V(z)$ est donnée par :

$$\Delta V\left(z\right) = \frac{\hbar^2}{8\mu}\left[3\frac{\left[f^{''}\left(z\right)\right]^2}{\left[f^{'}\left(z\right)\right]^2} - \left[2\frac{f^{'''}\left(z\right)}{f^{'}\left(z\right)}\right]\right]. \tag{4.31}$$

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

La transformation (4.25) nous permet d'écrire l'expression pour les dérivés de $f\left(z\right)$ dans des ordres différents :

$$f^{'}\left(z\right) = \frac{1}{\alpha}\coth\left(z\right) \quad ; \quad f^{''}\left(z\right) = -\frac{1}{\alpha\sinh^2\left(z\right)} \quad ; \quad f^{'''}\left(z\right) = \frac{2}{\alpha}\frac{\cosh\left(z\right)}{\sinh^3\left(z\right)}, \tag{4.32}$$

la correction devient :

$$\Delta V\left(z\right) = -\frac{\hbar^2}{8\mu}\left[\frac{3}{\cosh^2 z} + \frac{1}{\sinh^2 z}\right]. \tag{4.33}$$

Par ailleurs, la transformation (4.26) conduit à une nouvelle expression du potentiel (4.23) :

$$V_{eff}\left(f\left(z\right)\right) = A\left(-1 + 2\tanh^2\left(z\right)\right) - B'\left[1 - \left(-1 + 2\tanh^2\left(z\right)\right)^2\right] + C, \tag{4.34}$$

on multiplie l'équation par $f^{'2}\left(z\right)$, nous trouvons :

$$f^{'2}\left(z\right)V_{MR}\left(f\left(z\right)\right) = \frac{\left(-C - A\right)}{\alpha^2\cosh^2 z} + \frac{4B^{'}}{\alpha^2\sinh^2 z} - \frac{\left(-C + A\right)}{\alpha^2}, \tag{4.35}$$

on aura :

$$f'^{2}(z)\left[V_{eff}\left(f(z)\right)-E\right]+\Delta V'(z)=\frac{(A+C+E)+\left(\frac{\hbar^{2}}{8\mu}\right)}{\alpha^{2}\sinh^{2}z}-\frac{\frac{4B'}{\alpha^{2}}+\left(\frac{3\hbar^{2}}{8\mu}\right)}{\cosh^{2}z}+\frac{(A-C-E)}{\alpha^{2}}. \tag{4.36}$$

En tenant compte de (4.36) et (4.33), le propagateur (4.30) devient :

$$\begin{aligned}\hat{k}_{\ell}(z_b,z_a;s_b)&=\exp\left[\frac{i}{\hbar}s_b\frac{(E+C-A)}{\alpha^{2}}\right]\\&\times\int\mathfrak{D}z(\mathfrak{s})\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{s_b}\left(\frac{\mu}{2}\dot{z}^{2}-\frac{\hbar^{2}}{2\mu}\left[\frac{\eta(\eta-1)}{\sinh^{2}z}-\frac{\upsilon(\upsilon-1)}{\cosh^{2}z}\right]\right)d\mathfrak{s}\right]\\&=\exp\left[\frac{i}{\hbar}s_b\frac{(E+C-A)}{\alpha^{2}}\right]\;k_{\ell}^{MPT}(z_b,z_a;s_b),\end{aligned} \tag{4.37}$$

où

$$\begin{cases}\upsilon=\frac{1}{2}\pm\sqrt{1+\frac{8\mu B'}{\alpha^{2}\hbar^{2}}}\\ \eta=\frac{1}{2}\pm\sqrt{\frac{-2\mu(E+C+A)}{\alpha^{2}\hbar^{2}}}\end{cases}. \tag{4.38}$$

L'intégrale de chemin (4.37) est similaire à la mise à jour au potentiel de Pöschl-Teller modifié, qui est un problème résolu est connu. En fait, l'adaptation de la notation de Frank et Wolf, la solution de l'intégrale de parcours lit $2s=\eta(\eta-1)$, $-2c=\upsilon(\upsilon-1)$, et en introduisant les nombres k_1, k_2 qui sont définis en fonction de c et s.

