



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

Université Larbi Tébessi -Tébessa-
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la
Nature et de la Vie



Département : Sciences de la Matière

N d'ordre :.....

Série :.....

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : *Chimie théorique*

Thème

Calculs analytiques exacts des propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques via la méthode d'Euler-Maclaurin

par :

Chabbi Kawther

Devant le jury

Pr. Abdelmalek Boumali	Rapporteur	<i>Université Larbi-Tébessi, Tébessa</i>
Pr. Mohamed Lout i Benkhedir	Président	<i>Université Larbi-Tébessi, Tébessa</i>
Pr. Kamel Alioua	Examineur	<i>Université Larbi-Tébessi, Tébessa</i>
Dr. Omar Ben Mya	Examineur	<i>Université de Souk-Ahras</i>
Dr. Abdelkrim REBIAI	Examineur	<i>Université d'El-oued</i>
Dr. Kalla Ali	Examineur	<i>Université Larbi-Tébessi, Tébessa</i>

Date de soutenance : 19 /Mai/2021

© *Mémoire effectué au
Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique*



**Calculs analytiques exacts des propriétés
thermodynamiques des molécules diatomiques via
la méthode d'Euler-Maclaurin**

Chabbi Kawther

ملخص

يرمي هذا العمل إلى تحقيق هدفين رئيسيين: الهدف الأول يتمثل في اقتراح صيغ تحليلية جديدة لتقييم دالة التقسيم (التوزيع) الاهتزازي للجزيئات ثنائية الذرة لمذبذبات مورس. تم الحصول على الأطياف الطاقوية لكمون مورس باستخدام مقارنة تحويل لابلاس، ومن خلال صيغة أولر-ماكلاورين، تم حساب دالة التقسيم الاهتزازي واستخدامها لصياغة عبارات دوال أخرى في الديناميكا الحرارية مثل الطاقة المتوسطة الاهتزازية، الطاقة الحرة المتوسطة الاهتزازية، الانتروبي الاهتزازية والحرارة النوعية الاهتزازية، حيث نوقشت بالتفصيل خصائص هذه الدوال من أجل جزيئات ثنائية الذرة مثل الهيدروجين، حمض الكلور، هيدريد الليثيوم وأول أكسيد الكربون. أعطت هذه الصيغ قيماً عديدة تتطابق تقريباً مع القيم الدقيقة على كامل مجال درجة الحرارة. أما الهدف الثاني فيمكن في اعتبار الخواص الحرارية لمذبذبات مورس في إطار نظرية الإحصائيات الفائقة (إحصائيات تساليس). باستعمال تقريب الإحصائيات الفائقة تم، أولاً، حساب دالة التقسيم. ثم باستخدام دالة التقسيم المطلوبة، تم الحصول على جميع الخصائص الحرارية بدلالة الوسيط العام q في الجانب التطبيقي، تم تمديد هذا المفهوم إلى حالة الجزيئات ثنائية الذرة.

Abstract

Our purpose in the present work is twofold : First, new analytical formula are proposed to evaluate the vibrational partition function of diatomic molecules for the Morse oscillators. The energy spectra of the Morse potential are obtained using the Laplace transform approach. With the energy spectrum obtained. Via the Euler-Maclaurin formula, the vibrational partition function is calculated, and is used to obtain an expression for other thermodynamic functions such as vibrational mean energy U , vibrational mean free energy F , vibrational entropy S and vibrational specific heat capacity C , The properties of these thermodynamic functions for the diatomic molecules, such as H_2 , HCl, LiH, and CO are discussed in detail. These formula give numerical values nearly identical to the exact values over the entire temperature range. Second, we consider the thermal properties of Morse oscillators in the framework of the theory of superstatistics where the probability density $f(\beta)$ follows χ^2 -superstatistics (=Tsallis statistics or Gamma distribution). Under the approximation of superstatistics, the partition function, at first, has been calculated. By using the desired partition function, all thermal properties have been obtained in terms of the universal parameter q . As an application, we extend this concept to the case of diatomic molecules .

Résumé

Le présent travail a double objectif :

1. De nouvelles formules analytiques sont proposées pour évaluer la fonction de partition vibrationnelle des molécules diatomiques pour les oscillateurs Morse. Les spectres énergétiques du potentiel Morse sont obtenus en utilisant l'approche par transformée de Laplace. Avec le spectre d'énergie obtenu. Via la formule d'Euler-Maclaurin, la fonction de partition vibrationnelle est calculée et est utilisée pour obtenir une expression pour d'autres fonctions thermodynamiques telles que l'énergie moyenne vibrationnelle U , l'énergie libre moyenne vibrationnelle F , l'entropie vibrationnelle S et la capacité thermique spécifique vibrationnelle C . Les propriétés de ces fonctions thermodynamiques pour les molécules diatomiques, telles que H_2 , HCl , LiH et CO sont discutées en détail. Ces formules donnent des valeurs numériques presque identiques aux valeurs exactes sur toute la plage de température.
2. Nous considérons les propriétés thermiques des oscillateurs Morse dans le cadre de la théorie de la superstatistique où la densité de probabilité $f(\beta)$ suit χ^2 - superstatistics (= statistiques de Tsallis ou distribution Gamma). Sous l'approximation de la superstatistique, la fonction de partition, dans un premier temps, a été calculée. En utilisant la fonction de partition souhaitée, toutes les propriétés thermiques ont été obtenues en termes de paramètre universel q . En application, nous étendons ce concept au cas des molécules diatomiques.

Dédicace

*A mes parents,
A ma famille,
A mes amis,*

Je dédie cet humble travail.

Remerciements

Je veux remercier très chaleureusement toutes les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à ma formation durant ces années et qui ont été d'un grand apport sur le plan de l'enrichissement de mon savoir individuel et intellectuel.

D'abord, je veux remercier de façon particulière mon directeur de thèse, Professeur Ab-delmalek Boumali pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant volontiers de m'en-cadrer, pour sa patience, ses conseils précieux, ses encouragements incessants jusqu'à l'achèvement de cet écrit.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury Professeur Benkhedir Mohamed-Loutfi, président de jury, docteur Kalla Ali, professeur Kamel Alioua, docteur Abdelkrim Rebiai et enfin le professeur Omar Ben Mya pour avoir accepté d'examiner ma thèse.

Je veux remercier tous les personnes du Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique.

TABLE DES MATIÈRES

ملخص	i
Abstract	ii
Résumé	iii
Dédicace	iv
Remerciements	v
Liste des tableaux	viii
Liste des figures	ix
Introduction	1
1 Les solutions de l'équation de Schrödinger en présence du potentiel de Morse	5
1.1 Niveaux d'énergie des molécules diatomiques	5
1.2 Modélisation de la fonction potentielle des molécules diatomiques	8
1.3 Solutions de l'équation de Schrödinger via la transformée de Laplace	11
1.3.1 Solutions à une dimension	12

1.3.2	Solutions à trois dimensions	18
1.3.2.1	Solutions radiales	18
1.3.2.2	Approximation de Pekeris	19
2	Les propriétés statistiques pour certaines molécules diatomiques	28
2.1	Introduction	28
2.2	Théorie statistique	29
2.2.1	Approche statistique des systèmes macroscopiques	29
2.2.2	L'entropie, distribution de Maxwell-Boltzmann et Fonction de partition	30
2.2.2.1	L'entropie	30
2.2.2.2	La Fonction de partition	30
2.3	Calcul des propriétés thermodynamiques pour certaines molécules diatomiques	32
2.4	Les propriétés thermiques des molécules diatomiques	35
2.4.1	Fonction de partition vibrationnelle	35
2.4.2	Les propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques	37
2.4.3	Fonction de partition ro-vibrationnelle	40
2.4.4	Applications pour quelques molécules diatomiques	42
2.4.4.1	cas à une dimension	43
2.4.4.2	cas à trois dimensions	48
2.5	Conclusion	55
3	Les propriétés supertatistiques pour certaines molécules diatomiques	56
3.1	Introduction	56
3.2	L'idée de base	58
3.3	Concepts théoriques	61
3.4	Distributions possibles de $f(\beta)$	64
3.5	Fonctions thermodynamiques de l'oscillateur de Morse uni-dimensionnel avec la distribution Gamma	69

3.6 Fonctions thermodynamiques de l'oscillateur de Morse à trois dimensions avec la distribution Gamma	74
3.6.1 Discussion des résultats :	79
3.7 Conclusion :	87
Conclusion et perspective	89
Annexes	92
A Liste des articles	92
Bibliographie	104

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Paramètres spectroscopiques des molécules diatomiques	23
1.2	Niveaux d'énergie maximum n_{max} estimés pour les quatre molécules	23
2.1	Paramètres spectroscopiques des molécules sélectionnées utilisées dans le présent calcul	43
2.2	Les valeurs des températures critiques T_c (K) pour les quatre molécules diatomiques	49

LISTE DES FIGURES

1.1	Représentation des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des états stationnaires pour un potentiel harmonique (à gauche) et un potentiel de Morse (à droite).	9
1.2	Niveau d'énergie ro-vibrationnel en fonction l , pour différentes valeurs de n de (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH	24
1.3	Niveau d'énergie ro-vibrationnel en fonction n , pour différentes valeurs de l de (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH	25
1.4	Variation des niveaux d'énergie rovibratoire par rapport aux deux nombres quantiques ($n; l$) de (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH	26
1.5	Le niveau d'énergie rovibratoire par rapport à ($n; l$) pour les molécules H_2 , CO, HCl, LiH.	26
2.1	Fonction de partition Z des molécule étudiier : (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO	44
2.2	Energie libre des molécule : (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO	44
2.3	Energie interne U des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO	45
2.4	Entropie S des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO, (e) S des quatre molécules regroupé	46

2.5	Chaleur spécifique C_v des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO, (e) C_v des quatre molécules regroupé	47
2.6	La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule H_2	50
2.7	La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule CO	51
2.8	La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule HCl	52
2.9	La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule LiH	53
2.10	La chaleur spécifique pour $l = 10$ des molécules H_2 , HCl, LiH et CO	53
3.1	Une particule brownienne se déplaçant dans un environnement spatio-temporel inhomogène avec des fluctuations de température à grande échelle.	58
3.2	Variation de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule H_2 pour différents q dans l'intervalle $[0,1]$	73
3.3	La fonction de partition Z , pour les molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH avec différentes valeurs de $q \in [0.9 - 1]$	74
3.4	L'énergie libre F des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH, avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$	75
3.5	L'énergie moyenne U en fonction de β des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH, avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$	76
3.6	L'entropie S en fonction de β des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH, avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$	77
3.7	La chaleur spécifique C_v en fonction de β des molécules : (a) H_2 , (b) HCl, (c) CO, (d) LiH, avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$	78
3.8	Les fonctions de partitions Z , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$	81
3.9	L'énergie libre F , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl, (c) LiH, (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$	82

3.10	L'énergie moyenne U , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$. . .	83
3.11	L'entropie S , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$	84
3.12	Chaleur spécifique C_v , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$. . .	85
3.13	Variation de Z , F , U , S , et C_v de la molécule H_2 qui montre l'anomalie des courbes de la valeur $q = 0.5$ par rapport aux courbes de l'intervalle $0.7 \leq q \leq 1$	86
3.14	Variation de Z , F , U , S , et C_v de la molécule H_2 on posant $q = 0.99$, avec différents valeurs de l	87

INTRODUCTION

La thermodynamique s'intéresse à des systèmes macroscopiques c.à.d. constitués d'un grand nombre de particules (une ou plusieurs mole, soit 10^{24} atomes ou molécules), ces systèmes sont appelés "systèmes complexes" car leur étude présente une si grande complexité qu'il devient impossible de les étudier de façon exacte, aussi bien en mécanique classique qu'en mécanique quantique. D'abord, parce que leur évolution dépend d'un très grand nombre de variables auxquelles nous n'avons pas accès, ensuite même si nous disposons d'un moyen d'avoir ces données nécessaires, ces derniers resteraient impossible à traiter mathématiquement même par un ordinateur. Alors comment étudier de tels systèmes et résoudre de tels problèmes. Boltzmann fut le premier à poser ce problème et le résoudre, il y'a un peu plus de cent ans.

En 1877 Ludwig Boltzmann a introduit le postulat de base de la mécanique statistique et la notion d'entropie statistique, où il apporte une description probabiliste (la théorie des probabilités), il rend leur étude possible en absence de certaines informations. Ce manque d'information n'affecte que peu l'étude de ces systèmes, ainsi si nous voulions étudier un verre d'eau par exemple, c'est donc deux images distinctes qu'il faut avoir de ce verre d'eau : dans l'une 10^{24} particule tournent, vibrent, et s'agitent dans tous les sens. Dans l'autre, on a un fluide au repos, entièrement décrit par quatre nombres macroscopiques (N, V, T, P). L'objet de la thermodynamique est de décrire les systèmes du point de vue macroscopique à partir des quantités comme fonctions d'état, l'énergie interne, ou l'entropie. Mais

l'objet de la thermodynamique statistique où la mécanique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système, et l'équilibre thermodynamique d'un état macroscopique le plus probable est celui qui correspond au plus grand nombre d'états microscopiques accessibles.

Comme mentionné précédemment, la thermodynamique statistique a le lien entre les propriétés microscopiques de la matière et ses propriétés macroscopiques à l'aide de la distribution de Boltzmann, que l'on utilise pour prévoir la population des états de système en équilibre thermique, et cela nous conduira à introduire la notion fondamentale, qui est la fonction de partition, cette fonction joue un rôle clé en mécanique statistique, et elle permet de calculer les fonctions thermodynamiques de tous systèmes. La fonction de partition peut être calculée par une méthode directe ou évaluée par une approche approximative, à condition que les niveaux d'énergie soient connus.

Bien que le succès de la mécanique statistique soit remarquable, elle peine à décrire un certain nombre de phénomènes. Une généralisation de la mécanique statistique standard a été proposée. Cette théorie est appelée "statistique non extensive". De nombreuses nouvelles idées proviennent de la thermodynamique statistique non extensive de Tsallis, un domaine de recherche qui s'est développé au cours des vingt dernières années. Beck et Cohen ont tenté de généraliser le facteur Boltzmann afin d'obtenir des statistiques plus générales, qu'ils ont appelées superstatistiques, c'est un formalisme qui s'intéresse aux systèmes complexes. Les systèmes complexes présentent souvent une dynamique qui peut être considérée comme une superposition de plusieurs dynamiques à différentes échelles de temps. Comme exemple très simple considérons une particule brownienne se déplaçant dans un environnement en mutation. Supposons que l'environnement présente des fluctuations de température à grande échelle. Aussi, il y a une dynamique relativement rapide donnée par la vitesse de la particule brownienne et une lente donnée par les changements de température de l'environnement, qui est spatio-temporelle inhomogène. Les deux effets produisent une superposition de deux statistiques ou dans un court terme d'une « superstatistique ». Le résultat est un mélange de distributions [1-7].

De nombreuses applications pour une variété de systèmes complexes ont été signalées. Les distributions de probabilité stationnaires des systèmes superstatistiques présentent gé-

néralement un comportement non gaussien qui peut se décomposer par exemple avec une loi de puissance, ou sous la forme d'une exponentielle étendue, ou d'une manière encore plus compliquée.

Cette thèse a pour objectif le développement d'une méthode de calcul de la fonction de partition vibratoire des molécules diatomiques pour l'énergie potentielle de Morse. Via la formule Euler-Maclaurin, nous déterminons les propriétés thermiques de quatre molécules diatomiques, telles que H_2 , HCl , LiH et CO . Dans une deuxième partie nous allons apporter le formalisme (superstatistique) au cas de l'oscillateur de Morse à une et à trois dimensions, où nous voulons calculer les propriétés superstatistiques de cet oscillateur, dans les raisons sont : à nos connaissances cette étude n'a pas été bien traitée et discutée dans la littérature, et une deuxième raison est d'introduire la superstatistique dans chimie quantique.

L'organisation de ce manuscrit est la suivante :

Chapitre1 Une étude est entreprise pour étudier une solution analytique pour l'équation de Schrödinger à une et à trois dimensions avec le potentiel de Morse basée sur la méthode de transformation de Laplace en utilisant l'approximation de Pekeris. Ce potentiel a joué un rôle important dans de nombreux domaines de la chimie physique, et la physique tels que la physique moléculaire, la physique du solide, etc. Les résultats montrent que dans l'approximation de Pekeris, la partie radiale de l'équation de Schrödinger tridimensionnelle se réduit à l'équation correspondante dans une dimension.

Nous présentons dans le chapitre2 L'approche mathématique basée sur la formule d'Euler-Maclaurin, pour donner des expressions analytiques simples pour la fonction de partition des oscillateurs de Morse unidimensionnels et tridimensionnels, ainsi que les propriétés thermodynamiques des quatre molécules diatomiques choisies.

Le chapitre3 présente le calcul des propriétés thermiques des oscillateurs de Morse unidimensionnels et tridimensionnels, dans le cadre de la théorie de la superstatistique, où la fonction de partition a été calculée, dans un premier temps, et en utilisant cette fonction, toutes les propriétés thermiques ont été obtenues.

CHAPITRE 1

LES SOLUTIONS DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER EN PRÉSENCE DU POTENTIEL DE MORSE

L'étude du comportement microscopique nous permet de comprendre le fonctionnement des matériaux où il se produit de nombreux phénomènes structurales et dynamiques intéressants [8]. A l'échelle moléculaire, le comportement moléculaire et les interactions entre atomes peut être déduite d'une étude expérimentale, analytique, et semi analytique. La molécule diatomique où deux atomes pouvant former une liaison créant une molécule en se rapprochant l'énergie emmagasinée dans la liaison est en fonction de la distance interatomique, est le modèle le plus simple et le plus facile a étudié, dans l'étude de la molécule diatomique l'une des plus importantes de ses propriétés est la courbe d'énergie potentielle des noyaux donnant l'énergie des électrons plus l'énergie de répulsion des noyaux en fonction de la séparation nucléaire.

1.1 Niveaux d'énergie des molécules diatomiques

Une molécule diatomique peut être considéré comme un problème à deux corps analogue à celui de l'atome d'hydrogène, ce qui permet d'employer les mêmes méthodes avec

les mêmes succès. Une molécule peut absorber ou émettre de l'énergie au cours des transitions d'un de ses électrons entre les divers niveaux d'énergie qu'ils peuvent occuper dans la molécule. Il faut admettre qu'en plus de ces variations d'énergie, la molécule peut subir des variations de niveaux énergétiques de deux manières différentes : d'abord par des vibrations des atomes à l'intérieur de la molécule, et ensuite par des modifications de l'énergie de rotation de la molécule autour de certains axes. Ces énergies sont quantifiées c-à-d. l'existence seulement d'un nombre limité des niveaux d'énergie de vibration et de rotation sont possible. Ainsi l'énergie d'une molécule peut être exprimée comme la somme de l'énergie électronique, des énergies de vibrations et de rotations, et on écrit

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (1.1)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'intégration de l'équation de Schrödinger fournit l'expression de l'énergie de vibration-rotation de la molécule. Pour trouver les niveaux d'énergie permis, il faut résoudre l'équation de Schrödinger aux coordonnées sphériques (r, θ, φ) [9] :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) - E \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad (1.2)$$

dont μ est la masse réduite de la molécule et $V(r)$ est le potentiel.

A partir de l'équation (1.2), on peut écrire que

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)}_{H^{rot}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}_{H^{vib}} + V(r) - E \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad (1.3)$$

dont

$$H^{rot}(\theta, \varphi) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \hat{A}_1(\theta, \varphi), \quad (1.4)$$

et

$$H^{\text{vib}}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{A}_2(r). \quad (1.5)$$

Ici $\hat{A}_1(\theta, \varphi)$, $\hat{A}_2(r)$ sont les opérateurs de vibration et de rotation.

Soit maintenant

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) S(\theta, \varphi). \quad (1.6)$$

Reportons (1.6) dans (1.3), et en multipliant par $\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}$, on trouve :

$$R(r) \left[\hat{A}_1(\theta, \varphi) S(\theta, \varphi) \right] = S(\theta, \varphi) \left[-\hat{A}_2(r) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right] R(r). \quad (1.7)$$

Divisons Eq. (1.7) par $R(r) S(\theta, \varphi)$, on obtient :

$$\frac{\hat{A}_1(\theta, \varphi) S(\theta, \varphi)}{S(\theta, \varphi)} = \frac{-\hat{A}_2(r) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E)}{R(r)} = K. \quad (1.8)$$

dont la constante K est indépendante des trois variables (r, θ, φ) . Ainsi, on aura :

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = K R(r), \quad (1.9)$$

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] S(\theta, \varphi) = K S(\theta, \varphi). \quad (1.10)$$

Enfin, on obtient deux équations aux valeurs propres des harmoniques sphériques $Y_l(\theta, \varphi)$ de solutions $K = j(j+1)$ [9]. Ces deux équations nous amènent à la quantification de l'énergie de rotation en fonction du nombre quantique rotationnel j .

Pour déterminer la valeur quantifiée de l'énergie de vibration, il suffit de résoudre l'équation radiale (1.9) et chercher une forme analytique à l'énergie potentiel de vibration $V(r)$. L'oscillateur harmonique n'est pas un très bon modèle pour les vibrations moléculaires, sauf pour les niveaux d'énergie bas. Pour de plus ample déplacement des atomes, la vibration devient "anharmonique", et si une énergie suffisante est absorbée, la molécule peut être dissociée en ces constituants. Pour cela le choix le plus acceptable et le potentiel de Morse.

1.2 Modélisation de la fonction potentielle des molécules diatomiques

Dans l'étude de la molécule diatomique, l'une des plus importantes de ses propriétés est la courbe d'énergie potentielle des noyaux donnant l'énergie des électrons plus l'énergie de répulsion des noyaux en fonction de la séparation nucléaire.

La description quantique d'une molécule diatomique consiste à déterminer les états stationnaires des noyaux et des électrons interagissant les uns avec les autres. Toutefois, en première approximation, on peut étudier séparément les différents mouvements possibles de la molécule : les degrés de liberté électroniques (mouvement adiabatique des électrons autour des noyaux), le mouvement relatif des deux noyaux et la rotation de la molécule. L'hamiltonien s'écrit

$$H = H_{el} + H_v + H_r, \quad (1.11)$$

où H_{el} décrit le cortège électronique, H_v le mouvement entre les deux noyaux et H_r la rotation des noyaux autour du centre de masse. Dans le terme vibrationnel, si les oscillations entre les noyaux sont petites, on peut les approximer par un oscillateur harmonique quantique. Toutefois, la température caractéristique de vibration est élevée, les niveaux vibrationnels sont largement peuplés et l'approximation harmonique n'est plus valable. Le défaut majeur de l'approximation harmonique est de ne pas tenir compte de la déformation du potentiel à petite et à grande valeur de la distance R . Ainsi à R petit les contributions répulsives dominent par contre à grande valeur de R le potentiel tend vers une valeur constante qui correspond à la rupture de la molécule en ses atomes constitutifs. La différence d'énergie entre cette énergie constante et le minimum de l'énergie potentielle est définie comme l'énergie de dissociation que l'on notera D . Notons aussi qu'en conséquence de l'asymétrie du potentiel, les niveaux d'énergie ne sont pas équidistants comme dans le cas harmonique.

Pour résoudre le problème, une représentation satisfaisante des états de vibration d'une molécule nous amène à choisir une bonne description de l'interaction entre les atomes. Morse a proposé en 1929 une forme analytique de la fonction potentiel [10] : son poten-

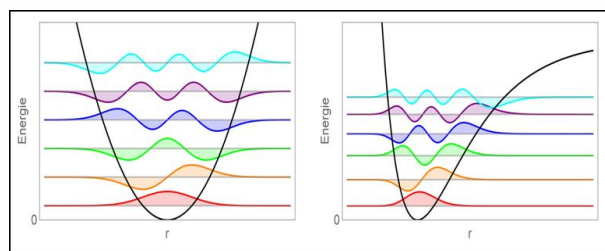


Fig. 1.1: Représentation des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde des états stationnaires pour un potentiel harmonique (à gauche) et un potentiel de Morse (à droite).

tiel est un potentiel à trois paramètres [11]. Ces derniers étant généralement ajusté à la longueur de la liaison à l'équilibre expérimental r_e , à l'énergie de dissociation électronique D et à la constante de force harmonique k .

Ainsi, le potentiel de Morse s'écrit comme suit

$$V(r) = D(1 - \exp \alpha (r - r_e))^2 \quad (1.12)$$

où α , dite aussi "le paramètre de Morse" contrôlant la largeur de puits de potentiel est une constante liée à l'anharmonicité. Ce potentiel tient compte de l'anharmonicité et de la dissociation de la molécule lorsque l'énergie de vibration est trop élevée. Le profil de ce potentiel pris de la littérature est schématisé dans la Figure. 1.1, pour illustration : cette figure montre les niveaux d'énergie et les états stationnaires pour un potentiel harmonique et un potentiel de Morse en fonction de la distance séparant les noyaux où on peut tenir compte des effets suivants :

- La molécule est peu compressible pour $r < r_0$: l'énergie augmente plus vite que dans l'approximation harmonique.
- La molécule n'est pas indéfiniment extensible : pour une certaine énergie il y'a dissociation de la liaison dans la limite $r \rightarrow \infty$ et la courbe présente une asymptote horizontale.

Ce type de potentiel représente de façon satisfaisante les données expérimentales de nombreuses molécules diatomiques. Il permet aussi de décrire les mouvements d'élongation de liaison des molécules polyatomiques.

Les solutions analytiques du potentiel de Morse sont connues exactement :

$$E_n = \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] h\nu, \quad (1.13)$$

où χ est le facteur d'anharmonicité, c'est une correction qui provient de l'anharmonicité et qui s'ajoute aux énergies correspondant à l'oscillateur harmonique : lorsque n augmente les niveaux calculer par l'approximation de Morse sont de plus en plus bas par rapport à ceux donnés par l'approximation harmonique, de ce fait les niveaux tendent à se rapprocher.

Pour le terme rotationnel, on peut approximer la molécule comme un rotateur rigide, c'est-à-dire que la distance séparant les noyaux est supposée rester constante. Cependant, lorsque la molécule tourne, la distance entre les noyaux augmente à cause de la force centrifuge, il y a donc un couplage entre les niveaux vibrationnels et rotationnels. Pour obtenir les niveaux vibrationnels on utilise le potentiel effectif suivant :

$$V_{eff}(r) = D(1 - \exp \alpha (r - r_e))^2 + \frac{\hbar}{8\pi^2 \mu c r^2} l(l+1), \quad (1.14)$$

où μ est la masse réduite des deux noyaux et l le nombre quantique de rotation. Ce potentiel présente des états métastables dont l'énergie est supérieure à l'énergie de dissociation de la molécule.

Ainsi, le potentiel de Morse unidimensionnel a été choisi par plusieurs auteurs pour tester et comparer les différentes méthodes "numériques". Ce choix vient d'une part du fait que les solutions analytiques sont connues avec exactitude et d'autre part, parce que la résolution numérique du problème n'est pas triviale. Rappelons aussi qu'il existe des relations entre les paramètres du potentiel de Morse parmi lesquelles nous citons les plus importantes :

$$\alpha = w \sqrt{\frac{\mu}{2D}},$$

avec w étant la fréquence harmonique et μ la masse réduite du système. L'équation donnant α est exprimée dans le système des unités atomiques. Elle s'écrit dans le système des unités international "S. I." par :

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2D}} = w \sqrt{\frac{\pi \mu c}{\hbar D}},$$

L'énergie de dissociation, la fréquence harmonique et la constante anharmonique (wr_e) sont liées par la relation :

$$D = \frac{w^2}{4wr_e}$$

Connaissant ces paramètres, nous pouvons construire le Hamiltonien et résoudre l'équation de Schrödinger vibrationnelle.

1.3 Solutions de l'équation de Schrödinger via la transformée de Laplace

Depuis la publication du travail de Schrödinger [12], et en raison de l'importance de telles solutions dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie notamment les molécules, les atomes, et les noyaux, plusieurs méthodes ont été proposées pour résoudre cette équation telle que la méthode de factorisation (the factorization method) [13], l'approche des intégrales de chemins (the path integral) [14], l'expansion $\frac{1}{N}$ (the 1/N expansion) [15], l'approximation de Pekeris [9], l'expansion des séries en puissance (the power series expansion) [16], et enfin la transformée de Laplace [17].

En mathématiques et en particulier en analyse fonctionnelle, la transformée de Laplace monolatérale d'une fonction f (éventuellement généralisée, telle que la « fonction de Dirac ») d'une variable réelle t , à support positif et la fonction F de la variable complexe s , définie par :

$$F(s) = \mathcal{L}\{f\}(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt. \quad (1.15)$$

Elle permet de traiter des problèmes décrits par des équations différentielles en tenant compte des conditions initiales.

Dans cette étude, nous allons utiliser la transformée de Laplace pour résoudre l'équation de Schrödinger unidimensionnelle et à trois dimensions avec le potentiel de Morse.

1.3.1 Solutions à une dimension

L'équation de Schrödinger à une dimension est donnée par [18]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x). \quad (1.16)$$

Dans le cas du potentiel de Morse dont

$$V(x) = D_e (e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}),$$

l'équation (1.16) devient

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} D_e e^{-2\alpha x} - \frac{4\mu}{\hbar^2} D_e e^{-\alpha x} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \right] \psi(x) = 0. \quad (1.17)$$

Posons

$$y = ke^{-\alpha x}; k = 2\frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\hbar\alpha}; \beta^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}. \quad (1.18)$$

En faisant le changement de variable suivant

$$\frac{d}{dx} = \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy}; \frac{dy}{dx} = -\alpha ke^{-\alpha x}; \frac{d}{dx} = -\alpha y \frac{d}{dy}, \quad (1.19)$$

nous déduisons alors :

$$\frac{d^2}{dx^2} = \alpha^2 y^2 \frac{d^2}{dy^2} + \alpha^2 y \frac{d}{dy}. \quad (1.20)$$

Introduisons (1.18), (1.19) et (1.20) dans (1.17), nous obtenons

$$\left[\alpha^2 y^2 \frac{d^2}{dy^2} + \alpha^2 y \frac{d}{dy} - \frac{\alpha^2 y^2}{4} + \frac{\alpha^2 k}{2} y - \beta^2 \right] \psi(y) = 0. \quad (1.21)$$

Prenons $\alpha^2 = 1$, alors l'équation (1.21) sera

$$\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{y^2}{4} + \frac{k}{2} y - \beta^2 \right] \psi(y) = 0. \quad (1.22)$$

Considérons maintenant la factorisation suivante,

$$\psi(y) = y^A f(y), \quad (1.23)$$

où A est une constante, nous avons alors ;

$$\frac{d}{dy} \psi(y) = \frac{d}{dy} (y^A f(y)) = Ay^{A-1} f(y) + y^A \frac{df(y)}{dy}, \quad (1.24)$$

$$\frac{d^2}{dy^2} \psi(y) = A(A-1)y^{A-2} f(y) + 2Ay^{A-1} \frac{df(y)}{dy} + y^A \frac{d^2 f(y)}{dy^2}. \quad (1.25)$$

Tenons compte de (1.24) et (1.25), l'équation (1.22) devient

$$A(A-1)y^A f(y) + 2Ay^{A+1} \frac{df(y)}{dy} + y^{A+2} \frac{d^2 f(y)}{dy^2} + Ay^A f(y) + y^{A+2} \frac{df(y)}{dy} - \frac{y^{A+2}}{4} f(y) + \frac{k}{2} y^{A+1} f(y) - \beta^2 y^A f(y) = 0. \quad (1.26)$$

Faisons un arrangement à cette équation, elle devient :

$$\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + (2A+1)y \frac{d}{dy} - \frac{y^2}{4} + \frac{k}{2}y + A^2 - \beta^2 \right] f(y) = 0. \quad (1.27)$$

Posons $A = -\beta$, alors l'équation (1.27) se transforme à

$$\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta-1)y \frac{d}{dy} - \frac{y^2}{4} + \frac{k}{2}y \right] f(y) = 0. \quad (1.28)$$

En simplifiant (1.28), elle prend la forme :

$$\left[y \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta-1) \frac{d}{dy} - \frac{y}{4} + \frac{k}{2} \right] f(y) = 0. \quad (1.29)$$

Notons ici, que le cas $A = +\beta$ n'est pas acceptable car $f(y)$ doit être finit (converge), quand $y \rightarrow \infty$.

