

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi-Tebessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la vie
Département : Science de la matière



MÉMOIRE DE MASTER
Domaine : SCIENCE DE LA MATIÈRE
Filière : Chimie
Option : Chimie organique

Thème

**Energie De Vibration Rotation Des Halogènes, Dans Le Cas De
L'oscillateur De Morse En Utilisant L'approximation De Pekeris
Via La Méthode De Transformé De Laplace**

Présenté par :

BOUZIANE Bouchra
RAMDANI Sabrina

Devant le jury :

| | | | |
|------------------|-----|-----------------------|------------|
| HADJAR Sameh | MCB | Université de Tébessa | Président |
| CHABBI Kawther | MAA | Université de Tébessa | Rapporteur |
| Haouam Chahrazed | MAA | Université de Tébessa | Examineur |



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: Bouziene Bochna & Ramdani Sabrina

N° de carte d'étudiant: (1) 34021522 (2) 34021780

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: chimie organique

Intitulé du mémoire: Energie de vibration rotation des halogénés, dans le cas de l'oscillateur de Morse en utilisant l'approximation de Pekeris via la méthode de Transformé de Laplace.

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

2020 أكتوبر 04

المجلس العلمي الأعلى
الجامعة الجزائرية
العلوم والعلوم التطبيقية
الجامعة الجزائرية
العلوم والعلوم التطبيقية
الجامعة الجزائرية
العلوم والعلوم التطبيقية

Fait à Tébessa, le: 04/10/2020

Signature des étudiants (es):

(1):

(2):

Mémoire effectué au
Université Laarbi Tebissi

جامعة العربي التبسي - تبسة



Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH de nous avoir donné la force et la volonté, l'opportunité de continuer à terminer ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude au Dr CHABI KHAWTHER de l'Université de Tebessa qui a promu ce mémorandum et qui a accepté de diriger, suivre et gérer ce travail du début à la fin malgré ses multiples responsabilités, ainsi que pour ses conseils. Elle nous a fourni une assistance informée et continue tout en développant cette activité. merci beaucoup.

Je remercie le Dr Hajjar Samah, Université de Tebessa, pour son honneur en tant que président du jury pour notre mission.

J'exprime ma gratitude au Dr Huam ChAherazade de l'Université de Tebessa, qui a accepté de tester cette lettre.

Dédicaces

A la personne la plus douce qui puisse existe sur la terre, a la source de tous mes bonheurs et réussités .a maman a maman a maman et Mon ange gardien mon père,

A mes sœurs ,

A mes frères ,

A ma famille ,(BOUZIANE et RAMDANI)

A tout mes amies ,

A tout mes collègues ,

Et à tout mes enseignants ,

Et Spécialement mon encadreur Dr. CHABBI KHAWTHER .

Résumé

Dans cette étude, nous avons calculé les énergies de vibration rotation des halogènes, en appliquant l'oscillateur de Morse à l'équation de Schrödinger à 3 dimensions, la résolution est basée sur l'approximation de Pekeris en utilisant la méthode de transformé de Laplace comme solution mathématique.

Abstract

The purpose of this work is to obtain the ro-vibrational energy states for the halogens, in the three-dimensional Morse potential by means of the Laplace transform using the Pekeris approximation method.

ملخص

في هذه الأطروحة، درسنا طاقة دوران اهتزاز الهالوجينات، في حالة مندب مورس باستخدام تقريب بيكريس عبر طريقة تحويل المكان، كان الأمر يتعلق بتحديد الحلول الدقيقة لـ معادلة شرودنجر أحادية الأبعاد وثلاثية الأبعاد لإمكانية مورس باستخدام تحويل لابلاس.

Liste des symboles

\hbar Constante de Planck
 q, η Les paramètres de déformation
 $\alpha\beta\gamma$ Paramètres d'ambiguïtés
 m_0 La masse constante
 U Energie Totale
 Z La fonction de partition
 ζ La fonction Zeta
 Δ laplacien
 la fonction d'onde
 H Hamiltonien
 E L'énergie
 μ La masse réduite
 r_0 le rayon équilibre
 r distance
 r_e distance a l'équilibre
 T_e Energie cinétique des électrons.
 T_N L'énergie cinétique des noyaux.
 V_{NN} L'énergie potentielle de répulsion noyaux _ noyaux.
 V_{Ne} L'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre électrone _ noyaux.
 V_{ee} L'énergie potentielle de répulsion électron _ électron.
 ϖ vitesse angulaire
 v nombre quantique de vibration.
 D_e l'énergie de dissociation
 k_e Constante de force

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Résumé | iv |
| Abstract | v |
| Liste des symboles | 7 |
| Table des matière | 9 |
| Table des figures | 10 |
| Introduction générale | 10 |
| Chapitre I | 11 |
| 1 Equation de Schrodinger | 12 |
| 1.1 Introduction : | 12 |
| 1.2 Hamiltonien moléculaires | 13 |
| 1.3 Équation de Schrödinger dans un potentiel central | 14 |
| 1.3.1 Énergie de vibration et de rotation | 16 |
| 1.4 Potentiel de Morse | 17 |
| 1.4.1 Potentiel Harmonique | 17 |
| 1.4.1.1 Présentation | 17 |
| 1.4.1.2 Définition | 18 |
| 1.4.1.3 Modèle du vibreur harmonique | 18 |
| 1.4.1.4 Courbe de potentiel harmonique | 19 |
| 1.4.2 Potentiel anharmonique | 20 |
| 1.4.2.1 Description | 20 |
| 1.4.2.2 Définition | 20 |
| 1.4.2.3 Potentiel de Morse d'une molécule diatomique | 20 |
| Chapitre II | 22 |
| 2 Les approximations fondamentals et méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrodinger | 23 |
| 2.1 Les approximations fondamentals | 23 |
| 2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer | 24 |
| 2.1.2 La foncton d'onde | 24 |
| 2.1.3 L'équation de Schrodinger stationner à une dimention | 25 |
| 2.1.4 Approximation orbitalaire | 26 |
| 2.1.5 Approximation LCAO(Linear Combination of Atomic Orbitals) | 26 |
| 2.2 Méthode de résolution approchée de l'équation de Schrodinger | 26 |
| 2.2.1 Méthode des perturbations | 27 |
| 2.2.1.1 Application de la théorie de la perturbation : | 27 |
| 2.2.2 Théorie de la perturbation indépendante du temps | 28 |

| | | |
|----------------------------------|---|-----------|
| 2.2.2.1 | Corrections du premier ordre | 28 |
| 2.2.3 | Théorie de la perturbation dépendante du temps | 30 |
| 2.2.4 | La transformée de Laplace et l'équation de Schrödinger unidimensionnelle : cas du potentiel de Morse : | 32 |
| 2.2.5 | Calcul des solutions | 34 |
| Chapitre III | | 39 |
| 3 | Introduction | 40 |
| 3.1 | Équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse avec correc- tion de rotation | 40 |
| 3.2 | Applications aux molécules diatomiques (halogènes) | 44 |
| 3.2.1 | Calcul d'énergie unidimensionnelle | 44 |
| 3.2.2 | Calcul d'énergie tridimensionnelle | 45 |
| 3.3 | Discussion des résultats | 49 |
| Conclusion générale | | 50 |
| Référence bibliographique | | 51 |
| Bibliographie | | 51 |
| Les annexes | | 53 |

Table des figures

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | représente l'hamiltonien d'un système diatomique | 13 |
| 1.2 | courbe de potentiel harmonique | 19 |
| 1.3 | Interaction entre deux atomes selon potentiel de Morse | 20 |
| 1.4 | Courbe de morse | 22 |
| 3.1 | Diagramme de l'énergie de Hcl on une dimation | 45 |
| 3.2 | Diagramme de l'énergie de HF une dimation | 45 |
| 3.3 | Diagramme correspondent à la variation d'énergie tels que le nombre quantique vibrationnel n varie, respectivement pour la molécule HF | 47 |
| 3.4 | Diagramme correspondent à la variation d'énergie tels que le nombre quantique vibrationnel n varie, respectivement pour la molécule Hcl | 47 |
| 3.5 | Diagramme correspondent à la variation d'énergie tels que le nombre quantique rotationnel l varie, respectivement pour la molécule Hcl | 48 |
| 3.6 | Diagramme correspondent à la variation d'énergie tels que le nombre quantique rotationnel l varie, respectivement pour la molécule HF | 48 |
| 3.7 | Diagramme correspondent à la variation d'énergie en fonction de n pour les deux molécules dans le même graphe | 49 |
| 3.8 | Diagramme correspondent à la variation d'énergie en fonction de l pour les deux molécules dans le même graphe | 49 |

Introduction générale

la chimie quantique est une science rigoureuse, basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Avec la puissance des ordinateurs contemporains, la rigueur et même l'exactitude foncière de la théorie peuvent être mises à profit pour obtenir des réponses précises à toutes sortes de questions : géométrie d'une molécule, d'une intermédiaire ou d'un état de transition, faisabilité d'une réaction, chemin réactionnel suivi par celle-ci, etc. Par ailleurs, la chimie quantique a développé des modèles simples, ils sont basés sur la mécanique quantique, mais dans lesquels des approximations considérables ont été introduites. Ces modèles simples, même s'ils ne peuvent prétendre à la précision des calculs rigoureux, ne sont en aucun cas une "sous-science". Ils n'apportent pas véritablement des chiffres, ils apportent des lois et surtout une logique et une compréhension. [1]

Depuis l'apparition de l'équation de Schrödinger en mécanique quantique, il y a eu continuellement des recherches pour résoudre l'équation de Schrödinger avec tout potentiel en utilisant des méthodes différentes en raison de l'importance de telles solutions dans de nombreuses branches de la physique, en particulier des molécules, des atomes, des noyaux, etc. Toutes sortes de méthodes telles que la factorisation [2], la trajectoire intégrale [3], le groupe théorique (algèbre de Lie) [4], l'expansion $1/N$ [5], l'analyse suite [6], la méthode des moments propres [7], l'expansion des séries de puissance [8] et la mécanique du quantum supersymétrique [9] pourraient être énumérées parmi autres méthodes de résolution des équations d'onde. Les transformées de Laplace, qui sont des transformations intégrales, sont très utiles en physique et en génie [10]. Ces techniques ont été utilisées par Schrödinger dans son premier article sur l'atome d'hydrogène en mécanique quantique [11] puis par Swainson et al. sur la récurrence des relations des fonctions d'onde radiales pour l'atome d'hydrogène [12]. Dans cette lettre, nous utiliserons des transformées de Laplace pour résoudre l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel Morse [13], qui a joué un rôle important dans de nombreux domaines de la physique comme la physique moléculaire, la physique du solide et la physique chimique, etc.

Dans cette mémoire, on va résoudre l'énergie de vibration-rotation des halogénures, dans le cas de l'oscillateur de Morse en utilisant l'approximation de Pekeris via la méthode de transformée de Laplace. On va d'abord rappeler, au premier chapitre : l'équation de Schrödinger (Hamiltonien moléculaire...), l'équation de Schrödinger dans un potentiel central... et le potentiel de Morse. Le deuxième chapitre est consacré aux approximations fondamentales et aux méthodes de résolution approchées. Dans le troisième chapitre on présente la solution de l'équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse dépendant du temps.

Chapitre 1

Equation de Schrodinger

1.1 Introduction :

La mécanique quantique permet de décrire des molécules à partir du calcul de la fonction d'onde totale du système [qui dépend des coordonnées des noyaux (notes R), ainsi que de celle des électrons (note r), la fonction d'onde totale Ψ] est définie par l'équation de schrodinger. La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de schrodinger, qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire, les fondements de la chimie quantique peuvent être datés à 1926 lorsque le physicien ERWIN SCHRODINGER [11] proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'équation Schrodinger et dont la résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique, dans sa forme la plus courante (indépendante du temps), l'équation de Schrodinger s'écrit : [14, 15, 16]

$$E\Psi = H\Psi \quad (1.1)$$

Où

Ψ : fonction d'onde

E : L'énergie associée

H : représente l'opérateur hamiltonien du système considéré (atome, molécule)

Cette hamiltonien contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron _noyau, électron_electron, et noyau_noyau, les inconnues à déterminer sont la fonction d'onde Ψ et l'énergie E associée. La fonction d'onde est une fonction compliquée des positions de toutes les particules, sa connaissance donne accès à toutes les propriétés du système. En particulier, le carré de ψ , est relié à la probabilité de détecter les particules aux positions considérées . L'écriture $H\Psi$ doit être comprise comme l'application de l'opérateur H à la fonction Ψ , ce qui pourrait être noté plus explicitement par $H(\Psi)$. Par contre, le terme $E\Psi$ désigne un simple produit entre le nombre réel E et la fonction Ψ . L'équation de Schrodinger ainsi décrite correspond mathématiquement à une (équation aux valeurs propre) et conduit à une infinité de solutions appelées états quantiques. A chaque état quantique correspond une fonction d'onde Ψ . et une énergie associée E. L'état de plus basse énergie s'appelle l'état fondamental, et les autres états ayant des énergies plus grandes sont les états excités . [17]

1.2 Hamiltonien moléculaires

On considère une molécule quelconque constituée de n électrons ($i = 1, \dots, j, \dots, n$) et noyaux, voire la figure (1).