Alors on a :

$$\begin{cases}k_1=\frac{1}{2}\left[1\pm\left(\frac{1}{4}-2C\right)^{\frac{1}{2}}\right]\\ k_2=\frac{1}{2}\left[1\pm\left(\frac{1}{4}+2s\right)^{\frac{1}{2}}\right]\end{cases}. \tag{4.39}$$

L'expression de propagateur de Pöschl-Teller modifié s'écrit comme :

$$k_{\ell}^{MPT}(z_b,z_a;s_b)=\sum_{n=0}^{N_m}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}s_bE_n^{MPT}\right)\chi_{n,\ell}^{T(k_1,k_2)}(z_b)\,\chi_{n,\ell}^{T*(k_1,k_2)}(z_a). \tag{4.40}$$

La limite supérieure N_m désigne le nombre maximal d'états avec $0,1,...,n\leq N_m\leq K_1-K_2-\frac{1}{2}$. Les signes dépendent des conditions aux limites pour $z\to 0$ et $z\to\infty$, respectivement. Les fonctions d'onde des états liés sont explicitement données par [33] :

$$\begin{aligned}\chi_{n,\ell}^{T(k_1,k_2)}(z) &= N_n^{(K_1,K_2)}(\sinh(z))^{2K_2-\frac{1}{2}}(\cosh(z))^{2K_1+\frac{3}{2}} \\ &\times 2F_1\left(-K_1+K_2+K;-K_1+K_2-K;2K_2;-\sinh^2(z)\right) \\ &= \left[\frac{2n11\,(2K_1-1)\,\Gamma(2K_1-n-1)}{\Gamma(2K_2+n)\,\Gamma(2K_1-2K_2-n)}\right]^{\frac{1}{2}}(\sinh(z))^{2K_2-\frac{1}{2}}(\cosh(z))^{2n-2K_1+\frac{3}{2}} \\ &\times P_n^{[2K_2,2(K_1-K_2-n)-1]}\left(\frac{1-\sinh^2(z)}{\cosh^2(z)}\right), \end{aligned} \tag{4.41}$$

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

$$N_n^{(K_1,K_2)} = \frac{1}{\Gamma(2K_2)}\left[\frac{(2K-1)\,\Gamma(K_1+K_2-K)\,\Gamma(K_1+K_2+K-1)}{\Gamma(K_1-K_2+k)\,\Gamma(K_1-k_2-K+1)}\right], \tag{4.42}$$

avec

$$K = K_1 - K_2 - n, \tag{4.43}$$

où les énergies sont données par :

$$E_n^{MPT} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[2(k_1-k_2-n)-1\right]^2. \tag{4.44}$$

Nous utiliserons les fonctions d'ondes(4.41) et les valeurs propres (4.44) du propagateur de Pöschl-Teller modifié dans ce qui suit pour déterminer les fonctions d'onde et le spectre d'énergie du potentiel de Tietz.

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

En substituant (4.40) dans (4.37), nous trouvons :

$$\begin{aligned}K_\ell(z_b,z_a;s_b) = \sum_{n=0}^{N_m}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}s_b\left[\frac{(E+C-A)}{\alpha^2}-E_n^{MPT}\right]\right\} \\ \times\,\chi_{n,\ell}^{T(k_1,k_2)}(z_b)\,\chi_{n,\ell}^{T*(k_1,k_2)}(z_a), \end{aligned} \tag{4.45}$$

avec N_m le nombre maximal des états excités.

En intégrant (4.45)sur le paramètre pseudo-temps s_b, nous obtenons :

$$G_\ell(r_b,r_a;E) = \sum_{n=0}^{N_m}\frac{\chi_{n,\ell}^{T(k_1,k_2)}(r_b)\,\chi_{n,\ell}^{T*(k_1,k_2)}(r_a)}{E_{n,\ell}^{MRM}-E}, \tag{4.46}$$

avec la valeur de k_1 et k_2 comme suit :