En utilisant la transformée de Laplace, l'équation (1.29) sera définie comme :

$$\left(p^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{d}{dp} F(p) + \left[(2\beta+1)p - \frac{k}{2} \right] F(p) = 0. \quad (1.30)$$

Eq. (1.30) est une équation différentielle ordinaire du premier ordre et sa solution est simplement donnée par intégration : en utilisant la résolution d'équation différentielle à

variables séparables

$$\begin{aligned} \left(p^2 - \frac{1}{4}\right) \frac{d}{dp} F(p) &= - \left[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2} \right] F(p), \\ \ln \frac{F(p)}{N''} &= - \int \frac{[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2}]}{(p^2 - \frac{1}{4})} dp, \end{aligned} \quad (1.31)$$

où N'' est une constante intégral. L'intégration du deuxième terme de (1.31) est :

$$\begin{aligned} - \int \frac{[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2}]}{(p^2 - \frac{1}{4})} dp &= \int \frac{B}{(p - \frac{1}{2})} dp + \int \frac{C}{(p + \frac{1}{2})} dp \\ &= \int \frac{(B + C)p + \frac{1}{2}(B - C)}{(p - \frac{1}{2})(p + \frac{1}{2})} dp. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Par identification on aura

$$\begin{aligned} B + C &= -2\beta - 1, \\ B - C &= k. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Les solutions de ce système d'équations donnent

$$B = \frac{1}{2} [k - (2\beta + 1)], \quad (1.34)$$

$$C = -\frac{1}{2} [k + (2\beta + 1)]. \quad (1.35)$$

Projetons (1.34) et (1.35) dans (1.32), on trouve

$$\begin{aligned} - \int \frac{[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2}]}{(p^2 - \frac{1}{4})} dp &= \frac{1}{2} [k - (2\beta + 1)] \int \frac{dp}{(p - \frac{1}{2})} + \frac{1}{2} [-k - 2\beta - 1] \int \frac{dp}{(p + \frac{1}{2})} \\ &= \frac{1}{2} [k - (2\beta + 1)] \ln(p - \frac{1}{2}) + \frac{1}{2} [-k - 2\beta - 1] \ln(p + \frac{1}{2}) \\ &= \ln(p - \frac{1}{2})^{\frac{1}{2}(k - (2\beta + 1))} (p + \frac{1}{2})^{\frac{1}{2}(-k - 2\beta - 1)}. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Ce résultat nous conduit à :

$$\ln \frac{F(p)}{N''} = \ln(p - \frac{1}{2})^{\frac{1}{2}(k - (2\beta + 1))} (p + \frac{1}{2})^{\frac{1}{2}(-k - 2\beta - 1)}, \quad (1.37)$$

qui donne :

$$\begin{aligned}
 F(p) &= N'' \left(p - \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}(k-(2\beta+1))} \left(p + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}(-k-2\beta-1)} \\
 &= N'' \left(p - \frac{1}{2}\right)^{\left(\frac{k}{2}-\frac{1}{2}(2\beta+1)\right)} \left(p + \frac{1}{2}\right)^{\frac{-k}{2}-\frac{1}{2}(2\beta+1)} \\
 &= N'' \left(\frac{p - \frac{1}{2}}{p + \frac{1}{2}}\right)^{\frac{k}{2}} \left(p - \frac{1}{2}\right)^{-\frac{1}{2}(2\beta+1)} \left(p + \frac{1}{2}\right)^{-\frac{1}{2}(2\beta+1)}, \quad (1.38)
 \end{aligned}$$

Enfin

$$F(p) = N'' \left(p + \frac{1}{2}\right)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{p + \frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}(k-(2\beta+1))}. \quad (1.39)$$

Notons que $\left(1 - \frac{1}{p + \frac{1}{2}}\right)^{k-(2\beta+1)}$ est une fonction à valeurs multiples et que les fonctions d'ondes doivent être à valeur unique (fonction finie), il convient donc de prendre

$$\frac{1}{2}k - \frac{1}{2}(2\beta + 1) = n, n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.40)$$

d'où

$$F(p) = N'' (p + 1)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{p + \frac{1}{2}}\right)^n. \quad (1.41)$$

En utilisant la formule du binôme de Newton donnée par :

$$(1 - z)^n = \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} z^k,$$

l'équation (1.40) sera :

$$F(p) = N'' (p + 1)^{-(2\beta+1)} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} \left(1 - \frac{1}{p + \frac{1}{2}}\right)^k,$$

où

$$F(p) = N'' \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(p + \frac{1}{2}\right)^{-(2\beta+1+k)}. \quad (1.42)$$

En utilisant la méthode de l'inverse de Laplace ([19]), nous obtenons immédiatement

$$L^{-1} \{F(s)\} = N'' \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n! y^{2\beta+k} e^{-\frac{1}{2}y}}{k! (n-k)! \Gamma(2\beta+1+k)} = N \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n! y^{2\beta+k} \Gamma(2\beta+1) e^{-\frac{1}{2}y}}{k! (n-k)! \Gamma(2\beta+1+k)} \quad (1.43)$$

avec $N = \frac{N''}{\Gamma(2\beta+1)}$. Cela nous permis de Réécrire (1.42) comme suit

$$f(y) = N e^{-\frac{y}{2}} y^{2\beta} \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n! y^{2\beta+k} \Gamma(2\beta+1) e^{-\frac{1}{2}y}}{k! (n-k)! \Gamma(2\beta+1+k)} y^k \quad (1.44)$$

où N est une constante. D'autre part, les fonctions hypergéométriques confluentes sont définies comme une expansion en série [20]

$$F(-n, \delta; z) = \sum_{m=0}^n (-1)^m \frac{n! \Gamma(\delta)}{k! (n-m)! m! \Gamma(\delta+m)} z^m. \quad (1.45)$$

En comparant l'équation (1.44) avec (1.45), on en déduit que

$$F(-n, 2\beta+1; y) = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n! \Gamma(2\beta+1) e^{-\frac{1}{2}y}}{k! (n-k)! \Gamma(2\beta+1+k)} y^k \quad (1.46)$$

et l'équation (1.44) devient enfin

$$f(y) = N e^{-\frac{y}{2}} y^{2\beta} F(-n, 2\beta+1; y). \quad (1.47)$$

Insérons l'équation (1.47) dans (1.23), et prenons $A = -\beta$, on obtient enfin les fonctions d'onde radiales

$$\psi(y) = N y^\beta e^{-\frac{y}{2}} F(-n, 2\beta+1; y). \quad (1.48)$$

Utilisons la relation entre les polynômes de Laguerre et les fonctions hypergéométriques confluentes donnée par

$$F(-m, u+1; z) = \frac{m! \Gamma(u+1)}{\Gamma(u+m+1)} L_m^u(z), \quad (1.49)$$

on peut réécrit l'équation (1.47) comme

$$\psi(y) = Ny^\beta e^{-\frac{y}{2}} \frac{n! \Gamma(2\beta + 1)}{\Gamma(2\beta + n + 1)} L_n^{2\beta}(y) = N_n y^\beta e^{-\frac{y}{2}} L_n^{2\beta}(y), \quad (1.50)$$

avec $N_n = N \frac{n! \Gamma(2\beta + 1)}{\Gamma(2\beta + n + 1)}$ est une constante.

Insérons maintenant (1.50) dans la condition de normalisation des fonction d'onde

$$\int_0^\infty \psi^*(y) \psi(y) dy = 1,$$

nous obtenons

$$\int_0^\infty N_n y^\beta e^{-\frac{y}{2}} [L_n^{2\beta}(y)]^2 dy = 1, \quad (1.51)$$

avec la formule du polynôme de Laguerre est donnée par

$$\int_0^\infty x^q e^{-x} L_n^q(x) L_{n'}^q(x) dx = \frac{\Gamma(q + n + 1)}{n!} \delta_{nn'}. \quad (1.52)$$

En utilisant la relation $2n = k - (2\beta + 1)$ dans (1.51), la constante de normalisation sera donnée par :

$$N_n = \left[\frac{n!}{\Gamma(k - 2n - 1)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.53)$$

Enfin à partir des équations (1.18) et (1.40), le spectre d'énergie à l'état lié est représenté par :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\alpha \hbar} \right)^2. \quad (1.54)$$

En général, nous avons présenté les solutions exactes de l'équation de Schrödinger unidi-mensionnelle avec le potentiel de Morse en utilisant l'approche de transformée de Laplace : à l'aide de cette technique, l'équation différentielle du seconde ordre peut être réduite à une équation du premier ordre que nous pouvons directement déduire les résultats par intégration. Il semble que l'approche de transformé de Laplace soit une méthode efficace et économique dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour certain potentiel.

1.3.2 Solutions à trois dimensions

Les mouvements de vibration et de rotation des molécules diatomiques sont des sujets de recherche dans de nombreux domaines scientifiques notamment la chimie, la physique moléculaire, et l'astrophysique [21]. Le potentiel de Morse est l'un des potentiels les plus disponibles pour décrire la vibration des molécules diatomiques et même des molécules polyatomiques dont la résolution de l'équation de Schrödinger pour le nombre quantique $l = 0$ est possible [9, 10, 22]. Dans ces solutions, l'énergie de rotation est beaucoup plus petite que l'énergie de vibration et par conséquent elle peut être négligée, de plus il est souvent nécessaire de déterminer les états pour $l \neq 0$, la méthode de Pekeris est la plus largement utilisée pour résoudre ce type d'équation d'onde [9, 23]. Cette méthode est basée sur l'expansion du terme centrifuge, de plus elle induit une certaine restriction de la limite supérieure du nombre quantique l . Un certain nombre de méthodes algébriques ont été proposées pour résoudre l'équation d'onde avec le potentiel de Morse pour $l \neq 0$ parmi ceux on peut citer les méthodes algébriques (the algebraic way) [24–28], l'approche supersymétrique (the super symmetry approach) [29–33], la méthode de transfert des matrices (the transfer matrix method) [34–36], et la méthode de Nikiorov–Uvarov (Nikiorov–Uvarov approach) [22, 37]. L'une des méthodes de résolution les plus efficaces pour les potentiels à symétrie sphérique [38] est celle de la transformée de Laplace [17].

1.3.2.1 Solutions radiales

L'équation de Schrödinger indépendante du temps d'une molécule diatomique pour un potentiel quelconque $V(r)$ est donnée par :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi(r) = (E - V(r))\psi(r). \quad (1.55)$$

Pour un potentiel à symétrie sphérique, la fonction d'onde $\psi(r)$ peut être séparée en deux parties, angulaire et radiale, comme suit :

$$\psi(r) = \frac{1}{r}R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (1.56)$$

Substituons (1.56) dans (1.55) l'équation de la fonction radiale devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = [E_l - V(r)] R(r). \quad (1.57)$$

En utilisant la forme du potentiel de Morse, cette équation peut être écrite comme suit :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{(r+1)^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} r_0 [D(e^{-2ar} - 2e^{-ar}) - E_l] \right\} R(r) = 0. \quad (1.58)$$

La résolution de cette équation peut être faite via l'approximation de Pekeris [23].

1.3.2.2 Approximation de Pekeris

A l'aide de l'approximation de Pekeris [23, 38] nous pouvons prendre en charge le terme de rotation de la manière suivante : posons que

$$x = \frac{r - r_0}{r_0}, \quad (1.59)$$

alors, via un développement limité de Taylor au voisinage du point $x = 0$, ($r = r_0$), le potentiel centrifuge sera :

$$V_{rot}(x) = \frac{\gamma}{(1+x)^2} = \gamma (1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 + \dots) \quad (1.60)$$

dont $\gamma = \frac{l(l+1)}{r_0}$, et $\alpha = ar_0$. Ainsi, nous définissons un potentiel équivalent tel que :

$$\tilde{V}_{rot} = \gamma (C_0 + C_1 e^{-\alpha x} + C_2 e^{-2\alpha x}) \quad (1.61)$$

cette extension peut être remplacée par

$$\frac{1}{(1+x)^2} = C_0 + C_1 e^{-\alpha x} + C_2 e^{-2\alpha x} \quad (1.62)$$

avec C_i sont des coefficients ($i = 0, 1, 2$) à déterminer. A ce stade l'expression de l'équation (1.61) peut être étendue jusqu'au terme x^3

$$V_{rot}(x) = \gamma \left[C_0 + C_1 \left(1 - \alpha x + \frac{\alpha^2 x^2}{2!} - \frac{\alpha^3 x^3}{3!} + \dots \right) + C_2 \left(1 - 2\alpha x + \frac{4\alpha^2 x^2}{2!} - \frac{8\alpha^3 x^3}{3!} + \dots \right) \right], \quad (1.63)$$

où

$$V_{rot}(x) = \left[C_0 + C_1 + C_2 - x(C_1\alpha + 2C_2\alpha) + x^2 \left(C_1 \frac{x^2}{2!} + 2C_2\alpha^2 \right) - x^3 \left(C_1 \frac{\alpha^3}{6} + C_2 \frac{4\alpha^3}{3} \right) \right]. \quad (1.64)$$

Faisons la combinaison des puissances égales de l'équation (1.60) et (1.64), nous obtenons les relations entre les coefficients C_i et les paramètres α comme suit :

$$C_0 = 1 - \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} \quad (1.65)$$

$$C_1 = \frac{4}{\alpha} - \frac{6}{\alpha^2}, \quad (1.66)$$

$$C_2 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2}. \quad (1.67)$$

Nous pouvons maintenant prendre \tilde{V}_{rot} au lieu du potentiel de rotation réel V_{rot} , et résoudre l'équation d'onde pour $l \neq 0$.

Dans l'équation (1.58) on obtient

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \eta^2 e^{-2\alpha x} + 2\xi^2 e^{-\alpha x} - \beta_1^2 \right] R_l(x) = 0. \quad (1.68)$$

avec

$$\beta_1^2 = -\frac{2\mu r_0}{\hbar^2} E_l + l(l+1)C_0, \quad (1.69)$$

$$\eta^2 = \frac{2\mu r_0^2 \hbar^2}{D} + l(l+1)C_2, \quad (1.70)$$

$$\xi^2 = \frac{2\mu r_0^2 \hbar^2}{D} - \frac{l(l+1)}{2} C_1. \quad (1.71)$$

L'équation (1.68) est une équation de Schrödinger à trois dimensions avec potentiel de Morse. On note que la validité de l'approximation de Pekeris dépend du paramètre α et de la variation du nombre quantique rotationnel l . Cette équation sera résolue via la méthode

de transformée de Laplace dans le cas général $l \neq 0$ en tenant compte des rotations en plus des modes de vibrations.

Tout d'abord, on définit une nouvelle variable

$$y = \frac{2\eta}{\alpha} e^{-\alpha x}. \quad (1.72)$$

En introduisant cette nouvelle variable dans l'équation (1.68) on aura

$$\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y^2 + \frac{k}{2} y - \beta^2 \right] R_l(y) = 0 \quad (1.73)$$

dont

$$k = \frac{2\xi^2}{\eta\alpha}; \beta = \frac{\beta_1}{\alpha}. \quad (1.74)$$

Pour avoir une solution finie à la limite $y \rightarrow \infty$, il faut prendre les solutions suivantes

$$\Psi_l(y) = y^{-\beta} R_l(y). \quad (1.75)$$

Dans ce cas, l'équation (1.73) se transforme à :

$$\left[y \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta - 1) \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y + \frac{k}{2} \right] \Psi_l(y) = 0. \quad (1.76)$$

Cette équation est la même que celle trouvée dans le cas vibrationnel pour $l = 0$, avec des transformations appropriée par conséquent et en suivant la même démarche, les solutions de l'équation (1.76) peut être trouver par l'application de la transformée de Laplace : ainsi, en partant de l'équation suivante

$$F(s) = \mathcal{L}(\Psi) = \int_0^\infty e^{-sy} \Psi(y) dy, \quad (1.77)$$

on trouve

$$\left(s^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{d}{ds} F(s) + \left[(2\beta + 1) s - \frac{k}{2} \right] F(s) = 0. \quad (1.78)$$

qui est une équation différentielle du premier ordre et ses solutions sont sous la forme

$$F(s) = N \left(s + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{[k-(2\beta+1)]}{2}}. \quad (1.79)$$

dont N est la constante de normalisation et $\left(1 - \frac{1}{s+\frac{1}{2}}\right)^{\frac{[k-(2\beta+1)]}{2}}$ est une fonction à valeurs multiples : pour avoir une fonction unique, nous imposons que :

$$k - (2\beta + 1) = 2n, n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.80)$$

A partir des équations (1.69), (1.74) et (1.80), les valeurs propres des états liés peuvent être obtenus de la manière suivante :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[l(l+1) C_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha} \right) \right] \quad (1.81)$$

dont η, ξ sont donnés respectivement par les équations (1.70) et (1.71) . L'équation (1.81) est obtenue en utilisant l'approximation de Pekeris. La validité de cette approximation dépend de l'évolution du nombre quantique rotationnel l , elle n'est donc pas crédible pour des valeurs plus élevées de l [36]. La valeur la plus proche de la valeur maximal autorisée peut être déterminée en posant la condition $\frac{dE}{dn} = 0$ [39, 40]. A partir de cette condition le nombre maximum des niveaux d'énergies est donné par

$$[n_{max}] = \frac{\xi^2}{\eta\alpha} - \frac{1}{2}. \quad (1.82)$$

Pour trouver les fonctions propres, nous devons appliqué la transformée de Laplace inverse à l'équation (1.79) : en suivant la méthode décrite dans [17] on aura :

$$R_{n,l}(y) = N_n y^{\frac{k}{2} - (1 + \frac{1}{2})} e^{-\frac{y}{2}} L_n^{k-2n-1}(y), \quad (1.83)$$

dont L_n est le polynôme de Laguerre généralisé et N_n est la constante de normalisation donné par :

$$N_n = \left[\frac{\alpha n! (k - 2n - 1)}{\Gamma(k - n)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.84)$$

A l'aide de l'expression (1.81) et en imposant des modifications adéquates des paramètres D, α et r_0 , le spectre d'énergie de rotation de toutes les molécules peut être calculé par l'approximation de Pekeris. Cette méthode est testée en représentant les énergies de certains états de rotation réels, pour différentes valeurs de n et l des molécules H_2, CO, LiH , et

Tab. 1.1: Paramètres spectroscopiques des molécules diatomiques

Molécule	$\mu(\text{uma})$	D(eV)	$a(\text{Å}^{-1})$	$r_0(\text{Å}^\circ)$
HCl	0.9801045	4.61907	2.38057	1.2746
H ₂	0.50391	4.7446	1.440558	0.7416
CO	6.8606719	11.2256	2.59441	1.1283
LiH	0.8801221	2.515287	1.7998368	1.5956

Tab. 1.2: n_{max} estimés pour les quatre molécules

l	H ₂	HCl	LiH	CO
0	23	19	18	74
10	23	18	17	74
20	24	18	16	73
30	26	17	15	72
50	33	14	12	72
70	42	10	6	70

HCl (les plus fréquemment étudiée dans la littérature), les paramètres spectroscopiques de ces molécules sont regroupés dans le tableau 1 [36].

Dans un premier temps, nous représentons la variation des niveaux d'énergie ro-vibratoire de ces molécules diatomiques dans différents états. pour cela la Figure. 1.2 correspond aux évolutions des énergies en fonction du nombre quantique rotationnel l , pour quatre valeurs sélectionnées de $n = 0, 5, 10$ et 50 des quatre molécules. D'autre part, la Figure. 1.3 montre la variation de l'énergie avec le nombre quantique vibrationnel n pour quatre valeurs de $l = 0, 10, 20, 30$, ces résultats nous amène à citer quelques remarques :

- Le choix d'une valeur fixe de n est une conséquence du fait que ce potentiel ne supporte qu'un nombre limité d'états liés, les n_{max} estimés pour les quatre molécules sont représentés dans le tableau 2

Ces valeurs sont obtenues en utilisant l'équation (1.82) avec $\hbar c = 1973.269 \text{ eV Å}^\circ$ et $1 \text{ amu} = 931.5106 \text{ eV(Å}^\circ)^{-1}$. En suivant ce tableau et à l'exception du cas de H₂, le nombre de niveaux quantiques est fini et diminue avec le nombre quantique l .

- A $n = 0$ l'énergie n'est pas nulle, autrement dit qu'il est impossible que la molécule s'arrête complètement de vibrer même dans l'état énergétique le plus bas, la molécule

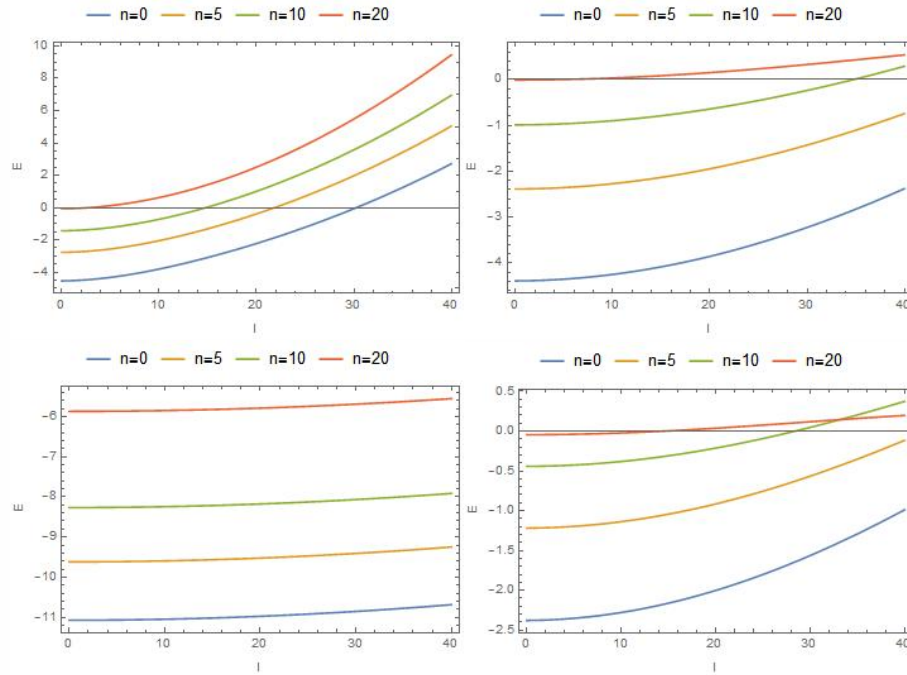


Fig. 1.2: Niveau d'énergie ro-vibrationnel en fonction l , pour différentes valeurs de n de (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH

possédera toujours un peu de vibration (point d'énergie zéro).

- Dans la représentation de $E_{n,l}$ en onction du nombre quantique rotationnel l , les courbes pour ($n = 0, 5, 10, 20$) tend à atteindre un comportement presque linéaire pour n de plus en plus élevés, de plus ces courbes tend à se rapprochés pour n progressivement plus élevé sauf dans le cas de la molécule de CO , ou les n courbes restent bien séparées avec un faible taux de changement qui entraîne une certaine aplatissement de la situation. Nous observons que les courbes de HCl restent assez similaires à ceux de LiH
- Pour les courbes représentatives de $E_{n,l}$ avec n pour les valeurs ($l = 0, 10, 20$, et 30) les courbes de l dans H_2 restent bien séparés, et pour la molécule HCl ses courbes sont très proche de celle de LiH , alors que pour CO les courbes individuelles par rapport au paramètre l se rapprochent beaucoup et adoptent un comportement presque

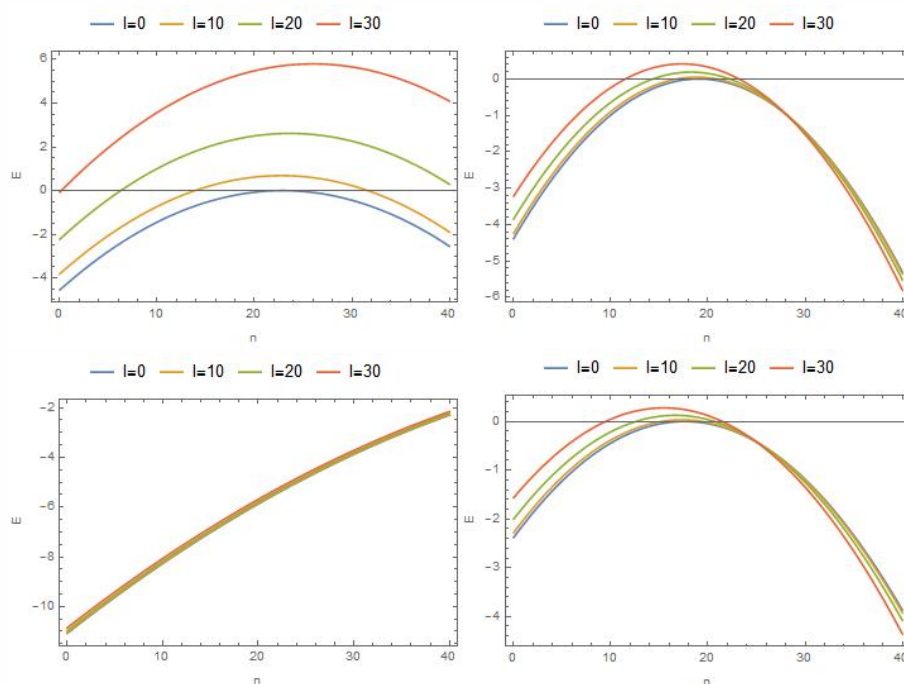


Fig. 1.3: Niveau d'énergie ro-vibrationnel en fonction n , pour différentes valeurs de l de (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH

linéaire. Finalement, la remarque général pour ce type de courbe, c'est qu'avec la croissance de l , $E_{n,l}$ en fonction de n approche d'un comportement linéaire, et qu'en passant des molécules H_2 , HCl , LiH , et CO les $E_{n,l}$ tend à devenir plus rapproché.

Enfin, pour bien comprendre ces différents observations, nous avons tracé le niveau d'énergie rovibratoire en fonction des deux nombres quantiques $(n; l)$ sur les Figures. 1.4 et 1.5, suivant ces courbes on observe que la molécule CO présente un comportement linéaire et les deux molécules HCl et LiH ont une variation similaire.

En suite nous avons tracé le niveau d'énergie rovibratoire par rapport aux deux nombres quantiques (n, l) pour les quatre molécules diatomiques H_2 , CO , HCl , LiH .

A notre connaissance, de tels diagrammes énergétiques détaillés n'ont pas été présentés et nous espérons que ces résultats seront utiles aux études futures : précisément, pour montrer l'intervalle lorsque le spectre des énergies devient positif : cette condition peut être utilisée comme règle de sélection des valeurs autorisées de l et n et, par conséquent,

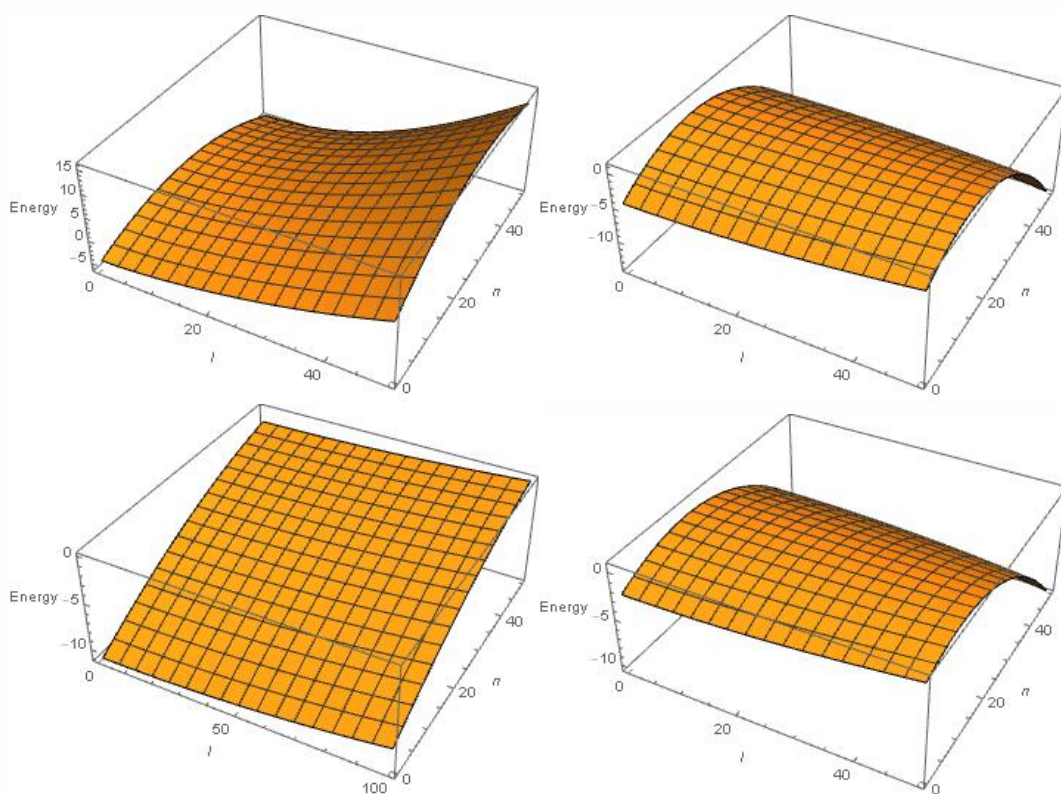


Fig. 1.4: Variation des niveaux d'énergie rovibratoire par rapport aux deux nombres quantiques $(n; l)$ de (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH

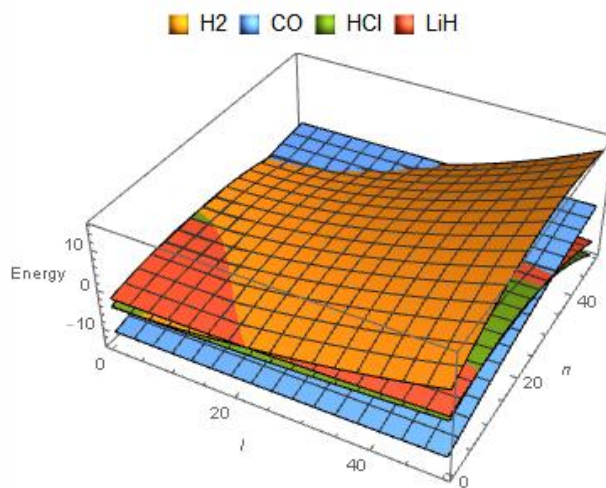


Fig. 1.5: Le niveau d'énergie rovibratoire par rapport à $(n; l)$ pour les molécules H_2 , CO , HCl , LiH .

les utiliser pour calculer les propriétés thermiques de ces molécules.

Comme déjà mentionné, de nombreux schémas analytiques et numériques approximatifs ont été proposés pour une évaluation précise des états propres et des valeurs propres du potentiel de Morse au fil des années. Cependant, certaines d'entre elles ne concernent que le cas de non-rotation ($l=0$) où sont utiles principalement pour les niveaux les plus bas ; alors que dans d'autres encore, seules les valeurs propres sont obtenues. Dans ce travail, nous avons rapporté avec une excellente précision les états de vibration de Morse bas et élevés. La méthode est précise, simple, fidèle et cela vaut tant pour les cas de non-rotation ($l=0$) que pour les cas de rotation ($l \neq 0$). Les états inférieurs et supérieurs sont obtenus de manière simple sans difficulté supplémentaire, ce qui n'est pas toujours possible dans certaines des méthodes de la littérature.