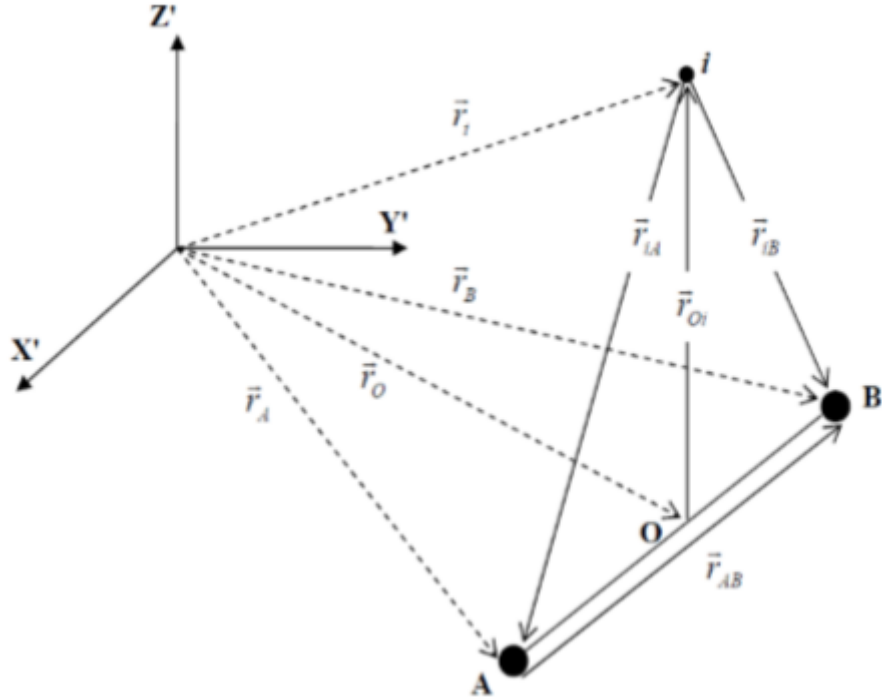


FIGURE 1.1: représente l'hamiltonien d'un système diatomique

L'hamiltonien de ce système s'écrit sous la forme : [18, 14, 19]

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (1.2)$$

Où :

T_e : Energie cinétique des électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{NN} : L'énergie potentielle de répulsion noyaux _ noyaux.

V_{Ne} : L'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre électron _ noyaux.

V_{ee} : L'énergie potentielle de répulsion électron _ électron.

Dans le système d'unité atomique ($\hbar = 1, m_e = 1, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$) on peut écrire :

$$T_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\Delta_A}{2M_A} \quad (1.3)$$

Δ : le laplacien en coordonnées cartésiennes s'écrit : [20]

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

$$T_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (1.4)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

$$V_{Ne} = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (1.6)$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1.7)$$

D'où l'hamiltonien d'une molécule s'écrit dans le référentiel (X', Y', Z') :

$$H = - \sum_i \frac{\Delta_i}{2} - \sum_A \frac{\Delta_A}{2M_A} + \sum_N \sum_{N'} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.8)$$

Ce système microscopique étant régie par les lois de la mécanique quantique, son état physique est décrit par une fonction d'onde ψ , solution de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$, impossible à résoudre exactement sauf dans des cas très particulier, c'est pourquoi, on est amené à effectuer certaines approximation.

1.3 Équation de Schrödinger dans un potentiel central

Un potentiel central, c'est a dire une énergie potentielle qui ne dépend que de la distance r de l'origine : [14]

$$V = V(r) \quad (1.9)$$

Pour une particule de masse μ , l'équation des états stationnaire s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right) \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.10)$$

En coordonnées sphérique le laplacien s'écrit :

$$\Delta = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.11)$$

remarquant que le laplacien s'exprime en fonction du carré du moment cinétique :

$$L^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.12)$$

remplaçant L^2 dans l'équation $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right) \Psi(r) = E\Psi(r)$, l'équation devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(\phi, \theta) \quad (1.13)$$

Donc L^2 commute avec l'hamiltonien du système d'où (H, L^2, l_z) forment un ensemble d'observable qui commutent. On sait que les fonctions propres de $\{L^2, l_z\}$ sont des harmoniques sphériques de type $S(\theta, \phi)$, avec des valeurs propres :

$$\{L^2\xi(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 S(\theta, \phi)\}$$

$$\{l_z\xi(\theta, \phi) = m\hbar S(\theta, \phi)\}$$

Telle que m et l sont des nombres quantiques

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, -l \leq m \leq +l$$

On cherche donc des fonctions de type

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \mathfrak{R}(r) S(\theta, \phi)$$

Alors l'équation devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} V(r) \right] \mathfrak{R}(r) S(\theta, \phi) = E \mathfrak{R}(r) S(\theta, \phi) \quad (1.14)$$

Donc on va simplifier cette équation à une équation radiale de type :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \mathfrak{R}(r) = E \mathfrak{R}(r) \quad (1.15)$$

Cette équation ne dépendant que du nombre quantique azimutal (l). Mais pour ce nombre donné, il faut introduire un autre indice supplémentaire n pour repérer la dégénérescence des énergies. Les fonctions propres de l'équation (1.16) s'écrivent alors sous la forme (on fonction de trois nombres quantiques) :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \mathfrak{R}_{n,l}(r) S_l^m(\theta, \phi) \quad (1.16)$$

On pose :

$$\mathfrak{R}_{n,l}(r) = \frac{G_{n,l}(r)}{r} \quad (1.17)$$

L'équation radiale (1.18) devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] G_{n,l}(r) = E_{n,l} G_{n,l}(r) \quad (1.18)$$

Et on pose :

$$\left[V_{effe} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \quad (1.19)$$

On obtient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V_{effe}(r) \right] G_{n,l}(r) = E_{n,l} G_{n,l}(r) \quad (1.20)$$

Cette équation est analogue à celle de Schrödinger à une dimension r d'une particule de masse μ soumise à un potentiel effectif $V_{effe}(r)$. Pour que la fonction $G(r)$ joue le rôle d'une fonction propre à une dimension il faut que $G(0) = 0$, pour que G soit fini à l'origine. On prolonge G pour $r < 0$, c'est-à-dire $r < 0 \Rightarrow G(r) = 0$ et $V(r) = \infty$ telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |G(r)|^2 dr = 1 \quad (1.21)$$

1.3.1 Énergie de vibration et de rotation

Les niveaux d'énergie moléculaire se caractérisent par un ensemble de nombres quantique associés aux états électroniques vibrationnelle et rotationnelle.

Où :

$$E = E(\alpha, v, j, \dots) \quad (1.22)$$

En peut décomposer cette énergie en :

$$E = E(\alpha; v, j, \dots) = E_{elec}(\alpha) + E_{vib}(v) + E_{roy}(j) \quad (1.23)$$

Pour trouver les énergies vibrationnelles et rotationnelles, nous allons passer au référentiel propre de la molécule avec les coordonnées (R, θ, φ) , et faire ensuite une séparation de mouvement de rotation et de vibration. L'équation de Schrödinger devient : [19, 14]

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V(r) - E \right\} \psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (1.24)$$

Où :

μ : masse réduite de la molécule

Dans l'équation [1.11] on distingue :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} H_1(\theta, \varphi) \quad (1.25)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} H_2(r) \quad (1.26)$$

Où $H_1(\theta, \varphi)$ et $H_2(r)$ sont des opérateurs vibrationnelles et rotationnelles respectivement. La fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ peut être écrite comme :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \mathfrak{R}(r) S(\theta, \varphi) \quad (1.27)$$

En remplaçant la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ dans l'équation et en multipliant par $-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}$ à gauche et à droite, on trouve :

$$\mathfrak{R}(r) = [H_1(\theta, \varphi) S(\theta, \varphi)] = S(\theta, \varphi) \left\{ -H_2(r) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right\} \mathfrak{R}(r) \quad (1.28)$$

En divisant à gauche et à droite par $\mathfrak{R}(r) S(\theta, \varphi)$ on obtient :

$$\frac{H_1(\theta, \varphi) S(\theta, \varphi)}{S(\theta, \varphi)} = \frac{-H_2(r) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [V(r) - E]}{\mathfrak{R}(r)} \quad (1.29)$$

Ces deux expressions doivent être égales à une constante K indépendante de r, θ et φ or le terme de droite donne l'équation radial :

$$-\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [V_n(r) - E] = K \mathfrak{R}(r) \quad (1.30)$$

Et le terme de gauche donne l'équation angulaire :

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] S(\theta, \varphi) = K S(\theta, \varphi) \quad (1.31)$$

C'est l'équation aux valeurs propres des harmoniques sphériques qui a comme solution :

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] S(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} j(j+1) \quad (1.32)$$

Où donne l'énergie de rotation :

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} j(j+1) = B_e j(j+1) \quad (1.33)$$

Pour le calcul de l'énergie de ((vibration)) on remplace K par $j(j+1)$ et multiplie l'équation (1.30) par $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$ et posant $\mathfrak{R}(r) = \frac{F}{r}$ On trouve :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\mu \left(E - V - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \right) \right\} F(r) = 0 \quad (1.34)$$

Pour résoudre cette équation (1.34) il faut proposer une forme analytique au potentiel V (oscillateur harmonique, potentiel de morse...etc). traiter dans la partie qui suit.

1.4 Potentiel de Morse

Nous concentrerons dans cette partie à l'étude de l'oscillateur de Morse d'un point de vue général. Pour cela nous allons exposer tous ce qui va nous aider par la suite sur ce potentiel. Rappelons que le potentiel de Morse, suivant le nom du grand physique Philip Morse correspond à un modèle pratique d'énergie potentielle pour des molécules diatomiques. Il est introduit par son savant d'une manière empirique d'où loi empirique. Il décrit le mouvement d'une particule plongée dans un potentiel anharmonique. Il est utilisé généralement pour décrire la spectroscopie des molécules diatomiques et la dynamique vibratoire anharmonique. Il peut de développer sous un traitement de Taylor en donnant à l'apparition des termes harmonique, cubique et quadratique dont les coefficients apparaissent sous forme de paramètres de dilatation. Il représente une meilleure approximation pour décrire la structure vibrationnelle de la molécule que celle d'un oscillateur harmonique quantique. Il se comprend d'une manière explicite via la détermination des effets d'une rupture de liaison, comme l'existence des états non liés.

Les potentiels de liaison décrivent les liaisons «*explicit*» entre des atomes spécifiques. Ils sont seulement fonctions des distances inter-atomiques parmi les différents potentiels de liaison possibles on trouve :

- ⇒ *potentiel* Harmonique.
- ⇒ *potentiel* de Morse.[14]

1.4.1 Potentiel Harmonique

1.4.1.1 Présentation

L'oscillateur harmonique est sans doute le système le plus simple et le plus important de toute la physique théorique notamment la mécanique quantique. Il est défini comme étant un système physique susceptible d'être le siège de nombreux phénomènes qui se produisent au cours du temps au voisinage d'un état d'équilibre stable. Sa résolution repose sur la détermination des valeurs propres de l'équation de Schrödinger. Dans ce contexte on trouve plusieurs méthodes qui reposent sur des études exhaustives vue l'importance de ce phénomène physique ceci compte tenu du fait que toute oscillation de faible amplitude autour d'une

position d'équilibre est, en première approximation, une oscillation harmonique. Par ailleurs, l'étude des modes propres d'un champ électromagnétique à l'intérieur d'une enceinte conductrice peut se faire en considérant le champ comme une assemblée d'oscillateurs harmoniques.

L'oscillateur harmonique peut se traiter d'une manière classique et quantique seulement le traitement quantique se base sur des outils mathématique via des opérateurs qui agissent sur un espace de Fock. De façon général, un oscillateur est un système dont l'évolution dans le temps est périodique. Il est dit de plus harmonique si les oscillations effectuées sont sinusoïdales, avec une amplitude et une fréquence qui ne dépendent que des caractéristiques intrinsèques du système et des conditions initiales. Cela est le cas en mécanique classique pour une particule se mouve à une dimension dans un potentiel quadratique de forme générale : [21]

$$V(x) = \frac{1}{2}Kr^2 \quad (1.35)$$

1.4.1.2 Définition

L'oscillateur harmonique quantique correspond au traitement par les outils de la mécanique quantique de l'oscillateur harmonique classique. De façon générale, un oscillateur est un système dont l'évolution dans le temps est périodique. Il est dit de plus harmonique si les oscillateurs effectuées sont sinusoïdales, avec une amplitude et une fréquence qui ne dépendent que des caractéristiques intrinsèques du système et des conditions initiales. Cela est le cas en mécanique classique pour une particule évoluant à une dimension dans un potentiel quadratique, de forme général :

$$V(x) = \frac{1}{2\varpi^2mr^2}$$

On appelle oscillateur harmonique tout système physique dont l'évolution au cours du temps est décrite par une fonction sinusoïdale. C'est un exemple important de système en physique quantique qui décrivent les propriétés du mouvement des petites particules comme l'électron.[22]

1.4.1.3 Modèle du vibreur harmonique

Soit une particule de masse m soumise à un potentiel harmonique tel que : [23, 24]

$$V(r) = \frac{1}{2\varpi^2r^2} \quad (1.36)$$

Où

ϖ : vitesse angulaire

m : la masse.

L'hamiltonien d'un oscillateur harmonique unidimensionnel s'écrit sous la forme :

$$H = \frac{px^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}m\varpi^2x \right) \quad (1.37)$$

l'équation de Schrödinger indépendante du temps associée à cet hamiltonien est :

$$\frac{\hbar^2}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(E - \frac{m\varpi^2}{2}r^2 \right) \psi(x) = 0 \quad (1.38)$$

La résolution de cette équation nous donne les valeurs propres de la forme :

$$E_{(v)} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.39)$$

Où

v : nombre quantique de vibration.

Et l'état propre de ce système est connu sous la forme :

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r \exp \right) \left(-\frac{m\omega}{\hbar} r^2 \right) \quad (1.40)$$

H_n : polymère d'Hermite

1.4.1.4 Courbe de potentiel harmonique

La figure (1.2) montre les états et les fonctions d'onde des trois premières niveaux vibrationnelles d'une molécules diatomique dans l'approximation harmonique.

Le potentiel harmonique est limité pour des petites vibrations car :

⇒ A cause de l'équidistance des niveaux énergétique, tous les transitions se produisent à la même fréquence ($\hbar\omega$).

⇒ Il ne prévoit pas la dissociation de la liaison c'est à dire si l'on écarte fortement les atomes l'un de l'autre , il y a « cassure » de la liaison c'est-à-dire la force de rappel s'annule et si l'on rapproche les atomes, les nuages électronique s'interpénètrent et la force de la répulsion augmente énormément, et donc l'énergie potentielle d'interaction tend vers une constante.