$$k_1 = \frac{1}{2}\left(1+\sqrt{\frac{8\mu B'}{\alpha^2\hbar^2}}\right) \equiv \frac{1}{2}(1+s)\ .$$
$$k_2 = \frac{1}{2}\left[\left(1+\frac{1}{2}(s-2n-1)\right) - \frac{2\mu A}{\hbar^2\alpha^2(s-2n-1)}\right], \tag{4.47}$$

et

$$s = \sqrt{1+\frac{8\mu B'}{\hbar^2\alpha^2}}. \tag{4.48}$$

En posant $u = \frac{1}{2}[1+\tanh(\alpha r)]$, d'après le potentiel de Pöschl-Teller, et l'équation du propagateur (4.45) nous obtenons la fonction d'onde de Tietz suivante :

$$\begin{aligned}\chi_{n,\ell}^{T(k_1,k_2)}(r) &= \frac{N_n^{(k_1,k_2)}}{\sqrt{\frac{1}{\alpha}}} u^{K_2-\left(\frac{1}{2}\right)}(1-u)^{\left(\frac{s}{2}\right)-K_2-n} \times 2F_1(-n, s-n; 2K_2; u)\\ &= \left[\left(1-\frac{4\mu A}{\alpha^2\hbar(s-2n-1)^2}\right)\frac{(s-2K_2-2n)\,n11\Gamma(s-n)}{\Gamma(s+1-n-2K_2)\,\Gamma(2K_2+n)}\right]^{\frac{1}{2}}\\ &\times 2^{n+\frac{(1-s)}{2}} \times [1-\tanh(\alpha r)]^{\frac{s}{2}-K_2-n}[1+\tanh(\alpha r)]^{K_2-\frac{1}{2}}\\ &\times P_n^{(s-2K_2-2n,2K_2-1)}\tanh(\alpha r)\,.\end{aligned} \tag{4.49}$$

Où

$$\begin{aligned}E_{n,\ell}^T(n,\ell) &= \alpha^2 E_n^{MPT} + A - C\\ &= -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[2(k_1-K_2-n)-1\right]^2 + A - C.\end{aligned} \tag{4.50}$$

En substituant les valeurs de k_1 et k_2 données par (4.47) dans l'expression (4.49), il en résulte le spectre d'énergie est donnée par :

$$E_{n,\ell}^T(n,\ell) = -\frac{\hbar^2\alpha^2(s-2n-1)^2}{8\mu} - \frac{2\mu A^2}{\hbar^2\alpha^2(s-2n-1)^2} + C\ . \tag{4.51}$$

Ce spectre est donné en fonction des paramètres du potentiel.

4.1.5 Résultats et discussions

Nous avons testé numériquement nos résultats pour le potentiel de Tietz, dans un large domaine de variation des paramètres α du potentiel étudié et du moment angulaire ℓ, et aussi

le nombre quantique radial n. Nous avons calculé en utilisant un programme Maple, le spectre d'énergie $E_{n,\ell}$ pour (4.51). Nous avons comparé nos résultats présentées dans le tableau avec ceux calculés par la méthode analytique [34]. Nos résultats montrent que les valeurs propres obtenues sont très proches des valeurs calculés analytiquement.

ℓ	n	Nos résultats	[34]
0	0	1174.9275	1174.9971
0	1	3499.7440	3499.8409
0	2	5790.7517	5790.8755
0	3	8048.9336	8048.0809
0	4	10271.2127	10271.387
0	5	12460.5518	12460.752
0	6	14616.9038	14616.138
0	7	16737.2213	16737.473
0	8	18824.4569	18824.747
0	9	20877.5630	20877.869

TAB. 4.1 – Les énergies $E_{n,l}$ relatives au potentiel de Tietz.

4.2 Etude des propriétés thermodynamique du potentiel de Tietz

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques, nous allons utiliser le potentiel etudié précédemment dans la première partie de ce chapitre (4.1) .