CHAPITRE 2

LES PROPRIÉTÉS STATISTIQUES POUR CERTAINES MOLÉCULES DIATOMIQUES

2.1 Introduction

La thermodynamique classique développée au cours des 18^e et 19^e siècles étudie les propriétés des systèmes macroscopiques de la matière, elle a essayé de mettre en évidence à partir des études expérimentales, des lois empiriques et éventuellement certains principes généraux. Mais au milieu du 19^e siècle, la nécessité de décrire la matière macroscopique à partir de constituants corpusculaires microscopiques semblait s'imposer. La théorie cinétique des gaz, développée par Maxwell (1859) est un premier pas dans ce sens. Boltzmann (1872) et Gibbs (1900) développèrent la mécanique statistique, et essaient de donner une explication rationnelle des lois des systèmes macroscopiques en analysant les propriétés de leurs constituants microscopiques. La confirmation définitive du bien-fondé de l'approche statistique de la thermodynamique ne fut acquise qu'au début du 20^e siècle après les observations expérimentales prouvant l'existence des atomes et des électrons. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique permet de simplifier très nettement les calculs et de déterminer plus simplement des grandeurs macroscopiques. Dans un système

isolé à l'équilibre l'énergie devrait être répartie uniformément entre les diverses parties du système, ce qui signifie aussi une distribution uniforme de la température, de même dans un système isolé (en l'absence de forces extérieures) la pression devrait aussi être uniformément répartie à l'équilibre. [42]

2.2 Théorie statistique

2.2.1 Approche statistique des systèmes macroscopiques

Les échelles de mesure des grandeurs physiques des particules individuelles sont celles de l'atome (distance de l'ordre du rayon de Bohr, énergie de l'ordre du Rydberg ou de l'électronvolt, temps caractéristique de l'ordre de celui qui sépare deux collisions dans un gaz, soit environ 10^{-10} s pour N_2 par exemple). Celles d'un objet qu'on étudie par la thermodynamique, les dimensions sont souvent de l'ordre du millimètre ou du centimètre, les énergies sont mesurées en joules, le temps de mesure est de l'ordre de la seconde. On voit apparaître deux domaines très distincts : un domaine microscopique et l'autre macroscopique. L'étude d'un système physique qui contient quelques particules par exemple un atome à plusieurs électrons, le comportement de chacune d'elles est régi par les lois de la mécanique quantique. Quand on connaît à $t = t_0$ la position et l'impulsion de chaque particule, ainsi que l'hamiltonien qui gouverne l'évolution du système, on peut en principe (calculs auxquels se consacre la Chimie Quantique par exemple...) trouver la position \mathbf{r} et le moment \mathbf{p} à un instant ultérieur t quelconque. Il n'y a donc aucun problème de principe, mais des difficultés pratiques.

Prenons maintenant une situation macroscopique, telle que la thermodynamique les décrit : considérons N molécules d'un gaz monoatomique où N est le nombre d'Avogadro, et supposons que nous connaissions à l'instant t_0 pour chaque particule le couple $(\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0)$. On perçoit bien l'impossibilité de connaître à chaque instant la position et l'impulsion de chaque particule. En fait, les grandeurs physiques mesurables (volume, pression, température,...) ne concernent pas les propriétés d'une seule molécule (particule) mais on s'intéresse à des grandeurs physiques qui concernent une assemblée de molécules (ou de particules) pendant le temps de l'observation [42].

2.2.2 L'entropie, distribution de Maxwell-Boltzmann et fonction de partition

2.2.2.1 L'entropie

La mécanique statistique repose sur une fonction fondamentale l'entropie. La notion d'entropie provient de la mécanique statistique par l'intermédiaire de la théorie de l'information. Une description probabiliste comporte intrinsèquement un certain manque d'information. Ce défaut d'information peut être mesuré par l'entropie statistique associée à une loi de probabilité [43].

L'entropie d'un système thermodynamique à l'équilibre est identifiée à un facteur multiplicatif près à son entropie statistique définie par :

$$s = - \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m, \quad (2.1)$$

où la somme s'effectue sur tous les micro-états accessibles du système (Ω est leur nombre) et P_m est la probabilité du micro-état (événement) m se produise. Les probabilités sont ainsi normalisées :

$$\sum_{i=1}^{\Omega} P_m = 1. \quad (2.2)$$

2.2.2.2 La Fonction de partition

Le concept de fonction de partition permet d'établir le lien entre les propriétés microscopiques du système et la thermodynamique classique. Le calcul des fonctions de partitions pour les systèmes atomiques, diatomiques et polyatomiques tient compte de toutes les formes d'énergies présentes dans la particule. L'étude des propriétés thermodynamiques nécessite la connaissance des fonctions de partition. Dans les calculs celles-ci peuvent intervenir directement ou sous forme de dérivées première ou seconde. Par conséquent le calcul de ces dernières doit se faire de façon minutieuse.

La fonction de partition totale d'une espèce (j) à la température T est :

$$Z_j^{\text{tot}} = \sum_i g_{i,j}^{\text{tot}} \exp\left(-\frac{E_{i,j}^{\text{tot}}}{k_B T}\right), \quad (2.3)$$

dont $E_{i,j}^{\text{tot}}$, et $g_{i,j}^{\text{tot}}$ sont respectivement l'énergie totale et la dégénérescence du niveau lié (i). Cette énergie peut être exprimée comme la somme de son énergie de translation $E_{i,j}^{\text{tr}}$ et de son énergie interne $E_{i,j}^{\text{int}}$. L'énergie interne de chaque espèce dépend de ses différents mouvements de rotation, de vibration, et de ces constituants (électron, nucléons). Dans l'hypothèse d'un rotateur rigide, ces mouvements sont considérés comme indépendants les uns des autres, nous pouvons donc écrire :

$$E_{i,j}^{\text{tot}} = E_{i,j}^{\text{tr}} + E_{i,j}^{\text{int}}, \quad (2.4)$$

dont l'énergie interne est donnée par

$$E_{i,j}^{\text{int}} = E_{i,j}^{\text{nucl}} + E_{i,j}^{\text{elec}} + E_{i,j}^{\text{rot-vib}}, \quad (2.5)$$

et dont la dégénérescence du niveau lié (i)

$$g_{i,j}^{\text{tot}} = g_{i,j}^{\text{tr}} g_{i,j}^{\text{int}}, \quad (2.6)$$

avec

$$g_{i,j}^{\text{int}} = g_{i,j}^{\text{nucl}} g_{i,j}^{\text{elec}} g_{i,j}^{\text{rot}} g_{i,j}^{\text{vib}}. \quad (2.7)$$

Ainsi, la fonction de partition totale peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Z_j^{\text{tot}}(T) = Z_j^{\text{tr}}(T) Z_j^{\text{int}}(T). \quad (2.8)$$

avec $Z_j^{\text{tr}}(T)$ la fonction de partition de translation et $Z_j^{\text{int}}(T)$ la fonction de partition interne définies par les expressions suivantes :

$$Z_j^{\text{tr}}(T) = \sum g_{i,j}^{\text{tr}} \exp\left(-\frac{E_{i,j}^{\text{tr}}}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

$$Z_j^{\text{int}}(T) = \sum g_{i,j}^{\text{int}} \exp\left(-\frac{E_{i,j}^{\text{int}}}{k_B T}\right). \quad (2.10)$$

Dans ce stade on peut constater que :

- la fonction de partition de translation : selon Boltzmann, Z_j^{tr} d'une particule j avec une masse m_j enfermée dans un puits de potentiel à trois dimensions de volume V

et N est le nombre total de particule, alors

$$Z_j^{\text{tr}}(T) = V \left(\frac{2\pi m_j k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = N \left(\frac{k_b T}{p} \right) \left(\frac{2\pi m_j k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.11)$$

où p est la pression

- la fonction de partition interne : dans le cas des molécules diatomiques, elle est définie par

$$Z_j^{\text{int}}(T) = \sum g_{i,j}^{\text{elect}} \exp\left(-\frac{E_{i,j}^{\text{elect}}}{k_B T}\right) \sum g_{i,j}^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{E_{i,j}^{\text{rot}}}{k_B T}\right) \sum g_{i,j}^{\text{vib}} \exp\left(-\frac{E_{i,j}^{\text{vib}}}{k_B T}\right), \quad (2.12)$$

dont le premier terme représente la fonction de partition électronique Z_j^{elect} où pour une espèce j , le calcul se fait par sommation de tous les niveaux électroniques (i) d'énergie connues E_j^{elect} . Le deuxième terme est la fonction de partition de rotation par contre le dernier sera la fonction de partition de vibration. Le problème le plus délicat qui se pose lors du calcul des fonctions de partition interne pour les systèmes diatomiques concerne la limitation des nombres quantiques de vibration et de rotation. Le nombre limité de vibration n_{max} correspond au dernier niveau n dont l'énergie est inférieure à l'énergie de dissociation D_0 de l'état électronique (i). Le nombre quantique limité de rotation J_{max} correspond au dernier niveau de rotation stable de l'état électro-vibrationnel.

2.3 Calcul des propriétés thermodynamiques pour certaines molécules diatomiques

L'étude des propriétés thermodynamiques des systèmes moléculaires tels que l'énergie libre, la chaleur spécifique et l'énergie interne est l'un des principaux défis de la chimie, de la physique et de l'ingénierie. Ces quantités ont des applications potentielles dans la transition de phase, l'adsorption et la synthèse de matériaux [10, 44–46]. Même avec le progrès très rapide des calculs numériques, les représentations analytiques des fonctions thermodynamiques des gaz sur toute la gamme de températures allant de zéro jusqu'à la limite

de dissociation thermique suscitent beaucoup d'intérêt dans le traitement des systèmes diatomiques et polyatomiques. Une façon de prédire théoriquement les fonctions thermodynamiques des substances diatomiques gazeuses est la détermination de la fonction de partition, qui est fonction de la température est généralement considérée comme la fonction de distribution. Pour obtenir la fonction de partition d'un système, il faut connaître l'interaction potentielle entre les molécules. Il est bien connu que la détermination des niveaux exacts d'énergie vibratoire joue un rôle clé dans l'obtention de la fonction de partition d'un système donné. La fonction de partition vibrationnelle des molécules diatomiques pour certains modèles potentiels peut facilement être obtenue en calculant les niveaux d'énergie rotation-vibration du système dont les applications sont largement utilisées en mécanique statistique et en physique moléculaire [47, 48]. Strekalov [49] a obtenu une expression exacte pour la fonction de partition pour l'oscillateur de Morse. Ce dernier a été identifié comme le modèle d'oscillateur le plus simple et le plus réaliste qui a de nombreuses applications dans la description de l'état vibratoire des molécules diatomiques [50].

La fonction de partition vibrationnelle moléculaire peut être calculée par sommation directe sur tous les niveaux d'énergie vibratoire possibles. Une formule analytique simple pour la fonction de partition a été dérivée par Strekalov [51]. Dans ce contexte, de nombreux efforts ont été faits pour acquérir des expressions explicites de la fonction de partition pour les modèles d'énergie potentielle moléculaire dans les molécules diatomiques et polyatomiques tels que le potentiel de Morse et les potentiels améliorés de Manning-Rosen, les oscillateurs Rosen-Morse et Tietz améliorés [40].

Différentes techniques mathématiques ont été utilisées par de nombreux chercheurs pour évaluer la fonction de partition, telles que la formule de sommation de Poisson [51–53], la méthode d'expansion cumulant [39], la méthode standard [39, 54], et la formulation de Wigner-Kirkwood [17] et les propriétés thermiques de certaines molécules diatomiques pour différent type de potentiel (voir les références suivantes [10, 20, 39, 52, 55–58]).

Dans notre cas, on a proposé une autre approche basant sur la formule d'Euler-Maclaurin [40, 59–61]. Avant d'exploiter d'abord notre travail, nous citons quelques remarques sur la différence entre les deux méthodes décrites ci-dessus.

- La sommation de Poisson est une équation qui relie les coefficients de la série de

Fourier de la sommation périodique d'une fonction aux valeurs de la fonction de transformée de Fourier continue.

Pour les fonctions appropriées f , la formule de sommation de Poisson peut être formulée comme [20, 56] :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(n) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}(n), \quad (2.13)$$

où \hat{f} est la transformée de Fourier de f et $n \in \mathbb{Z}$

- La formule Euler-Maclaurin fournit un lien puissant entre intégrales et sommes. Elle fournit des expressions pour la différence entre la somme et l'intégrale en termes de dérivés supérieurs. Elle a la définition suivante :

$$\sum_0^{+\infty} f(n) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(x) dx - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2P)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (2.14)$$

avec B_{2p} sont les nombres de Bernoulli, $f^{(2p-1)}$ la dérivée d'ordre $(2p - 1)$. Les deux méthodes sont des exemples de base des idées plus profondes, mais comme idée de base sont très différentes.

- Les formules d'Euler-Maclaurin sont utilisées pour donner des estimations de haute précision des intégrales dans les méthodes d'analyse numérique standard sous forme de sommes discrètes avec des termes d'erreur compréhensibles sont calculables et estimables. Donc, cette méthode est la méthode la plus importante pour la sommation de séries infinies, de plus cette formule est un peu difficile à utiliser, et la difficulté de travail dépend des dérivés.
- La sommation de Poisson est de nature très différente. Elle concerne la série de Fourier, ou plus précisément la transformée de Fourier. Cela ressemble superficiellement aux intégrales dans la sommation d'Euler-Maclaurin, mais les idées profondes sont très différentes. Ainsi, la formule de Poisson ne donne généralement pas de réponse immédiate mais c'est une transformation permettant d'appliquer d'autres procédures.

Ainsi, le but de ce présent chapitre est de donner une expression analytique simple de la fonction de partition du potentiel Morse via la méthode bien connue d'Euler-Maclaurin. Cette approche permet également d'estimer l'influence des effets d'interaction rotation-vibration sur les propriétés thermiques des molécules diatomiques.

2.4 Les propriétés thermiques des molécules diatomiques

Les fonctions de partition jouent un rôle clé en chimie et en physique statistique car elles permettent de décrire de manière simple la répartition des probabilités de chacun des micro-états d'un système stationnaire. Elles sont à la base de tout calcul de composition chimique et permettent de déterminer les propriétés thermodynamiques et radiatives. Le calcul de la fonction Z permet de connaître la distribution des micro-états et donc de déduire les propriétés statistiques du système.

2.4.1 Fonction de partition vibrationnelle

Le potentiel de Morse pour une molécule diatomique est donné par [10] :

$$V(r) = D \left(1 - e^{\alpha(r-r_e)}\right)^2, \quad (2.15)$$

où D est l'énergie de dissociation, r_e est la distance inter nucléaire à l'équilibre et α est le paramètre contrôlant la largeur du puits potentiel.

Par l'application de l'approximation de Pekeris avec la méthode de transformée de Laplace, la résolution de l'équation de Schrödinger à une dimension donne l'expression de l'énergie de vibration suivante :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\alpha \hbar} \right)^2, \quad (2.16)$$

avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et h est la constante de Planck, μ est la masse réduite de la molécule, n le nombre quantique de vibration $n = 0, 1, 2, 3, \dots, n_{max}$ dont la valeur maximale n_{max} peut

être déterminée en mettant $\frac{dE_n}{dn} = 0$, soit

$$n_{max} = \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\alpha \hbar} - \frac{1}{2}. \quad (2.17)$$

La contribution totale de l'état lié à la fonction de partition vibrationnelle d'une molécule diatomique à la température T est obtenue par sommation directe sur tous les niveaux d'énergie vibratoire possibles disponibles du système

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)}, \quad (2.18)$$

avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ dont k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

A l'aide de l'expression (2.16) concernant les niveaux d'énergie vibratoire nous obtenons l'expression suivante :

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\alpha \hbar} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\alpha \hbar} \right)^2 \right)}. \quad (2.19)$$

Pour évaluer la fonction de partition (2.19), nous appelons la formule d'Euler-Maclaurin [40, 59–61] : selon cette approche, la somme se transforme en intégrale comme suit :

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(x) = \frac{1}{2} f(0) + \int_0^{\infty} f(x) dx - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (2.20)$$

où B_{2p} sont les nombres de Bernoulli, et $f^{(2p-1)}$ est la dérivée de l'ordre $(2p - 1)$.

Limitons nous à l'ordre $p = 3$, la fonction de partition Z sera alors :

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} f(n) dn - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (2.21)$$

où

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} e^{-\beta(E_n - E_0)} dn - \left(\frac{B_2}{2!} f^{(1)}(0) + \frac{B_4}{4!} f^{(3)}(0) \right). \quad (2.22)$$

Posons que

$$\xi = \sqrt{\frac{2\mu D_e}{\hbar^2}}, A = \frac{1}{2} - \frac{\xi}{\alpha}, \text{ et } B = \alpha - 2\xi, \quad (2.23)$$

alors la fonction de partition vibrationnelle sera

$$Z = \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left(\frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) + e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left(-\text{Erfi} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + \text{Erfi} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left(\frac{B - 2\alpha [A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \quad (2.24)$$

Cette fonction de partition est la fonction de partition classique. La fonction d'erreur imaginaire, notée Erfi, est définie comme [62] :

$$\text{Erfi}(x) = -i \text{Erf}(ix) = \frac{2}{\sqrt{\Pi}} \int_0^x e^{t^2} dt. \quad (2.25)$$

2.4.2 Les propriétés thermodynamiques des molécules diatomiques

Une fois que nous avons trouvé la fonction de partition Z , toutes les grandeurs physiques d'un système en équilibre, et aussi toutes les grandeurs thermodynamiques seront bien déterminées via cette fonction. Nous pouvons utiliser les formules thermodynamiques bien connues pour calculer les fonctions thermodynamiques pour le système des molécules diatomiques comme suit :

- **L'énergie libre F** : La grandeur qui joue un rôle important en physique statistique et en thermodynamique est l'énergie libre notée F , elle s'exprime simplement en fonction de la température et de la fonction de partition.

L'énergie libre par molécule dans la région de haute température, apparaît comme l'une des fonctions fondamentales, puisqu'elle est directement liée à la fonction de partition Z par la relation

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = U - TS. \quad (2.26)$$

Si l'expression analytique de Z est remplacée en (2.26), une expression analytique est obtenue : elle est définie par

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left(\frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) \right\} - \frac{1}{\beta} \ln \left\{ e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left(-\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + \text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left(\frac{B - 2\alpha [A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right\}. \quad (2.27)$$

- **L'énergie interne U** : par définition, l'énergie interne U est l'énergie moyenne du système.

Nous considérons maintenant la contribution vibrationnelle à l'énergie molaire interne en fonction de la fonction de partition Z qui est calculée pour la région des températures élevées comme :

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}. \quad (2.28)$$

Via cette équation, on trouve

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln \left[\frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left(\frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left(-\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + \text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left(\frac{B - 2\alpha [A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right]. \quad (2.29)$$

- **L'entropie vibrationnelle S** : Cette quantité pourra être définie comme étant une grandeur thermodynamique associée à un système de particules caractérisant le désordre ou le degré de désorganisation de ce système.

Plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée ce qui la rend dépendante de la température. Elle est donnée par :

$$S = \ln Z - \beta \frac{d \ln Z}{d\beta}. \quad (2.30)$$

Suivant cette équation, on obtient

$$\begin{aligned}
 S = \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left(\frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) + \right. \\
 \left. e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left(-\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + \text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left(\frac{B - 2\alpha [A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right. \\
 \left. - \beta \frac{d}{d\beta} \left\{ \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left(\frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. + e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left(-\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + \text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left(\frac{B - 2\alpha [A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right\} \right\} \right). \quad (2.31)
 \end{aligned}$$

En thermodynamique statistique, cette expression de l'entropie trouvée est aussi appelée l'entropie statistique. Boltzmann donna la signification statistique de l'entropie qui est la mesure du désordre présent dans le système par une loi statistique qui coïncide avec l'entropie thermodynamique classique.

- **Capacité thermique** C_v : La chaleur spécifique est une autre propriété importante d'un système, le transfert de chaleur par le système (molécules) est sensible à la capacité de stockage de la chaleur par les particules (atomes) du système. Cette notion de stockage est couramment associée à la chaleur spécifique à volume constant, notée C_v .

La capacité thermique à volume constant mesure la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système maintenu à volume constant pour augmenter sa température de 1 K. Formellement on a :

$$C_v = \beta \frac{d^2 \ln Z}{d\beta^2}$$

où

$$\begin{aligned}
 C_v = \beta \frac{d^2}{d\beta^2} \ln \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\beta A \hbar}{12\mu} + \frac{1}{720} \left(\frac{3\beta^2 A \hbar^2}{\mu^2} - \frac{\beta^3 A^3 \hbar^3}{\mu^3} \right) \right. \\
 \left. + e^{\frac{(\beta B^2 \hbar)}{8\alpha^2 \mu}} \sqrt{\frac{\Pi \mu}{2\beta \hbar}} \left(-\text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \frac{B}{2\alpha} \right] + \text{Erf} \left[\sqrt{\frac{\beta \hbar}{2\mu}} \left(\frac{B - 2\alpha [A]}{2\alpha} \right) \right] \right) \right\}. \quad (2.32)
 \end{aligned}$$

La découverte de la notion de chaleur spécifique a entraîné le développement de la thermo-

dynamique qui consiste à étudier le comportement thermique des corps, les transformations d'énergie au sein d'un système en fonction de la chaleur et du travail.

2.4.3 Fonction de partition ro-vibrationnelle

La fonction de partition est exprimée en fonction du nombre quantique vibrationnel n , et le nombre quantique rotationnel l

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_{n,l}-E_{0,l})}, \quad (2.33)$$

avec

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[l(l+1) C_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha} \right) \right] \quad (2.34)$$

dont

$$\eta^2 = \frac{2\mu r_0^2 \hbar^2}{D} + l(l+1) C_2, \quad (2.35)$$

$$\xi^2 = \frac{2\mu r_0^2 \hbar^2}{D} - \frac{l(l+1)}{2} C_1, \quad (2.36)$$

où

$$C_0 = 1 - \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2}, \quad (2.37)$$

$$C_1 = \frac{4}{\alpha} - \frac{6}{\alpha^2}, \quad (2.38)$$

$$C_2 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2}. \quad (2.39)$$

Insérons (2.35) et (2.36) dans (2.33), l'expression de la fonction de partition prend la forme :

$$Z = \sum_{n=0}^{N_{max}} \exp \left(\beta \left(\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2mr_0^2} n^2 + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2mr_0^2} \left(1 - \frac{2\xi^2}{\eta\alpha} \right) n \right) \right). \quad (2.40)$$

Le passage en intégrale est donné par la formule de transformé d'Euler-Maclaurin : à l'aide de l'équation (2.20) nous arrivons à l'expression suivante

$$Z(\beta, l) = \frac{1}{2} + \frac{Bb_2\beta}{2} - \frac{1}{24} b_4 (6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{\exp(D^2)\sqrt{\pi}(Erf[M] - Erf[D])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \quad (2.41)$$

dont $D = \frac{B\sqrt{\beta}}{2\sqrt{A}}$ et $M = \frac{\sqrt{\beta}(B+2A[N_{max}])}{2\sqrt{A}}$.

Toutes les propriétés thermodynamiques du potentiel de Morse tridimensionnel telles que l'énergie libre, l'entropie, l'énergie totale et la chaleur spécifique peuvent être obtenues grâce à la fonction de partition numérique Z .

- **L'énergie libre** F est donnée par

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}b_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-Erf[D] + Erf[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right) \quad (2.42)$$

- **L'énergie molaire interne** U

$$U = \frac{-\left(\left(\frac{BB_2}{2} - \frac{1}{24}B_4(12AB\beta - 3B^3\beta) \right) - \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-Erf[D]+Erf[M])}{4\sqrt{A}\beta^{\frac{3}{2}}} \right)}{\left(\left(1 + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}b_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) \right) + \left(\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-Erf[D]+Erf[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right) \right)} + \frac{\left(\frac{B^2e^{D^2}\sqrt{\pi}(Erf[D]+Erf[M])}{8A^{\frac{3}{2}}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}\left(-\frac{Be^{D^2}}{2\sqrt{A}\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{M^2}M}{\sqrt{\pi}\beta}\right)}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\left(\left(1 + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) \right) + \left(\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-Erf[D]+Erf[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right) \right)} \quad (2.43)$$

- **L'entropie** S

$$S = -\frac{\beta \ln[\beta]}{\ln \left[\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-Erf[D]+Erf[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right]} + \ln \left[\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-Erf[D]+Erf[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right] \quad (2.44)$$

• La chaleur spécifique C_v

$$\begin{aligned}
 C_v = & \frac{\beta^2 \left(-\left(\frac{BB_2}{2} - \frac{1}{24}b_4(12AB\beta - 3B^3\beta^2) - \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{4\sqrt{A}\beta^{\frac{3}{2}}} \right)}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)^2} \right)}{\beta^2 \left(\frac{B^2e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{8A^{\frac{3}{2}}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}\left(-\frac{Be^{D^2}}{2\sqrt{A}\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{-M^2}M}{\sqrt{\pi}\beta}\right)}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)} \\
 & + \frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\left(-\frac{1}{24}B_4(12AB - 6B^3\beta) + \frac{3e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{8\sqrt{A}\beta^{\frac{5}{2}}} \right)} \\
 & + \frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\left(-\frac{B^2e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{8A^{\frac{3}{2}}\beta^{\frac{3}{2}}} + \frac{B^4e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{32A^{\frac{5}{2}}\sqrt{\beta}} \right)} \\
 & + \frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_4\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)^2}{\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}\left(-\frac{Be^{D^2}}{2\sqrt{A}\beta^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{M^2}M}{\sqrt{\pi}\beta}\right)}{2\sqrt{A}\beta^{\frac{3}{2}}} + \frac{B^2e^{D^2}\sqrt{\pi}\left(-\frac{Be^{D^2}}{2\sqrt{A}\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} + \frac{e^{M^2}M}{\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}}\right)}{4A^{\frac{3}{2}}\sqrt{\beta}}} \\
 & - \frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}\left(\frac{Be^{D^2}}{4\sqrt{A}\sqrt{\pi}\beta^{\frac{3}{2}}} + \frac{B^3e^{-D^2}}{8A^{\frac{3}{2}}\sqrt{\pi}\sqrt{\beta}} - \frac{e^{-M^2}M}{2\sqrt{\pi}\beta^2} - \frac{e^{M^2}M^3}{\beta^{\frac{3}{2}}\sqrt{\pi}}\right)}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}}}
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

$$\frac{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)}{\left(\frac{1}{2} + \frac{BB_2\beta}{2} - \frac{1}{24}B_4(6AB\beta^2 - B^3\beta^3) + \frac{e^{D^2}\sqrt{\pi}(-\text{Erf}[D]+\text{Erf}[M])}{2\sqrt{A}\sqrt{\beta}} \right)} \tag{2.46}$$

2.4.4 Applications pour quelques molécules diatomiques

Comme nous avons vu précédemment il est bien confirmé que les propriétés thermodynamiques d'un système donné peuvent être déterminées facilement grâce à la fonction de partition parce qu'elle a une signification statistique très importante en mécanique statistique.

Dans la suite de cette partie nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant les propriétés thermodynamiques des systèmes diatomiques suivantes , H_2 , HCl, LiH, et CO qui ont été les plus étudiés dans la littérature en utilisant la fonction de partition évaluer à l'aide de la formule d'Euler-Maclaurin.

Tab. 2.1: Paramètres spectroscopiques des molécules sélectionnées utilisées dans le présent calcul

Molécule	μ (uma)	D(ev)	a(A ⁻¹)	r_e (Å)
HCl	0.98010045	4.61907	2.38057	1.2746
H ₂	0.503901	4.7446	1.440558	0.7416
CO	6.8606719	11.2256	2.59441	1.1283
LiH	0.8801221	2.515287	1.7998"68	1.5956

Les valeurs typiques des constantes moléculaires pour l'état électronique de ces molécules sont données dans le tableau. 2.1.

À l'aide de ces valeurs, la fonction de partition vibratoire Z est bien déterminée : à travers cette fonction, les propriétés thermiques de ces molécules peuvent être trouvées facilement. Ces fonctions thermodynamiques sont représentées par rapport à l'inverse de la température $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et en fonction des nombres quantiques vibrationnels n et rotationnel l .

2.4.4.1 cas à une dimension

Dans cette partie nous exposons les différentes courbes représentant la fonction de partition ainsi que les différentes propriétés thermodynamiques des molécules ci-dessus en fonction de β .

Figure. 2.1 : montre les courbes donnant l'évolution de la fonction de partition Z en fonction de l'inverse de la température β obtenues pour les quatre molécules à l'aide de l'équation (2.24). Comme première remarque, nous constatons sur la figure que les quatre courbes présentent un comportement similaire en fonction de l'inverse de la température dans le quel la fonction de partition Z croit lentement avec l'augmentation de β , jusqu'à atteindre une valeur limité.

Sur la Figure. 2.2 Nous présentons l'énergie libre en fonction de l'inverse de la température associée au quatre molécules à l'aide de l'équation (2.27). L'analyse générale des quatre courbes d'énergie libre présente l'augmentation de F avec l'inverse de la température jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur constante.

On voit sur la Figure. 2.3 que l'énergie interne U présentent des valeurs non nulles

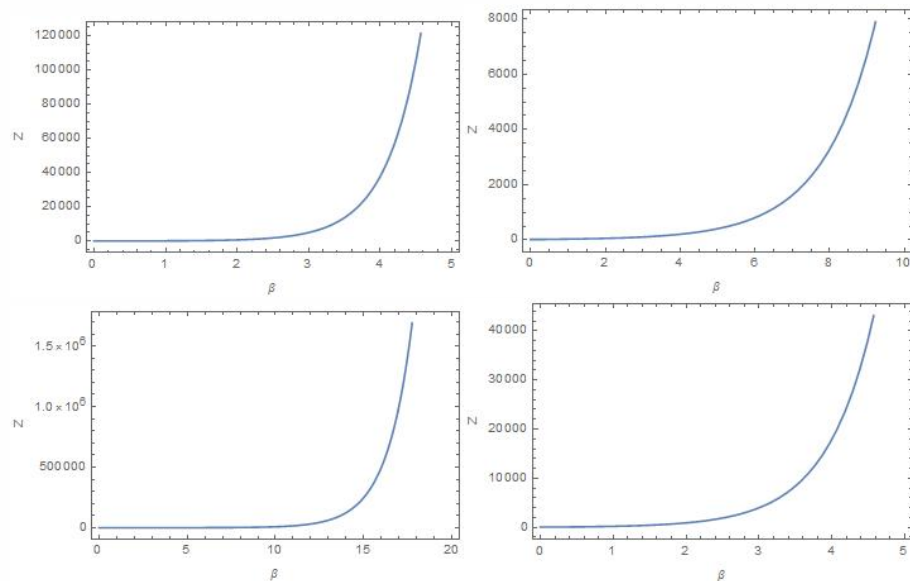


Fig. 2.1: Fonction de partition Z des molécule étudiier : (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO

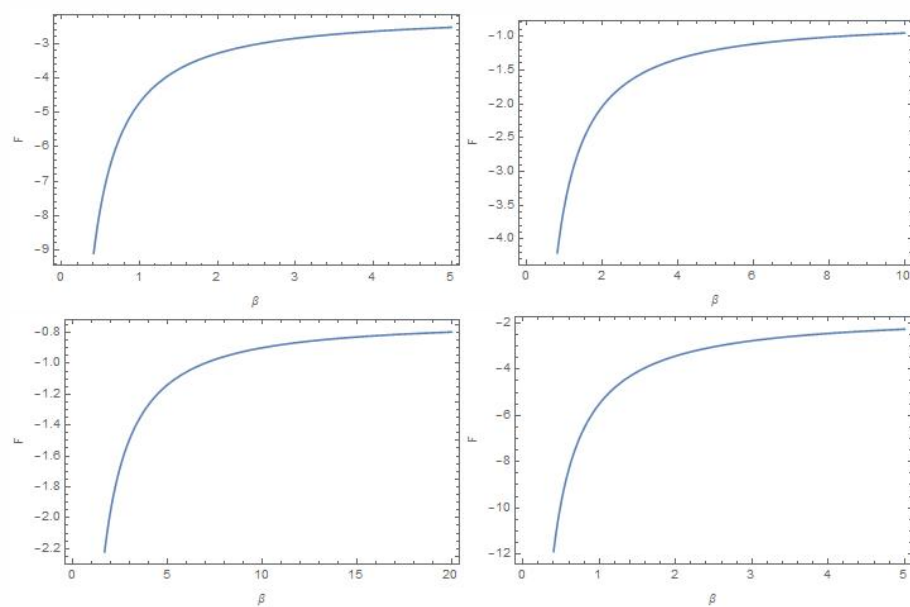


Fig. 2.2: Energie libre des molécule : (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO

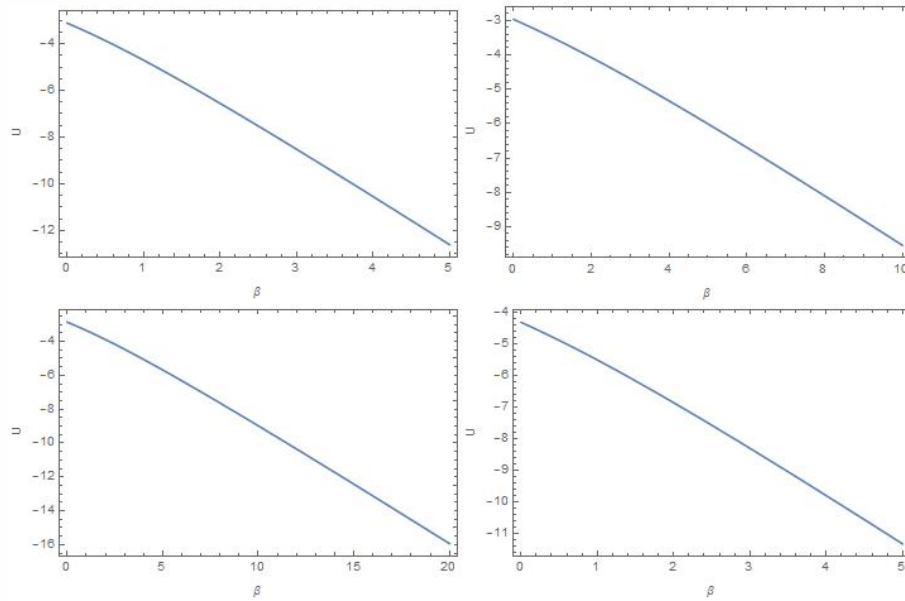


Fig. 2.3: Energie interne U des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO

à $\beta = 0$ et diminue d'une façon monotone avec l'augmentation de β pour toutes les substances. Notons que cette diminution devient assez rapide pour des températures très élevées.