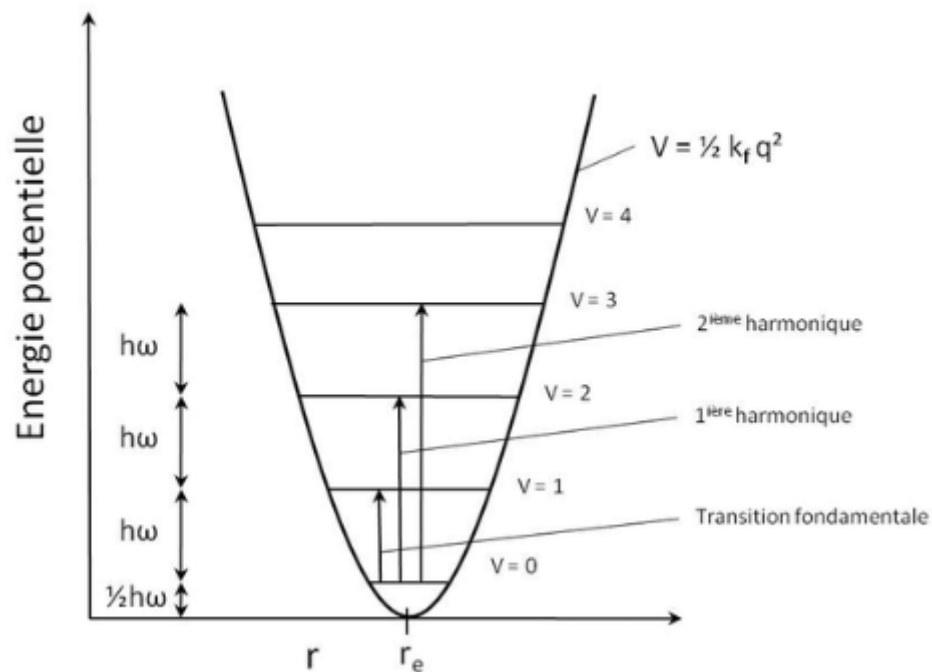


FIGURE 1.2: courbe de potentiel harmonique

1.4.2 Potentiel anharmonique

Présentation

Une approche plus puissante que simplement rafistoler la solution de l'oscillateur harmonique avec des corrections anharmoniques consiste à adopter un potentiel différent $V(x)$ celle de Morse, cette approche et la meilleure approximation de la structure vibrationnelle de la molécule que l'oscillateur harmonique car elle inclut explicitement les effets de rupture de liaison (figure 1.3) :[25]

1.4.2.1 Description

Le potentiel de Morse est une fonction empirique qui décrit l'énergie potentielle de la liaison covalente dans une molécule diatomique.

Son intérêt particulier est qu'on peut en donner une version quantique explicite en l'intégrant dans l'équation de Schrodinger.

1.4.2.2 Définition

le potentiel de Morse, nommé d'après le physicien Philip Morse, est un modèle pratique d'énergie potentielle pour une molécule diatomique. C'est une meilleure approximation pour la structure vibrationnelle de la molécule que celle de l'oscillateur harmonique quantique car il comprend de manière explicite les effets d'une rupture de liaison, comme l'existence des états non liés. Il prend aussi en compte l'anharmonicité des liaisons réelles et la probabilité non nulle de transition pour les états harmoniques et les bandes de combinaison .[13]

1.4.2.3 Potentiel de Morse d'une molécule diatomique

En mécanique quantique, la vibration de la molécule diatomique est décrite par une fonction d'onde $\Psi(r)$, qui doit être solution de l'équation de Schrödinger : [26, 14]

le potentiel de Morse a l'avantage supplémentaire qu'avec le potentiel unidimensionnel l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement .

Dans une molécule diatomique, l'énergie potentielle d'interaction entre les deux atomes est donnée par la formule de Morse . [27, 28]

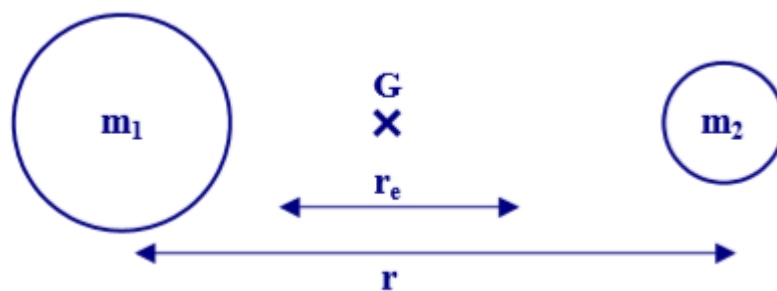


FIGURE 1.3: Interaction entre deux atomes selon potentiel de Morse

G : centre de masse de m_1 et m_2

r : distance entre les deux atomes

r_e : distance à l'équilibre

$$\mathbf{x} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_e$$

$$V(r) = D_e [1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]]^2 \quad (1.41)$$

Où :

α : paramètre contrôlant la largeur du puits de potentiel

D_e : l'énergie de dissociation

$$E_{ta} = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} \quad (1.42)$$

Où :

k_e : Constante de force

La résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel de morse n'est pas facile, mais peut être faite analytiquement :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.43)$$

Où :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 \quad (1.44)$$

$$V = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 \quad (1.45)$$

Avec :

$$V(r = r_0) = 0 ; V(r = \infty) = D_e.$$

- La forme de l'expression de morse $V(r)$: est meilleur , et pas seulement pour la région locale autour de r_{eq} (oscillateur harmonique) comme le montre la courbe de la figure (1.4).
- On remarque aussi que contrairement au niveau d'énergie du potentiel harmonique, qui sont régulièrement espacés $[\hbar\omega]$, l'espacement du niveau du potentiel de morse diminue a mesure que l'énergie se rapproche de l'énergie de dissociation

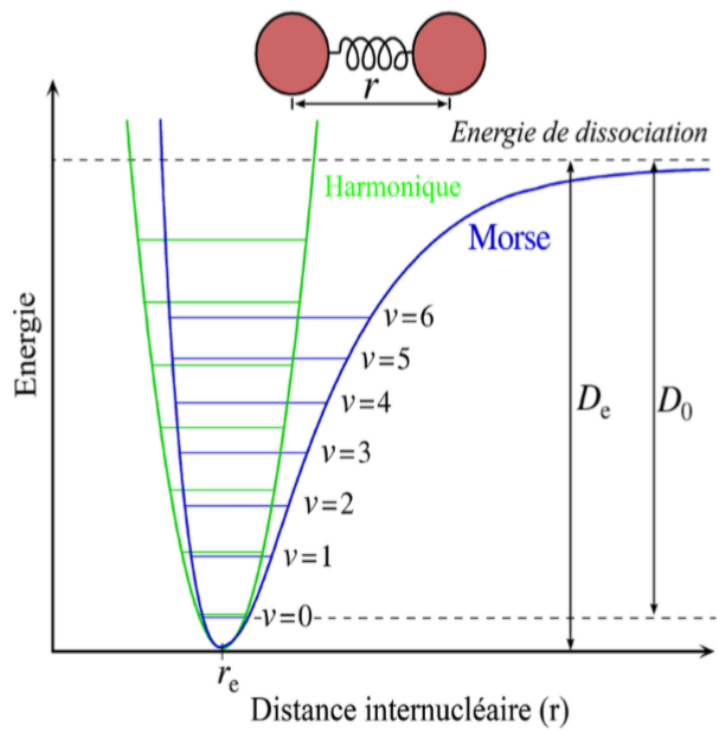


FIGURE 1.4: Courbe de morse

Commentaire

Potentiel de Morse (en bleu) et potentiel d'oscillateur harmonique (vert) . Contrairement aux niveaux d'énergie du potentiel d'oscillateur harmonique Séparés de $[\hbar\omega]$, l'espacement entre niveaux du potentiel de Morse décroît lorsque l'énergie approche de l'énergie de dissociation .

La profondeur du puit D_e est plus importante que l'énergie de dissociation D_0 en raison de l'énergie de point 0 du niveau vibrationnel le plus bas ($v = 0$).

D_0 Est la grandeur accessible à l'expérience .

Chapter 2

Les approximations fondamentales et méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrodinger

2.1 Les approximations fondamentales

A cause de la présence des termes d'interactions pour toutes les paires de particules dans l'opérateur hamiltonien, même pour les systèmes très simples, le défi relevé par la chimie quantique a été de trouver des résolutions approchées de l'équation de schrodinger. la première approximation habituellement utilisée consiste a découpler le mouvement des électrons et celui des noyaux, ce qui est justifié par le fait que le noyaux (ayant des masses beaucoup plus grandes que celle d'un électron) on des vitesses moyennes beaucoup plus faibles que celles des électrons. Ceci est connu sous le terme d'approximation de Born-Oppenheimer,[29]

les propriétés électroniques sont alors décrites par une équation de Schrodinger avec un opérateur haméltionien simplifié qui ne contient plus le terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux , et dans laquelle les positions des noyaux sont maintenant de simples paramètres fixés. la résolution de cette équation de Schrodinger électronique donne les états quantiques électroniques, et en particulier les énergies de ces états en fonction des positions des noyaux que l'on nomme (hyper) surfaces d'énergie potentielle et qui sont le point de départ des études de réactivité chimique. On s'intéresse en premier lieu à l'état électronique fondamentale, mais aussi souvent aux premiers états électroniques excités pour les études de spectroscopie ou de photochimie. Bien que simplifiée par rapport à l'équation d'origine, l'équation de Schrodinger électronique reste insoluble analytiquement pour les système à plus d'un seul électron. Deux grandes familles de méthode de résolution approchées utilisant la puissance de calcul croissante des ordinateurs depuis les années 1950 ont été développées en chimie quantique : les méthode basées sur des approximations directe de la fonction d'onde, et les méthode contournant le calcul de la fonction d'onde à l'aide de fonctionnelles de densité électronique : ces méthodes sont aujourd'hui disponible dans un grand nombre de logiciels de chimie quantique.[17]

La première approximation que nous pouvons faire a été élaborée conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 permet de simplifier l'équation de Schrodinger. Pour cela ils ont proposé que l'on peut découper les mouvement

des noyaux et des électrons. En effet, la masse du noyau est beaucoup plus importante que celle d'un électron, la vitesse de déplacement de l'électron est par conséquent largement plus élevée que celle du noyau, c'est comme si les noyaux étaient immobiles par rapport aux électrons. L'hamiltonien du système est écrit comme la somme du hamiltonien électronique et de celui des noyaux.

2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, fondamental en physique moléculaire, est fondée sur le principe relatif à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques, dans une molécule le noyau peut être considéré comme quasiment immobile par rapport aux électrons. [30, 14]

L'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constant. [31, 14]

En se basant sur cette approximation, on peut découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ceci permet de déviser l'hamiltonien total du système en deux parties, un hamiltonien électronique H_{el} et un hamiltonien nucléaire H_{NN} . [32, 14]

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de traiter séparément les mouvements électroniques et nucléaires. [33, 14]

On peut donc traiter la molécule en séparant les mouvements des électrons et des noyaux en supposant que ces derniers sont fixes. [33, 14]

Ceci nous amène à réécrire le hamiltonien moléculaire sous la forme: [14, 34, 35]

Avec:

$$H_{el} = V_{NN} + H_{el}$$

$$T_N = 0$$

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i \leq j} \frac{1}{r_{ij}}$$

2.1.2 La fonction d'onde

Les solutions de l'équation de schrodinger d'un système quantique sont appelées les fonction d'onde, elles peuvent être considérées comme un postulat quantique qui décrit l'état quantique d'une particule et contient toutes les informations qu'on veut connaître du système. La fonction d'onde $\Psi(x, t)$ doit satisfaire les conditions suivantes :

- Elle doit être continue à toute x .
- La dérivée $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ doit être continue.
- Elle doit être normalisée. Cela implique que la fonction d'onde approche zéro quand x approche l'infini c'est-à-dire:

$$\int \Psi^* \Psi dr = \int |\Psi|^2 dr = 1 \tag{2.1}$$

Si $\Psi(r, t)$ est normée :

$$p = \int |\Psi(r, t)|^2 dr = 1$$

Avec $|\Psi(r, t)|^2$ et la densité de probabilité. [36]

2.1.3 L'équation de Schrodinger stationner à une dimension

Les problèmes à une dimension sont intéressant non seulement comme modèles simples permettant de mettre en évidence un certain nombre de propriétés que l'on retrouve dans les situations plus complexes, mais aussi parce que dans ces problèmes il est possible de se ramener après quelques manipulations adéquates à la résolution d'équation du même type que l'équation de Schrodinger à une dimension.[37]

L'équation de Schrodinger et donner par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad (2.2)$$

l'équation de Schrodinger à une dimension est :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (2.3)$$

Séparant les variables :

$$\psi(x, t) = \varphi(x)\chi(t)$$

En substituant dans l'équation de Schrodinger, on obtient :

$$\left(i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) \varphi(x) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + v(x)\varphi(x) \right\} \chi(t) \quad (2.4)$$

Par conséquence :

$$\frac{i\hbar}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = \frac{\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + v(x)\varphi(x) \right\}}{\varphi}$$

Comme le membre de gauche de l'équation ne dépend que de t et que le membre de droite ne dépend que de x, il ne pourra y avoir de solution de la forme que si l'équation est égale à une constante qui ne dépend donc ni de t ni de x. Cette constante à la dimension d'une énergie .

Alors :

$$\frac{i\hbar}{\chi} \frac{d\chi}{dt} = E$$

et par conséquent :

$$\chi(t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Tandis que :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + v(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

cette équation est appelée équation de Schrodinger stationnaire (indépendente du temps).