Le spectre d'énergie relatif a ce potentiel qui est donné par(4.51) devient :

$$E^{T}_{n,\ell}(n,\ell) = D_e + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}C_1 - \frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)}{q} + \frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{2q^2} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{4\mu r_e^2 q^2}\left(qC_2+C_3\right)$$
$$- \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[-\frac{2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2+\frac{\ell(\ell+1)}{\alpha^2q^2r_e^2}C_3}}{2}\right]^2$$
$$- \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[\frac{\frac{\mu}{q^2\ \hbar^2\alpha^2}\left(2D_eq\ \left(e^{2\alpha r_e}+q\right)-D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2\right)-\frac{\ell(\ell+1)}{2r_e^2\alpha^2q^2}\left(qC_2+C_3\right)}{2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2+\frac{\ell(\ell+1)}{\alpha^2q^2r_e^2}C_3}}\right]^2. \quad (4.52)$$

Pour $\ell = 0$, l'expression de l'énergie s'écrit :

$$E_n^T = D_e - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[\begin{array}{c}\left(\frac{\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2}\left(\left(\frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)}{q}\right)-\left(\frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{2q^2}\right)\right)}{2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}}\right)\\ -\left(\frac{2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}}{2}\right)\end{array}\right]^2, \tag{4.53}$$

avec $n = 0, 1, 2, 3, ..., n_{max}$. Pour trouver n_{max}, on dérive l'expression de l'énergie par rapport à n au dessus, $\frac{dE_n}{dn} = 0$,

$$\begin{aligned}\frac{dE_n}{dn} &= \frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^4}\left[\frac{\left(2D_eq(e^{2\alpha r_e}+q)-D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2\right)^2}{\left(2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}{\hbar^2\alpha^2q^2}}\right)^3}\right]\\ &\quad+\frac{\hbar^2\alpha^2}{\mu}\left[-n-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{1+\frac{2\mu D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{\hbar^2\alpha^2q^2}}\right]\\ &= \frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[\begin{array}{c}\frac{\left(\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\left(2D_eq(e^{2\alpha r_e}+q)-D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2\right)\right)^2}{\left(2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{\hbar^2\alpha^2q^2}}\right)^3}\\ -\left(2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}{\hbar^2\alpha^2q^2}}\right)\end{array}\right],\end{aligned} \tag{4.54}$$

ce qui donne,

$$n_{max} = \left[-\frac{\sqrt{-\hbar^2\alpha^2\mu\left(\frac{D_e(e^{2\alpha r_e}+q)}{q}-\frac{1}{2}\frac{D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}{q^2}\right)}}{\hbar^2\alpha^2}-\frac{1}{2}\left(1-\sqrt{1+\frac{2\mu D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{q^2\hbar^2\alpha^2}}\right)\right]. \tag{4.55}$$

4.2.1 La fonction de partition

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

$$Q = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \exp\left(-\beta E_n\right), \tag{4.56}$$

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

En substituant (4.53) dans (4.56) ; nous trouvons :

$$Q=\sum_{n=0}^{n_{\max}}\exp-\beta\left(D_e-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}\left[\left(\frac{\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2}\left(\left(\frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)}{q}\right)-\left(\frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{2q^2}\right)\right)}{2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}}\right)-\left(\frac{2n+1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e(e^{2\alpha r_e}+q)^2}}{2}\right)\right]^2\right). \tag{4.57}$$

En utilisant la sommation de Poisson [35] :

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}}f(n)=\frac{1}{2}\left[f(0)-f(n_{\max}+1)\right]+\sum_{m=-\infty}^{\infty}\int_0^{n_{\max}+1}f(x)\exp(-i2\pi m)\,dx. \tag{4.58}$$

Pour $m=0$; ceci donne :

$$\sum_{n=0}^{n_{\max}}f(n)=\frac{1}{2}\left[f(0)-f(n_{\max}+1)\right]+\int_0^{n_{\max}+1}f(x)\,dx. \tag{4.59}$$

En tenant compte de (4.59), la relation (4.57) devient :

$$Q=\frac{1}{2}\left[\exp-\beta\left(D_e-\lambda g_1^2\right)-\exp-\beta\left(D_e-\lambda g_2^2\right)\right]+\int_0^{n_{\max}+1}\exp-\beta\left(D_e-\lambda\left(\frac{a}{x+b}-\frac{x+b}{2}\right)\right)dx, \tag{4.60}$$

avec $\lambda=\frac{\hbar^2\alpha^2}{\mu}$, $\quad a=\frac{\mu}{\hbar^2\alpha^2}\left(\frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)}{q}-\frac{1}{2}\frac{D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}{q^2}\right)$,

$b=\frac{1}{2}\left(1-\sqrt{1+\frac{2\mu}{\hbar^2\alpha^2q^2}\ D_e\left(e^{2\alpha r_e}+q\right)^2}\right)$, $\quad g_1=\frac{a}{b}-\frac{b}{2}$, $\quad g_2=\frac{a}{n_{\max}+1+b}-\frac{n_{\max}+1+b}{2}$.