L'entropie S relative aux quatre molécules étudiées est représentée sur la Figure. 2.4, nous constatons qu'elle décroît avec β et s'annule pour une valeur de $\beta = 1$. Ce comportement, de l'entropie semble être assez logique car à zéro température, seul le niveau d'énergie le plus bas est occupé, l'entropie est donc nulle car il y a très peu de probabilité d'une transition vers un niveau d'énergie plus élevé. Au fur et à mesure que la température augmente, il y a une augmentation de l'entropie car la probabilité d'une transition vers un autre niveau d'énergie augmente.

La chaleur spécifique reflète la capacité d'un système à accumuler de l'énergie sous forme thermique quand sa température augmente. De ce fait, une grande capacité thermique signifiera qu'une grande quantité d'énergie peut être stockée moyennant une augmentation de la température.

La Figure. 2.5 présente les courbes de la chaleur spécifique obtenues pour les quatre substances, on remarque que ces courbes sont bien définies avec une évolution en deux

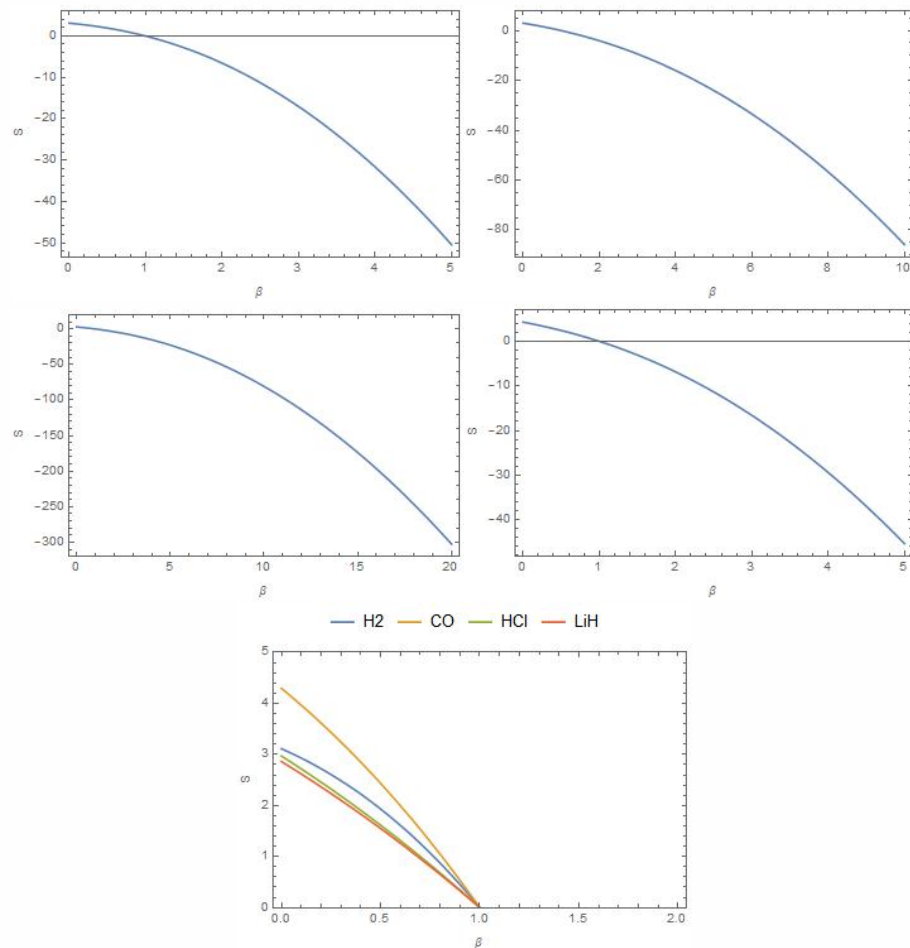


Fig. 2.4: Entropie S des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO , (e) S des quatre molécules regroupées

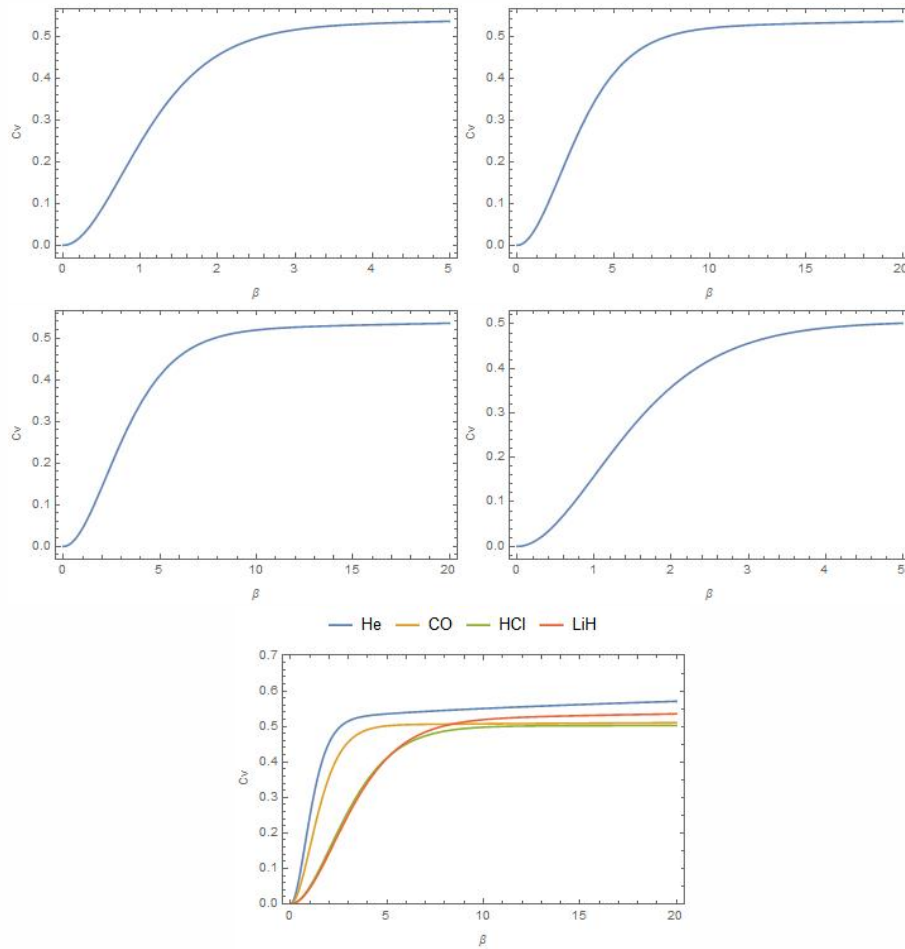


Fig. 2.5: Chaleur spécifique C_v des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO , (e) C_v des quatre molécules regroupées

phases : une première partie (à une faible valeur de β) qui augmente faiblement, et une deuxième partie pour des grandes valeurs de β où la chaleur spécifique croît linéairement jusqu'à ce qu'elle devient constante à des β plus élevées. Ce comportement est logique car l'augmentation de la température entraîne un peuplement des états énergétiques du système, de ce fait, la chaleur spécifique va augmenter pour atteindre un maximum (saturation). Cependant à β très faible comme nous le voyons sur la figure, la chaleur spécifique s'annule. Ce résultat est en accord avec le troisième principe de la thermodynamique.

2.4.4.2 cas à trois dimensions

Cette fois, nous présentons les courbes de la fonction de partition ainsi que des propriétés thermodynamiques des molécules étudiés en fonction de l'inverse de la température β en tenant compte du terme de rotation.

La Figure. 2.6 montre à la fois la fonction de partition Z et les propriétés thermodynamiques de H_2 en fonction de β pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l . A partir de ces courbes on peut tirer quelques remarques :

- L'allure de la fonction de partition Z obtenue à partir de l'expression analytique (2.41) diminue en augmentant β pour les différentes courbes de différentes $l = (0, 10, 20, 30, 50, 70)$ où dans la région $0 < \beta < 10$ on peut vérifier que les courbes sont séparées. En revanche on peut vérifier le chevauchement de ces courbes dans la région correspondant à $\beta > 10$.
- Les courbes de Z , F , U , S , et C_v descendent quand l prend des valeurs élevées (de 0 à 20 ces courbes sont presque superposées).
- La variation de la chaleur spécifique en fonction de β est représentée pour diverses valeurs de l dans l'intervalle $0 < \beta < 5$. La chaleur spécifique pour ce modèle a un maximum pour une valeur $\beta = \beta_c$ correspondant à une température $T = T_c$ où $\beta_c = 1/k_B T_c$ (Le maximum est atteint lorsque ces derniers occupent l'état énergétique avec n_{max}) puis elle décroît. Cela est dû au nombre fini d'états du modèle algébrique, ceci signifie pour un système composé de molécules diatomiques dont l'énergie potentielle est du type Morse, il a une valeur de température critique dans laquelle le système devient saturé et ne peut plus absorber plus d'énergie car tous ses états excités sont occupés.
- Les effets d'anharmonicité (dans les courbes de C_v) sont apparents aux valeurs de β près de 0 ($\beta \approx 0.1$) : Ces valeurs correspondent aux températures vibratoires de la molécule. D'après Valencia et al [63] les contributions anharmoniques du modèle analytique dépendent principalement du paramètre β .

Tab. 2.2: Les valeurs des températures critiques T_c (K) pour les quatre molécules diatomiques

l	H_2	CO	HCl	LiH
0	8788	20715	9355	5273
10	8788	20715	8923	5273
20	9667	20715	8923	4677
30	11600	20715	7582	3866
50	18711	20715	5202	2265
70	31353	20715	2521	773

- On note que la valeur maximale T_c diminue lorsque l augmente (voir Tableau. 2.2)

La figure 2.7 : Montre à la fois la fonction de partition vibrationnelle Z , l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la chaleur spécifique C_v de CO en fonction de β pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l . Nous remarquons à partir de ces courbes que toutes les fonctions sont indépendantes du paramètre l où nous pouvons donc affirmer que tous les états de cette molécule sont identiques.

Enfin, les figures 2.8 et 2.9 Montrent à la fois la fonction de partition vibrationnelle Z et les propriétés thermodynamiques de HCl et LiH en fonction de β pour différentes valeurs du nombre quantique l : à partir de ces figures, nous observons que le comportement des deux molécules est identique. Ce comportement est dû au fait que les deux molécules ont des paramètres spectroscopiques similaires (voir tableau I).

Dans la Figure. 2.10 : Nous montrons le comportement de la chaleur spécifique des molécules diatomiques H_2 , HCl, LiH et CO pour une valeur de $l = 10$: à partir de cette figure nous observons que la chaleur spécifique de H_2 , HCl est sensiblement la même, contrairement au cas des molécules LiH et CO où la différence est très claire.

Remarquons enfin que, conformément au troisième principe de la thermodynamique, la capacité C_v tend vers zéro lorsque la température approche de zéro absolu.

Revenons au Tableau. 2.2 où nous présentons quelques valeurs de la température critique $T_c = 1/k_B\beta_c$ et sa variation avec le paramètre l : comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, la condition d'avoir les états liés (spectre négatif d'énergie) conduit à la limitation du nombre quantique l : d'où la valeur relative T_c pour chaque molécule est :

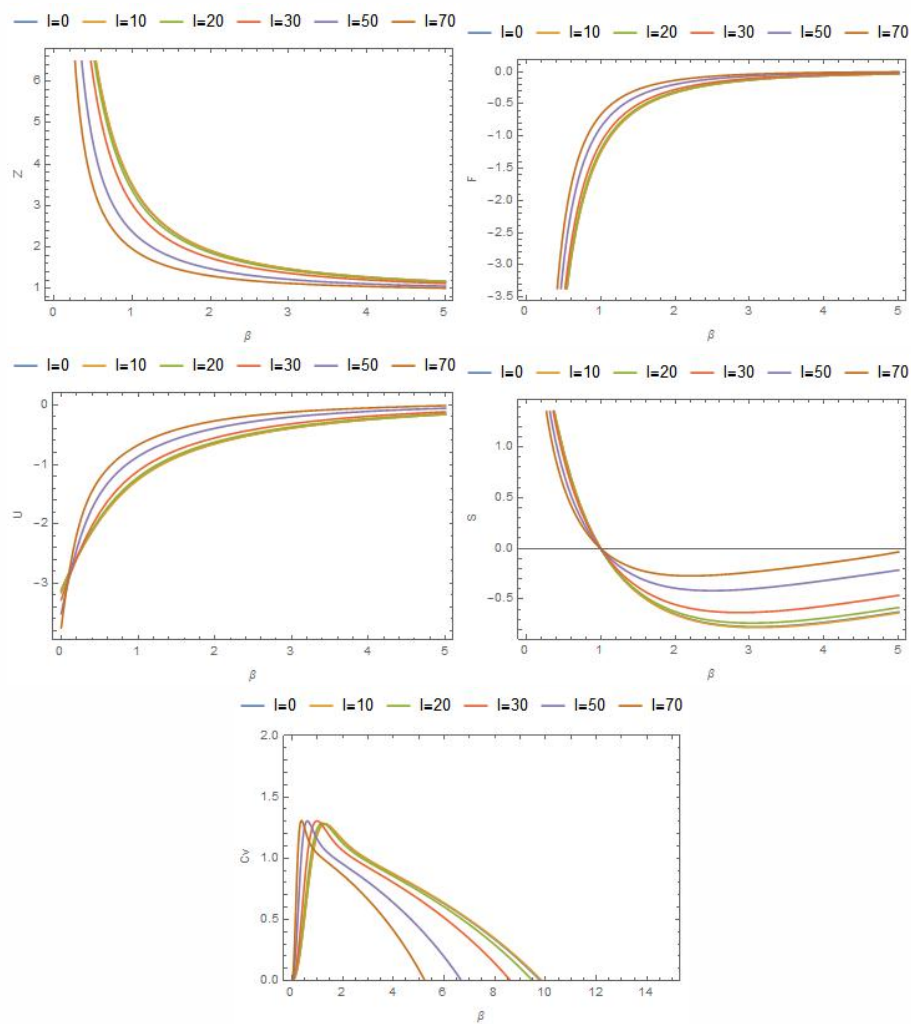


Fig. 2.6: La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule H_2

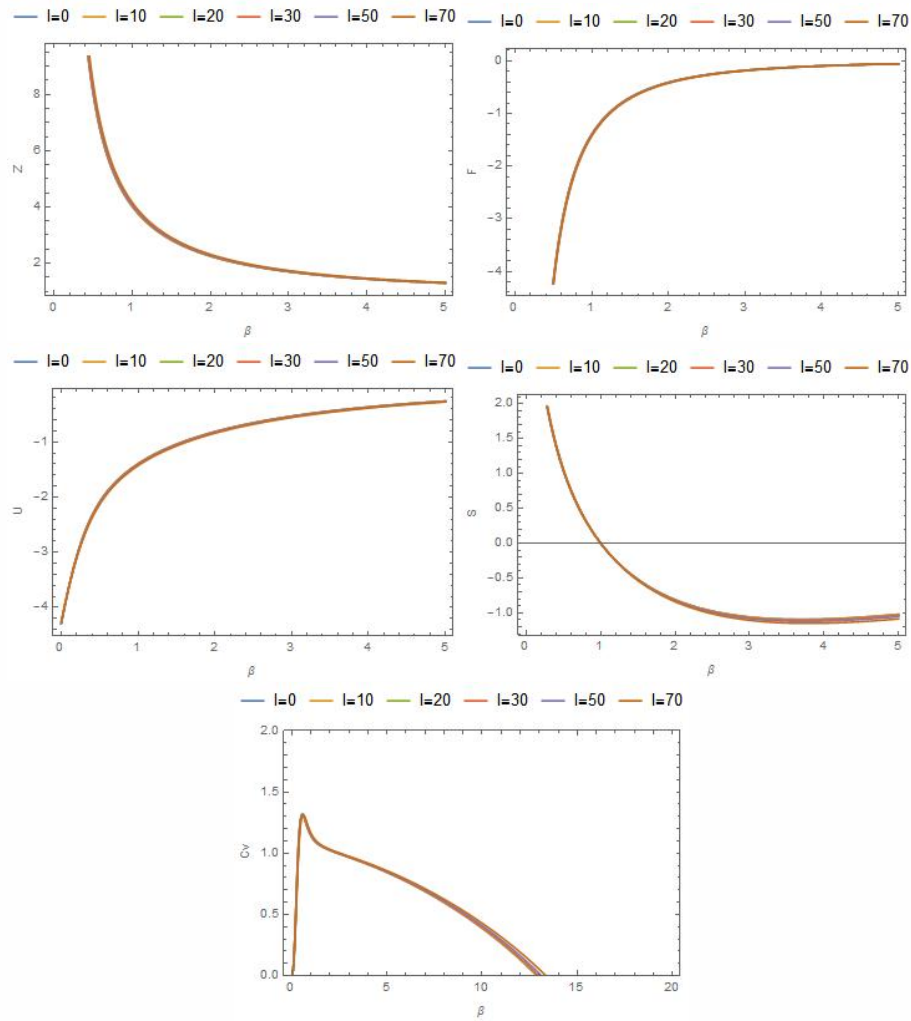


Fig. 2.7: La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule CO

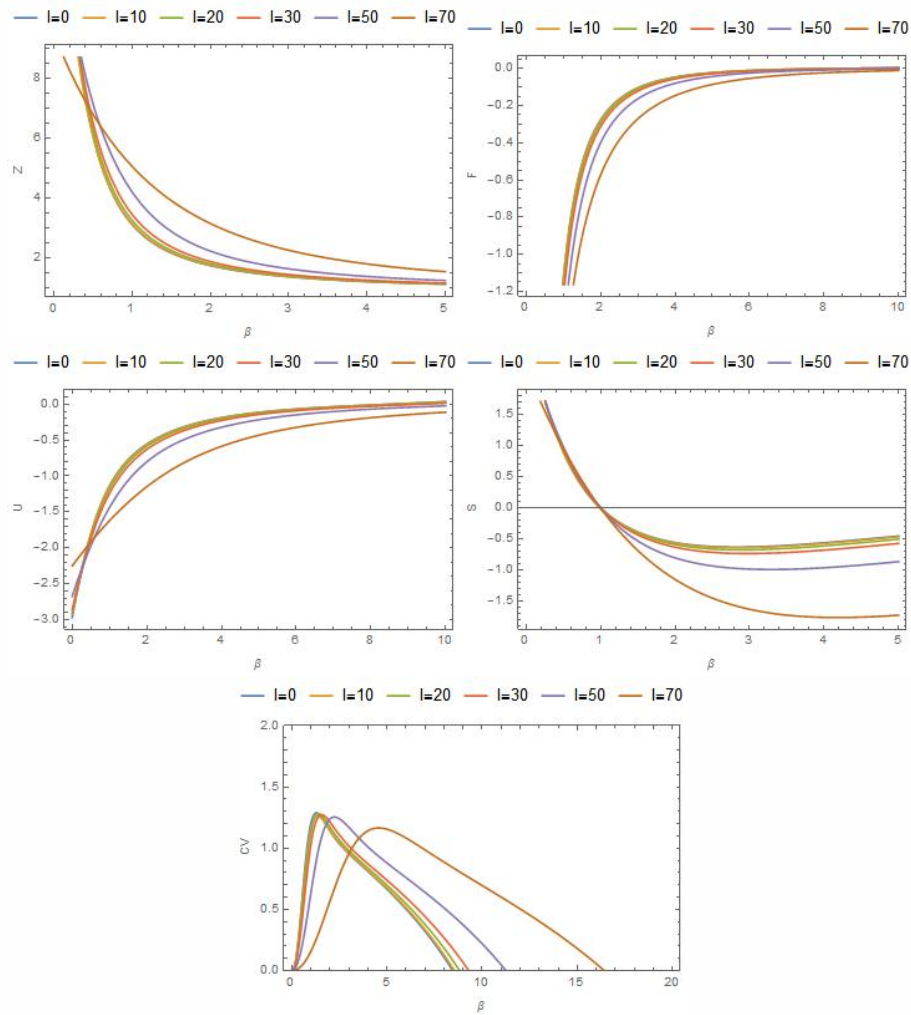


Fig. 2.8: La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , Cv , de la molécule HCl

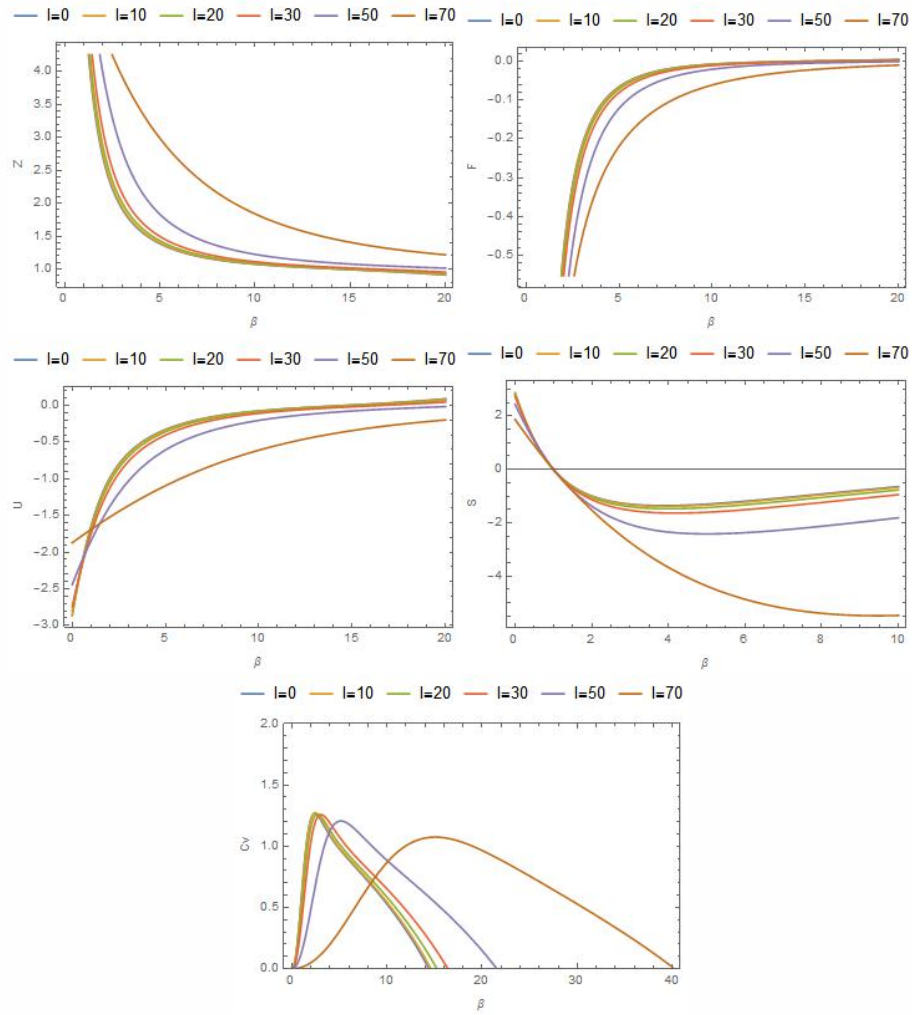


Fig. 2.9: La fonction de partition Z , et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule LiH

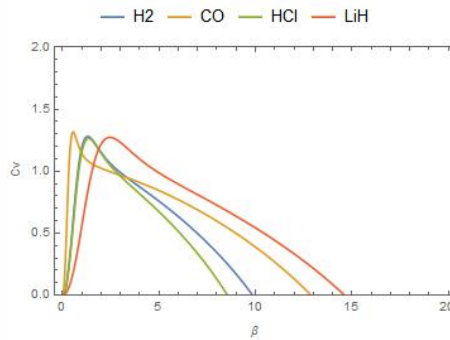


Fig. 2.10: La chaleur spécifique pour $l = 10$ des molécules H_2 , HCl , LiH et CO

$T_c^{H_2} = 8788^\circ K$ pour ($l < 10$), $T_c^{HCl} = 9355,8923,8923^\circ K$ pour les valeurs de $l = 0, 10, 20$ ($l < 20$), $T_c^{LiH} = 5273,5273, 4677^\circ K$ pour ($l = 0, 10, 20$), et $T_c^{CO} = 5273^\circ K$ pour les différentes l . Le cas de la molécule CO nécessite une certaine attention : toutes les courbes sont identiques et indépendantes du nombre quantique l . Cela signifie que tous les états de la molécule CO peuvent être considérés comme à l'état S ($l = 0$).

De plus nous pouvons constater que la chaleur spécifique C_v est plus sensible à n_{max} que la fonction de partition Z , est cela est due à deux raisons : (i) la chaleur spécifique dépend de la dérivée seconde de la fonction de partition Z . (ii) l'expansion de la chaleur spécifique en fonction de l est très nette sur les figures pour les différents types de molécules : cet élargissement peut s'expliquer par les diminutions du nombre de niveaux d'énergie n_{max} lorsque l diminue sauf dans le cas de H_2 . Or pour un système diatomique, une valeur de température critique T_c apparaît et cette température signifie que le système devient saturé et ne peut plus absorber plus d'énergie car tous ses états excités sont occupés. On note ici que cette température a été mentionnée par [36]. Elle correspond au maximum dans les courbes de chaleur spécifiques. Ces courbes montrent un comportement anormal de la chaleur spécifique lorsque les systèmes diatomiques interagissent sous le potentiel Morse. En effet, la chaleur spécifique est une quantité physique importante pour tester l'existence d'une phase de transition, ainsi que sa nature (premier ou second ordre). Récemment les prédictions d'entropie des molécules diatomiques et des substances gazeuses ont fait l'objet de deux études récentes [51, 55]. (i) l'oscillateur de Tietz amélioré (the improved Tietz oscillator) et (ii) les oscillateurs de Morse et de Manning-Rosen (the Morse and Manning-Rosen oscillators). Selon les résultats obtenus par ces auteurs deux remarques peuvent être faites : La première, les molécules diatomiques sont traitées comme des rotateurs rigides, et la deuxième remarque est que l'interaction entre deux molécules est négligée. D'un autre côté, les valeurs de chaleur spécifiques dérivées de mesures expérimentales sont une combinaison de la chaleur spécifique de translation, de rotation et de vibration. Or pour comparer notre chaleur spécifique vibratoire théorique, il faut d'abord disposer des données expérimentales de la chaleur spécifique totale. Cependant, nous signalons que nous n'avons pas des données concernant les valeurs expérimentales de la chaleur spécifique totale qui nous aident à faire une comparaison avec nos résultats théoriques.

2.5 Conclusion

Sur la base de la formule Euler-Maclaurin, une expression explicite est proposée pour évaluer la fonction de partition vibrationnelle de l'oscillateur de Morse, cette approche donne une estimation de la fonction de partition avec une très bonne précision et elle permet d'étudier le comportement de la fonction de partition dans une gamme des températures élevées et basses pour le nombre arbitraire N des termes de sommation. Cette formule a prouvée sa fiabilité dans les calculs des fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre F , l'énergie interne U , l'entropie S , et la chaleur spécifique C_v . L'approximation développée sera également disponible dans les calculs numériques de l'ensemble de la fonction de partition vibrationnelle pour les molécules polyatomiques.

CHAPITRE 3

LES PROPRIÉTÉS SUPERSTATISTIQUES POUR CERTAINES MOLÉCULES DIATOMIQUES

3.1 Introduction

L'une des qualités importantes de la thermodynamique statistique est sa capacité à décrire l'évolution des systèmes complexes sans en connaître la dynamique à l'échelle microscopique. Bien que son succès soit remarquable, il n'est pas pour autant sans limites, ainsi dans certaines circonstances, les principes de la thermodynamique statistique ne semblent pas être rigoureusement justifiés et cette dernière peine à décrire un certain nombre de phénomènes. Une généralisation de la statistique standard a alors été proposée il y a un quart de siècle, afin de palier à ces problèmes. Cette théorie est appelée "statistique non-extensive" [4]. Elle a généré un grand champ d'investigation depuis plusieurs années, inspirant à une meilleure description de certains systèmes complexes et à un meilleur accord entre la théorie et l'expérience. Cette nouvelle statistique repose sur une généralisation à un paramètre de l'entropie de Boltzmann-Gibbs (BG). Ce paramètre quantifiant les interactions à longue-portée rend possible la description de systèmes de plus en plus complexes. Sa flexibilité permet un meilleur accord entre les prédictions théoriques et les valeurs ex-

périmentales. Il apparaît dans les expressions des fonctions de distribution généralisées qui dans une certaine limite se réduisent à des distributions d'équilibre prédites par la statistique standard.

Les systèmes complexes présentent souvent une dynamique qui peut être considérée comme une superposition de plusieurs dynamiques à différentes échelles de temps. Prenons l'exemple d'une particule brownienne se déplaçant dans un environnement qui présente des fluctuations de température à grande échelle. Cela peut donner une dynamique relativement rapide donnée par la vitesse de la particule brownienne, et une dynamique lente donnée par les changements de température de l'environnement qui est spatio-temporelle inhomogène. Les deux effets produisent une superposition de deux statistiques ou une « superstatistique » [1, 2, 64–66].

Le concept d'une superstatistique a été proposé par Beck et Cohen [3, 67, 68], suivi de nombreuses applications pour une variété de systèmes complexes : par exemple en turbulence hydrodynamique [2, 65, 69, 70], pour la turbulence des défauts [71], pour les rayons cosmiques [6] et autres processus de diffusion en physique des hautes énergies [65, 72], les éruptions solaires [73], les fluctuations des prix des actions [74–76], la théorie des matrices aléatoires [77], réseaux aléatoires [35, 78, 79], processus stochastiques multiplicatifs [30], fluctuations de la vitesse du vent [80, 81], fluctuations hydro-climatiques [82], statistiques des retards de départ des trains [83] et modèles de cascade métastatique dans les systèmes cancéreux [84]. Les distributions de probabilité stationnaires des systèmes superstatistiques présentent généralement un comportement non gaussien qui peut se décomposer par exemple avec une loi de puissance, ou comme une exponentielle étendue, ou d'une manière encore plus compliquée. La présence d'un paramètre intensif β (l'inverse de la température) qui fluctue à grande échelle spatio-temporelle est essentielle pour l'approche superstatistique. En général β peut également être un paramètre efficace dans une équation différentielle stochastique ou simplement un paramètre de variance locale extrait de certaines séries chronologiques expérimentales.