Donc :

$$\psi(x, t) = Ae^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi(x)$$

$\varphi(x)$: est la solution stationnaire de l'équation de Schrodinger :[36]

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - v(x)) \varphi(x) = 0 \quad (2.5)$$

2.1.4 Approximation orbitalaire

Puisque on ne sait pas résoudre l'équation de Schrodinger à n électrons en interaction, la possibilité est de considérer une approximation avec un modèle de particule indépendante pour ce faire, il faut supposer que les électrons sont pratiquement indépendants les uns des autres, ce qui permet de simplifier l'écriture de la fonction d'onde.[14] Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique ψ sous la forme d'un produit des fonctions d'ondes mono électroniques (i) (associés aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$= \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\dots\dots\psi_n(n) \quad (2.6)$$

Cependant, pour d'écrire complètement la distribution des électrons, les coordonnées de spin doivent être introduites. Le produit d'une fonction d'onde spatiale (OM) et d'une fonction de spin (i) est appelé spin-orbitale[31, 14]

$$\chi_{(i)} = \psi_{(i)}\eta_{(i)} \quad (2.7)$$

Où :

$\eta_{(i)} = \alpha_{(i)}$ ou $\beta_{(i)}$ est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron. Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales:

$$= \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)\dots\dots\dots\chi_n(n) \quad (2.8)$$

2.1.5 Approximation LCAO(Linear Combination of Atomic Orbitals)

Le principe de la méthode LCAO repose sur le fait que les orbitales moléculaires s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques supposés connues. Pour une molécule diatomique de la forme AB, l'orbitale moléculaire prend la forme :

$$\phi = C_a\phi_a + C_b\phi_b \quad (2.9)$$

Les orbitales ϕ_a et ϕ_b représentent les orbitales atomiques pour A et B, et les coefficients C_a et C_b sont des réels et ils sont déterminés par la méthode de variation. Deux orbitales atomiques ne se combinent de facons appréciable que si :

- Elles** se recouvrent bien
- Elles** sont proches en énergie

Plus ces deux facteurs sont importants, mieux se fera la combinaison entre les deux orbitales atomiques, ce qui donne lieu à deux orbitales moléculaires du fait de la complexité de fonction d'onde admissible [38, 14, 39]

2.2 Méthode de résolution approchée de l'équation de Schrodinger

Toute la chimie quantique repose sur la résolution de l'équation de Schrodinger afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. Une résolution exacte de l'équation de Schrodinger n'est possible que dans les cas les plus simples (particule libre, atome d'hydrogène, etc.....). Dans le cas général il faut utiliser des méthodes numérique, telle que la méthode variationnelle et la méthode de perturbation.[30, 14]

1. Méthodes analytiques

2.2.1 Méthode des perturbations

En mécanique quantique, la théorie de la perturbation (ou théorie des perturbations) est un ensemble de schémas d'approximations liée à une perturbation mathématique utilisée pour décrire un système quantique complexe de façon simplifiée. L'idée est de partir d'un système simple et d'appliquer graduellement un hamiltonien « perturbant » qui représente un écart léger par rapport à l'équilibre du système (perturbation). Si la perturbation n'est pas trop importante, les différentes quantités physiques associées avec le système perturbé (comme ses niveaux d'énergie et états propres) seront générés de manière continue à partir de ceux du système simple. La méthode des perturbations fournit un autre développement systématique de la fonction d'onde. Elle repose sur la réécriture de l'hamiltonien comme la somme d'un hamiltonien de référence dont tous les états (fonctions d'onde et énergies associées) sont connus et d'un opérateur de perturbation :

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.10)$$

La fonction d'onde exacte Ψ et l'énergie associée E peuvent alors être approchées par un développement en puissances par rapport à la perturbation :

$$\Psi = \Psi(0) + \Psi(1) + \Psi(2) + \dots$$

$$E = E(0) + E(1) + E(2) + \dots$$

Où $\Psi(0)$ ne dépend pas de (ordre 0), $\Psi(1)$ dépend de la puissance d'ordre 1, $\Psi(2)$ dépend de la puissance d'ordre 2, etc., et pareillement pour l'énergie.

Si la perturbation est suffisamment petite par rapport à H_0 , alors une bonne approximation est obtenue en tronquant le développement à un ordre bas. En chimie quantique, on choisit habituellement un hamiltonien de référence H_0 correspondant au calcul Hartree-Fock et la perturbation correspond alors à la partie de l'interaction électron-électron allant au-delà du champ moyen. Cette approche est connue sous le nom de théorie de perturbation de Møller-Plesset.

2.2.1.1 Application de la théorie de la perturbation:

La théorie de la perturbation est un outil important pour la description des systèmes quantiques réels, car trouver des solutions exactes à l'équation de Schrödinger pour des hamiltoniens de systèmes même modérément complexes peut être très difficile. Les hamiltoniens pour lesquels on connaît des solutions exactes, comme ceux de l'atome d'hydrogène, de l'oscillateur harmonique quantique et de la particule libre dans une boîte, sont trop idéalisés pour décrire de manière adéquate la plupart des systèmes. Ils ne visent en particulier que des systèmes à une seule particule. En utilisant la théorie de perturbation, on peut utiliser les solutions connues de ces hamiltoniens simples comme premières approximations de solutions pour une série de systèmes plus complexes. Ainsi, en ajoutant un potentiel électrique perturbateur au modèle quantique de l'atome d'hydrogène, on peut calculer les déplacements faibles des raies spectrales de l'hydrogène en raison de la présence d'un champ électrique (effet Stark). Ceci ne peut être qu'une approximation : la somme d'un potentiel coulombien avec un potentiel linéaire est instable bien que le temps tunnel (radioactivité) soit très important. Cela montre que même pour un ajustement des raies d'énergie spectrale, la théorie de la perturbation échoue à traduire entièrement le phénomène. La théorie de la perturbation de Møller-Plesset est une application de la théorie de la perturbation à la méthode de Hartree-Fock. Les modifications de formules induites par l'introduction de la perturbation ne sont pas exactes, mais peuvent conduire à des résultats précis tant que le paramètre de développement α reste faible. Au-delà d'un certain ordre $n \sim \frac{1}{\alpha}$, cependant, les résultats deviennent

erratiques dans la mesure où les séries générées divergent, leur développement étant seulement asymptotique. Il existe des manières de les convertir en séries convergentes, ce qui peut être considéré pour des paramètres de développement importants, en particulier par une méthode variationnelle. Il y a deux catégories de théorie de la perturbation : indépendante du temps et dépendante du temps.

2.2.2 Théorie de la perturbation indépendante du temps

2.2.2.1 Corrections du premier ordre

En utilisant un hamiltonien non perturbé H_0 , qui est aussi considéré comme indépendant du temps. Il possède des niveaux d'énergie et états propres connus, déterminés par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H_0 | n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} | n^{(0)} \rangle \quad (2.11)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Pour simplifier, on postule que les énergies sont discrètes. Les exposants (0) indiquent que ces quantités sont associées au système non perturbé. On peut alors introduire une perturbation dans le hamiltonien. Soit V un hamiltonien représentant une petite perturbation physique, comme un potentiel énergétique produisant un champ externe (donc V est formellement un opérateur hermitique). Soit λ un paramètre sans dimension pouvant prendre des valeurs allant continûment de 0 (pas de perturbation) à 1 (perturbation totale). Le hamiltonien perturbé est

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.12)$$

Les niveaux d'énergie et états propres du hamiltonien perturbé sont de nouveau donnés par l'équation de Schrödinger :

$$(H_0 + \lambda V) | n \rangle = E_n | n \rangle$$

Le but est alors d'exprimer E_n et $| n \rangle$ en termes de niveaux d'énergie et d'états propres de l'ancien hamiltonien. Si la perturbation est suffisamment faible, on peut les écrire en séries entières de λ :

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$| n \rangle = | n^{(0)} \rangle + \lambda | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 | n^{(2)} \rangle + \dots$$

Où:

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d\lambda^k}$$

Et:

$$| n^{(k)} \rangle = \frac{1}{k!} \frac{d^{(k)} | n \rangle}{d\lambda^k}$$

lorsque $\lambda = 0$, les équations se réduisent à celles non perturbées, qui sont les premiers termes de chaque série. Lorsque la perturbation est faible, les niveaux d'énergie et les états propres ne devraient pas beaucoup différer de leurs valeurs non perturbées, et les termes de perturbation devraient rapidement devenir plus petits au fur et à mesure que l'ordre augmente. Si l'on introduit ces séries dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$(H_{(0)} + \lambda V) \left(| n^{(0)} \rangle + \lambda | n^{(1)} \rangle + \dots \right)$$

$$= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \dots \right) \quad (2.13)$$

Le développement de cette équation et la comparaison des coefficients de chaque puissance de λ conduit à un système d'équations infini. L'équation d'ordre 0 est tout simplement l'équation de Schrödinger du système non perturbé. L'équation au premier ordre est :

$$H_0 |n^{(1)}\rangle + V |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle \quad (2.14)$$

Que l'on multiplie par $\langle n^{(0)} |$. Le premier terme de gauche s'annule avec le premier terme de droite (le hamiltonien non perturbé est hermitien). Cela conduit à la modification énergétique du premier ordre :

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$$

C'est tout simplement l'espérance du hamiltonien de perturbation lorsque le système est dans l'état non perturbé. Ce résultat peut être interprété de la manière suivante : supposons qu'une perturbation soit appliquée, mais que l'on conserve le système dans l'état quantique $|n^{(0)}\rangle$, qui est un état quantique valide bien que ne correspondant plus à un état propre de l'énergie. La perturbation fait que l'énergie moyenne de cet état croît de $\langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$. Cependant la modification réelle de l'énergie est légèrement différente, car l'état propre perturbé n'est pas exactement $|n^{(0)}\rangle$. Les modifications qui s'ensuivent sont données par les corrections des deuxième ordre et suivants de l'énergie. Avant de calculer les corrections à l'état propre d'énergie, on doit régler la question de la normalisation. On peut supposer $\langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle = 1$, mais la théorie de perturbation postule que $\langle n | n \rangle = 1$. Il s'ensuit qu'au premier ordre en λ , on doit avoir $\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + \langle n^{(1)} | n^{(0)} \rangle = 0$. Puisque la phase globale n'est pas déterminée en mécanique quantique, on peut postuler sans perte de généralité que $\langle n^{(0)} | n \rangle$ est réel. Ainsi, $\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(1)} | n^{(0)} \rangle = 0$, et on en déduit :

$$\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = 0.$$

Afin d'obtenir la correction $|n^{(1)}\rangle$ du premier ordre à l'état propre d'énergie, on utilise sa valeur extraite de l'équation au premier ordre ci-dessus. On utilise ensuite l'identité

$$V |n^{(0)}\rangle = \left(\sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| \right) V |n^{(0)}\rangle + \left(|n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}| \right) V |n^{(0)}\rangle \quad (2.15)$$

$$= \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| V |n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle$$

où les $|k^{(0)}\rangle$ sont les états propres de H_0 situés dans le complément orthogonal de $|n^{(0)}\rangle$. Les termes proportionnels à $|k^{(0)}\rangle$ se compensent, et le résultat est :

$$\left(E_n^{(0)} - H_0 \right) |n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| V |n^{(0)}\rangle$$

Supposons pour le moment que le niveau d'énergie d'ordre zéro ne soit pas dégénéré, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas d'état propre de H_0 dans le complément

orthogonal de $|n^{(0)}\rangle$ d'énergie $E_n^{(0)}$. On multiplie alors par $\langle k^{(0)}|$, ce qui donne :

$$(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle k^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle k^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \quad (2.16)$$

et par conséquent le composant de la correction de premier ordre selon $|k^{(0)}\rangle$ par le postulat $E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}$. Nous avons au total :

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle \quad (2.17)$$

La modification du premier ordre dans l'énergie possède une contribution des états propres de l'énergie $k \neq n$. Chaque terme est proportionnel à l'élément de matrice $\langle k^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle$, qui est une mesure de combien la perturbation mélange l'état propre n avec l'état propre k ; il est également inversement proportionnel à la différence d'énergie entre les états propres k et n , ce qui signifie que la perturbation « déforme » l'état propre plus facilement vers des états propres d'énergies voisines. On voit aussi que l'expression est singulière si l'un de ces états possède la même énergie que l'état n , qui est ce pourquoi l'on postule la non-dégénérescence.

2.2.3 Théorie de la perturbation dépendante du temps

Méthode de variation des constantes:

La théorie de la perturbation dépendante du temps, développée par Paul Dirac, traite l'effet d'une perturbation $V(t)$ dépendante du temps appliquée à un hamiltonien H_0 indépendant du temps. L'hamiltonien perturbé étant dépendant du temps, ses niveaux et états propres d'énergie le sont aussi, et de toute manière leur interprétation est par le principe d'incertitude, qui interdit de donner un sens physique à un instant donné à une énergie donnée. Par conséquent, les objectifs de la théorie de la perturbation dépendante du temps sont légèrement différents de ceux de la théorie de la perturbation indépendante du temps. On traite les quantités suivantes :

- l'espérance mathématique dépendante du temps d'une observable A , pour un état initial donné
- les amplitudes dépendantes du temps des états quantiques dans la base des kets propres (vecteurs propres) de l'énergie dans le système non perturbé

On introduit alors une perturbation d'hamiltonien dépendante du temps $V(t)$. L'hamiltonien du système perturbé est :

$$H = H_0 + V(t) \quad (2.18)$$

Soit $|\psi(t)\rangle$ la notation pour l'état quantique du système perturbé au temps t . Il obéit à l'équation de Schrödinger dépendante du temps:

$$H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad (2.19)$$

L'état quantique à chaque instant peut être exprimé comme une combinaison linéaire de la base propre $\{|n\rangle\}$. On peut écrire la combinaison linéaire comme étant :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (2.20)$$

où les $c_n(t)$ sont des fonctions complexes non déterminées de t que nous appellerons amplitudes (à strictement parler, ce sont les amplitudes dans la représentation de Dirac). On a explicitement extrait les facteurs de phase exponentielle $e^{-iE_n t/\hbar}$ du côté droit de l'équation. C'est simplement un problème de convention, et peut être fait sans perte de généralité. [40, 41]

2.2 La méthode variationnelle

On sait que la méthode des perturbations stationnaire nécessite la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres associés à l'hamiltonien non perturbé H_0 , mais quand ne peut pas décomposer l'hamiltonien total H du système en une partie principale H_0 et une perturbation w , ce qui rend la résolution de l'équation aux valeurs propres de H très difficile. Dans ce cas, il nécessite de connaître l'énergie de l'état fondamental, donc pour résoudre ce problème on a alors recours à la méthode variationnelle, qui est un outil d'approximation simple et basée sur des étapes mathématiques que nous allons résumés comme suit :

2.2.1 principe de méthode

Elle est basée sur le théorème suivant : [14, 42]

⇒ Si H est l'hamiltonien du système et E_1 la plus faible valeur propre (c'est -à-dire l'énergie de l'état fondamental).