En utilisant la relation suivante :

$$\operatorname{erf}(z)=-i\operatorname{erf}(iz)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z\exp\left(t^2\right)dt, \tag{4.61}$$

où erf désigne la fonction d'erreur.

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

$$Q=\frac{1}{2}\exp(-\beta D_e)\left[\exp\beta\lambda g_1^2-\exp\beta\lambda g_2^2+\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}(\operatorname{erf}(\sqrt{\beta\lambda}g_1)-\operatorname{erf}(\sqrt{\beta\lambda}g_2)\right.$$
$$\left.-\exp-2\beta\lambda a\operatorname{erf}(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)})+\exp-2\beta\lambda a\operatorname{erf}(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right]. \tag{4.62}$$

L' expression (4.62) de la fonction de partition Q peut être représenter comme une série de puissance.

$$\begin{aligned}
Q = {} & c_1 - c_2 - \sqrt{2a + c_1} + \sqrt{2a + c_2} + [\frac{1}{2}\lambda c_1^2 - \frac{1}{2}\lambda c_2^2 + \frac{1}{3}\lambda c_1^3 - \frac{1}{3}\lambda c_2^3 \\
& - \frac{1}{3}\lambda\left(2a + c_1\right)\sqrt{2a + c_1} + 2\lambda a\sqrt{2a + c_1} + \frac{1}{3}\lambda\left(2a + c_2\right)\sqrt{2a + c_2} \\
& - 2\lambda a\sqrt{2a + c_2} - D_e(c_1 - c_2 - \sqrt{2a + c_1} + \sqrt{2a + c_2})]\beta + [\frac{1}{4}\lambda^2 c_1^4 \\
& - \frac{1}{4}\lambda^2 c_2^4 + \frac{1}{2}(\frac{1}{5}\lambda^2 c_1^5 - \frac{1}{5}\lambda^2 c_2^5 - \frac{1}{5}\lambda^2\left(2a + c_1\right)^2\sqrt{2a + c_1} - 4\lambda^2 a^2 \\
& \times \sqrt{2a + c_1} + \frac{4}{3}\lambda^2 a\left(2a + c_1\right)\sqrt{2a + c_1} + \frac{1}{5}\lambda^2\left(2a + c_2\right)^2 \\
& \times \sqrt{2a + c_2} + 4\lambda^2 a^2\sqrt{2a + c_2} - \frac{4}{3}\lambda^2 a\left(2a + c_2\right)\sqrt{2a + c_2}) \\
& + \frac{1}{2}D_e^2(c_1 - c_2 - \sqrt{2a + c_1} + \sqrt{2a + c_2}) - \frac{1}{2}D_e(\lambda c_1^2 - \lambda c_2^2 \\
& + \frac{2}{3}\lambda c_1^3 - \frac{2}{3}\lambda c_2^3 - \frac{2}{3}\lambda\left(2a + c_1\right)\sqrt{2a + c_1} + 4\lambda a\sqrt{2a + c_1} \\
& + \frac{2}{3}\lambda\left(2a + c_2\right)\sqrt{2a + c_2} - 4\lambda a\sqrt{2a + c_2})]\beta^2 + ... \qquad (4.63)
\end{aligned}$$

A l'aide de la fonction de partition Q, on peut déterminer les fonctions thermodynamiques avec ses formules.