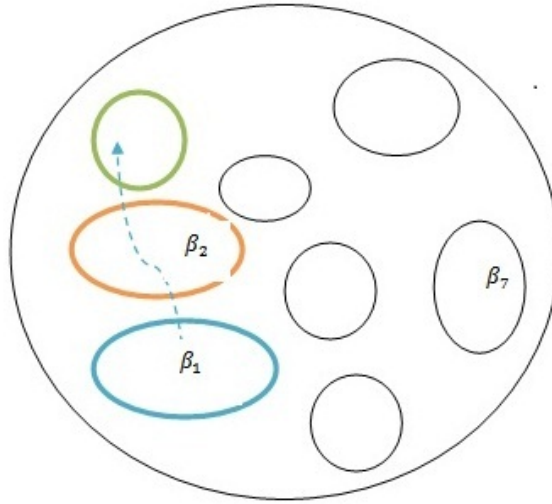


Fig. 3.1: Une particule brownienne se déplaçant dans un environnement spatio-temporel inhomogène avec des fluctuations de température à grande échelle.

3.2 L'idée de base

Les aspects fondamentaux de Boltzmann Gibbs (BG) en mécanique statistique peuvent être vus à travers trois étapes différentes

- La proposition d'une fonction entropique :

$$S_{GB} = -k \sum_i p_i \ln p_i, \quad (3.1)$$

où il faut chercher les probabilités p_i pour les quelles l'entropie soit maximale en tenant compte des contraintes appropriées :

$$\sum_i p_i = 1, \quad (3.2)$$

$$\sum_i p_i E_i = U, \quad (3.3)$$

pour l'ensemble canonique de (BG).

- Grâce à l'optimisation, l'équilibre où la distribution à l'état stationnaire est :

$$p_i = \frac{e^{-(\beta E_i)}}{Z_{BG}} \text{ avec} \quad (3.4)$$

avec

$$Z_{BG} = \sum_j e^{-\beta E_j}, \quad (3.5)$$

- L'application à la thermodynamique, par exemple :

$$F_{BG} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{BG} \quad (3.6)$$

$$U_{BG} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z_{BG}. \quad (3.7)$$

les statistiques de Boltzmann – Gibbs (BG) fonctionnent parfaitement pour les systèmes classiques avec une dynamique relativement simple en équilibre. Einstein n'a jamais accepté le principe de Boltzmann $S = k \log W$ car il soutenait que les statistiques (W) d'un système devaient découler de sa dynamique et en principe, ne pouvaient pas être postulées a priori [65, 85, 86]. Suite à la critique d'Einstein, Tsallis a proposé une statistique pour divers systèmes complexes [4, 5, 65, 72, 87–89]. Pour ces types de systèmes, le formalisme de la mécanique statistique non extensive [4, 5, 79] consiste en une généralisation non additive de l'entropie de Boltzmann-Gibbs-Shannon (BGS). L'introduction d'un facteur de Boltzmann plus général dépend d'un indice entropique q et qui pour $q = 1$, se réduit au facteur Boltzmann ordinaire $e^{-\beta E}$.

L'entropie de Tsallis [4, 5, 64] se définit comme suit :

- Pour un système discret

$$S_q^{(d)} = \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q - 1}, q \in R^+, \quad (3.8)$$

où p_i^q représente la distribution de probabilité

- Par contre, pour un système continu, nous avons

$$S_q^{(c)} = \frac{1 - \int f(x)^q dx}{q - 1}, q \in R^+, \quad (3.9)$$

dont $f(x)$ joue le rôle d'une densité de probabilité.

L'une des principales propriétés de l'entropie de Tsallis est sa non additivité. Les contraintes proposé par cette statistique dépend du paramètre non extensive q exprimer comme suit

$$\sum_{i=1}^W p_i = 1, \quad (3.10)$$

$$\langle E \rangle_q = \frac{\sum_{i=1}^W p_i^q E_i}{\sum_{i=1}^W p_i^q} = \text{Cte.} \quad (3.11)$$

Dans la limite $q \rightarrow 1$, cette dernière se réduit à la contrainte usuelle

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^W p_i E_i. \quad (3.12)$$

La maximisation de l'entropie de Tsallis [4,65] mène à une nouvelle classe de fonctions de distribution définie par :

$$p_i^q = \frac{1 + [1 + (1 - q) \beta E_i]^{\frac{1}{q-1}}}{Z_q}, \quad (3.13)$$

où le facteur de normalisation Z_q est la fonction de partition généralisée. Celle-ci est donnée par

$$Z_q = \sum_i [1 + (1 - q) \beta E_i]^{\frac{1}{q-1}} \equiv \sum_i e_q^{-\beta E_i}, \quad (3.14)$$

dont

$$e_q^{-\beta E_i} = [1 + (1 - q) \beta E_i]^{\frac{1}{q-1}}. \quad (3.15)$$

L'équation de (p_i^q) est l'équivalent de la distribution de Maxwell-Boltzmann dans la statistique non-extensive de Tsallis. En effet, dans la limite $q \rightarrow 1$, elle se réduit à la distribution de Maxwell-Boltzmann habituelle. Pour cela on peut voir qu'à partir de (3.15) que

$$[1 + (1 - q) \beta E_i]^{\frac{1}{q-1}} = e^{\frac{1}{q-1} \ln[1+(1-q)\beta E_i]}. \quad (3.16)$$

Dans la limite $q \rightarrow 1$, on a $\ln(1+x) \simeq x$, et par conséquence

$$\begin{aligned} e_q^{-\beta E_i} &= [1 + (1-q)\beta E_i]^{\frac{1}{q-1}} \\ &= e^{\frac{1}{q-1} \ln[1+(1-q)\beta E_i]} \\ &\simeq e^{-\beta E_i} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Cette statistique n'est pas la seule généralisation possible de la statistique standard, nous présenterons dans ce chapitre une autre tentative de généralisation de la statistique de Tsallis proposer par Beck et Cohen (2003). Ce formalisme postule l'existence d'un équilibre thermodynamique local pour chacun des sous-systèmes élémentaires associés à un élément de l'espace-temps. À chacun des sous-systèmes élémentaires on associe une entropie. L'entropie du système globale est maximale à l'équilibre thermodynamique global.

3.3 Concepts théoriques

Considérons un système hors d'équilibre qui est composé de régions qui présentent des fluctuations spatio-temporelles d'une quantité intensive β . Il peut s'agir de l'inverse de la température, d'un potentiel chimique ou d'une fonction de la dissipation d'énergie fluctuante dans le flux (pour l'application de turbulence). Nous choisirons ici la température comme quantité fluctuante mais cela pourrait être n'importe quoi. Nous considérons un système macroscopique hors équilibre, composé de nombreuses cellules plus petites qui sont temporairement en équilibre local. Dans chaque cellule β est approximativement constant et chaque cellule est suffisamment grande pour obéir à la mécanique statistique ordinaire (c'est-à-dire le système est décrit par les facteurs Boltzmann ordinaires $e^{-\beta E}$ où E est une l'énergie effective dans chaque cellule). A long échelle, le système est décrit par une moyenne spatio-temporelle sur le paramètre β . On obtient ainsi une superposition de deux statistiques (celle de β et de $e^{-\beta E}$), d'où le nom de « superstatistique ».

L'exemple le plus simple d'un système superstatistique est le mouvement d'une particule brownienne de masse m à travers un milieu inhomogène de dimension d dans lequel la température varie à la fois dans l'espace et dans le temps. Dans cet exemple la particule

se meut dans une certaine cellule avec une température donnée pendant une très courte période, puis se déplace vers la cellule suivante avec une température différente et ainsi de suite. Sa vitesse peut être efficacement décrite par une équation linéaire de Langevin [53] :

$$\dot{\vec{v}} = -\gamma v + \hat{\sigma} \vec{L}(t), \quad (3.18)$$

où $L(t)$ est le bruit gaussien. La température de chaque cellule est reliée au paramètres γ (est une constante de bruit) et $\hat{\sigma}$ (détermine la force de la composante de bruit) par $\beta = \frac{2}{m} \frac{\gamma}{\hat{\sigma}^2}$, où β peut être identifié avec l'inverse de la température de la mécanique statistique ordinaire. Si le milieu est homogène, les paramètres γ et $\hat{\sigma}$ sont constants tout comme le paramètre intensif β résultant en un mouvement brownien ordinaire. Néanmoins, dans une situation hors équilibre γ et $\hat{\sigma}$ sont des paramètres qui fluctuent lentement sur une échelle de temps beaucoup plus élevée que la vitesse. [?].

La densité de probabilité stationnaire du système hors équilibre en question est déterminée par une combinaison du facteurs de Boltzmann et de la distribution des températures sur les différentes cellules. Elle est donnée par :

$$B(E) = \int_0^{\infty} f(\beta) e^{-\beta E} d\beta \quad (3.19)$$

$B(E)$ représente une sorte de facteur de Boltzmann effectif est donné par la transformée de Laplace de la densité de probabilité $f(\beta)$. Il peut s'écarter du facteur de Boltzmann auquel il se réduit dans le cas particulier d'une température constante, c.-à-d $f(\beta) = \delta(\beta - \beta_0)$. Notons ici que $f(\beta)$ est une fonction inconnue quelconque, néanmoins elle doit remplir certains critères [7, 43, 59] ce qui réduit considérablement le nombre de cas physiquement pertinents.

- $f(\beta)$ doit être une densité de probabilité normalisée. Elle peut être donnée par n'importe quelle densité décrivant un phénomène physique : distribution gaussienne, distribution normale, Log-normale, où toute autre distribution.
- Les distributions statistiques effectives doivent être normalisables, c'est-à-dire la fonction $f(\beta)$ doit être choisie de sorte que l'intégrale (3.19) existe.

- Les distributions effectifs $B(E)$ devraient se réduire à des statistiques BG s'il n'y a pas du tout de fluctuations des quantités intensives.

Alors, au lieu d'utiliser la distribution de probabilité stationnaire habituelle

$$\frac{e^{-\beta E}}{Z}, \quad (3.20)$$

on prend

$$p(E) = \frac{B(E)}{Z}, \quad (3.21)$$

avec

$$Z(\beta) = \sum B(E), \quad (3.22)$$

dont $Z(\beta)$ est la constante de normalisation de $e^{-\beta E}$ pour une β donnée (ou simplement fonction de partition). Nous citons quelques développements théoriques récents du concept de superstatistique :

- La généralisation des théorèmes de fluctuation [68].
- Le développement d'un principe variationnel pour les asymptotiques à grande énergie des superstatistique générales [66].
- La définition formelle des entropies généralisées pour des superstatistique générales [64, 68, 76].
- L'étude micro-canonique (liée à un mélange de valeurs q) [90]
- La version superstatistique d'un théorème central limite conduisant à des statistiques q [90]
- La relation avec des équations de réaction fractionnaires [91]
- Dans la théorie de matrice aléatoire superstatistique [77]
- L'application dans des techniques aux réseaux [78, 92]
- La définition des intégrales de chemin [93]

- Dans une analyse de séries chronologiques et quelques applications plus pratiques : [2, 76, 81]-
- L'application pour des méthodes d'analyse de turbulence hydrodynamique [2, 70]
- L'application à la turbulence atmosphérique (fluctuations de la vitesse du vent) [80]
- L'appliquer dans le domaine de la finance et à l'économie [94]
- L'application à des points quantiques clignotants [95]
- L'application aux rayons cosmiques [1]
- L'application aux divers processus de diffusion en physique des particules [72]
- L'application aux fluctuations hydroclimatiques [82]
- L'application aux statistiques de retard des trains [83]
- L'application médicales [84]
- et enfin pour le cas de l'oscillateur de Dirac [59]

3.4 Distributions possibles de $f(\beta)$

Nous allons exposer maintenant quelques exemples de superstatistiques possibles, en considérant différents exemples de distributions $f(\beta)$. Notez que β prenait des valeurs positives, donc les distributions gaussiennes de β ne conviennent pas [1, 65, 68].

- **Distribution uniforme** : En tant que modèle très simple où tout peut être calculé analytiquement, considérons d'abord une distribution uniforme de B sur un certain intervalle $[a, a + b]$, c'est-à-dire

$$f(\beta) = \frac{1}{b}. \quad (3.23)$$

Pour $0 \leq a \leq \beta \leq a+b$, alors que $f(\beta) = 0$ si non la moyenne de cette distribution est

$$\beta_0 = a + \frac{b}{2}, \quad (3.24)$$

Pour la variance on obtient

$$\sigma^2 = \langle \beta^2 \rangle - \beta_0^2 = \frac{b^2}{12}. \quad (3.25)$$

Ainsi, la superstatistique de ce modèle découle du facteur de Boltzmann généralisé

$$B = \int_0^\infty e^{-\beta E} f(\beta) d\beta = \frac{1}{bE} \left(e^{-(\beta_0 - (\frac{1}{2})b)E} - e^{-(\beta_0 + (\frac{1}{2})b)E} \right). \quad (3.26)$$

Ceci est normalisable pour tout $E \geq 0$ et peut être considéré comme un modèle raisonnable de superstatistique. Pour des petites valeurs de bE on obtient l'expansion en série suivante :

$$B = e^{-\beta_0 E} \left(1 + \frac{1}{24} b^2 E^2 + \frac{1}{1920} b^4 E^4 + \dots \right). \quad (3.27)$$

On voit clairement que pour $b \rightarrow 0$, la mécanique statistique ordinaire est récupérée.

• **Distribution Gamma (la distribution Chi-2 χ^2)**

L'un des choix les plus naturels de la densité de probabilité de β est donné par la distribution χ^2 . Nous pouvons écrire la distribution Gamma comme :

$$f(\beta) = \frac{1}{b\Gamma(c)} \left(\frac{\beta}{b} \right)^{c-1} e^{-\frac{\beta}{b}}, \quad (3.28)$$

avec c et b sont des paramètres, et $c > 0, b > 0$. La quantité $2c$ peut être interprété comme le nombre effectif de degrés de liberté contribuant à la fluctuation β . La valeur moyenne de β est

$$\beta_0 = \int_0^\infty \beta f(\beta) d\beta = bc \quad (3.29)$$

et pour la variance de β on obtient

$$\sigma^2 = b^2 c. \quad (3.30)$$

Si $n = 2c$ variables aléatoires gaussiennes, la distribution Gamma apparaît naturellement comme mentionné précédemment, β doit être positif ; donc la façon la plus simple d'obtenir un tel β positif est de mettre au carré les variables aléatoires indépendantes gaussiennes X_k et de les additionner, si nous écrivons

$$\beta = \sum_{k=1}^n X_k^2. \quad (3.31)$$

La valeur moyenne du β est donc donnée par n fois la variance des variables aléatoires gaussiennes X_k , d'où La distribution Gamma apparaît de manière naturelle dans le cas d'un environnement avec fluctuation avec un nombre fini n de degrés de liberté, et le facteur de Boltzmann généralisé est donné par :

$$B = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} f(\beta) d\beta = (1 + bE)^{-c}. \quad (3.32)$$

Si nous identifions $c = \frac{1}{(q-1)}$ et $bc = \beta_0$, la distribution (3.32) se réduit à la distribution de Tsallis classique [4, 5, 64, 79]

$$(1 + (q - 1) \beta_0 E)^{-\frac{1}{(q-1)}}. \quad (3.33)$$

Nous pouvons également écrire

$$B = e^{-c \ln(1+bE)}, \quad (3.34)$$

et développer le logarithme pour les petites valeurs de bE . Le résultat peut être écrit sous la forme

$$B = e^{-\beta_0 E} \left(1 + \frac{1}{2} (q - 1) \beta_0^2 E^2 - \frac{1}{3} (q - 1)^2 \beta_0^3 E^3 + \dots \right), \quad (3.35)$$

q est l'indice entropique de la mécanique statistique non extensive, et ce paramètre est défini par la relation

$$q = \frac{\langle \beta^2 \rangle}{\langle \beta \rangle^2}.$$

• **Distribution inverse Chi-2 χ^2**

Les mêmes considérations peuvent être appliquées si la température β^{-1} plutôt que β

elle-même est la somme de plusieurs variables gaussiennes aléatoires au carré résultant de nombreux degrés de liberté microscopiques ξ_j . La résultante $f(\beta)$ est la distribution inverse [2]:

$$f(\beta) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{n\beta_0}{2}\right)^{\frac{n}{2}} \beta^{-\frac{n}{2}-2} e^{-\frac{n\beta_0}{2\beta}},$$

Dans ce cas, les facteurs de Boltzmann généralisés

$$B(E) = \int f(\beta) e^{-\beta E},$$

se désintègrent comme $e^{-\beta\sqrt{E}}$ pour les valeurs de E élevés.

• **Distribution log-normale :**

La distribution log-normale donne une autre superstatistique possible [1, 7, 69] :

$$f(\beta) = \frac{1}{\beta s \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\log\left(\frac{\beta}{m}\right))^2}{2s^2}\right\}, \quad (3.36)$$

dont m et s sont des paramètres. La moyenne β_0 de la distribution log-normale ci-dessus est :

$$\beta_0 = m\sqrt{w}, \quad (3.37)$$

et la variance est donné par

$$\sigma^2 = m^2 w (w - 1), \quad (3.38)$$

avec $w = e^{s^2}$. Le facteur B ne peut pas être évalué sous forme fermée, mais dans l'ordre principal nous obtenons pour une petite variance des fluctuations de l'inverses de température.

$$B = e^{-\beta_0 E} \left(1 + \frac{1}{2} m^2 w (w - 1) E^2 - \frac{1}{6} m^3 w^{\frac{3}{2}} (w^3 - 3w + 2) E^3 + \dots\right) \quad (3.39)$$

• **Distribution F :**

La distribution F est donnée par

$$f(\beta) = \frac{\Gamma\left(\frac{v+w}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{v}{2}\right)\Gamma\left(\frac{w}{2}\right)} \left(\frac{bv}{w}\right)^{\frac{v}{2}} \frac{\beta^{\left(\frac{v}{2}\right)-1}}{\left(1 + \left(\frac{vb}{w}\right)\beta\right)^{\frac{(v+w)}{2}}}. \quad (3.40)$$

Ici w et v sont des entiers positifs et $b > 0$ est un paramètre. On note que pour $v = 2$ on obtient une distribution de Tsallis. Cependant il s'agit d'une distribution de Tsallis dans l'espace β pas dans l'espace E comme dans l'équation de B dans distribution Gamma. La moyenne de β est

$$\beta_0 = \frac{w}{b(w-2)}, \quad (3.41)$$

et la variance est

$$\sigma^2 = \frac{2w^2(v+w-2)}{b^2v(w-2)^2(w-4)}. \quad (3.42)$$

Enfin,

$$B(E) = e^{-\beta_0 E} \left(1 + \frac{w^2(v+w-2)}{b^2v(w-2)^2(w-4)} E^2 - \frac{4w^3(v+w-2)(2v+w-2)}{3b^3v^{\frac{3}{2}}(w-2)^3(w-4)(w-6)} E^3 + \dots \right) \quad (3.43)$$

D'après la littérature on observe que la plupart des situations expérimentales typiques sont décrites par trois classes d'universalité pertinentes ou dans de simples combinaisons d'entre elles, à savoir

- La superstatistique χ^2 dont [65,96]

$$f(\beta) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{1}{2\beta}\right)^{\frac{n}{2}} \beta^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{n\beta}{2\beta_0}}. \quad (3.44)$$

- La superstatistique log-normale [1,2,6].

$$f(\beta) = \frac{1}{\beta s \sqrt{2\Pi}} \exp\left\{-\frac{(\log\left(\frac{\beta}{m}\right))^2}{2s^2}\right\}. \quad (3.45)$$

- Enfin, la superstatistique inverse χ^2 ou

$$f(\beta) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{n\beta_0}{2}\right)^{\frac{n}{2}} \beta^{-\frac{n}{2}-2} e^{-\frac{n\beta_0}{2\beta}}. \quad (3.46)$$

3.5 Fonctions thermodynamiques de l'oscillateur de Morse uni-dimensionnel avec la distribution Gamma

En superstatistique, le facteur Boltzmann est donné sous la forme :

$$B(E) = \int_0^\infty e^{-\beta E} f(\beta) d\beta. \quad (3.47)$$

Une distribution gamma $f(\beta)$ d'un paramètre $\beta > 0$ sur un intervalle $[a; a + b]$ est défini par :

$$f(\beta) = \frac{1}{b\Gamma(c)} \left(\frac{\beta}{b}\right)^{c-1} e^{-\frac{\beta}{b}}. \quad (3.48)$$

Le facteur de Boltzmann effectif est obtenu comme

$$B = e^{-\beta_0 E} \left(1 + \frac{1}{2}(q-1)\beta_0^2 E_n^2 - \frac{1}{3}(q-1)^2 \beta_0^3 E_n^3 + \dots\right), \quad (3.49)$$

La fonction de partition Z dans les superstatistiques de distribution gamma pour le potentiel de Morse est donnée par

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\beta_0 E_n} \left(1 + \frac{1}{2}(q-1)\beta_0^2 E_n^2 - \frac{1}{3}(q-1)^2 \beta_0^3 E_n^3 + \dots\right) \\ &= \left(1 + \frac{1}{2}(q-1)\beta_0^2 \frac{d^2}{d\beta^2} - \frac{1}{3}(q-1)^2 \beta_0^3 \frac{d^3}{d\beta^3} + \dots\right) \sum_n e^{-\beta_0 E_n}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Posons l'expression du spectre d'énergie suivant

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D_e}}{\alpha\hbar}\right)^2, \quad (3.51)$$

dans (3.50) on trouve

$$Z(\beta, n, q) = \left(1 + \frac{1}{2}(q-1)\beta_0^2 \frac{d^2}{d\beta^2} - \frac{1}{3}(q-1)^2 \beta_0^3 \frac{d^3}{d\beta^3} + \dots \right) \sum_n e^{-\beta_0 \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2\mu D \epsilon}}{\alpha \hbar} \right)^2 \right)}. \quad (3.52)$$

Comme nous le savons en mécanique statistique, le facteur de Boltzmann $e^{-\beta E}$ habituel est un outil essentiel utilisé pour déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que la fonction de partition $Z(\beta)$, l'énergie libre $F(\beta)$, l'énergie totale $U(\beta)$, l'entropie $S(\beta)$ et chaleur spécifique $C(\beta)$, pour un système donné. Elles sont définies comme :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (3.53)$$

$$S = \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad C_v = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (3.54)$$

Avant d'exposer nos résultats, discutons un peu sur ces équations ainsi que leur validité pour le cas du formalisme superstatistique. Selon les arguments donner par Boumali et al [59], la possibilité d'appliquer toutes les formules connus de la mécanique statistique normal en superstatistique sont limitées par les conditions suivantes : premièrement, notons que la superstatistique est une superposition de plusieurs modèles statistiques différents pour obtenir enfin la non-linéarité, en terme de la statistique ordinaire, c'est équivalent des distributions des variables aléatoires [67, 68]. Plus précisément, la superstatistique suppose que l'ensemble correct n'est pas canonique, mais une superposition d'ensembles canoniques à différentes β (inverses de la températures) calculées par un facteur $f(\beta)$ [64]. Yamano [97] a mentionné encore qu'on peut représenté la superstatistique par le facteur de Boltzmann généralisé $B(E)$. Ce dernier repose sur trois points essentiels : (i) le système est devisé en cellules, dont chaque cellule, caractérisé par β , est en équilibre local. Son facteur statistique est celui de Gibbs. Enfin, le temps d'approche de chaque état d'équilibre local est beaucoup plus rapide que celui de la variation de $f(\beta)$. Donc ce formalisme ne peut être appliqué que si nous avons une séparation de temps suffisante dans le système complexe, de sorte que le système ait suffisamment de temps pour avoir un équilibre local dans les cellules avec un β donné.

Afin de donner une justification de nos raisonnements, nous exposons dans ce qui suit les résultats obtenus par Beck [3] et Tsallis et al [64] sur l'application de ces équations. Dans l'article [3] Beck a développé une nouvelle approche théorique de la superstatistique, en superposant formellement le système superstatistique sur un système statistique ordinaire où les niveaux d'énergies sont modifiés de manière appropriée. Il considère l'énergie libre du système superstatistique comme une fonction de l'inverse de la température moyenne β_0 et la définit comme :

$$F = -\frac{1}{\langle\beta\rangle} \ln Z(\langle\beta\rangle), \quad (3.55)$$

avec

$$F = U - T_0 S, \quad (3.56)$$

$$S = k_B (\langle\beta\rangle U + \ln Z(\langle\beta\rangle)), \quad (3.57)$$

où $k_B T_0 = \frac{1}{\langle\beta\rangle}$. U est l'énergie moyenne globale correspondant à l'ensemble du système superstatistique composé de nombreuses cellules et $\beta_0 = \langle\beta\rangle$.

Tsallis et al. [64] dans leur article renforcent l'idée que les méthodes de la mécanique statistique peuvent être en principe utilisées en hors équilibre : Plus précisément, elles les ont utilisées en équilibre dans deux cas (i) dans la limite $t \rightarrow \infty$ des hamiltoniens sans interaction ou à courte portée, ainsi que (ii) dans la limite $N \rightarrow \infty$, $t \rightarrow \infty$ des systèmes hamiltoniens à plusieurs corps en interaction à longue portée : cette explication a bien renforcé notre limitation montrant ci-dessus de l'utilisation de la loi de la mécanique statistique ordinaire dans le cas de la superstatistique. Les deux situations sont essentiellement de la mécanique statistique BG. Suite à ces arguments, il est possible d'utiliser toutes les formules connues telles que décrites par les Eqs. (3.55), (3.56) et (3.57).

Ces dernières années de nombreuses recherches dans le contexte de la superstatistique, ont utilisé les formules connues de la mécanique statistique ordinaire dans leurs recherches sur certains problèmes de physique, à titre d'exemple, on peut citer les travaux suivants : (i) approche conditionnelle de la thermo-superstatistique [64, 78], (ii) étude des bases de la physique statistique sur la superstatistique de la forme β -fluctuée à la forme T -fluctuée [3, 61], (iii) superstatistiques avec différents types de distributions

dans le formalisme déformé [61] , (iv) superstatistiques de l'équation de Klein Gordon dans le formalisme déformé pour la distribution delta de Dirac modifiée [60,61] , (v) superstatistiques déformées q de l'Équation de Schrödinger dans les espaces commutatifs et non commutatifs avec champ magnétique [60,61] , (vi) superstatistics of Rosen – Morse Potential Modified with Dirac Delta and Uniform Distributions [98] .

Maintenant, nous allons exposer la discussion de nos résultats. Les variations des fonctions thermodynamiques avec la distribution gamma sont représentées sur les Fig. 1–5. Ces quantités sont tracées pour différentes valeurs du paramètre q , dans un intervalle où $0 < q \leq 1$, avec les quelles nous avons tiré deux remarques importantes : La première est que toutes les fonctions thermodynamiques ont un comportement similaire, quand on a augmenté les valeurs du paramètre q , on a observé toutes les courbes descendre. La seconde à partir du tracé de différentes fonctions thermodynamiques, on a distingué deux cas d'intervalle correspondant aux valeurs du paramètre q :

- L'intervalle où $0 \leq q < 0.99$, des anomalies sont observées dans cet intervalle, où les courbes correspondantes sont anormales, d'où le troisième principe de la thermodynamique est invalide, on voit ça clairement dans la figure (3.2) où on a représenté les courbes de la fonction de partition ainsi que les fonctions thermodynamiques de la molécule de H_2 pour quelques valeurs de q dans l'intervalle $[0 - 0.9]$
- L'intervalle où $0.99 < q \leq 1$, la courbe illustrée sur la figure (3.3) montre que la fonction de partition vibrationnelle Z augmente avec l'augmentation de la température β pour différentes valeurs de q , on remarque ici que la courbe de Z dont la valeur de $q = 0.99$ est un peu décalée des autres courbes où elles sont superposées avec la valeur de $q = 1$ (formalisme de Tsallis). En revanche, une augmentation monotone de l'énergie libre moyenne vibratoire F avec une augmentation correspondante de la température β est observée sur la figure (3.4). La figure (3.5) montre le comportement de l'énergie moyenne U , qui diminue de façon monotone avec l'augmentation du paramètre de température β . Le même comportement est observé pour l'entropie S dans la Fig (3.6), nous avons étudié le comportement des molécules diatomiques pour la capacité thermique spécifique C sur β comme le montre la figure (3.7) et

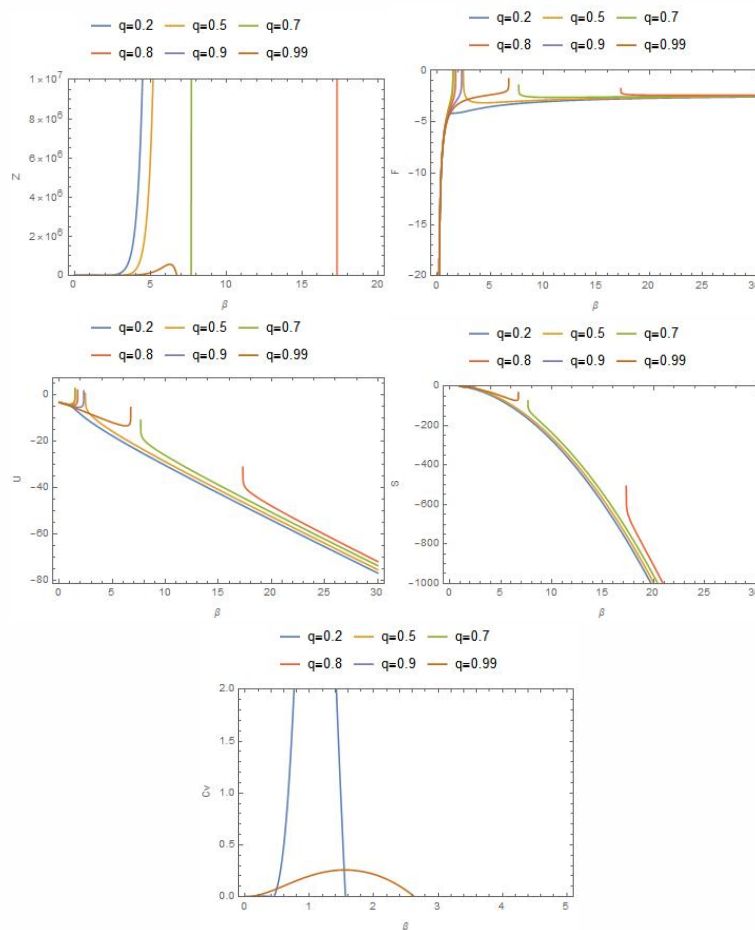


Fig. 3.2: Variation de la fonction de partition et les fonctions thermodynamiques F , U , S , C_v , de la molécule H_2 pour différents q dans l'intervalle $[0,1]$

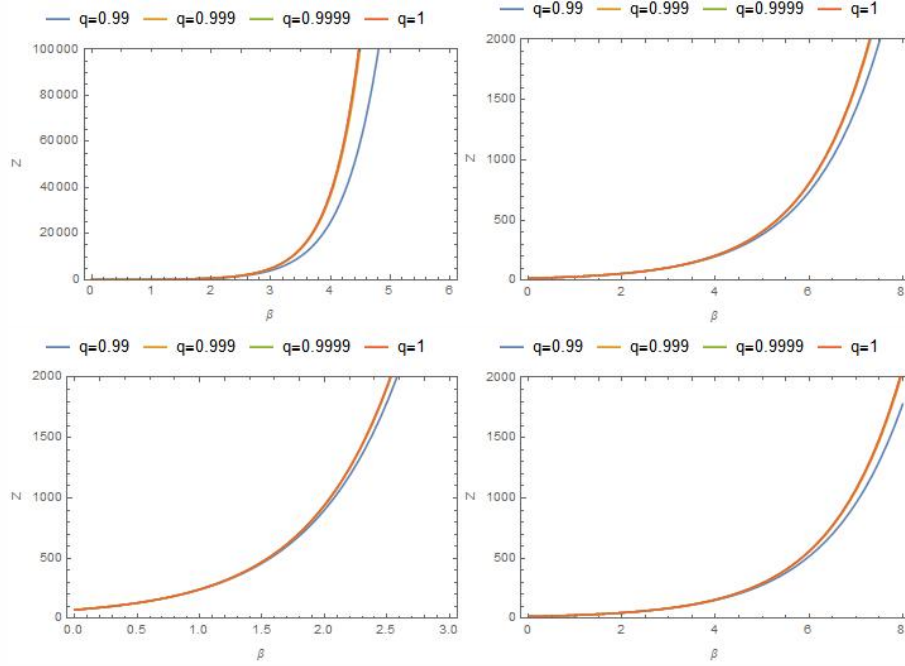


Fig. 3.3: La fonction de partition Z, pour les molécules : (a) H₂, (b) HCl, (c) CO, (d) LiH avec différentes valeurs de $q \in [0.9 - 1]$

nous avons observé que C augmente à mesure que la température augmente jusqu'à un maximum qui correspond à la valeur de n_{max} puis elle diminue jusqu'à annulation. On peut en déduire qu'une diminution plus rapide est obtenue lorsque q prend des valeurs de plus en plus petites.