Donc :

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi dv \geq E_1 \quad (2.21)$$

Où ψ est la fonction d'onde approchée, elle est exprimé sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions approchées :

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i \quad (2.22)$$

C_i : sont des paramètres

On introduisant ψ dans l'expression de l'énergie et considérons que ψ est nommée, ou optimal :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \int \varphi_i H \varphi_j dv}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \int \varphi_i^* \varphi_j dv} \quad (2.23)$$

avec :

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j dv$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j dv$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_1} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_2} = \dots = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_i} = 0$$

La valeur minimale de l'énergie $\langle E \rangle$

Posant

$$E = \frac{U}{V} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial C_k} &= \frac{UV - VU}{V^2} = 0 \\ \Rightarrow \frac{U'}{V} &= \frac{U}{V}\end{aligned}$$

Où obtient le système matriciel suivant :

$$\sum_i C_i (H_{ik} \langle E \rangle S_{ik}) = 0 \quad (2.25)$$

Transformation de la place:

Introduction La transformée de Laplace, du nom du mathématicien et astronome français Pierre-Simon Laplace (1749-1827), est la transformation intégrale largement utilisée dans de nombreux domaines de la physique et de l'ingénierie. Il appartient à une classe plus large de transformations intégrales, y compris Fourier, Hartley, Hilbert, Poisson, Weierstrass et d'autres transformations. Le principal domaine d'application de la transformée de Laplace est la solution des équations différentielles ordinaires et partielles, car la transformée de Laplace convertit les équations différentielles en algébriques, qui sont plus faciles à manipuler.[43] Depuis l'apparition de l'équation de Schrödinger en mécanique quantique, il y a eu continuellement recherches pour résoudre l'équation de Schrödinger avec tout potentiel en utilisant des différentes méthodes en raison de l'importance de telles solutions dans de nombreuses branches de la chimie quantique, et de la physique, en particulier des molécules, des atomes, des noyaux, etc. Toutes sortes de méthodes telles que la factorisation,[2] la trajectoire intégrale, le groupe théorique (algébrique méthode)[4], l'expansion $1/N$, [44, 5] l'analyse suite, la méthode des moments propres,[7] l'expansion de la série de puissance,[8, 45] et le supersymétrique. La mécanique quantique [9] pourrait être énumérée parmi autres méthodes de résolution des équations d'onde. Les transformées de Laplace, qui sont des transformations intégrales, sont très utiles en physique et en énergie.

2.2.4 La transformée de Laplace et l'équation de Schrödinger unidimensionnelle : cas du potentiel de Morse:

Introduction:

Depuis l'apparition de l'équation de Schrödinger en Mécanique quantique, il y a eu des recherches continues pour résoudre cette équation et cela en utilisant des différentes méthodes dans de nombreux domaines de la physique comme la physique moléculaire et la physique nucléaire.[46] nous utilisons la transformée de Laplace pour résoudre l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel de Morse, qui a joué un rôle important dans de nombreux domaines de la physique tels que la physique moléculaire, la physique de l'état solide. Ce potentiel a été étudié par différentes méthodes ; comme l'approche algébrique et la méthode supersymétrique[46, 13] .Dans notre approche, l'équation différentielle du second ordre peut être réduite en une équation différentielle du premier ordre et nous pouvons donc utiliser directement l'intégration pour obtenir des solutions

L'équation de Schrödinger unidimensionnelle stationnaire est donnée par la relation suivante:[47]

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.26)$$

Avec $\Psi(x) \in L^2(R)$.

Ecrivons l'équation précédente sous la forme:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right] \Psi(x) = 0 \quad (2.27)$$

Dans le cas du potentiel de Morse, l'équation (2.26) s'écrit:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{2mD_e}{\hbar^2} e^{-2ax} + \frac{4mD_e}{\hbar^2} e^{-ax} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] \Psi(x) = 0. \quad (2.28)$$

où la forme explicite du potentiel de Morse est donnée par:

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

posant:

$$\begin{aligned} y &= ke^{-ax}, \\ k &= \frac{2\sqrt{2mD_e}}{\hbar}, \\ \beta^2 &= -\frac{2mE}{\hbar^2}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

Nous avons successivement:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy}, \\ \frac{dy}{dx} &= -ake^{-ax}. \end{aligned}$$

Et donc:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} &= -ake^{-ax} \frac{d}{dy}, \\ &= -ay \frac{d}{dy} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Nous déduisons:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} &= a^2 \left(y \frac{d}{dy} \right) \left(y \frac{d}{dy} \right) \\ &= a^2 y \left[y \frac{d}{dy} \frac{d}{dy} + \frac{d}{dy} (y) \frac{d}{dy} \right] \\ &= a^2 y \left[y \frac{d^2}{dy^2} + \frac{dy}{dy} \frac{d}{dy} \right] \\ \frac{d^2}{dx^2} &= a^2 y^2 \frac{d^2}{dy^2} + a^2 y \frac{d}{dy}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

On mettant les équations (2.30), (2.31) et (2.32) dans (2.28) nous obtenons:

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

Prenant $a^2 = 1$: nous avons enfin

$$\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y^2 + \frac{k}{2} y - \beta^2 \right] \Psi(y) = 0 \quad (2.32)$$

2.2.5 Calcul des solutions

Considerons la factorisation suivante où A est une constante :

$$(y) = y^A \mathcal{f}(y). \quad (2.33)$$

Nous avons successivement:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dy} (y) &= \frac{d}{dy} \left(y^A (y) \right) \\ &= Ay^{A-1} (y) + y^A \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dy^2} (y) &= \frac{d}{dy} \left[Ay^{A-1} (y) + y^A \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} \right] \\ &= A(A-1)y^{A-2} \mathcal{f}(y) + Ay^{A-1} \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} + Ay^{A-1} \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} + \frac{y^A d^2 \mathcal{f}(y)}{dy^2} \\ &= A(A-1)y^{A-2} \mathcal{f}(y) + 2Ay^{A-1} \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} + \frac{y^A d^2 \mathcal{f}(y)}{dy^2} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Equation (2.32) devient:

$$\begin{aligned} &y^2 \left[A(A-1)y^{A-2} \mathcal{f}(y) + 2Ay^{A-1} \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} + \frac{y^A d^2 \mathcal{f}(y)}{dy^2} \right] + \\ &y \left[Ay^{A-1} \mathcal{f}(y) + y^A \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} \right] + \left[-\frac{1}{4}y^2 + \frac{k}{2}y - \beta^2 \right] y^A \mathcal{f}(y) = 0 \\ &A(A-1)y^A \mathcal{f}(y) + 2Ay^{A+1} \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} + y^{A+2} \frac{d^2 \mathcal{f}(y)}{dy^2} + Ay^A \mathcal{f}(y) + \\ &y^{A+1} \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} - \frac{y^{A+2}}{4} (y) + \frac{k}{2}y^{A+1} (y) - \beta^2 y^A \mathcal{f}(y) = 0 \end{aligned}$$

Où encore:

$$A(A-1) \mathcal{f}(y) + 2Ay \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} + y^2 \frac{d^2 \mathcal{f}(y)}{dy^2} + A \mathcal{f}(y) + y \frac{d\mathcal{f}(y)}{dy} - \left(\frac{y^2}{4} - \frac{k}{2}y + \beta^2 \right) (y) = 0$$

$$\begin{aligned} &\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + A(A-1) + (2A+1)y \frac{d}{dy} + A - \frac{y^2}{4} + \frac{k}{2}y - \beta^2 \right] (y) = 0 \\ &\left[y^2 \frac{d^2}{dy^2} + (2A+1)y \frac{d}{dy} - \frac{y^2}{4} + \frac{k}{2}y + A^2 - \beta^2 \right] (y) = 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Prenant $A = -\beta$ dans dernière équation(2.36), nous obtenons

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

laquelle équation s'écrit aussi

$$\left[y \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta - 1) \frac{d}{dy} - \frac{y}{4} + \frac{k}{2} \right] (\psi) = 0 \quad (2.37)$$

Notons que le cas $A = \beta$ n'est pas accepté en mécanique quantique du fait que la fonction $\psi(y)$ doit converger quand $y \rightarrow \infty$

Appliquons la transformée de Laplace sur l'équation (2,37). Par la propriété de linéarité ($L\{\alpha f(t) + \beta g(t)\} = \alpha L\{f(t)\} + \beta L\{g(t)\}$) et par utilisation successive des relations

$$(L\left\{ \frac{d}{dt} f(t) \right\}) = sL\{f(t)\} - f(0) \quad (0)$$

et

$$(L\{t^n f(t)\}) = (-1)^n F^{(n)}(s)$$

nous obtenons :[10]

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

$$-2pF(p) - p^2 \frac{dF(p)}{dp} + F(0) - (2\beta - 1) [pF(p) - F(0)] + \frac{1}{4} \frac{dF(p)}{dp} + \frac{k}{2} F(p) = 0 \quad (2.38)$$

Aux conditions limites $F(0) = 0$, équation (2.38) devient

$$-2pF(p) - p^2 \frac{dF(p)}{dp} - (2\beta - 1)pF(p) + \frac{1}{4} \frac{dF(p)}{dp} + \frac{k}{2} F(p) = 0$$

$$-2pF(p) - p^2 \frac{d}{dp} F(p) - 2\beta pF(p) + pF(p) + \frac{1}{4} \frac{d}{dp} F(p) + \frac{k}{2} F(p) = 0$$

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

Ou encore

$$\left(p^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{d}{dp} F(p) + \left[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2} \right] F(p) = 0 \quad (2.39)$$

Cette équation est une équation différentielle du premier ordre. Pour la résoudre donc, nous utilisons l'intégration. Par application de la méthode de résolution d'équations différentielles à variables séparables, il vient :

$$\begin{aligned} \left(p^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{dF(p)}{dp} &= - \left[(2\beta + 1)p - \frac{k}{2} \right] F(p) \\ \frac{dF(p)}{F(p)} &= - \frac{(2\beta + 1)p - \frac{k}{2}}{p^2 - \frac{1}{4}} dp, \end{aligned}$$

$$\ln \frac{F(p)}{N^n} = - \int \frac{(2\beta + 1)p - \frac{k}{2}}{p^2 - \frac{1}{4}} dp \quad (2.40)$$

Ou N^n est une constante. Resolvons le second membre de (2.40):

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

Par identification, nous obtenons le systeme suivant :

$$\begin{cases} B + C = -2\beta - 1 \\ B - C = k \end{cases}$$

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

$$C = -\frac{1}{2}(k + 2\beta + 1),$$

Le second membre de(2.40) s'ecrit donc:

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

Notons que B et C sont des constantes quelconques. (2.40) devient alors

$$\begin{aligned} \ln \frac{F(p)}{N^n} &= \ln \left(p - \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}[k - (2\beta + 1)]} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}(-k - 2\beta - 1)} \\ F(p) &= N^n \left(p - \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}[k - (2\beta + 1)]} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{2}(-k - 2\beta - 1)} \\ &= N^n \left(p - \frac{1}{2} \right)^{\frac{k}{2} - \frac{1}{2}(2\beta + 1)} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-\frac{k}{2} - \frac{2\beta + 1}{2}} \\ &= N^n \left(\frac{p - \frac{1}{2}}{p + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{k}{2}} \left(p - \frac{1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}(2\beta + 1)} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}(2\beta + 1)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= N^n \left(\frac{p - \frac{1}{2}}{p + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{k}{2}} \left(p - \frac{1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}(2\beta+1)} \frac{1}{\left(p + \frac{1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}(2\beta+1)} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{2\beta+1}} \\
&= N^n \left(\frac{p - \frac{1}{2}}{p + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{k}{2}} \left(\frac{p - \frac{1}{2}}{p + \frac{1}{2}} \right)^{-\frac{1}{2}(2\beta+1)} \frac{1}{\left(p + \frac{1}{2} \right)^{2\beta+1}} \\
&= N^n \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{p + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}[k-(2\beta+1)]} \tag{2.41}
\end{aligned}$$

Prenons

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

(2.41) s'écrit alors :

$$F(p) = N^n \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{p + \frac{1}{2}} \right)^n \tag{2.42}$$

Par la formule du Binome de Newton donnée par:

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

La relation (2.42) devient:

$$\begin{aligned}
F(p) &= N^n \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} \left(\frac{1}{p + \frac{1}{2}} \right)^k, \\
&= N^n \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-k}, \\
&= N^n \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+k+1)} \\
&= N^n \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(p + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+k+1)} \tag{2.43}
\end{aligned}$$

En utilisant une simple extension des transformées inverses de Laplace par la formule générale $(L^{-1}\{F(S)\}) = \frac{At^{v-1}e^{st}}{\Gamma(v)} = f(t), t \rightarrow \infty$, nous pouvons immédiatement déduire que [10]

$$\begin{aligned}
L^{-1}\{F(s)\} &= N^n \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n!y^{2\beta+k}e^{-\frac{1}{2}y}}{k!(n-k)!\Gamma(2\beta+k+1)} \\
&= N \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n!y^{2\beta+k}\Gamma(2\beta+1)e^{-\frac{1}{2}y}}{k!(n-k)!\Gamma(2\beta+k+1)} \tag{2.44}
\end{aligned}$$

Avec

$$N = \frac{N''}{\Gamma(2\beta + 1)}$$

Réécrivons la relation(2.44) comme suit:

$$(y) = N e^{-\frac{y}{2}} y^{2\beta} \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n! \Gamma(2\beta + 1)}{k! (n-k)! \Gamma(2\beta + k + 1)} y^k \quad (2.45)$$