4.2.2 L'énergie interne

En substituant l'expression (4.63) dans l'expression de l'énergie interne suivante, ce qui donne

$$
\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \\
&= -(\exp(\beta\lambda g_1^2) - \exp(\beta\lambda g_2^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) \\
&- \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)))^{-1} \\
&\times (-(D_e - \lambda g_1^2) \times \exp(\beta\lambda g_1^2) + (D_e - \lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2) - \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \\
&\times (\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^{3/2}}) \times (\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda a) \\
&\times \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)) \\
&+ \frac{g_1}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1^2) - \frac{g_2}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2^2) + \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda a)}{\sqrt{\beta}} \\
&\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right) - \frac{\sqrt{(2a+g_1)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1) \\
&- \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda a)}{\sqrt{\beta}} \times \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right) + \frac{\sqrt{(2a+g_2)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2)).
\end{aligned}
\tag{4.64}
$$

4.2.3 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique est la dérivée parielle de l'énergie interne (4.64) par rapport à la température, elle est donnée par :

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

$$\times (-(D_e - \lambda g_1^2)\exp(\beta\lambda g_1^2) + (D_e - \lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2) - \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^{3/2}})$$
$$\times (\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right)$$
$$+ \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)) + \frac{g_1}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1^2) - \frac{g_2}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2^2)$$
$$+ \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda a)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right) - \frac{\sqrt{(2a+g_1)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1)$$
$$- \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda a)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right) + \frac{\sqrt{(2a+g_2)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2))^2. \tag{4.65}$$

4.2.4 L'énergie libre

En substituant (4.62) dans l'expression générale de l'énergie libre, on trouve

$$F = -kT\ln Q = -\frac{1}{\beta}\ln Q$$
$$= -\frac{1}{\beta}\ln(\frac{1}{2}\exp(-\beta D_e)(\exp(\beta\lambda g_1^2) - \exp(\beta\lambda g_2^2) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)$$
$$- \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) - \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right) + \exp(-2\beta\lambda a)$$
$$\times \operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)))). \tag{4.66}$$

4.2.5 L'entropie

Comme d'habitude, on remplace (4.62) dans l'expression de l'entropie, on obtient

$$
\begin{aligned}
S &= k\ln Q + kT\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \\
&= k\ln Q - k\beta\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \\
&= k\ln(\frac{1}{2}\exp(-\beta D_e)\times(\exp(\beta\lambda g_1^2)-\exp(\beta\lambda g_2^2)+\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) \\
&- \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right)+\exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)))) \\
&- k\beta(\exp(\beta\lambda g_1^2)-\exp(\beta\lambda g_2^2)+\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}\frac{1}{\sqrt{\beta}}(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right) \\
&- \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right)+\exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)))^{-1} \\
&\times(-(D_e-\lambda g_1^2)\exp(\beta\lambda g_1^2)+(D_e-\lambda g_2^2)\exp(\beta\lambda g_2^2)-\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}}+\frac{1}{2\beta^{3/2}}) \\
&\times(\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_1\right)-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda}g_2\right)-\exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right) \\
&+ \exp(-2\beta\lambda a)\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right))+\frac{g_1}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1^2)-\frac{g_2}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2^2) \\
&+ \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda a)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_1)}\right)-\frac{\sqrt{(2a+g_1)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_1) \\
&- \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}\exp(-2\beta\lambda a)}{\sqrt{\beta}}\operatorname{erf}\left(\sqrt{\beta\lambda(2a+g_2)}\right)+\frac{\sqrt{(2a+g_2)}}{\beta}\exp(\beta\lambda g_2)).
\end{aligned}
\tag{4.67}
$$

4.2.6 Discussions

Dans ce travail, nous avons considéré l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule de N_2. Les constantes moléculaires de cette molécules [36] sont : $De = 79885cm^{-1}, re = 1.079\mathring{A}$, $\omega_e = 2358.6cm^{-1}$. A l'aide de ces données expérimentales, nous avons effectué des calculs de fonction de partition et des fonctions thermodynamiques du N_2.

Nous avons déterminé le nombre quantique vibrationnel $n_{max} = 57$ pour tracer la fonction de partition Q et les fonctions thermodynamiques telles que :U et C.

La figure (4.1) représente la fonction de partition Q en fonction de la température, nous avons observé que cette fonction augmente de façon monotone lorsque T augmente .