3.6 Fonctions thermodynamiques de l'oscillateur de Morse à trois dimensions avec la distribution Gamma

Soit la fonction de partition suivante

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum e^{-\beta_0 E_n} \left(1 + \frac{1}{2} (q-1) \beta_0^2 E_n^2 - \frac{1}{3} (q-1)^2 \beta_0^3 E_n^3 + \dots \right) \\
 &= \left(1 + \frac{1}{2} (q-1) \beta_0^2 \frac{d^2}{d\beta^2} - \frac{1}{3} (q-1)^2 \beta_0^3 \frac{d^3}{d\beta^3} + \dots \right) \sum_n e^{-\beta_0 E_n}. \quad (3.58)
 \end{aligned}$$

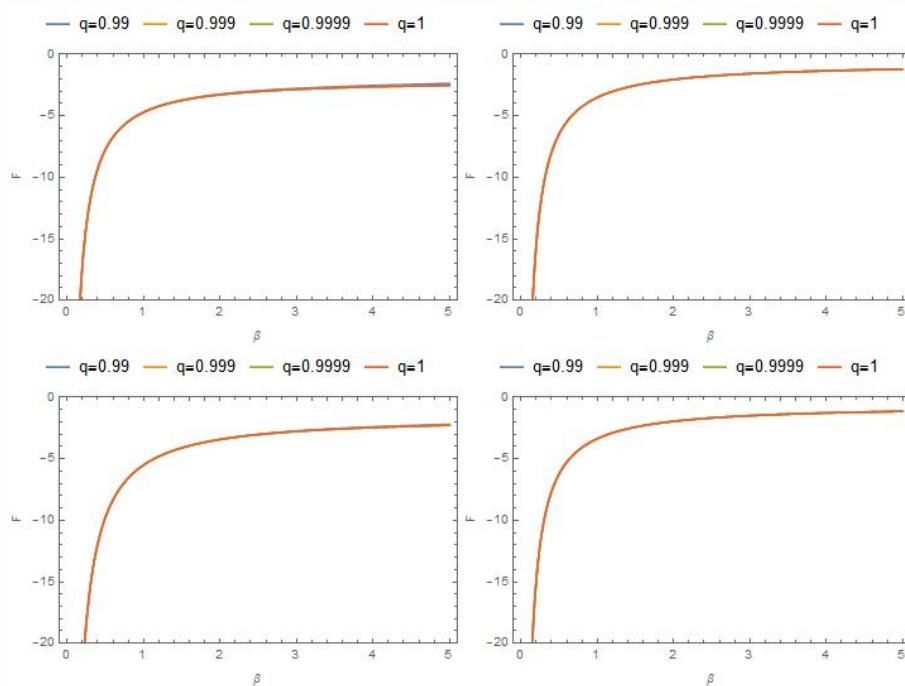


Fig. 3.4: L'énergie libre F des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH , avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$

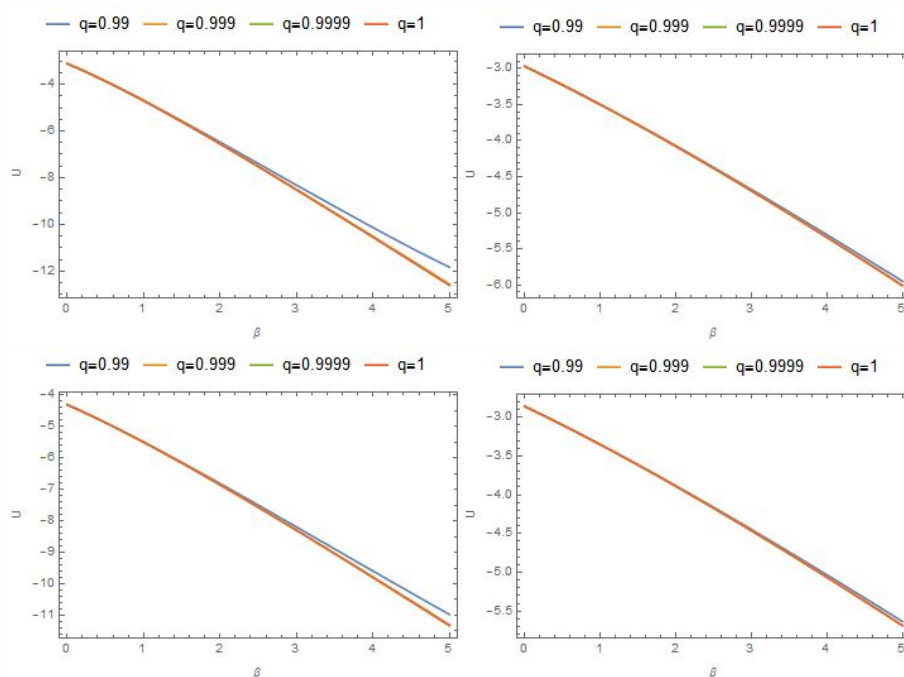


Fig. 3.5: L'énergie moyenne U en fonction de β des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH , avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$

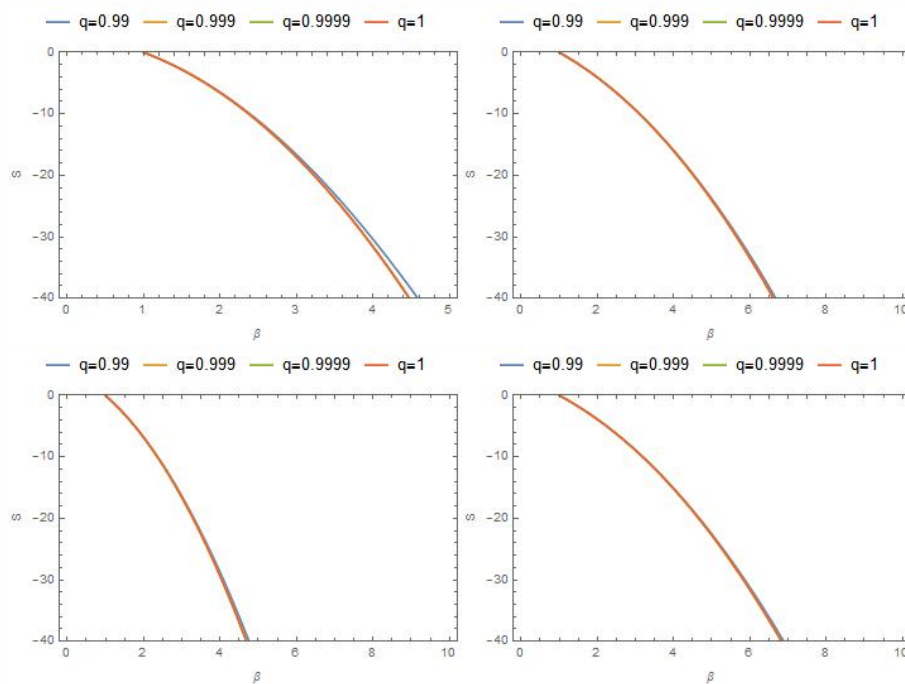


Fig. 3.6: L'entropie S en fonction de β des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH , avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$

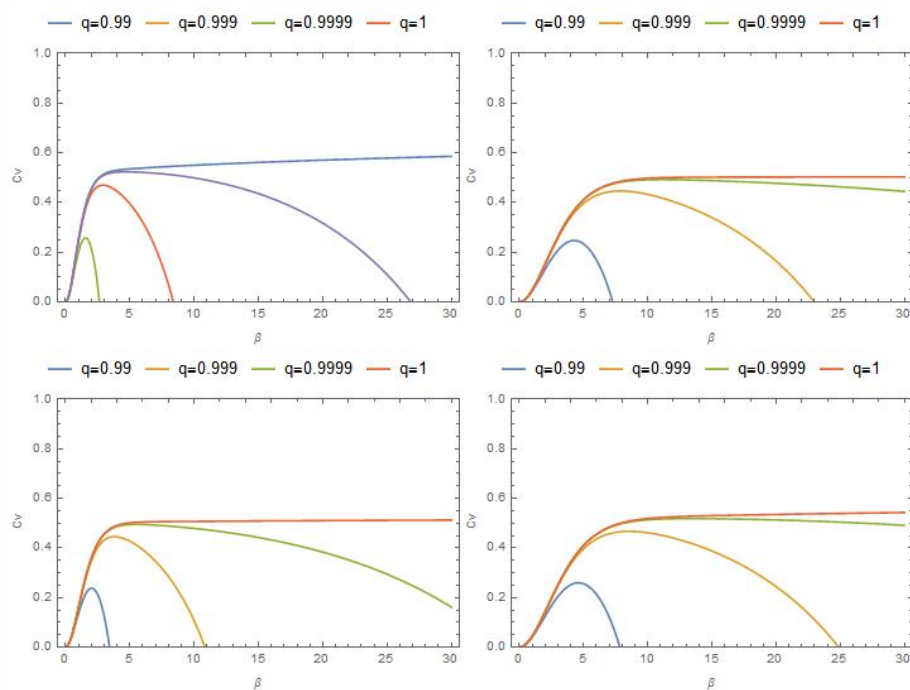


Fig. 3.7: La chaleur spécifique C_v en fonction de β des molécules : (a) H_2 , (b) HCl , (c) CO , (d) LiH , avec des valeurs de $q \in [0.9 - 1]$

introduisant dans cette expression l'énergie de l'oscillateur de Morse à trois dimension qui à la forme

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[l(l+1)C_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha} \right) \right], \quad (3.59)$$

on obtient alors

$$Z = \left(1 + \frac{1}{2}(q-1)\beta_0^2 \frac{d^2}{d\beta^2} - \frac{1}{3}(q-1)^2 \beta_0^3 \frac{d^3}{d\beta^3} + \dots \right) \sum_n e^{-\beta_0 \left(\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[l(l+1)C_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha} \right) \right] \right)}. \quad (3.60)$$

Dans ce qui suit, nous allons calculés les propriétés thermodynamiques suivantes

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (3.61)$$

$$S = \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad C_v = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (3.62)$$

3.6.1 Discussion des résultats :

Nous avons effectué une représentation graphique de la fonction de partition ensuite les fonctions thermodynamiques tel que l'énergie libre F, l'énergie moyenne U, l'entropie S, et la capacité calorifique Cv, pour étudier leur comportement en différentes valeurs du paramètre q, et en différentes valeurs du nombre quantique l. D'après la première représentation (en différents valeurs de q) on a remarqué aussi que les molécules diatomiques possédaient des caractéristiques similaires en présence du paramètre q, la deuxième remarque on a distingué deux cas d'intervalle correspondant au valeurs du paramètre q :

- L'intervalle où $0.7 \leq q \leq 1$: la figure (3.8) affiche la variation de la fonction de partition Z en fonction de l'inverse de la température β , on a remarqué une décroissance exponentielle progressive le long de β pour les différentes valeurs de q, il a été également observé qu'à mesure que q augmente les courbes de Z mentent. Sur la figure (3.9), l'énergie libre moyenne vibratoire augmente de façon monotone à mesure que la température augmente. Lorsque les valeurs de q augmente, F descend. La figure (3.10) montre également une augmentation régulière de l'énergie moyenne

U à mesure que la température augmentent. la même observation U descend quand les valeurs de q augmente. Le calcul de l'entropie avec la température pour différentes valeurs de q est représenté sur la figure (3.11), où on a remarqué qu'elle diminue de façon monotone avec la température. Ces courbes descendent aussi lorsque q augmente. La variation de la chaleur spécifique avec la température est représentée sur la figure (3.12), cette figure montre que la chaleur spécifique a trois caractéristiques remarquables : pour des valeurs de β faible (à gauche sur la figure), le système est gelé ($C \rightarrow 0$) avec une convergence très rapide, L'existence d'un maximum qui permet de déterminer l'ordre de grandeur de l'échelle énergétique caractéristique du degré de liberté du système. C'est un exemple où une mesure thermodynamique macroscopique renseigne sur une propriété microscopique. Quand β prend des valeurs importantes (à droite sur la figure), on a ($C \rightarrow 0$). Ce comportement est atypique et est dû au fait que l'énergie interne E du système est bornée supérieurement : quand l'énergie sature à sa valeur maximale, le système ne peut plus absorber de chaleur ($dE = 0$) même si on augmente la température, et la capacité calorifique doit tendre vers 0, et cela nous donne une idée sur la température de saturation du système.

- Dans l'intervalle où $0 \leq q < 0.7$, les figures (3.13) montrent que pour chaque valeur de q , les courbes des grandeurs thermiques sont anormales (on a pris comme exemple la molécule d'hydrogène avec une valeur $q = 0.5$ avec les valeurs de l'intervalle $0.7 \leq q \leq 1$). Ces anomalies observées dans cet intervalle peuvent s'expliquer comme suit : [59] la cause principale de ces anomalies ainsi que leur origine est due aux divergences qui apparaissent dans les courbes de la fonction de partition Z et de la fonction de d'énergie libre F , les autres fonctions thermodynamiques tel que U , S , C_v montrent ce comportement car elles sont obtenues par dérivation de la fonction F .

Sur la figure (3.14), nous avons considéré ($q = 0.99$) et nous avons représenté les variations des fonctions thermodynamiques en fonction de la température pour différentes valeurs du nombre quantique rotationnel l , on a pris comme exemple la molécule H_2 , on

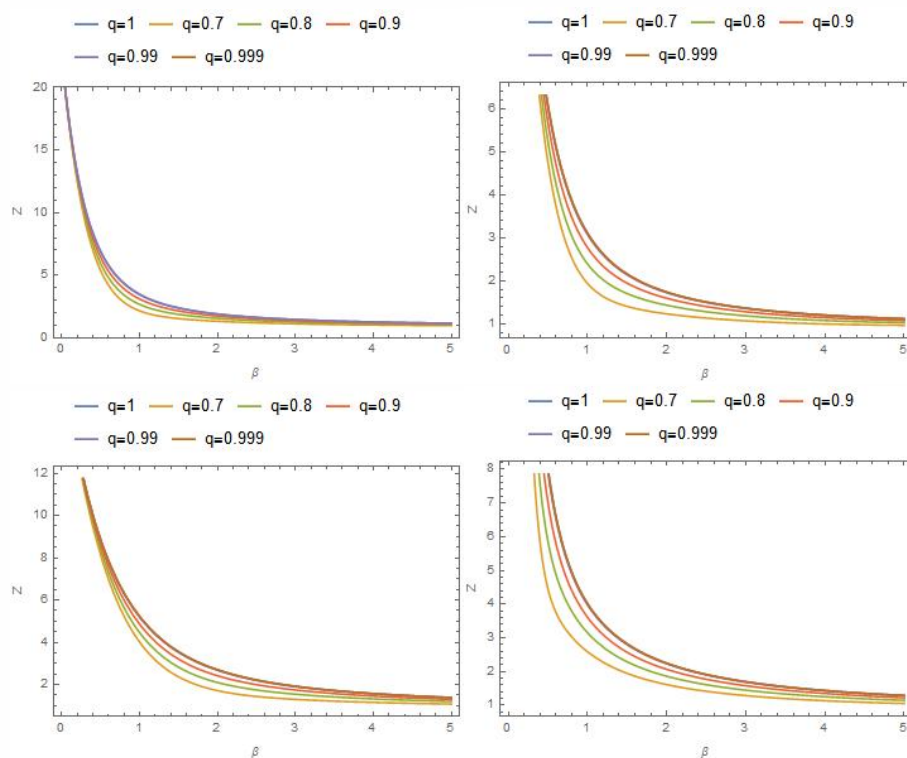


Fig. 3.8: Les fonctions de partitions Z , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$

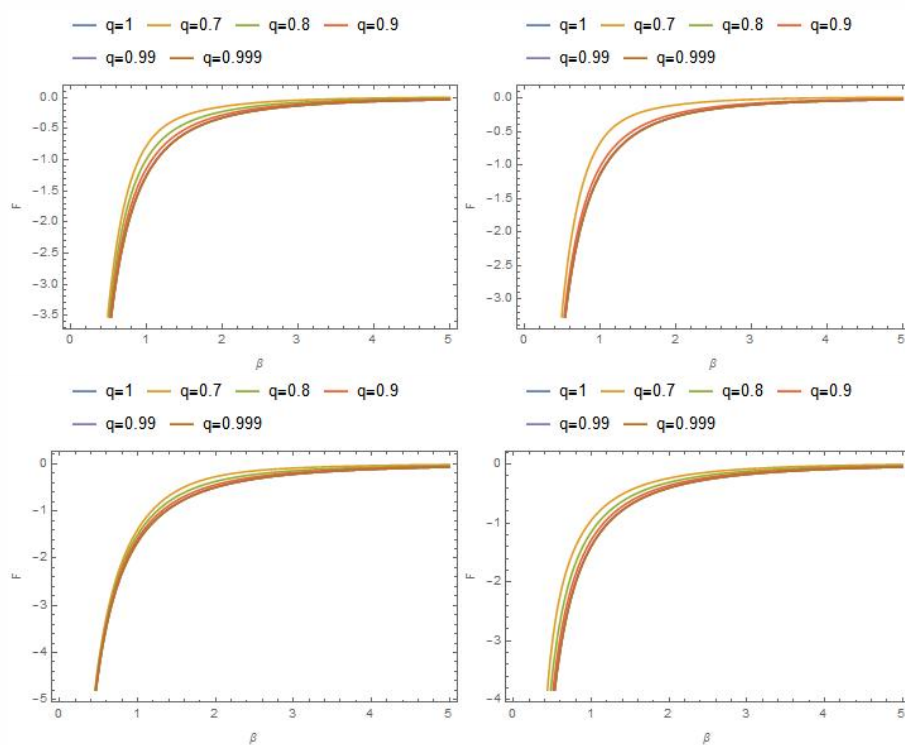


Fig. 3.9: L'énergie libre F , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$

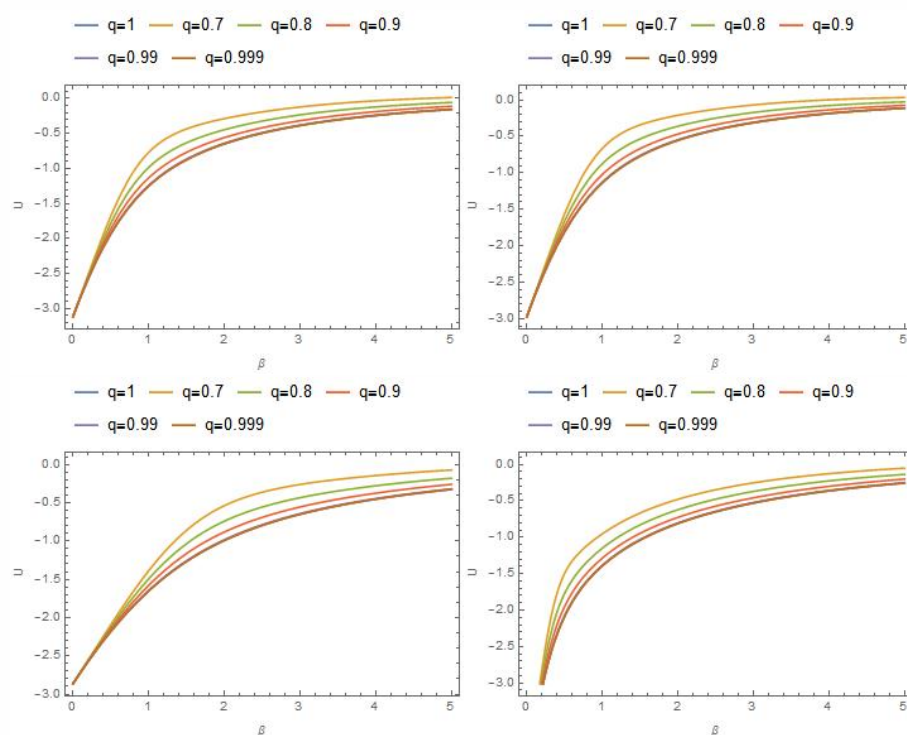


Fig. 3.10: L'énergie moyenne U , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$

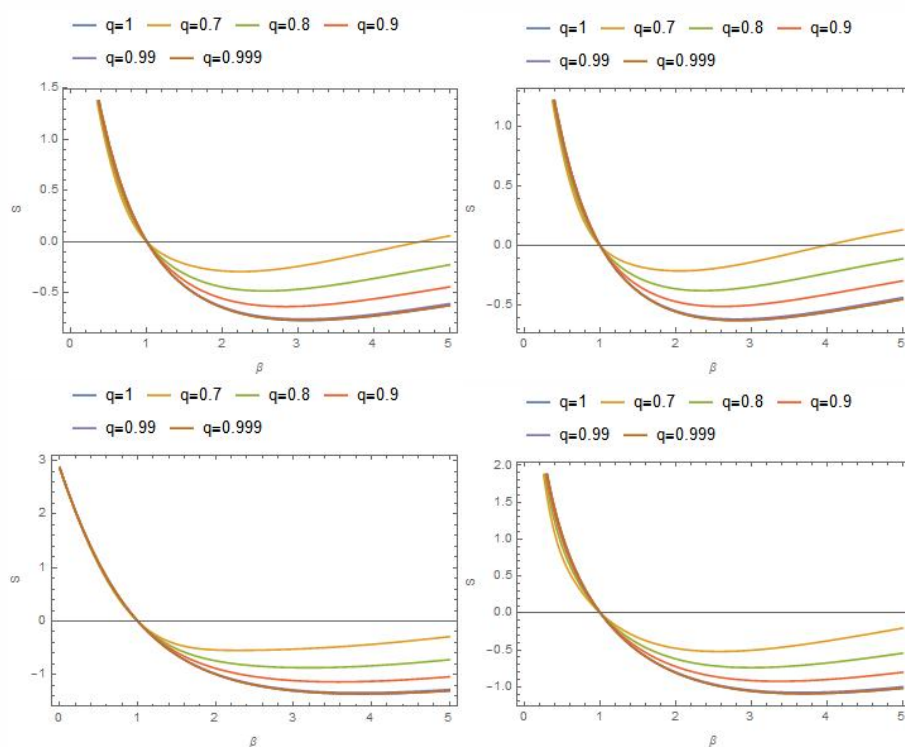


Fig. 3.11: L'entropie S , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$

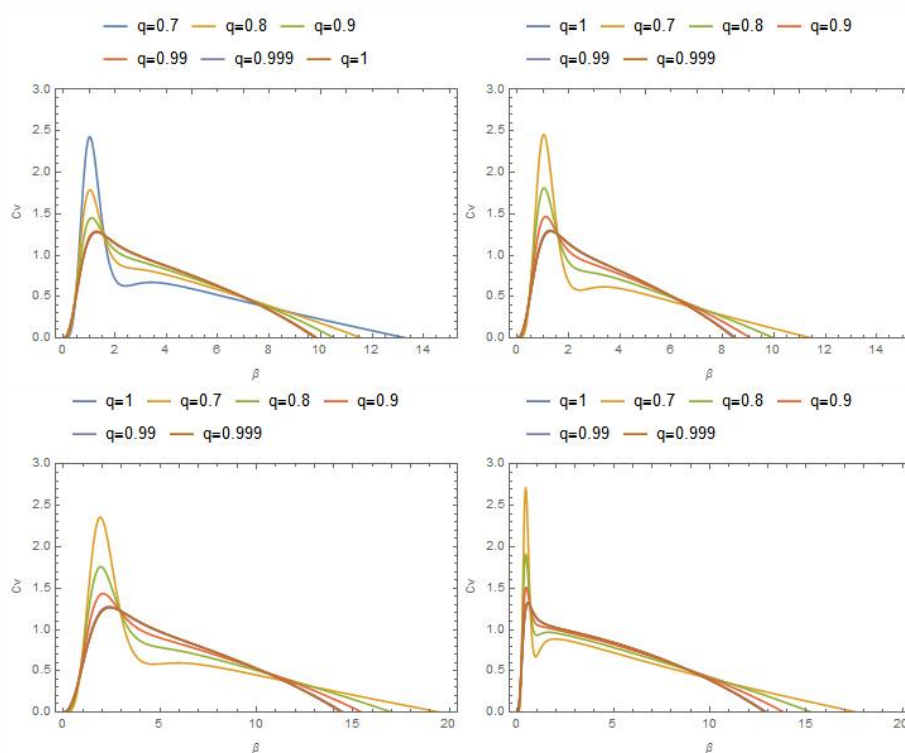


Fig. 3.12: Chaleur spécifique C_v , pour les molécules (a) H_2 , (b) HCl , (c) LiH , (d) CO avec le nombre rotationnel $l = 1$, pour des valeurs de $q \in [0.7-1]$

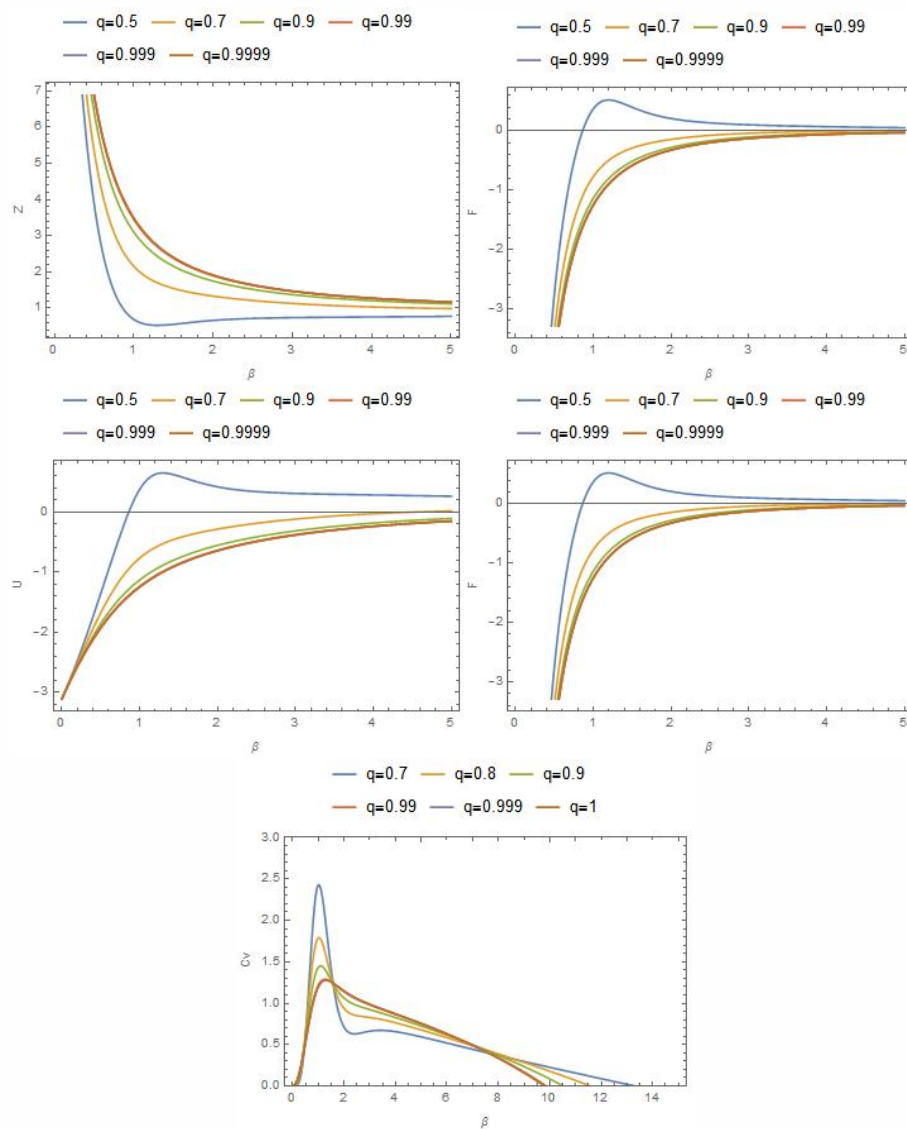


Fig. 3.13: Variation de Z, F, U, S, et Cv de la molécule H₂ qui montre l'anomalie des courbes de la valeur $q = 0.5$ par rapport aux courbes de l'intervalle $0.7 \leq q \leq 1$

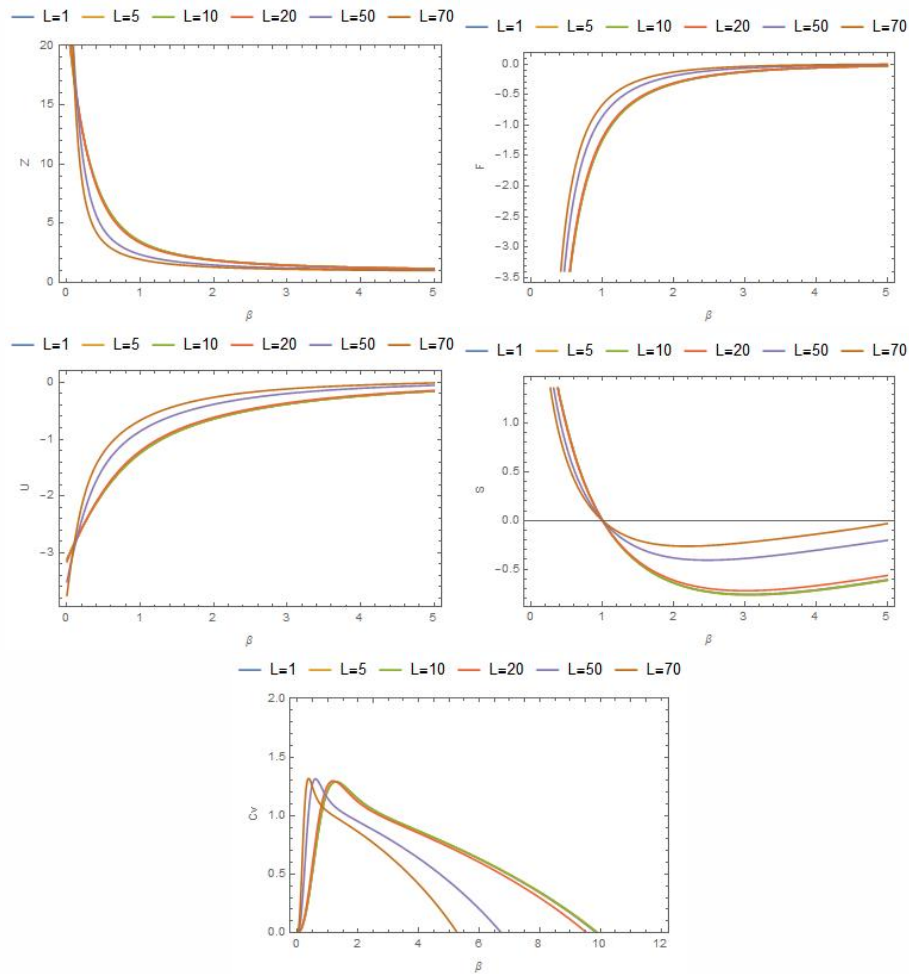


Fig. 3.14: Variation de Z, F, U, S, et Cv de la molécule H_2 on posant $q = 0.99$, avec différents valeurs de l

remarque dans ces courbe qu'à partir de la valeur de $l = 20$ la séparation des courbes devient visible et très claire.