Où N est une constante. En comparant l'équation (2.45) avec l'expansion des séries des fonctions hypergéométriques con uentes données par la formule générale [48]

$$F(-n, \sigma; z) = \sum_{m=0}^n \frac{(-1)^m n! \Gamma(\sigma)}{(n-m)! m! \Gamma(\sigma + m)} z^m \quad (2.46)$$

nous obtenons

$$F(-n, 2\beta + 1; y) = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k n! \Gamma(2\beta + 1)}{(n-k)! k! \Gamma(2\beta + 1 + k)} y^k \quad (2.47)$$

et l'équation (2.45) devient enfin

$$(y) = N e^{-\frac{y}{2}} y^{2\beta} F(-n, 2\beta + 1; y) \quad (2.48)$$

En inserrant (2.48) dans (2.34), nous obtenons

$$\begin{aligned} (y) &= y^A N e^{-\frac{y}{2}} y^{2\beta} F(-n, 2\beta + 1; y) \\ &= N y^{A+2\beta} e^{-\frac{y}{2}} F(-n, 2\beta + 1; y) \end{aligned}$$

Prenant $A = -\beta$, nous avons

$$(y) = N y^\beta e^{-\frac{y}{2}} F(-n, 2\beta + 1; y) \quad (2.49)$$

2.3.2 La constante de normalisation

D'après la relation entre les fonctions hypergeometriques con uentes et les polynome de Laguerre generalisees donnee par

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

La relation (2.49) devient :

$$\begin{aligned} (y) &= N y^\beta e^{-\frac{y}{2}} \frac{n! \Gamma(2\beta + 1)}{\Gamma(2\beta + n + 1)} L_n^{2\beta}(y) \\ &= N_n y^\beta e^{-\frac{y}{2}} L_n^{2\beta}(y) \end{aligned} \quad (2.50)$$

avec

$$N_n = N \frac{n! \Gamma(2\beta + 1)}{\Gamma(2\beta + n + 1)}$$

En introduisant (2.50) dans la condition de normalisation des fonctions d'ondes donnee par

$$\int_0^{+\infty} * (y) \psi(y) dy = 1 \quad (2.51)$$

nous obtenons

$$\int_0^{+\infty} N_n^2 y^{2\beta} e^{-y} [L_n^{2\beta}(y)]^2 dy = 1 \quad (2.52)$$

Par la formule suivante pour les polynômes de Laguerre donnée par

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

et en utilisant dans (2.52) la relation

$$2n = k - (2\beta + 1) \quad (2.53)$$

nous trouvons la constante de normalisation donnée par

$$N_n = \left[\frac{n!}{\Gamma(k-2n-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.54)$$

2.3.3 Les valeurs propres

Des relations (2.29) et (2.53),

$$E = -\beta^2 \frac{\hbar^2}{2m} \quad (2.55)$$

$$2\sqrt{2mD_e} = \hbar a$$

$$= \hbar a [2n + (2\beta + 1)]$$

$$\frac{\sqrt{2mD_e}}{\hbar a} = n + \frac{1}{2} + \beta$$

$$-\beta = \left[n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2mD_e}}{\hbar a} \right]$$

$$-\beta^2 = \left[n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2mD_e}}{\hbar a} \right]^2 \quad (2.56)$$

En mettant (2.55) dans (2.56), nous trouvons les énergies :[49]

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[n + \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2mD_e}}{\hbar a} \right]^2 \quad (2.57)$$

Chapitre 3

Introduction

Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger avec différents potentiels jouent un rôle fondamental en mécanique quantique car c'est elle qui régit l'évolution dans le temps des systèmes quantiques considérés, plusieurs solutions ont été proposées pour l'état $\ell = 0$ [28, 13]. Cependant, pour le cas de l'état $\ell \neq 0$, et à cause de la difficulté de tels résolutions, l'équation d'onde ne peut être résolue qu'en introduisant des approximations. L'estimation la plus utilisée est la méthode de Pekeris [47, 50]. Cette méthode convient pour obtenir des solutions lorsque la distance nucléaire n'est pas loin de sa position d'équilibre. De plus, cette méthode induit une certaine restriction sur la partie supérieure limite du nombre quantique ℓ .

Un certain nombre de méthodes mathématiques ont été proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger avec le potentiel Morse pour le cas $\ell = 0$, parmi lesquels on peut citer ((the factorization scheme)) [2, 45], ((the path integral formulation)) [3, 51], ((the super symmetry approach)) [52, 9], ((the algebraic)) [53, 54], ((the power series expansion)) [55, 34], ((quasi-rational approximation method)) [35], ((the 1/N expansion procedure)) [5, 56], ((the transfer matrix method)) [20, 57], ((the asymptotic iteration method)) [58, 59] et ((Nikiforov-Uvarov approach)) [28, 60].

L'une des méthodes les plus efficaces pour résoudre l'équation de Schrödinger avec différents types de potentiels à symétries sphériques est la méthode de transformation de Laplace [61]. L'avantage de cette méthode est qu'une équation différentielle de second ordre est réduite à une équation différentielle du premier ordre. C'est Schrödinger qui a utilisé cette technique pour la première fois en physique quantique pour résoudre la fonction propre radiale de l'atome d'hydrogène, [11]. La méthode est devenue couramment utilisée depuis pour résoudre divers types de potentiels à symétrie sphérique [62, 63].

Chen [64], a appliqué la méthode de transformation de Laplace pour résoudre l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel de Morse ($\ell = 0$), les solutions proposées sont obtenues de manière efficace. Dans ce chapitre nous allons exposer la résolution de l'équation de Schrödinger radiale à trois dimensions, pour le potentiel Morse avec l'approximation de Pekeris résolue par la méthode de transformée de Laplace.

3.1 Équation de Schrödinger pour le potentiel de Morse avec correction de rotation

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel arbitraire $V(r)$ est donnée par :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r) = [E - V(r)] \Psi(r) \quad (3.1)$$

Pour le potentiel à symétrie sphérique, la fonction d'onde $\psi(r)$ peut être séparée comme : [65]

$$\Psi(r) = \frac{1}{r} R_\ell(r) Y_m^\ell(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

Remplacer l'équation. (3.2) dans l'équ. (3.1), l'équation de la fonction d'onde radiale devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_\ell(r) = [E_\ell - V(r)] R_\ell(r) \quad (3.3)$$

Introduisant le potentiel de Morse dans cette équation comme suit :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{(r+1)^2} - \frac{2m}{\hbar^2} r_0^2 [D(e^{-2\alpha r} - 2^{-\alpha r}) - E_\ell] \right\} R_\ell(r) = 0 \quad (3.4)$$

Selon Pekeris, on pose

$$r = \frac{r - r_0}{r_0} \quad (3.5)$$

r_0 est la position d'équilibre des molécules, le paramètre D décrit la profondeur du potentiel et le paramètre de Morse α . Du point de vue classique, la distance nucléaire r même pour des fluctuations importantes n'oscillera pas de manière significative loin de la distance d'équilibre r_0 . D'où est raisonnable que $r = \frac{r-r_0}{r_0} \ll l$. Cela permet d'étendre le terme du potentiel centrifuge $\frac{1}{(1+r)^2}$ de l'éq. (4,eq,63), dans la série de Taylor au voisinage de ($r = r_0$) sous la forme :

$$\tilde{V}_{rot} = \frac{\gamma}{(1+r)^2} = \gamma(1 - 2r + 3r^2 - 4r^3 + \dots), \gamma = l(l+1) \quad (3.6)$$

Nous définissant un potentiel équivalent tel que.

$$\tilde{V}_{rot}(r) = \frac{\gamma}{(1+r)^2} \cong \gamma(C_0 + C_1 e^{-\alpha r} + C_2 e^{-2\alpha r} + C_3 e^{-3\alpha r} + \dots) \quad (3.7)$$

C_i sont des coefficients ($i = 0$), cette expression peut être développée

$$\tilde{V}_{rot}(r) = \gamma \left[C_0 + C_1(1 - \alpha r + \frac{\alpha^2 r^2}{2!} - \frac{\alpha^3 r^3}{3!} + \dots) + C_2(1 - 2\alpha r + \frac{4\alpha^2 r^2}{2!} - \frac{8\alpha^3 r^3}{3!} + \dots) \right] \quad (3.8)$$

$$\tilde{V}_{rot}(r) = \gamma \left[C_0 + C_1 + C_2 - r(C_1\alpha + 2C_2\alpha) + r^2(C_1\frac{\alpha^2}{2!} + 2C_2\alpha^2) - r^3(C_1\frac{\alpha^3}{6} + C_2\frac{4\alpha^3}{3}) + \dots \right] \quad (3.9)$$

la combinaison des puissances égales de l'éq (3.7) et éq (3.4) nous donne les relations entre les coefficients C_i comme :

$$C_0 = 1 - 3\alpha + 3\alpha^2, C_1 = 4\alpha - 6\alpha^2, C_2 = -1\alpha + 3\alpha^2. \quad (3.10)$$

Nous allons prendre le potentiel \tilde{V}_{rot} au lieu du potentiel réel, et résoudre l'équation (3.4) on obtient

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \eta^2 e^{-2\alpha r} + 2\zeta^2 e^{-\alpha r} - \beta_1^2 \right) R_\ell(r) = 0 \quad (3.11)$$

avec

$$\beta_1^2 = -\frac{2mr_0^2}{\hbar^2} E_\ell + \ell(\ell+1) C_0$$

$$\zeta^2 = \frac{2mr_0^2 \hbar^2}{D} - \frac{\ell(\ell+1)}{2} C_1$$

$$\eta = \frac{2mr_0^2 \hbar^2}{D} + \ell(\ell+1) C_2$$

cette équation représente l'équation de Schrödinger à trois dimension, et pour la résoudre nous allons appliqué la méthode de Transformé de Laplace, pour cela on a définit une nouvelle variable

$$y = \frac{2\eta}{\alpha} e^{-\alpha r}$$

En appliquant cette nouvelle variable dans l'équation. (3.9), les résultats de l'équation suivants

$$\left(y^2 \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y^2 + \frac{k}{2} y - \beta^2 \right) Rl(y) = 0 \quad (3.12)$$

avec

$$k = \frac{2\zeta^2}{\eta\alpha}, \beta = \frac{\beta_1}{\alpha}$$

Afin d'avoir des solutions finies à la limite $y \rightarrow \infty$ il faut prendre les solutions suivant

$$\Psi l(y) = y^{-\beta} Rl(y) \quad (3.13)$$

l'équation. (3.12) se transforme en

$$\left(y^2 \frac{d^2}{dy^2} - (2\beta - 1) \frac{d}{dy} - \frac{1}{4} y + \frac{k}{2} \right) \Psi l(y) = 0 \quad (3.14)$$

La dernière équation est la même que celle qui a déjà été obtenu en [64] pour le cas $l = 0$. Mais par des transformations appropriées, cela peut être appliqué dans le cas $l \neq 0$. Par conséquent, en suivant la même procédure, les solutions de l'équation. (3.15) peut être trouvé via les transformations de Laplace. En appliquant la transformation de Laplace [61]

$$F(s) = \iota(\Psi) \int_0^\infty e^{-sy} \Psi l(y) dy \quad (3.15)$$

à l'éq (3.15) on obtient l'équation

$$\left(s^2 - \frac{1}{4} \right) \frac{d}{ds} F(s) + \left[(2\beta + 1) s - \frac{k}{2} \right] F(s) = 0 \quad (3.16)$$

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

$$F(s) = N \left(s + \frac{1}{2} \right)^{-(2\beta+1)} \left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{[k-(2\beta+1)]}{2}} \quad (3.17)$$

où N est une constante. Ici $\left(1 - \frac{1}{s + \frac{1}{2}} \right)^{\frac{[k-(2\beta+1)]}{2}}$ est une fonction à valeurs multiples. Afin d'avoir une fonction d'onde à valeur unique, nous imposons la condition

$$k - (2\beta + 1) = 2n, n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Considérant maintenant les Eq. (3.10), (3.13) et (3.18), les valeurs propres des états liés peuvent être obtenues comme

$$Enl = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \left[l(l+1)C_0 - \alpha^2 \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\zeta^2}{\eta\alpha} \right)^2 \right] \quad (3.18)$$

La solution de cette équation fournit les valeurs possibles de l'énergie totale, où elle nous permet de calculer les niveaux d'énergie des états liés.

3.2 Applications aux molécules diatomiques (halogènes)

Dans cette partie, nous calculons les états énergétiques des deux molécules diatomiques HCl et HF sélectionnées à l'aide de l'équation (19eq 73).

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

où E est l'énergie, μ est la masse réduite, r_0 est le rayon équilibre. Les constantes spectroscopiques de ces deux molécules sont données dans le tableau suivant :

| Molécule | $\mu(uma)$ | r_e (Å) | $a(A^{-1})$ | D_e (ev) |
|----------|------------|-----------|-------------|------------|
| HCl | 0.98010045 | 1.2746 | 2.38057 | 4.61907 |
| HF | 0.9507069 | 1.413 | 2.2266 | 3.754 |

TABLE 3.1: Paramètres spectroscopiques des molécules

En outre, les conversions suivantes sont utilisées dans nos calculs qui suit :
 $1uma = 931.494028MeV/c^2$; $\hbar c = 1973.29 eV\text{Å}$

3.2.1 Calcul d'énergie unidimensionnelle

Les valeurs propres d'énergie calculées en utilisant l'équation (19eq73) pour $l = 0$, des molécules diatomiques HCl et HF dans le cadre du potentiel de Morse sont données dans le tableau suivant.

| n | E_{nHF} | E_{nHcl} |
|------------------|---------------------|---------------------|
| 0 | 0.716944 | 0.773903 |
| 1 | 0.639732 | 0.694778 |
| 2 | 0.566918 | 0.619919 |
| 3 | 0.498502 | 0.549325 |
| 4 | 0.434483 | 0.482998 |
| 5 | 0.374863 | 0.420936 |
| 6 | 0.319641 | 0.363141 |
| 7 | 0.268816 | 0.309612 |
| 8 | 0.222389 | 0.260348 |
| 9 | 0.180361 | 0.215351 |
| 10 | 0.14273 | 0.174619 |
| 11 | 0.109497 | 0.138154 |
| 12 | 0.0806617 | 0.105954 |
| 13 | 0.562245 | 0.0780206 |
| 14 | 0.0361852 | 0.054353 |
| 15 | 0.0205438 | 0.349514 |
| 16 | 0.00930034 | 0.0198158 |
| 17 | 0.00245474 | 0.00894621 |
| $n_{max}HF=18$ | $7.03534 * 10^{-6}$ | 0.00234257 |
| $n_{max}Hcl =19$ | - | $4.90956 * 10^{-6}$ |

TABLE 3.2: Les valeurs propres d'énergie à l'état lié (eV) des molécules HCl, HF.