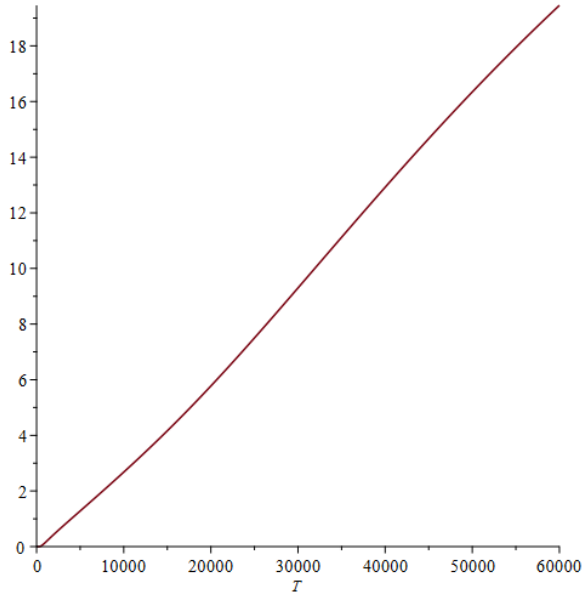


Fig.4.1 Fonction de partition vibratoire Q en fonction de la température T.

La figure (4.2) représente l'énergie interne U en fonction de la température T pour le N_2. Elle montre que l'énergie interne U augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température T.

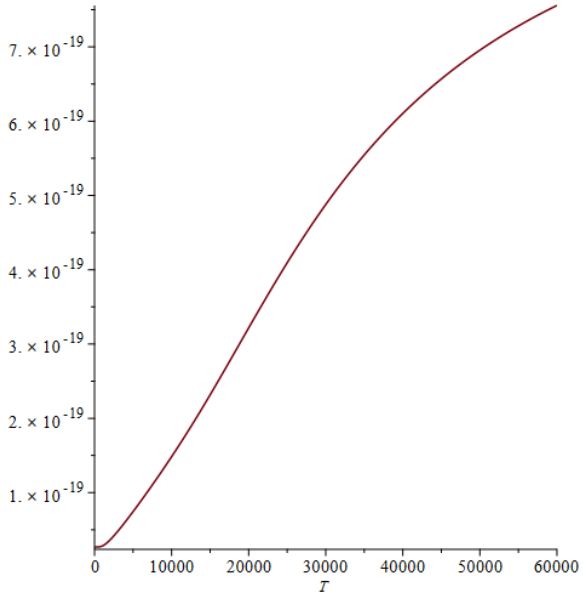


Fig 4.2 Energie interne vibrationnelle U en fonction de la température T.

la figure (4.3) représente l'entropie en fonction de T. Lorsque la température augmente, l'entropie S augmente de façon monotone et tend à atteindre une valeur constante.

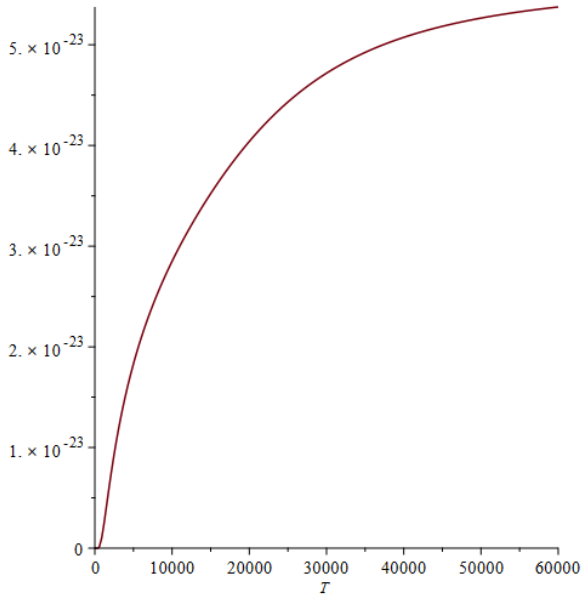


Fig 4.3 L'entropie S en fonction de la température T.