3.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, les spectres énergétiques obtenus pour le potentiel de Morse dans le cas unidimensionnel et à trois dimensions, ont été adoptés pour calculer la fonction de partition, à l'aide du facteur de Boltzmann généralisé pour la distribution gamma. D'autres fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre F, l'énergie moyenne U, l'entropie

Conclusion :

S et la capacité thermique spécifique C_v ont été obtenues en utilisant ces approches superstatistiques. Les variations de ces fonctions thermodynamiques avec le paramètre de déformation q ont été représentées graphiquement et discutées en détail. A partir des résultats obtenus on peut dire que nos résultats concordent avec les statistiques ordinaires en utilisant l'approche superstatistique.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Le travail décrit dans cette thèse comporte trois grands axes principaux : le premier concernait les énergies précises aux états liés du potentiel de Morse, où un schéma analytique approximatif a été proposé pour une évaluation précise des états propres et des valeurs propres de ce potentiel. L'application de la méthode de transformé de Laplace dans l'approximation de Pekeris, nous a permis de caractériser les états propres inférieurs et supérieurs avec une très bonne précision, Ceci est ensuite appliqué à la rotation-vibration de quatre molécules diatomiques H_2, HCl, LiH, CO , les plus utilisés dans la littérature. Le second axe portait sur l'étude des propriétés thermodynamiques des systèmes diatomiques. Une expression explicite est proposée pour évaluer la fonction de partition vibrationnelle des oscillateurs de Morse basé sur la formule de sommation d'Euler-Maclaurin, Cette formule donne des valeurs numériques presque identiques aux valeurs exactes sur toute la plage de température de zéro à l'infini. L'approximation développée sera également disponible dans les calculs numériques de l'ensemble de la fonction de partition vibrationnelle pour les molécules polyatomiques. En fin le dernier axe a été consacré au formalisme des superstatistiques de Beck – Cohen. Ce formalisme constitue un outil très puissant pour l'étude des systèmes dits complexes. Elle constitue en effet une généralisation et non une alternative à la statistique BGS usuelle car elle la contient comme limite particulière.

Dans le premier chapitre, nous avons résolu l'équation de Schrödinger non relativiste avec le potentiel de Morse dans le cadre de la méthode de la transformée de Laplace, où

nous avons exposé une étude de l'équation à une dimension pour donner une idée sur cette méthode.

Nous avons également traité l'équation de Schrödinger à trois dimensions. Parmi de nombreuses approches numériques utilisant diverses techniques d'approximation qui ont été proposées pour résoudre le potentiel de Morse en rotation, nous avons choisi et pré-senté la méthode de Pekeris, avec la résolution algébrique de transformée de Laplace. Nous avons testé cette méthode par la représentation des différents états des nombres quantiques n et l pour quatre molécules les plus utilisés dans la littérature H_2 , HCl , LiH , CO . Le deuxième chapitre a été consacré à rappeler et discuter les principes et les méthodes de la mécanique statistique standard, nous avons ensuite présenté notre approche basée sur la formule d'Euler Maclaurin pour une évaluation meilleur que celle basé sur la sommation de Poisson de la fonction de partition où nous avons fait une comparaison des deux approches, et tiré les points fort de l'approche proposée. A cet égard, le calcul de la fonction de partition vibrationnelle et rovibrationnelle nous a permis de calculer les fonctions thermodynamiques telles que l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et en fin la capacité thermique. Par ailleurs, les résultats d'application sur les différents cas sont exposés et expliqués par les courbes appropriées des propriétés thermiques nous a confirmé la fiabilité de notre approche. De plus, nous avons montré que notre méthode de calcul des propriétés thermiques peut être utilisée pour déterminer les quantités thermodynamiques importantes.

Le dernier chapitre a porté sur le formalisme des superstatistiques de Beck-Cohen. D'abord nous avons rappelé brièvement le concept de superstatistique, et donné ensuite les différentes distributions du paramètre du facteur de Boltzmann généralisé. Dans notre cas nous avons alors choisi une fonction $f(\beta)$ suivant une distribution gamma définie dans le troisième chapitre, ce choix est justifié par la large utilisation de cette distribution dans la littérature. En utilisant cette fonction, nous avons d'abord calculé le facteur généralisé de Boltzmann, $B(E)$, et par conséquent la fonction de partition souhaitée pour notre problème $Z(\beta)$ selon cette fonction, les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie moyenne, l'énergie libre de Helmholtz, l'entropie et la chaleur spécifique ont été déterminées. Nos résultats ont montré que le paramètre de déformation q produisait un effet sur la variation de la fonction de partition, ainsi que sur la variation des fonctions thermodynamiques.

Perspectives

En perspectives immédiates à ce travail, nous comptons tout d'abord d'élargir l'utilisation de notre approche de calcul de la fonction de partition à l'aide de la formule d'Euler Maclaurin à d'autres formes d'énergie potentielles . D'autre part le domaine de la superstatistique est un domaine très vaste où nous voulons faire une recherche approfondie, et introduire ce formalisme dans notre domaine de la chimie quantique, à l'aide de cette statistique, nous allons essayer de résoudre quelques problèmes complexes.

ANNEXE **A**

LISTE DES ARTICLES

1. *K. Chabi and A. Boumali, Revista Mexicana de Fisica 66,110-120 (2020).*

Thermal properties of three-dimensional Morse potential for some diatomic molecules via Euler-Maclaurin approximation

K. Chabi^a and A. Boumali^b

^a*Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique,
Université Larbi-Tébessi- Tébessa, Algeria.
e-mail: chabbi.k6610@gmail.com*

^b*Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique,
Université Larbi-Tébessi- Tébessa, Algeria.
e-mail: boumali.abdelmalek@gmail*

Received 5 July 2019; accepted 19 August 2019

The purpose of this study is to develop a method of calculating the vibration partition function of diatomic molecules for the Morse potential energy. After a brief introduction about the eigensolutions obtained for the problem in question. Via the Euler-Maclaurin formula, we determine the thermal properties for four diatomic molecules, such as H₂, HCl, LiH, and CO. These different cases are exposed and explained by the appropriate plots of the thermal properties. In addition, we show that our method to calculate the thermal properties can be used to determine important thermodynamic quantities.

Keywords: Partition function; Bound states of three-dimensional Morse potential; the Euler-Maclaurin formula; diatomic molecules.

PACS: 03.60.-w; 03.60.Ge; 05.30.-d; 05.70.-a

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.66.110>

1. Introduction

The molecules of polyatomic gases are considered to have internal degrees of freedom that are related to internal (rotational, vibrational, and electronic) energy states. At very low temperatures, the degrees of freedom are frozen. By increasing the temperature, the rotational modes are excited. The vibrational modes are excited at higher temperatures, where, normally, the rotational modes are completely excited. The electronic modes are excited at the very highest temperatures. A rational thermodynamic theory for a diatomic gas with one excited mode was developed at first by Miiller and an extended thermodynamic theory by Kremer. Their approach is based on the equations of the balance of mass, momentum, and internal energy customary in thermodynamics and is supplemented by a general equation of balance for the vibrational energy. These equations of balance and simple constitutive equations give rise to field equations which a thermodynamic process must satisfy [1–5].

There has been an increasing interest in the study of the partition function and its derivatives of diatomic molecules because it is the essential link between the coordinates of microscopic systems and the thermodynamic properties. In the atomic and molecular physics, the interaction between atoms in diatomic and even in polyatomic molecules is usually described by the Morse potential. The Morse potential gives an excellent description of the interaction between the two atoms in a diatomic molecule. The several studies show that it yields an exactly solvent Schrödinger problem. Besides this potential is the most simple and realistic anharmonic potential model, which has been widely used in the description of the vibrational motion of diatomic molecules. Finally, the exact solutions of the Schrodinger equation with Morse potential based on the Pekeris approximation have been ob-

tained [6, 7]: In the last decade a large community of researchers has been involved a search of approximate solutions for wave equations (non-relativistic or relativistic) including the centrifugal term and subject to different potential functions $V(r)$. The main characteristic of these solutions lies in the substitution of the centrifugal term by an approximation so that one can obtain an equation, normally hypergeometric, which is solvable. Pekeris [8] is the pioneer in the study. He managed to obtain analytic solutions for the radial Schrodinger equation with the Morse potential [9], through expansion for the centrifugal term.

Taking advantage of the exact energy spectrum of the Morse potential, we could analytically obtain the individual partition function, and consequently the thermodynamics functions can be deduced: analytical representations of thermodynamic functions of gases over the whole temperature range from zero to the thermal dissociation limit have aroused much interest in dealing with diatomic and polyatomic systems. Through the exact form of its spectrum of energy, the vibration partition function, which is of great importance to many issues in chemical physics and engineering, can be obtained. Following its definition, the molecular vibrational partition function can be calculated by direct summation over all possible vibrational energy levels. Many efforts have been made to acquire explicit expressions of partition function for molecular potential energy models in diatomic and polyatomic molecules: in this context, and also in the non-relativistic case, the investigation of thermodynamic functions of some type of potentials such as Morse and improved Manning-Rosen potentials, improved Rosen-Morse and Tietz oscillators, through a partition function and its derivatives with respect to temperature, were an important field of research in the literature [9–14, 18–25].

Strekalov [15, 16], derived a simple analytical formula for the partition function of Morse oscillators. With the cumulant expansion method, the approximation equally suitable within the whole range of temperatures, where a molecule exists as a bound system, has been obtained. Based on the Poisson summation formula (see Appendix A) and in order to reduce the errors with the experimental results, he proposed an accurate closed-form expression for the partition function in the case of the Morse oscillator. His approach becomes a most useful method used to calculate the thermal properties of some diatomic molecules for a different type of potentials (see following Refs [9–14, 18–25]). Recently, in the same context, another approach has been proposed: based on the Euler-Maclaurin formula (see Appendix A), the author has studied the case of the one-dimensional Morse potential in its q-deformed version: the results found are promising [26].

Now, before to give the principal aims of our works, we are in obligation to make some remarks about the difference between both methods described above.

- The Poisson summation is an equation that relates the Fourier series coefficients of the periodic summation of a function to values of the function's continuous Fourier transform. For appropriate functions f , the Poisson summation formula may be stated as [17–19]:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(n) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}(n) \quad (1)$$

where \hat{f} is the Fourier transform of f and $n \in \mathbb{Z}$.

- The Euler-Maclaurin formula provides a powerful connection between integrals and sums. It provides expressions for the difference between the sum and the integral in terms of the higher derivatives f evaluated at the endpoints of the interval. It has the following definition [17–19]:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(x) dx - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (2)$$

where B_{2p} are the Bernoulli numbers, $f^{(2p-1)}$ is the derivative of order $(2p - 1)$. Both methods are basic examples of deeper ideas. But at their core, the underlying ideas are very different.

- The Euler-Maclaurin formulas are used to give high accuracy estimates of integrals in standard numerical analysis methods, as discrete sums with understandable error terms are computable and estimable. Thus, this method is the most important method for the summation of infinite series. Also, this formula is a bit tedious to use, and the amount of work depends on the derivatives.

- The Poisson summation is very different in nature. It concerns Fourier series, or more fundamentally, the Fourier transform. This looks superficially similar to the integrals in Euler-Maclaurin summation, but the underlying ideas are substantively different. So the Poisson formula usually does not give an immediate answer but is a transform allowing other procedures to be applied.

Thus, the purpose of the present work is to give a simple analytical expression of the partition function of the Morse potential via the well-known Euler-Maclaurin method. This approach also enables one to estimate the influence of rotation-vibration interaction effects on the thermal properties of diatomic molecules. Precisely, we obtain the basic thermodynamic functions in terms of the vibrational quantum number l : in to our best knowledge, the study of these quantities by varying the quantum numbers l and n does not exist in the literature. The paper is organized as follows. In Sec. 2, we review the eigensolutions of three-dimensional Morse potential. Section 3 is devoted to deriving the vibrational partition function of our problem in question in three dimensions: through this function, all basic thermodynamic functions, such as the partition function and vibrational specific heat, are obtained. Section 4 will be a conclusion.

2. The behavior of the eigenvalues of the Morse potential in three dimensions

The time-independent Schrodinger equation for an arbitrary potential $V(r)$ is given by

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(r) = \{E - V(r)\} \psi(r), \quad (3)$$

with the total wave function and the three-dimensional Morse potential are written as follows: [5, 6]

$$\psi(r) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4)$$

$$V(r) = D \left\{ e^{-2a(r-r_e)} - 2e^{-a(r-r_e)} \right\}, \quad D > 0 \quad a > 0, \quad (5)$$

where D is dissociation energy, r_e is the equilibrium internuclear distance and a is the parameter controlling the width of the potential well. In order to solve Eq. (3), we first put $x = (r - r_e)/r_e$ and then rewrite the potential function in terms of x as follows

$$V(x) = D (e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}), \quad \alpha = ar_e. \quad (6)$$

Now, inserting Eqs. (6) and (4) into (3) we obtain

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2\mu r_e}{\hbar^2} [D (e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}) - E_{nl}] + \frac{l(l+1)}{(r+1)^2} \right\} R_{nl}(r) = 0, \quad (7)$$

where n and l are the vibration-rotation quantum numbers, μ is the reduced mass of the diatomic molecule, and E_{nl} is the appropriate energy eigenvalue. Now adopting the following approximation [7, 8]

$$\frac{1}{(1+x)^2} \simeq C_0 + C_1 e^{-\alpha x} + C_2 e^{-2\alpha x}, \quad (8)$$

with

$$C_0 = 1 \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2}, \quad (9)$$

$$C_1 = \frac{4}{\alpha} \frac{6}{\alpha^2}, \quad (10)$$

$$C_2 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2}, \quad (11)$$

and substituting (8) into (7), equation (7) is transformed into

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \eta^2 e^{-2\alpha x} + 2\zeta^2 e^{-\alpha x} - \beta_1^2 \right) R_{nl}(x) = 0, \quad (12)$$

with

$$\beta_1^2 = -\frac{2\mu r_e^2}{\hbar^2} E_{nl} + l(l+1)C_0, \quad (13)$$

$$\zeta^2 = \frac{2\mu r_e^2 \hbar^2}{D} \frac{l(l+1)}{2} C_1, \quad (14)$$

$$\eta^2 = \frac{2\mu r_e^2 \hbar^2}{D} + l(l+1)C_2. \quad (15)$$

Solving Eq. (12), we found that the rotation-vibrational energy levels of the Morse potential for diatomic molecules are given by [7]

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \left\{ l(l+1)C_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\zeta^2}{\eta\alpha} \right)^2 \right\}, \quad (16)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots, n_{\max},$$

with n_{\max} denotes the upper bound. In this stage, two remarks seem important to notice:

- Equation (16) is obtained by using the Pekeris approximation. The validity of this approximation depends on the magnitude of the rotational quantum number l : so it is not reliable for higher values of l [27].
- The closest to the maximum value allowed can be determined by putting the following condition $dE/dn=0$ [20–26]: following this condition, we obtain that

$$n_{\max} = \frac{\zeta^2}{\alpha\eta} - \frac{1}{2}, \quad (17)$$

with ζ and η are defined by Eqs. (14) and (15).

TABLE I. Spectroscopic parameters of selected molecules used in the present calculation.

Molecule	$\mu(\text{amu})$	$D(\text{eV})$	$a(\text{\AA}^{-1})$	r_e
HCl	0.9801045	4.61907	2.38057	1.2746
H ₂	0.50391	4.7446	1.440558	0.7416
CO	6.8606719	11.2256	2.59441	1.1283
LiH	0.8801221	2.515287	1.7998368	1.5956

Now, we are ready (i) to compute the ro-vibrational energy levels of diatomic molecules and (ii) to discuss our results about the variation of the energies in different situations. For convenience, we choose four molecules, H₂, LiH, HCl, and CO, which have been most widely studied in the literature. The spectroscopic parameters of selected molecules are shown in Table I [27].

In Fig. 1, representative plots are given, with respect to the vibrational quantum number l at four selected values of $n = 0, 5, 10, 50$ for H₂, LiH, HCl and CO molecules. In the other hand, Fig. 2 correspondings to the energy changes for rotational quantum number n at four selected l values, namely 0, 10, 20, 30. Following these figures, some remarks can be made [28]:

- The choice of a fixed value of n is a consequence of the fact that this potential supports a limited number of bound states for these molecules; the estimated n_{\max} for our molecules under consideration are shown in Table II; these values are obtained by using that $\hbar c = 1973.269 \text{ eV, \AA}$ and $1\text{amu} = 931.5 \times 10^6 \text{ eV} (\text{\AA})^{-1}$. Following this table, contrary to the case of H₂, the number of quantum levels are finite and decrease with the quantum number l .
- These figures allow us to obtain the allowed values of l leaving our spectrum of energy negative (bound states): the positive values of energy mean that the state is in continuum.
- Also, it is seen that the energies E_{nl} versus n plots for different l become more closely spaced, with H₂ showing maximum sparsity. The rate of increase in energy, in general, increases as one move toward H₂ → CO → HCl → LiH, showing almost a linear behavior for CO. On the other hand, E_{nl} versus l plots for all four molecules remain well separated. For a given molecule, E_{nl} versus l seems to change far less appreciably as n progresses to higher values. As a special case, we observe that the plots for HCl remain quite similar to those in LiH.

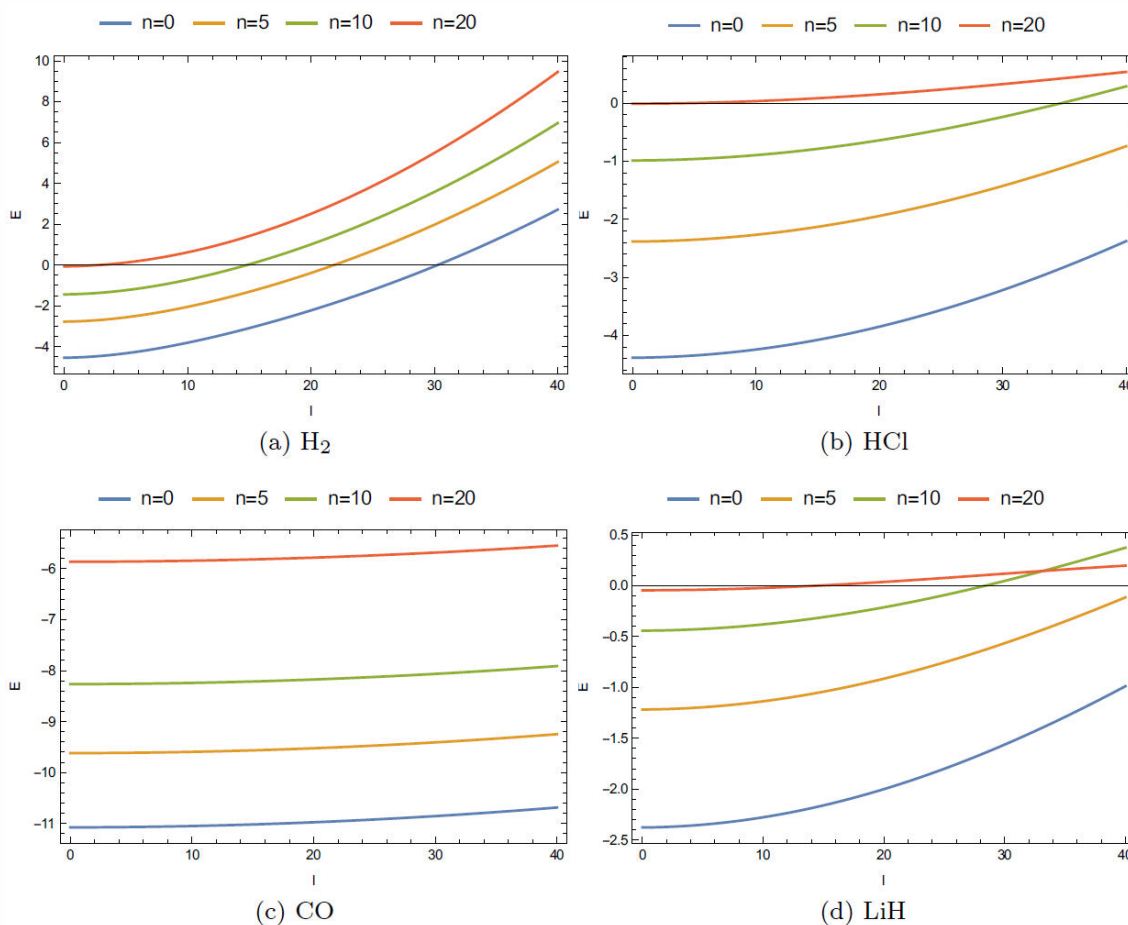


FIGURE 1. The ro-vibrational energy level to vibrational quantum number l for different values of vibrational quantum number n .

Finally, in order to understand well these observations, we have plotted the vibrational energy level vs both vibrational quantum numbers (n, l) in Figs. 3 and 4, following these figures, we observe that the molecule CO shows a linear behavior, and both molecules HCl and LiH have a similar variation. To our knowledge, such detailed energy plots have not been presented, and we hope these results would be helpful for future studies: precisely, to show the interval when the spectrum of energies becomes positive: this condition can be used as a rule of the selection of allowed values of l and n and consequently, used them for calculating the thermal properties of these molecules.

3. Thermal properties of the Morse potential for some Diatomic molecules in three dimensions

3.1. Vibrational partition function

As we know, all thermodynamic quantities can be obtained from the partition function Z ; therefore, the partition function of the system is the starting point to derive all thermal properties of the system in question. This function can be

calculated by direct summation over all possible vibrational energy levels available to the system. Given the energy spectrum, the partition function Z at finite temperature T is obtained through the Boltzmann factor is

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(E_n - E_0)}, \quad (18)$$

with $\beta = 1/k_B T$, where k_B is the Boltzmann constant.

Now in order to calculate the Z function, we use the Euler-MacLaurin formula: according to this approach, the sum transforms to the integral as follows (see Appendix A):

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(x) = \frac{1}{2} f(0) + \int_0^{\infty} f(x) dx - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (19)$$

where B_{2p} are the Bernoulli numbers, and $f^{(2p-1)}$ is the derivative of order $(2p-1)$. Up to $p=3$, the partition function Z is written as

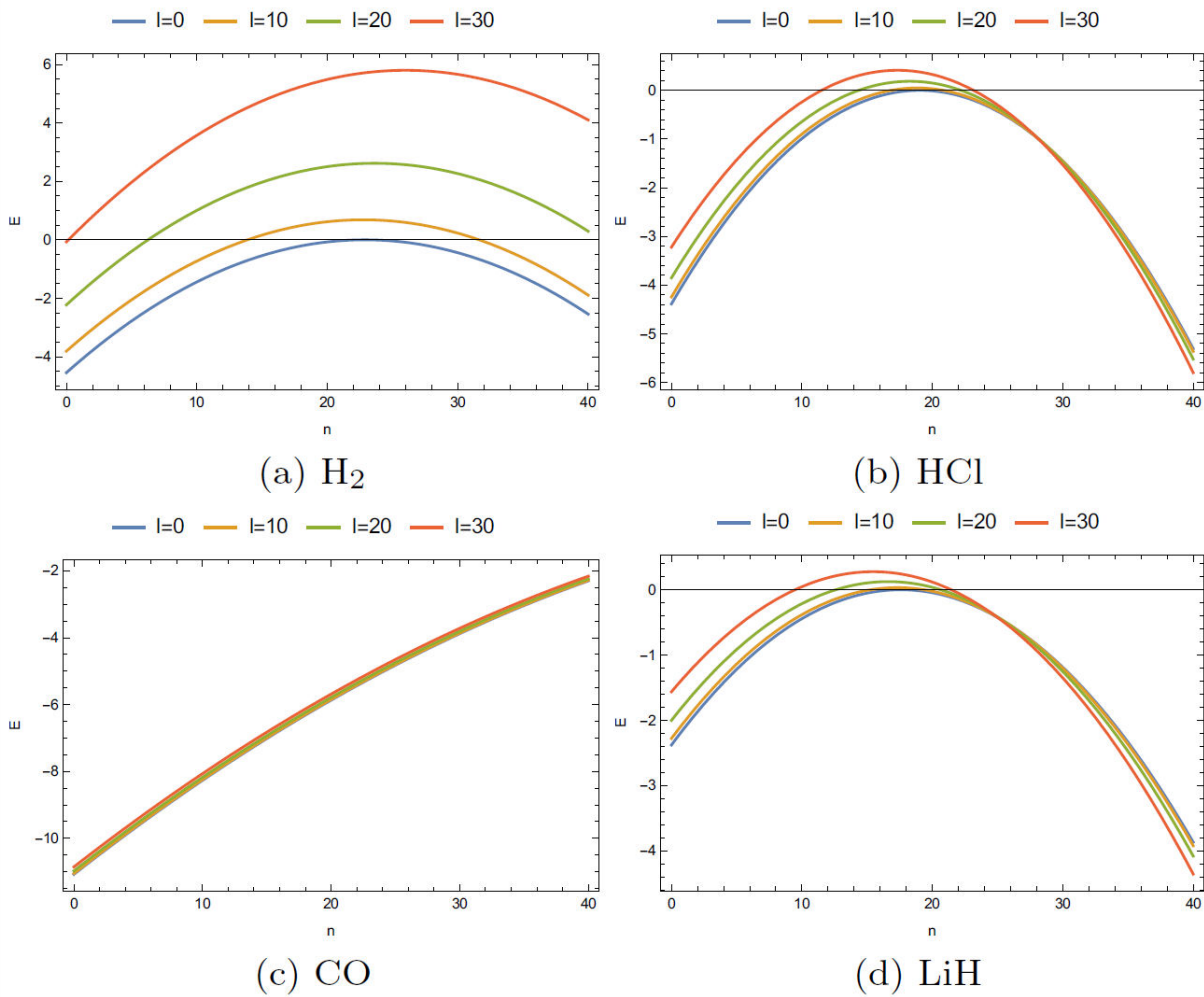


FIGURE 2. The ro-vibrational energy level versus vibrational quantum number n for different values of vibrational quantum number l .

$$Z = \sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta(E_{nl} - E_{0l})} = \frac{1}{2} + \int_0^{n_{max}} f(n) dn - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{B_{2p}}{(2p)!} f^{(2p-1)}(0), \quad (20)$$

with $B_2 = 1/6$ and $B_4 = -1/30$ and

$$f(x) = e^{-\beta\{E_{nl} - E_{0l}\}}. \quad (21)$$

with E_{nl} is given by Eq. (16). In what follows, all thermodynamic properties of the three-dimensional Morse potential, such as the free energy, the entropy, total energy, and the specific heat, can be obtained through the numerical partition function Z . These thermodynamic functions for the diatomic molecules system can be calculated from the following expressions:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (22)$$

$$U = -\frac{d \ln Z}{d\beta}, \quad (23)$$

$$S = \ln Z - \beta \frac{d \ln Z}{d\beta}, \quad (24)$$

$$C_v = \beta^2 \frac{d^2 \ln Z}{d\beta^2}. \quad (25)$$

In our case, we focus only on the study on the partition function Z and the specific heat C_v . The influence of the quantum parameter l on these functions will be also examined.

3.2. Applications for some diatomic molecules

In the present work, we choose four diatomic molecules: H_2 , HCl , LiH , and CO , which have been most widely studied in the literature. The typical values of molecular constants for the electronic state of these molecules are given in Table I.

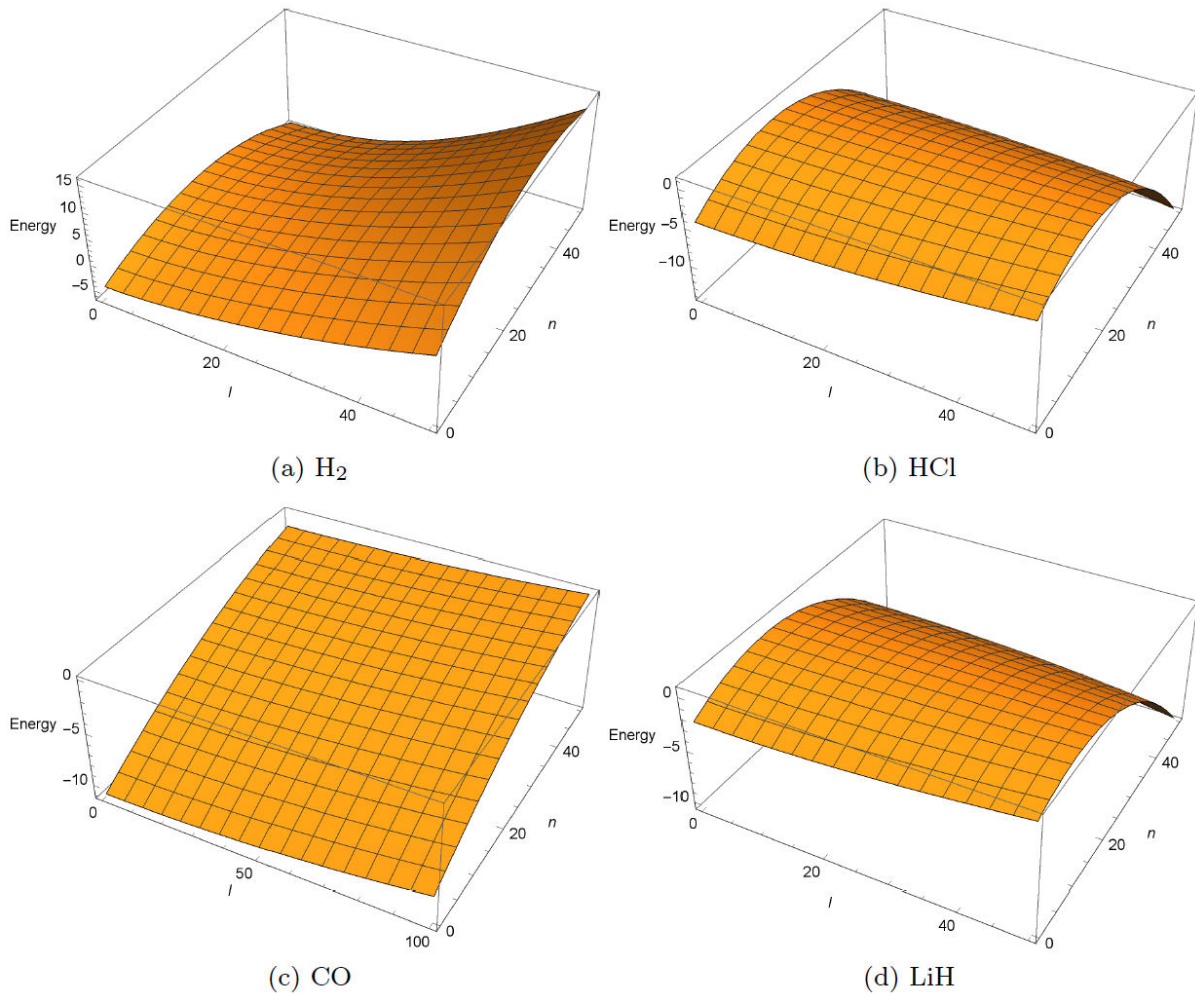


FIGURE 3. The vibrational energy level versus both vibrational quantum numbers (n, l)

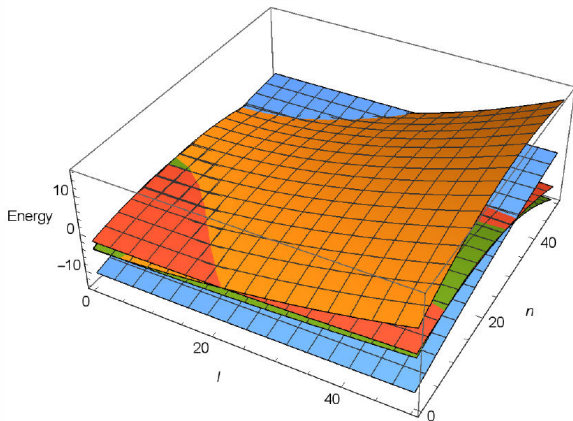


FIGURE 4. The vibrational energy level versus both vibrational quantum numbers (n, l) for four diatomic molecules H_2, CO, HCl, LiH .