A l'aide de ces résultats nous avons représenté le diagramme d'énergie des deux molécules HCl et HF dans les figures Fig1, et Fig2

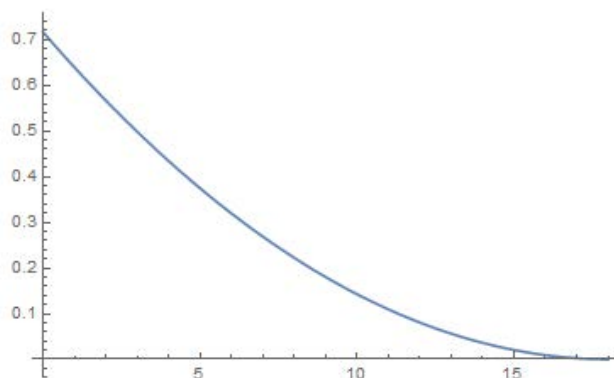


FIGURE 3.1: Diagramme de l'énergie de HCl en une dimension

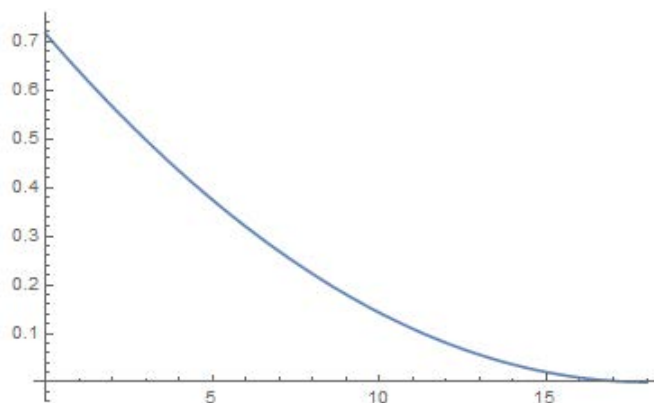


FIGURE 3.2: Diagramme de l'énergie de HF en une dimension

3.2.2 Calcul d'énergie tridimensionnelle

A l'aide de l'équation (19eq 73), et en utilisant les valeurs spectroscopiques représenté dans le tableau I, nous obtenons les états d'énergie des molécules diatomiques sélectionnées pour divers nombres vibrationnels n et rotationnels l comme indiqué dans le tableau suivant

| n | l | $E_n Hcl$ | $E_n HF$ |
|-----|-----|-------------|-------------|
| 0 | 0 | -4.3858 | -3.55443 |
| | 3 | -4.37032 | -3.54145 |
| | 5 | -4.36 | -3.52199 |
| | 7 | -4.31365 | -3.49393 |
| | 11 | -4.21614 | -3.41216 |
| | 17 | -3.99465 | -3.22638 |
| | 25 | -3.56401 | -2.86493 |
| | 37 | -2.65139 | -2.09806 |
| | 45 | -1.88823 | -1.45588 |
| | 50 | -1.35895 | -1.01008 |
| 5 | 0 | -2.38549 | -1.88945 |
| | 3 | -2.37268 | -1.85848 |
| | 5 | -2.36415 | -1.84781 |
| | 7 | -2.32581 | -1.83183 |
| | 11 | -2.24522 | -1.80879 |
| | 17 | -2.06248 | -1.7417 |
| | 25 | -1.70844 | -1.58954 |
| | 37 | -0.964298 | -1.29463 |
| | 45 | -0.349218 | -0.674328 |
| | 50 | 0.0729468 | -0.161284 |
| 10 | 0 | -0.989587 | -0.707618 |
| | 3 | -0.979447 | -0.699271 |
| | 5 | -0.972694 | -0.686768 |
| | 7 | -0.942369 | -0.668747 |
| | 11 | -0.878696 | -0.61633 |
| | 17 | -0.734695 | -0.497783 |
| | 25 | -0.457277 | -0.269415 |
| | 37 | 0.118398 | 0.20431 |
| | 45 | 0.585399 | 0.58822 |
| | 50 | 0.900453 | 0.846858 |
| 15 | 0 | -0.198074 | -0.101851 |
| | 3 | -0.190605 | -0.0958204 |
| | 5 | -0.185633 | -0.867925 |
| | 7 | -0.163322 | -0.0737911 |
| | 11 | -0.116569 | -0.0360502 |
| | 17 | -0.0113092 | 0.0488777 |
| | 25 | 0.189494 | 0.210708 |
| | 37 | 0.596699 | 0.537857 |
| | 45 | 0.91562 | 0.792633 |
| | 50 | 1.12356 | 0.95769 |
| 20 | 0 | -0.0109559 | -0.0411756 |
| | 3 | -0.00615867 | -0.03374612 |
| | 5 | -0.00296711 | -0.0319082 |
| | 7 | 0.0113299 | -0.0239265 |
| | 11 | 0.411634 | -0.00086169 |
| | 17 | 0.107681 | 0.0504476 |
| | 25 | 0.231871 | 0.145739 |
| | 37 | 0.470605 | 0.326312 |
| | 45 | 0.641446 | 0.451955 |
| | 50 | 0.742279 | 0.52343 |

TABLE 3.3: Energie ($E_{n\ell}$ en ev) pour différentes valeurs de l et n pour les molécules diatomiques HCl , HF

Les figure 3,et 4 correspondent à la variation d'énergie tels que le nombre quantique vibrationnel n varie, respectivement pour la molécule HF et la molécule HCl, et les figures 5 et 6 correspondent à la variation d'énergie tels que le nombre quantique rotationnel l varie. nous avons ainsi représenté dans la figure 7 et 8 la variation d'énergie en fonction de n et de l pour les deux molécules dans le même graphe

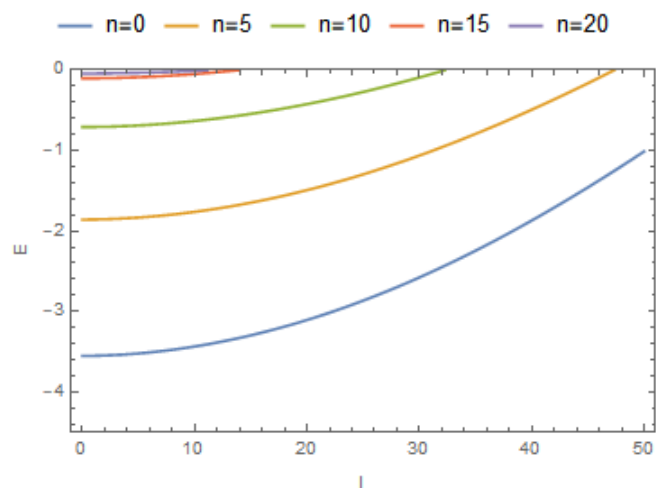


FIGURE 3.3: Diagramme correspondant à la variation d'énergie tels que le nombre quantique vibrationnel n varie, respectivement pour la molécule HF

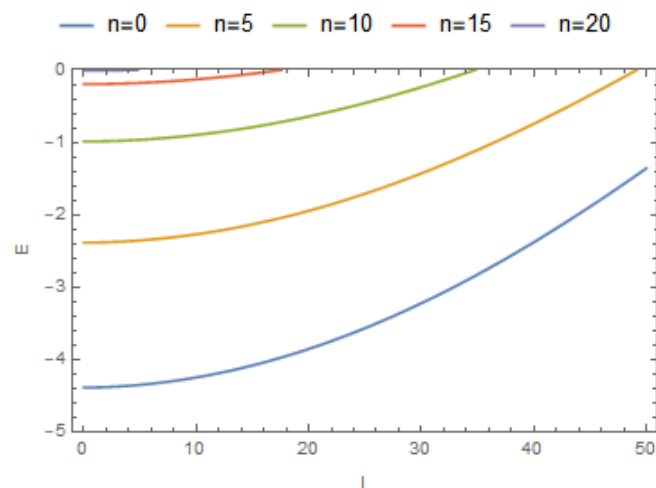


FIGURE 3.4: Diagramme correspondant à la variation d'énergie tels que le nombre quantique vibrationnel n varie, respectivement pour la molécule HCl

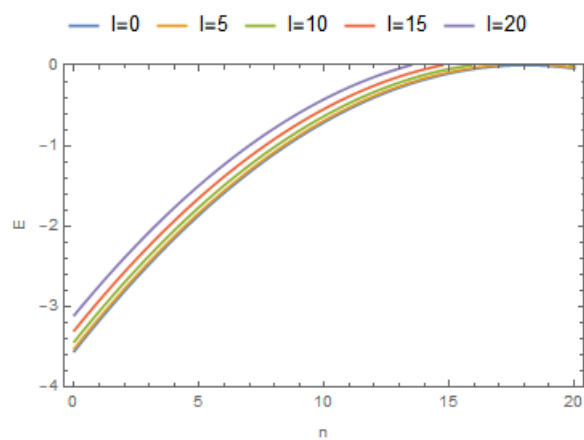


FIGURE 3.5: Diagramme correspondant à la variation d'énergie tels que le nombre quantique rotationnel l varie, respectivement pour la molécule Hcl

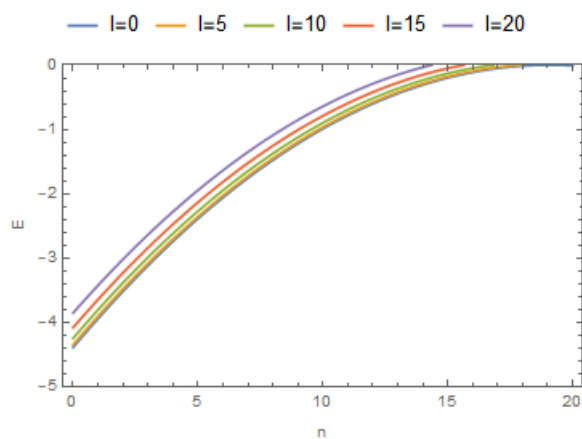


FIGURE 3.6: Diagramme correspondant à la variation d'énergie tels que le nombre quantique rotationnel l varie, respectivement pour la molécule Hcl

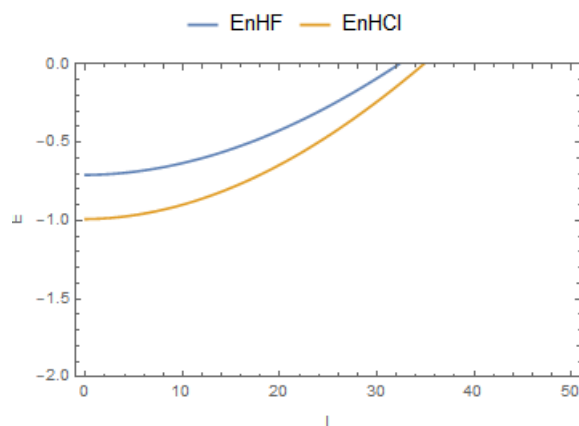


FIGURE 3.7: Diagramme correspondant à la variation d'énergie en fonction de n pour les deux molécules dans le même graphe

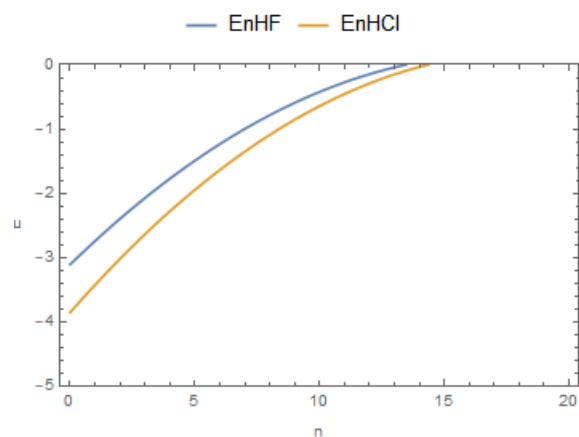


FIGURE 3.8: Diagramme correspondant à la variation d'énergie en fonction de l pour les deux molécules dans le même graphe

3.3 Discussion des résultats

Les variations d'énergie pour les molécules HCl et HF sont illustrées dans le tableau 3, ils sont ensuite représentés dans les figures ci-dessus.