Conclusion

Le but de ce travail est la détermination, dans le cadre du formalisme de Feynman, les grandeurs thermodynamiques du potentiel de Tietz. Pour cela, nous avons déterminé le spectre des énergies relatif des états liés ainsi que les fonctions d'onde correspondantes relatives au potentiel de Tietz. Notre étude s'est appliquée à l'état électronique $X^1\Sigma_g^+$ de la molécule N_2.

Après un bref aperçu sur le formalisme des intégrales de Feynman dans le premier chapitre, nous avons présenté dans le deuxième chapitre la technique des transformations espace–temps de Durut-Kleinert utilisée dans notre travail. Nous avons également présenté dans le troisième chapitre toutes les notions relatives concernant les propriétés thermodynamiques afin de comprendre toutes les propriétés utilisées dans notre travail.

Le quatrième chapitre qui constitue notre propre travail a été consacré à la présentation d'une expression améliorée de l'énergie des états $''\ell''$ relatifs au potentiel de Tietz. En utilisant une approximation du terme centrifuge, nous avons pu ramener le problème des états $''\ell''$ du potentiel étudié à celui similaire des états $''s''$. Ce dernier a été traité en utilisant une transformation spatio-temporelle appropriée. Ceci nous a permis de trouver l'expression de l'énergie et des fonctions d'onde.

En utilisant les constantes moléculaires (D_e, r_e, et ω_e) comme données, nous avons calculé les valeurs numériques de l'énergie pour différentes valeurs des nombres quantiques n et ℓ.

Par ailleurs, en utilisant le spectre d'énergie trouvé pour le potentiel de Tietz, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques telles que : la fonction de partition, l'énergie interne et l'entropie.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons dire que le formalisme de Feynman constitue une sérieuse alternative aux autres formalismes de la mécanique quantique.

Bibliographie

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

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

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

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

[5] H. Kleinert, Path integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics and Financial Markets (World scientif ic ; Singapore, 2004).

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

[7] [11] A. O. Barut and I. H. Duru, Phys : Rep : 172 (1989) 1.

[8] L. Boudebza, Thèse de Magister, Super-Integrabilite sur une Hyperboloïde a deux dimensions, (Université Mentouri Constantine, (2007)).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[18] F. Doumenc, Eléments de thermodynamique et thermique, (2008 - 2009), <˜docuenc <www.fast. u-psud.fr.

[19] E. Lorenceau and F. Restagno, A-M Thermodynamique, (Dunod, Paris, 2003).

[20] R. Ouargli-Saker, Cours de thermodynamique, (2015-2016), coursen-ligne‹https ://www.univ-usto.dz.

[21] O. Perrot, Cours de thermodynamique, (2010-2011), https ://es.scribd.com›doc.

[22] N. Pavloff, Résumé de cours de physique statistique, 2008, http ://lptms.u-psud.fr/userpage/nicolas_pavloff/enseignement/.

[23] F. L. Bertrand, La chaleur spécifique du formalisme à la mesure, (14-12-2010), www.neel.cnrs.fr.

[24] J. E. Lombard, Résumé de Thermodynamique, (17 juillet 2007), I, Academia_files‹Public‹lombardf.com.

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

[26] B. Boudjedaa, Thèse de Doctorat, Fondements mathématiques des intégrales de chemin"Feynman path integrals", (Université Mentouri-Constantine, 2010).

[27] A. Diaf and A. Chouchaoui, Phys. Scr. 84 ; (2011) 015004.

[28] Jia C S, Diao Y F, Liu X J, Wang P Q, Liu J Y and Zhang G D 2012 J. Chem. Phys. 137 014101.

[29] H. Boukabcha, M. Hachama and A. Diaf, App. Math and Comp, 321 (2018)121-129.

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

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

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

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

[34] Eŏgrifes H, Demirhan D and Büyükkılıç F 1999 Phys. Scr.60 195.

[35] M.L. Strekalov, An accurate closed-form expression for the partition function of Morse oscillators, Chem. Phys. Lett. 439 (2007) 209–212.

[36] Kunc J A and Gordillo-Vazquez F J 1997 ´ J. Phys. Chem. A 101 1595