With the aid of these values, the vibrational partition function Z is determinate: via this function, the thermal properties of these molecules can be found easily. These thermodynamic functions are represented versus the inverse of temperature

TABLE II. The values of n_{max} for H_2, LiH, HCl and CO molecules.

l	H_2	HCl	LiH	CO
0	23	19	18	74
10	23	18	17	74
20	24	18	16	73
30	26	17	15	72
50	33	14	12	72
70	42	10	6	70

$\beta = 1/k_B T$ and the quantum number l . The Fig. 4(d) show some thermal quantities for the following diatomic molecules, $H_2, HCl, LiH,$ and CO : from this figure, some remarks can be made:

- The Fig. 4(a) shows both the partition function Z and the reduced specific heat Cv/k_B of H_2 versus β for different values of vibrational quantum number l : it reveals that for increasing inverse temperature β the par-

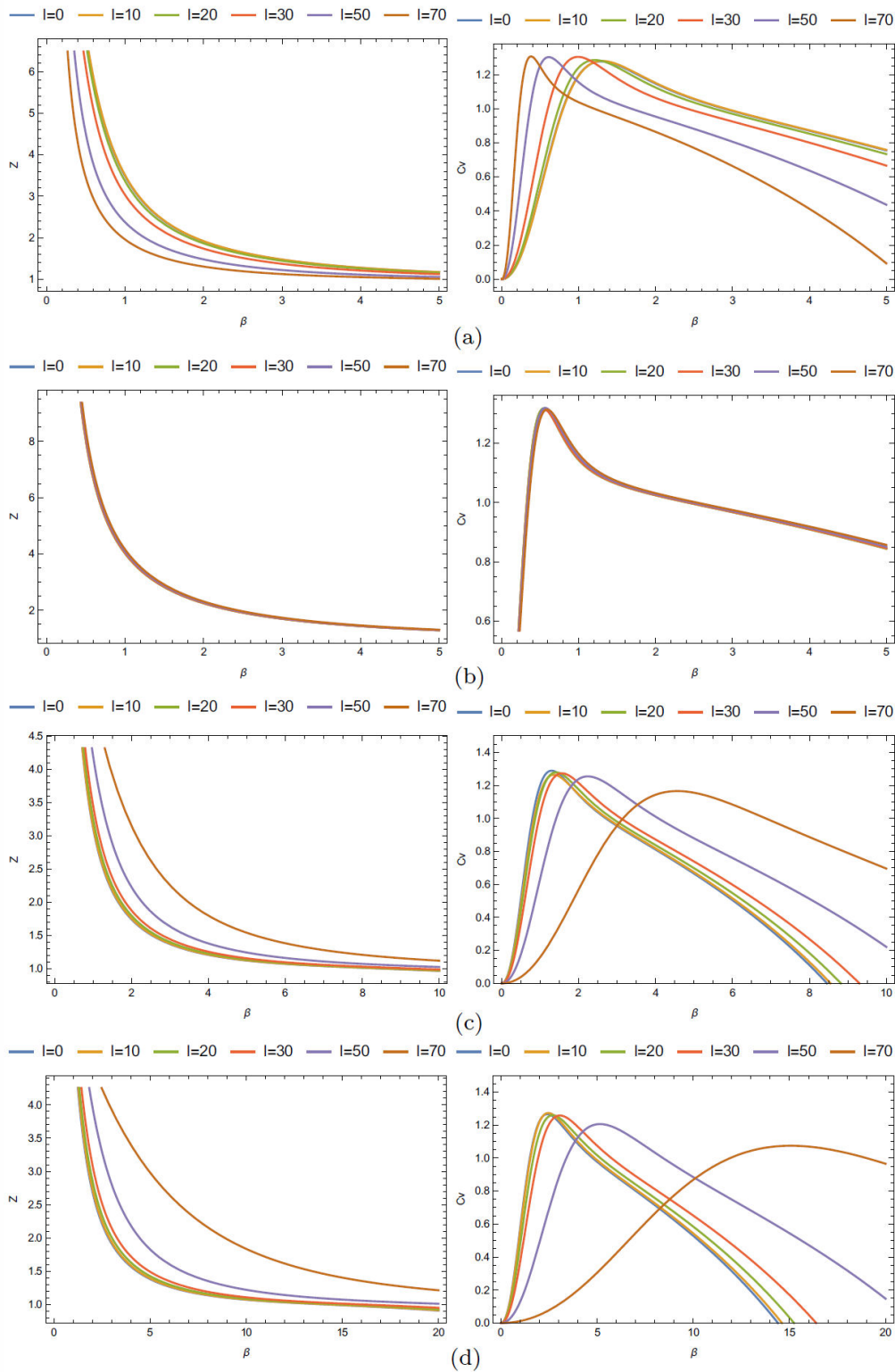
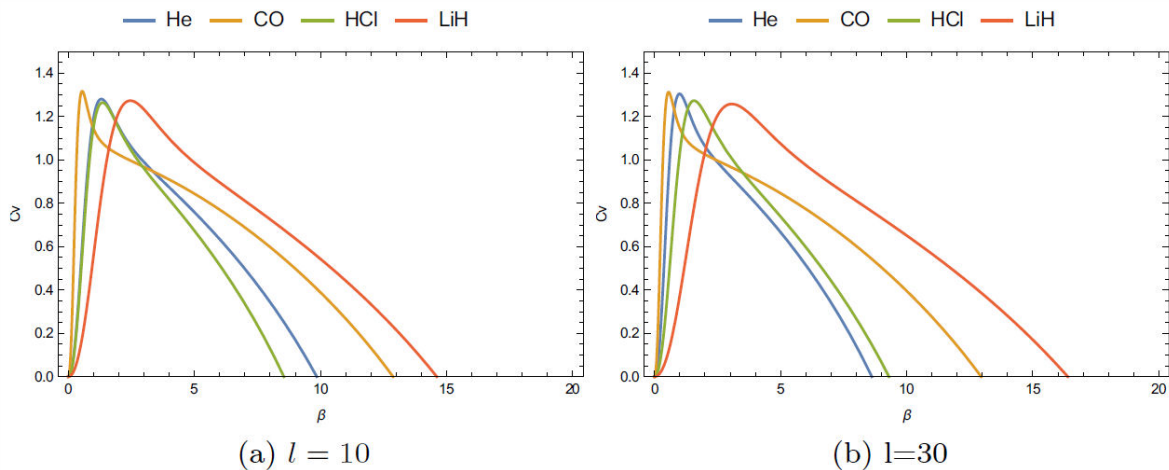


FIGURE 5. Thermal properties for the following Diatomic molecules, H₂, H Cl, LiH, and CO. (a) Both the vibrational partition function Z and the reduced specific heat C/k_B of H₂ as a function of β for different values of vibrational quantum number l . (b) Both the vibrational partition function Z and the reduced specific heat C/k_B of CO as a function of β for different values of vibrational quantum number l . (c) Both the vibrational partition function Z and the reduced specific heat C/k_B of HCl as a function of β for different values of vibrational quantum number l . (d) Both the vibrational partition function Z and the reduced specific heat C/k_B of LiH as a function of β for different values of vibrational quantum number l .


 FIGURE 6. Reduced specific heat function of H_2 , HCl, LiH and CO versus β for both $l = 10$ and $l = 30$.

titution function is decreased as well. The variation of the reduced specific heat versus β for various values of l in the interval $0 \leq \beta \leq 5$ is shown in Fig. 5(a). We observe that the C_v/k_B first increases with the increasing β until it reaches the maximum value $\beta_C = 1/k_B T_C$ and then decreases with it: we can see that this maximum value, T_c , decreases when l increases (see Table II).

- The Fig. 5(b) shows both vibrational partition function Z and the reduced specific heat C_v/k_B of CO as a function of β for different values of vibrational quantum number l : from this figure, we observe that both the partition function and C_v/k_B are independent of the parameter l : so, we can state that all states of this molecule are identical.
- Finally, Figs. 5(c) and 5(d) show both the vibrational partition function Z and the reduced specific heat C_v/k_B of HCl and LiH as a function of β for different values of the quantum number l : from these figures, we observe that the behavior of both molecules is identical. This compartment is because both molecules have similar spectroscopic parameters (see Table I).

In Fig. 6 we show the behavior of the reduced specific heat of the diatomic molecules H_2 , HCl, LiH, and CO for two values of l : from this figure, we observe that the specific heat of H_2 , HCl is approximately the same, contrarily to the case of the molecules LiH and CO where the difference is well observed.

In Table III we show some values of the critical temperature $T_C = 1/k_B \beta_C$, and its variation with the parameter l : as explained above, the condition of having the bound states (negative spectrum of energy) leads to the limitation of the quantum number l : following this, the relative value T_C for each molecule, is $T_C^{H_2} = 8788$ K ($l \leq 10$), $T_C^{HCl} = 9355$,

 TABLE III. The values of the critical temperatures T_C (K) for the four diatomic molecules.

l	H_2	CO	HCl	LiH
0	8788	20715	9355	5273
10	8788	20715	8923	5273
20	9667	20715	8923	4677
30	11600	20715	7582	3866
50	18711	20715	5202	2265
70	31353	20715	2521	773

8923 , 8923 K for $l = 0, 10, 20$ ($l \leq 20$), $T_C^{LiH} = 5273, 4677$ K for $l = 0, 20$ ($l \leq 20$) and $T_C^{CO} = 20715$ K. The case of the molecule CO requires some attention: all curves are identical and independent of the quantum number l . It means that all states of the molecule CO can be considered as in the S state ($l = 0$).

Also, we can see that the reduced vibrational specific heat C_v/k_B is more sensitive to n_{max} than the vibrational partition function. The reason of this is twofold: (i) the specific heat depends upon the second derivative of the partition function and (ii) the expansion of the specific heat as a function of l is very clear in the figure for the different types of molecules: this enlargement can be explained by the decreases in the number of energy levels n_{max} when l decreases except to the case of H_2 . Thus, for a system composed of diatomic molecules, a critical temperature value T_C appears. This temperature means that the system becomes saturated and can no longer absorb more energy because all its excited states are occupied. We note here that this temperature was at first mentioned by [26,29]. It corresponds to the maximum in the specific heat curves. These curves show the anomalous behavior of the specific heat when diatomic systems interact under the Morse potential.

Finally, the specific heat is an important physical quantity for testing the existence of a transition phase, as well as its nature (first or second-order). Recently, predictions of entropy for diatomic molecules and gaseous substances have been the subject of two recent studies [14, 15]. The authors have been obtained the exact expression of the vibrational entropy for (i) the improved Tietz oscillator and (ii) the Morse and Manning-Rosen oscillators. According to the results obtained by these authors, two remarks can be made: firstly, the diatomic molecules are treated as rigid rotors, and the interaction between two molecules is neglect. On the other hand, the specific heat values derived from experimental measurements are a combination of the translational, rotational, and vibrational specific heat. Thus, in order to compare our theoretical vibrational specific heat, it must have the experimental data of the total specific heat at first. But, we stress, though, as far as we know, we have not any data concerning the experimental values of the total specific heat that helps us to make a comparison with our theoretical results.

4. Conclusion

In this work, by using the vibrational energies obtained in the three-dimensional Morse potential, we have carried out a calculation of the vibrational partition function of the Morse potential for some diatomic molecules via the Euler-Maclaurin approach. Via this function, we have derived explicit expressions for the thermodynamic functions such as specific heat C_v . We have analyzed the behavior of the specific heat: this analysis shows the existence of a critical temperature T_C in the curves of the specific heat: this temperature decreases when l increases.

Appendix

A. Euler-Maclaurin formula and Poisson summation

A.1 Euler-Maclaurin Formula

In mathematics, the Euler-Maclaurin formula [31,32] is a formula for the difference between an integral and a closely related sum. It can be used to approximate integrals by finite sums, or conversely to evaluate finite sums and infinite series using integrals and the machinery of calculus.

If m and n are natural numbers and $f(x)$ is a complex or real, valued continuous function for real numbers x in the interval $[m, n]$, then the integral

$$I = \int_n^m f(x) dx, \tag{A.1}$$

can be approximated by the sum (rectangle method)

$$S = f(m + 1) + \dots + f(n - 1) + f(n). \tag{A.2}$$

The Euler-Maclaurin formula provides expressions for the difference between the sum and the integral in terms of the higher derivatives $f^{(k)}(x)$ evaluated at the endpoints of the

interval, that is to say when $x = m$ and $x = n$. Thus, for p a positive integer and a function $f(x)$ that is p times continuously differentiable in the interval $[m, n]$, we have

$$S - I = \sum_{k=1}^p \frac{B_k}{k!} \{ f^{(k-1)}(n) - f^{(k-1)}(m) \} + R_p, \tag{A.3}$$

where B_k is the k th Bernoulli number and R_p is an error term which depends on n, m, p , and f and is usually small for suitable values of p .

The formula is often written with the subscript taking only even values since the odd Bernoulli numbers are zero except for B_1 . In this case, we have

$$\begin{aligned} \sum_{i=m}^n f(i) &= \int_m^n f(x) dx + \frac{f(n) + f(m)}{2} + \sum_{k=1}^{\frac{p}{2}} \frac{B_{2k}}{(2k)!} \\ &\times \{ f^{(2k-1)}(n) - f^{(2k-1)}(m) \} + R_p \end{aligned} \tag{A.4}$$

Finally, in the context of computing asymptotic expansions of sums and series, usually the most useful form of the Euler-Maclaurin formula is

$$\begin{aligned} \sum_{n=a}^b f(n) &\sim \int_a^b f(x) dx + \frac{f(b) + f(a)}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k)!} \\ &\times \{ f^{(2k-1)}(b) - f^{(2k-1)}(a) \}. \end{aligned} \tag{A.5}$$

Now, when $a = 0$ and $b = \infty$, we have

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &\sim \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{f(0)}{2} \\ &- \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k)!} f^{(2k-1)}(0). \end{aligned} \tag{A.6}$$

A.2 Poisson summation Formula

For appropriate functions f , the Poisson summation formula may be stated as:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(n) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \hat{f}(n), \tag{A.7}$$

where $\hat{f}(n)$ is the Fourier transform of f ; that is $\hat{f}(n) = \mathcal{F}\{f(n)\}$.

Consider the function

$$F(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} f(x + n).$$

This is a periodic function of period 1: therefore, we can take its Fourier series expansion

$$F(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} a_n e^{2\pi i n x}, \tag{A.8}$$

where

$$\begin{aligned}
 a_n &= \int_0^1 F(x) e^{-2\pi i n x} dx = \int_0^1 \sum_{m \in \mathbb{Z}} f(x+m) e^{-2\pi i n x} dx = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_0^1 f(x+m) e^{-2\pi i n x} dx \\
 &= \sum_{m \in \mathbb{Z}} \int_0^1 f(x+m) e^{-2\pi i n (x+m)} d(x+m) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-2\pi i n t} dt = \hat{f}(n).
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Therefore:

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(x+n) = F(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \hat{f}(n) e^{2\pi i n x}. \tag{A.10}$$

and the result follows by evaluating at $x = 0$.

B. Vibrational partition function for some values of vibrational quantum number l

B.1 Case of $l = 0$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{H}_2} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0626265\beta^3 - 0.020674\beta^2) + 0.0330932\beta \\
 &+ \frac{e^{-4.54387\beta} (9.51412\text{erfi}(2.13164\sqrt{\beta}) - 9.51412\text{erfi}(0.0823662\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{CO}} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0273855\beta^3 - 0.00370934\beta^2) + 0.0251184\beta \\
 &+ \frac{e^{-11.0743\beta} (19.5686\text{erfi}(3.3278\sqrt{\beta}) - 19.5686\text{erfi}(0.0217579\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{HCl}} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0976538\beta^3 - 0.0333989\beta^2) + 0.038375\beta \\
 &+ \frac{e^{-4.3858\beta} (8.06064\text{erfi}(2.09423\sqrt{\beta}) - 8.06064\text{erfi}(0.00527475\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{LiH}} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.019802\beta^3 - 0.0124903\beta^2) \\
 &+ 0.0225453\beta + \frac{e^{-2.37809\beta} (10.1031\text{erfi}(1.54211\sqrt{\beta}) - 10.1031\text{erfi}(0.0508877\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

B.2 Case of $l = 30$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{H}_2} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0919104\beta^3 - 0.0234941\beta^2) + 0.0376074\beta \\
 &+ \frac{e^{-5.86809\beta} (9.51412\text{erfi}(2.42241\sqrt{\beta}) - 9.51412\text{erfi}(0.000550072\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{CO}} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0268359\beta^3 - 0.00368436\beta^2) + 0.0249493\beta \\
 &+ \frac{e^{-10.9256\beta} (19.5686\text{erfi}(3.30539\sqrt{\beta}) - 19.5686\text{erfi}(0.0446334\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}.
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

$$Z_{\text{HCl}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0735999\beta^3 - 0.0303945\beta^2) + 0.034923\beta + \frac{e^{-3.63224\beta} (8.06064\text{erfi}(1.90584\sqrt{\beta}) - 8.06064\text{erfi}(0.0367777\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}. \quad (\text{B.7})$$

$$Z_{\text{LiH}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{720} (-0.0134738\beta^3 - 0.0109858\beta^2) + 0.0198297\beta + \frac{e^{-1.83971\beta} (10.1031\text{erfi}(1.35636\sqrt{\beta}) - 10.1031\text{erfi}(0.0405763\sqrt{\beta}))}{\sqrt{\beta}}, \quad (\text{B.8})$$

with the imaginary error function, denoted erfi , is defined as [32]

$$\text{erfi}(x) = -i\text{erf}(ix) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt. \quad (\text{B.9})$$

Acknowledgments

We wish to thank the referee for interesting comments with regard to this paper.

-
1. I. Muller, *Ann Inst. Henri Poincaré* **21** (1974) 245.
 2. G. M. Kremer, *Continuum Mech. Thermodyn* **1** (1989) 21.
 3. G. M. Kremer, *J. Non-Equilib. Thermodyn* **14** (1989) 363.
 4. H. Engholm JR and G. M. Kremer, *Int. J. Engng* **32** (1994) 1241-1252.
 5. C. Berkdemir and J. Han, *Chem. Phys. Lett.* **409** (2005) 203-207.
 6. I. R. Elsum and R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **76** (1982). 5452
 7. S. Miraboutalebi and L. Rajaei, *J. Math. Chem.* **52** (2014) 1119-1128.
 8. C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45** (1933) 98.
 9. P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57.
 10. Chun-Sheng Jia, Lie-Hui Zhang, and Chao-Wen Wang, *Chem. Phys. Lett.* **667** (2017) 211-215.
 11. Xiao-Qin Song, Chao-Wen Wang and Chun-Sheng Jia, *Chem. Phys. Lett.* **673** (2017) 50-55.
 12. Chun-Sheng Jia *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **676** (2017) 150-153.
 13. J-F. Wang, X-L. Peng, L-H. Zhang, C-W. Wang and C-S. Jia, *Chem. Phys. Lett.* **686** (2017) 131-133.
 14. C-S. Jia *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **692** (2018) 57-60.
 15. M. L. Strelakov, *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004) 192-196.
 16. M. L. Strelakov, *Chem. Phys. Lett.* **439** (2007) 209-212.
 17. G. A. Korn and T. M. Korn, "Mathematical Handbook for Scientists and Engineers Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review" Dover Publications, Inc., 31 East 2nd Street, Mineola, N.Y. 11501, (2000).
 18. M. Abramowitz and I. A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions" Dover, New York, (1965).
 19. P. M. Morse and H. Feshbach, "Methods of Theoretical Physics" McGraw-Hill, New York, (1953).
 20. Chun-Sheng Jia, Lie-Hui Zhang, and Chao-Wen Wang, *Chem. Phys. Lett.* **667** (2017) 211-215.
 21. Xiao-Qin Song, Chao-Wen Wang and Chun-Sheng Jia, *Chem. Phys. Lett.* **673** (2017) 50-55.
 22. Chun-Sheng Jia *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **676** (2017) 150-153.
 23. S. Lumb, S. Lumb, V. Prasad and D. Sugny, *Chem. Phys.* **510** (2018) 37-46.
 24. Chun-Sheng Jia *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **692** (2018) 57-60.
 25. Chun-Sheng Jia, Jian-Wei Dai, Lie-Hui Zhang, Jian-Yi Liu and Guang-Dong Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **619** (2015) 54-60.
 26. A. Boumali, *J. Math. Chem.* **56** (2018) 1656-1666.
 27. I. Nasser, MS. Abdelmonem, H. Bahlouli and A. Alhaidar. *J. Phys. B.* **40** (2007) 4245.
 28. A. K. Roy, *Results in Physics* **3** (2013) 103-108.
 29. G. Valencia-Ortega and L. A. Arias-Hernandez, *Int. J. Quantum. Chem.* **118** (2018) e25589.
 30. C. E. Pearson, "Handbook of Applied Mathematics" Van Nostrand Reinhold, New York, (1983).
 31. A. Boumali and H. Hassanabadi, *Eur. Phys. J. Plus* **128** (2013) 124.
 32. G. Andrews, R. Askey, and R. Roy, "Special Functions" Cambridge University Press, Cambridge, (1999).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Beck, C. *Physica. D* **2004**, 193, 195.
- [2] Beck, C.; Cohen, E. G. D.; Swinney, H. L. *Phys. Rev E* **2005**, 72, 026304.
- [3] Beck, C. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2011**, 369, 453–465.
- [4] Tsallis, C.; Mendes, R. S.; Plastino, A. R. *Physica. A* **1998**, 261, 534.
- [5] Tsallis, C. *J. Stat. Phys* **1988**, 52, 479.
- [6] Beck, C. *Physica. A* **2004**, 331, 173.
- [7] Beck, C. *Brazilian Journal of Physics* **2009**, 39, 357–363.
- [8] Fidiani, E. *The American Institute of Physics* **2016**, 1719, 030001–1–030001–6.
- [9] Flügge, S. *Practical Quantum Mechanics*; Springer, B., Ed., 1974.
- [10] Morse, P. M. *Phys. Rev* **1929**, 34, 57.
- [11] Mumell, J.; Sorbie, K. S. *Journal Homepage* **1974**.
- [12] Schrödinger, E. *Ann. Phys* **1926**, 384, 361.
- [13] L. Infeld, T. E. H. *Mod. Phys* **1951**, 23, 21.

- [14] Grosche, C. *Phys. A-Math. Gen* **1996**, 29, 365.
- [15] Lai, C. H. *Math. Phys* **1987**, 28, 1801.
- [16] Yu, J.; Dong, S. H.; Sun, G. H. *Phys. Lett A* **2004**, 322, 290.
- [17] Kreyszing, E. *Advanced Engineering Mathematics*; Wiley, N. Y., Ed., 1979.
- [18] Chen, G. *Phys. Lett A* **2004**, 326, 55.
- [19] Spiegel, M. R. *Laplace Transforms*, 1965.
- [20] Abramowitz, M.; Stegun, I. A. *Handbook of Mathematical Functions*; Dover, New York, 1965.
- [21] Yang, C. D. *Chaos Soliton. Fract* **2008**, 37, 962.
- [22] S.M. Ikhdair, R. S. *Appl. Math. Comput* **2012**, 218, 10082.
- [23] Pekeris, C. L. *Phys. Rev* **1934**, 45, 98.
- [24] G. F. Wei, S. H. D. *Europhys. Lett* **2009**, 87(4), 40004.
- [25] Cooper, I. L. *J. Phys. A-Math Gen* **1993**, 26, 1601.
- [26] Yahiaoui, S. A.; Hattou, S.; Bentaiba, M. *Ann. Phys* **2007**, 322, 2733.
- [27] Bagchi, B.; Gorain, P. S.; Quesne, C. *Mod. Phys. Lett A* **2006**, 21, 2703.
- [28] Geng, Z. H.; Dai, Y.; Ding, S. L. *J. Chem. Phys* **2002**, 278, 119.
- [29] E. D. Filho, R. M. R. *Phys. Lett A* **2000**, 269, 269.
- [30] F. R. Silva, E. D. F. *J. Chem. Phys. Lett* **2010**, 498, 198.
- [31] Grandati, Y. *Phys. Lett A* **2012**, 376, 2866.
- [32] Cooper, F.; Khare, A.; Sukhatme, U. *Phys. Rep* **1995**, 251, 267.
- [33] M. G. Benedict, B. M. *Phys. Rev.A* **1999**, 60, 1737.

- [34] Ou, Y.; Cao, Z.; Shen, Q. *Phys. Lett A* **2003**, *318*, 36.
- [35] Abe, S.; Thurner, S. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 036102.
- [36] Nasser, I.; Abdelmonem, M. S.; Bahlouli, H.; Alhaidari, A. *J. Phys. B* **2007**, *40*, 4245.
- [37] Berkdemir, C.; Han, J. *J. Chem. Phys. Lett* **2005**, *409*, 203.
- [38] Rajaei, S. M. *J. L. J MathChem* **2014**, *52*, 1119–1128.
- [39] Jia, C.-S.; Wang, C.-W.; Zhang, L.-H.; Peng, X.-L.; Zenga, R.; You, X.-T. *Chem. Phys. Lett* **2017**, *676*, 150–153.
- [40] Boumali, A. *J. Math. Chem* **2018**, *56*, 1656–1666.
- [41] C. Coulon, S. M. *Physique statistique et thermodynamique*; Dunod, 2000.
- [42] W. Greiner, H. S., L. Neise *Thermodynamique et mécanique statistique*; Springer, 1995.
- [43] Ourabah, K.; Master's thesis; USTHB; 2015.
- [44] Boycheva, S.; Zgureva, D.; Vassilev, V. *Fuel* **2013**, *108*, 639.
- [45] Stadie, N. P.; Murialdo, M.; Ahn, C. C.; Fultz, B. *J. Am. Chem. Soc* **2013**, *135*, 990.
- [46] V. L. Zherebtsov, M. M. P. *Fuel* **2012**, *102*, 831.
- [47] Issacson, A. D. *J. Chem. Phys* **1998**, *108*, 9978.
- [48] Kuhler, K. M.; Truhler, D. G.; Issacson, A. D. *J. Chem. Phys* **1996**, *104*, 4664.
- [49] Strekalov, M. L. *Chem. Phys. Lett* **2007**, *439*, 209.
- [50] Dong, S. H.; Cruz-Irisson, M. *J. Math. Chem* **2012**, *50*, 881.
- [51] Strekalov, M. L. *Chem. Phys. Lett* **2004**, *393*, 192.
- [52] Song, X.-Q.; Wang, C.-W.; Jia, C.-S. *Chem. Phys. Lett* **2017**, *673*, 50–55.

- [53] van Kampen, N. G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*; North-Holland, A., Ed., 1981.
- [54] Jia, C. S.; Zhang, L. H.; Wang, C.-W. *Chem. Phys. Lett* **2017**, *667*, 211–215.
- [55] Jia, C. S.; Wang, C. W.; Zhanh, L. H.; Peng, X. L.; Tang, H. M.; Liu, J. Y.; Xiong, Y.; Zeng, R. *Chem. Phys. Lett* **2018**, *692*, 57–60.
- [56] Morse, P. M.; Feshbach, H. *Methods of Theoretical Physics*; McGraw-Hill, N. Y., Ed., 1953.
- [57] Lumb, S.; Lumb, S.; Prasad, V.; Sugny, D. *Chem. Phys* **2018**, *510*, 37–46.
- [58] Zhang, C.-S. J. L.-H.; Wang, C.-W. *Chem. Phys. Lett* **2017**, *667*, 211–215.
- [59] Boumali, A.; Serdouk, F.; Dilmi, S. *Physica. A* **2020**.
- [60] S. Sargolzaeipor, W. C., H. Hassanabadi *Modern Phys. Lett. A* **2018**, *33*, 1850060.
- [61] Sargolzaeipor, S.; Hassanabadi, H.; Chung, W. S. *Eur. Phys. J. Plus* **2018**, *133*, 157.
- [62] Pearson, C. E. *Handbook of Applied Mathematics*; Van Nostrand Reinhold, N., Ed., 1983.
- [63] Valencia-Ortega, G.; Arias-Hernandez, L. A. *Int. J. Quantum. Chem* **2018**, *118*, e25589.
- [64] Tsallis, C.; Souza, A. M. C. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 026106.
- [65] Beck, C. *Europhys. Lett* **2003**, *64*, 151.
- [66] Touchette, H.; Beck, C. *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 016131.
- [67] Beck, C.; Cohen, E. G. D. *Physica. A* **2003**, *322*, 267–275.
- [68] Beck, C.; Cohen, E. G. D. *Physica. A* **2004**, *344*, 393.
- [69] Beck, C. *Phys. Rev. Lett* **2007**, *98*, 064502.
- [70] Reynolds, A. *Phys. Rev. Lett* **2003**, *91*, 084503.

- [71] Daniels, K. E.; Beck, C.; Bodenschatz, E. *Physica. D* **2004**, *193*, 208.
- [72] G. Wilk, Z. W. *arXiv* **2008**, *0810*, 2939.
- [73] Baiesi, M.; Paczuski, M.; Stella, A. L. *Phys. Rev. Lett* **2006**, *96*, 051103.
- [74] Bouchard, J.-P.; Potters, M. *Theory of Financial Risk and Derivative Pricing*; Cambridge University Press, 2003.
- [75] Ohtaki, Y.; Hasegawa, H. H. *cond-mat/0312568*, 2003.
- [76] E. Van der Straeten, C. B. *arXiv* **2009**, *0901*, 2271.
- [77] Abul-Magd, A. Y. *Physica. A* **2006**, *361*.
- [78] Abe, S. *Cent. Eur. J. Phys* **2009**, *7*, 401–404.
- [79] S. Abe, Y. O. *Nonextensive Statistical Mechanics and its Applications*; Springer, Berlin, 2001.
- [80] Rizzo, S.; Rapisarda, A. *AIP Conf. Proc* **2004**, *742*, 176.
- [81] Laubrich, T.; Ghasemi, F.; Peinke, J.; Kantz, H. *arXiv* **2008**, *0811*, 3337.
- [82] Porporato, A.; Vico, G.; Fay, P. A. *Geophys. Res. Lett* **2006**, *33*, L15402.
- [83] K. Briggs, C. B. *Physica A* **2007**, *378*, 498.
- [84] L. Leon Chen, C. B. *Physica. A* **2008**, *387*, 3162.
- [85] Pais, A.; Oxford University Press, New York, 1982.
- [86] Cohen, E. G. D. *Physica. A* **2002**, *305*, 19.
- [87] Plastino, A. R.; Plastino, A. *Phys. Lett A* **1993**, *174*, 384.
- [88] Arimitsu, T.; Arimitsu, N. *J. Phys. A* **2000**, *33L*, 235.
- [89] A. Lavagno, M. R.-M. P. Q., G. Kaniadakis; Tsallis, C. *Astrophys. Lett. Commun* **1998**, *35*, 449.

- [90] Vignat, C.; Plastino, A.; Plastino, A. R. *cond-mat/0505580* **2005**.
- [91] Mathai, A. M.; Haubold, H. J. *Physica.A* **2007**, *375*, 110.
- [92] Abe, S.; Beck, C.; Cohen, G. D. *Phys. Rev.E* **2007**, *76*, 031102.
- [93] P. Jizba, H. K. *Phys. Rev E* **2008**, *78*, 031122.
- [94] Ausloos, M.; Ivanova, K. *Phys. Rev E* **2003**, *68*, 046122.
- [95] Bianco, S.; Grigolini, P.; Paradisi, P. *cond-mat/0509608*.
- [96] Mordant, N.; Crawford, A. M.; Bodenschatz, E. *Physica. D* **2004**, *193*, 245.
- [97] Yamano, T. *Progr. Theoret. Phys* **2006**, *162*, 87–96.
- [98] Okorie, U. S.; Ikot, A. N.; Rampho, G. J.; Sever, R. *Commun. Theor. Phys* **2019**, *71*, 1246–1252.