- Pour la variation de $E_{n,\ell}$ en fonction du nombre quantique vibrationnel n fig3 et fig4 , respectivement de HCl et HF . Dans les deux cas, cinq valeurs de l sont choisies, à savoir (0, 5, 10, 15, 20) on remarque que pour chaque valeur du nombre quantique rotationnel l on a une valeur limitée du nombre quantique vibrationnel n , et ceci est une conséquence du fait que ce potentiel prend en charge un nombre limité d'états liés pour ces molécules ; le n_{\max} estimé pour les deux molécules considérées est donné par la relation $\frac{dE_{n,\ell}}{dn} = 0$

$$n_{max} = \frac{\zeta^2}{\alpha \cdot \eta} - \frac{1}{2}$$

- Les figures qui correspondent aux changements des énergies à l'état lié avec le nombre quantique de rotation l à cinq valeurs de n sélectionnées, à savoir (0, 5, 10, 15, 20), on remarque dans ces courbes que E_n, l par rapport à l tend à atteindre un comportement de type ligne droite pour n de plus en plus élevé.
- Les courbes E_n, l en fonction de l à différents valeurs de n sont séparés, tandis que celle pour différents l se rapprochent beaucoup les unes des autres, Ceci est en bon accord avec la théorie
- Les caractéristiques qualitatives générales de ces graphiques restent assez similaires pour les deux molécules, HCl et HF
- La courbe qui représente les deux molécules , la molécule de HCl à un comportement plus acide que celle de HF

Conclusion générale

Dans cette mémoire, nous avons calculé l'énergie de vibration rotation des halogènes, en utilisant les solutions analytiques de l'équation de Schrödinger dans le cas de l'oscillateur de Morse en trois dimensions basée sur l'approximation de Pekeris avec la méthode de transformée de Laplace, ce travail est constitué de trois chapitres dont le premier est consacré à l'étude de l'équation de Schrödinger ainsi que le potentiel de Morse. Dans le deuxième chapitre nous avons exposé les approximations fondamentale et les méthodes de résolution approchée les plus utilisés , ensuite nous avons fait la résolution de l'équation de Schrödinger unidimensionnelle avec le potentiel de Morse, en utilisant la méthode de transformée de Laplace

Dans le troisième chapitre nous avons exposé la résolution de l'équation de Schrödinger tridimensionnelle de l'oscillateur de Morse avec l'approximation de Pekeris ou la partie radiale de l'équation de Schrödinger se réduit à l'équation correspondante à une dimension. Nous avons appliqué la méthode de transformée de Laplace dans le but de réduire l'équation différentielle du second ordre à une équation du premier ordre facile à résoudre.

Par la suite nous avons appliqué ces solutions analytiques sur deux halogènes HCl, et HF. Les calculs et la représentation graphique des énergies de ces molécules sont présentés dans cette partie. Signalons que nous avons utilisé pour nos calculs numériques, un outil relativement puissant, le Mathematica, nous l'avons utilisé pour assurer une meilleur programmation.

Ce travail a en réalité le mérite de montrer à quel point la méthode de transformée de Laplace est puissante dans la résolution des équations différentielles. Ainsi que le succès que présente l'équation de Schrödinger tient en bonne part du fait qu'elle permet des calculs plus simples.

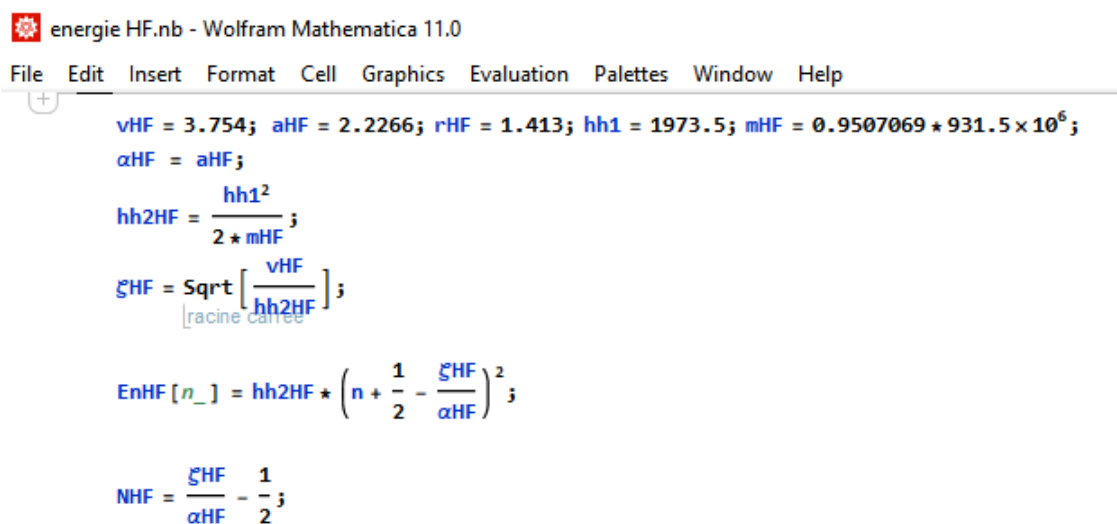
Bibliographie

- [1] Anh, P. H.-N. T. *Introduction À la chimie quantique*.
- [2] T.-E.Hull, L. I. *Modern Physics* **1951**.
- [3] Grosche, C. *Physics* **1995**, 28,29.
- [4] Y.Alhassid, J. W. ; Gurse, F. *Ann Phys* **1989**, 163,196.
- [5] Lai, C.-H. *Math Phys* **1987**, 31.
- [6] Hodgson, R. J. W. *PHYSICS* **1988**.
- [7] Hall, R. L. ; N.Saad *Phys .A.Math* **1996**, 29.
- [8] Lemus, S. H. D. R. ; Frank, A. **2002**.
- [9] A.Khare, F. C. ; Sukhaime, U. *Physics* **1995**, 251,262.
- [10] Doetsch, D. *Guide to the Applicaion of laplase transforms* **1961**.
- [11] Schrodinger, E. **1926**.
- [12] Swainson, R. A. ; Drake, G. W. F. *Physics* **1991**.
- [13] Morse, P. M. **1929**, 34,57.
- [14] Hayat, M. ; Master's thesis ; 2018.
- [15] Pluvinaige, P. *Physique et le Radium* **1951**, 12, .789,792.
- [16] Leininger, T. ; Toulouse, J. **2014**, 382, 13,21.
- [17] Leininger, T. ; Toulouse, J. *L'Actualité Chimique, Société chi-mique de France* **2014**, 13,21.
- [18] Rochut, S. **2004**.
- [19] Salami, H. **2007**.
- [20] Bahlouli, I. N. M. A. H. ; Alhaidari, A. *Atomic, Molecular and Optical Physics* **2007**, 40, 4245.
- [21] Belmekhfi, I. ; Master's thesis ; 2018-2019.
- [22] Leighton, R. *Le cours de physique de Feynman Mécanique 2* ; Feynman Books dunod.
- [23] Assis, A. V. **2013**.
- [24] KHIAT, Z. **2014**.
- [25] W.Zhou, G.-D. Z. J.-Y. L. L.-H. Z. ; Jia, C.-S. *Physical Review* **2012**, 86, 062510.
- [26] Slater, J. **1969**.
- [27] Varshni, Y. *Chemistry* **1988**, 66, 763,766.
- [28] Ikhdair, S. M. *Modern Physics* **2009**, 20, 1563,1582.
- [29] R.Oppenheimer, M. B. *Annalen der physik* **1927**, 457,484.
- [30] Sadr-Arani, L. ; Master's thesis ; 2014.
- [31] Saoud, T. ; Master's thesis.
- [32] Ajili, Y. ; Master's thesis ; 2014.

- [33] Roudjane, M. ; Master's thesis ; 2007.
- [34] Xu, Y. ; Master's thesis ; 2015.
- [35] P.Martin, E. C. J. L. P. ; Mol, J. **2006**.
- [36] Oumelkheir, B. **2014**.
- [37] quantique, P.
- [38] REZKALLAH, Z. ; Master's thesis ; 2014.
- [39] D.-P.Santry, J.-A. P. ; Segal, G.-A. *Chemical Physics* **1965**, *43*, 129,135.
- [40] B.Die, C. C.-T. ; Laloe, F. *Mecanique Quantique*.
- [41] Messiah, A. *Mecanique Quantique*.
- [42] J.Main, S. R. ; Wunner, G. *Physical Review* **2010**, *82*, 023610.
- [43] Mazurek, J. *Researchgate* **2012**.
- [44] Atag, S. *Physics* **1988**.
- [45] Dong, S. H. ; G.H.Sun *Phys,Lett* **2003**.
- [46] Fernandez, B. **2006**.
- [47] S.Flugge *practical Quantum Mechanics*, 1974.
- [48] Nikifow, A. F. ; Uvalov, V. B. **1988**.
- [49] Naayishimiye, L. *Détermination des solutions exactes de l'équation de Schrodinger pour le potentiel de Morse par la transformée de laplace et calcul des états cohérents par la mécanique quantique*.
- [50] Pekeris, C. L. *Phys* **1934**, 45,98.
- [51] Kandirmaz, N. ; Sever, R. **2009**, 46,47.
- [52] Grandati, Y. *Phys* **2012**, 376.
- [53] Gorain, B. B. P. S. ; Quesne, C. *Phys* **2006**, *21*, 2703.
- [54] Y.Dai, Z. H. G. ; Ding, S. L. *Chemistry* **2002**, *278*, 119.
- [55] Zakrzewski, A. J. *Physics* **2009**, 46,47.
- [56] M.M.Panja, M. B. ; Dutt, R. *Phys* **1992**, 46.
- [57] Cao, Y. O. Z. ; Shen, Q. **2003**.
- [58] I.Boztosun, O. B. ; J.Mol *Mol Struc -Theochem* **2007**.
- [59] R.L.Hall, H. C. ; Saad, N. **2003**.
- [60] Berkdemir, C. *Chem Phys* **2006**.
- [61] E.Kreyszing **1979**.
- [62] Englefield, M. J. ; Austral, J. **1968**.
- [63] Pimentel, D. R. M. ; Castro, A. S. **2013**.
- [64] Chen, G. *Phys* **2004**, 326.


Les annexes

Annexe N°1 : Energie de HF 1D avec des paramètres prés en Logiciel Mathematica



```
energie HF.nb - Wolfram Mathematica 11.0
File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help
+
vHF = 3.754; aHF = 2.2266; rHF = 1.413; hh1 = 1973.5; mHF = 0.9507069 * 931.5 * 106;
alphaHF = aHF;
hh2HF =  $\frac{hh1^2}{2 * mHF}$ ;
xiHF = Sqrt [ $\frac{vHF}{hh2HF}$ ];
[racine carree]
EnHF [n_] = hh2HF *  $\left( n + \frac{1}{2} - \frac{\xi HF}{\alpha HF} \right)^2$ ;
NHF =  $\frac{\xi HF}{\alpha HF} - \frac{1}{2}$ ;
```


Annexe N°2 : Energie HF 3 dimensions avec des paramètres pris en Logiciel Mathematica

 energie HF 3D.nb - Wolfram Mathematica 11.0

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help



$v_{HF} = 0.21$; $a_{HF} = 2.2266$; $r_{HF} = 0.917$; $hh1 = 1973.5$; $m_{HF} = 0.9507069 \times 931.5 \times 10^6$;

$\alpha_{HF} = a_{HF} \star r_{HF}$;

$C0_{HF} = 1 - \frac{3}{\alpha_{HF}} + \frac{3}{\alpha_{HF}^2}$; $C1_{HF} = \frac{4}{\alpha_{HF}} - \frac{6}{\alpha_{HF}^2}$; $C2_{HF} = \frac{-1}{\alpha_{HF}} + \frac{3}{\alpha_{HF}^2}$;


$hh2_{HF} = \frac{hh1^2}{2 \star m_{HF} \star r_{HF}^2}$;

$\zeta_{HF} = \text{Sqrt}\left[\frac{v_{HF}}{hh2_{HF}} - \frac{1(1+1)}{2} \star C1_{HF}\right]$; $\eta_{HF} = \text{Sqrt}\left[\frac{v_{HF}}{hh2_{HF}} + 1(1+1) \star C2_{HF}\right]$;

$En_{HF}[n_, l_] = hh2_{HF} \star \left(1(1+1) C0_{HF} - \alpha_{HF}^2 \star \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\zeta_{HF}^2}{\alpha_{HF} \star \eta_{HF}}\right)^2\right)$;

$N_{HF} = \frac{\zeta_{HF}^2}{\alpha_{HF} \star \eta_{HF}} - \frac{1}{2}$;

Annexe N°3 : Energie HCl 1D avec des paramètres pris en Logiciel Mathematica

 energie hcl.nb * - Wolfram Mathematica 11.0

File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help

In[6]:= $v_{HCl} = 4.61907$; $a_{HCl} = 2.38057$; $r_{HCl} = 1.2746$; $h_{h1} = 1973.5$; $m_{HCl} = 0.9801045 * 931.5 * 10^6$;

$\alpha_{HCl} = a_{HCl}$;

$$h_{h2HCl} = \frac{h_{h1}^2}{2 * m_{HCl}};$$

$$\xi_{HCl} = \text{Sqrt} \left[\frac{v_{HCl}}{h_{h2HCl}} \right];$$

[racine carree]

$$E_{nHCl}[n_] = h_{h2HCl} * \left(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi_{HCl}}{\alpha_{HCl}} \right)^2;$$

Annexe N°4 : Energie HCl 3 dimension avec des paramètres pris en Logiciel Mathematica

```

energie Hcl 3D.nb - Wolfram Mathematica 11.0
File Edit Insert Format Cell Graphics Evaluation Palettes Window Help
+
vHCl = 4.61907; aHCl = 2.38057; rHCl = 1.2746; hh1 = 1973.5; mHCl = 0.9801045 * 931.5 * 106;
αHCl = aHCl * rHCl;
C0HCl = 1 -  $\frac{3}{\alpha HCl} + \frac{3}{\alpha HCl^2}$ ; C1HCl =  $\frac{4}{\alpha HCl} - \frac{6}{\alpha HCl^2}$ ; C2HCl =  $\frac{-1}{\alpha HCl} + \frac{3}{\alpha HCl^2}$ ;
hh2HCl =  $\frac{hh1^2}{2 * mHCl * rHCl^2}$ ;
ξHCl = Sqrt[ $\frac{vHCl}{hh2HCl} - \frac{1(1+1)}{2} * C1HCl$ ]; ηHCl = Sqrt[ $\frac{vHCl}{hh2HCl} + 1(1+1) * C2HCl$ ];
EnHCl[n_, l_] = hh2HCl *  $\left( 1(1+1) C0HCl - \alpha HCl^2 * \left( n + \frac{1}{2} - \frac{\xi HCl^2}{\alpha HCl * \eta HCl} \right)^2 \right)$ ;
NHCl =  $\frac{\xi HCl^2}{\alpha HCl * \eta HCl} - \frac{1}{2}$ ;

```