



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

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Produits Naturels

Thème :

Calcul de l'énergies de vibration de la molécule

HBr Par les fonctions B-splines d'ordre « 4 »

Présenté par :

DJEDDI Hayette

Devant le jury :

HADJAR Sameh	MCB	U-Tébessa	Présidente
CHABBI Kawther	MAA	U-Tébessa	Rapporteur
MANSOURI. Lakhdar	MCB	U-Tébessa	Examineur
BOUMALI. Abdelmalek	Prof	U-Tébessa	Invité

Date de soutenance :27/05/2018



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES
ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ملخص

قمنا في هذا العمل بالبحث عن طاقات الاهتزاز والدوران والحالات

المرافقة لها، لجزيء HBr بإدخال قاعدة من الدوال

على الشكل $B-spline$ كثير حدود في مجالات خاصة

على معادلة شرودينغر باستعمال كمون مركزي من نوع مورس.

Abstract

*In our study, we have searched about the energies of vibration and rotation with its states; of the **HBr** molecule, we entered a base of function taking the form of B-spline in the Schrodinger equation, using central potential of Morse.*

Dédicace

Mes fidèles amis.

Mes très chers amis.

À Tous ...

Remerciement

Mes remerciements vont tout premièrement

À Dieu tout puissant pour la volonté, la santé

Et la patience qu'il m'a donnée pour

Terminer ce mémoire.

Je remercie Kawther. Chabbi

qui me fait l'honneur ma encadrer.

Un merci spécial au professeur boumali Abdelmalek qui nous a honorés de sa présence.

Je tiens à remercier aussi à madame Sameh hadjar

d'avoir accepté d'être présidente du jury.

Je tiens à remercier aussi à Monsieur. Mansouri lakhdar

de ma honorés en acceptant d'examiner mon travail

Je remercie aussi tous les enseignants d'avoir répondu a Aimablement

afin de juger ce travail en participant au jury de mémoire.

Particulièrement toute ma reconnaissance pour ma avoir fait Bénéficier

de ses compétences scientifiques, ses qualités

Humaines et sa constante disponibilité.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à

La réalisation de ce travail.

Table des matières

<i>Table des matière.....</i>	<i>I</i>
<i>Liste des Tableaux.....</i>	<i>III</i>
<i>Liste des figures.....</i>	<i>IV</i>
<i>Introduction Générale.....</i>	<i>V</i>

Chapitre I : Équation de Schrödinger

<i>I. Équation de Schrödinger.....</i>	<i>1</i>
<i>Introduction.....</i>	<i>1</i>
<i>Définition.....</i>	<i>1</i>
<i>I.2.Hamiltonien moléculaires</i>	<i>1</i>
<i>I.3. Les approximations.....</i>	<i>4</i>
<i>I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....</i>	<i>4</i>
<i>I.3.2. Approximation orbitalaire</i>	<i>4</i>
<i>I.3.3. Approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).....</i>	<i>5</i>
<i>I.4.Équation de Schrödinger dans un potentiel central.....</i>	<i>6</i>
<i>I.5.Energie de vibration et de rotation</i>	<i>8</i>
<i>I.6. Méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger.....</i>	<i>11</i>
<i>I.6.1. Méthode variationnelle.....</i>	<i>11</i>
<i>Principe de la méthode.....</i>	<i>11</i>
<i>Référence-Bibliographie.....</i>	<i>13</i>

Chapitre II :Potentiel de morse

<i>Introduction.....</i>	<i>15</i>
<i>II.1. Potentiel harmonique</i>	<i>15</i>
<i>II.1.1. Modèle du vibreur harmonique.....</i>	<i>15</i>
<i>II.1.2. Courbe de potentiel harmonique</i>	<i>16</i>
<i>II.2. Potentiel de Morse</i>	<i>17</i>
<i>Présentation.....</i>	<i>17</i>
<i>Définition.....</i>	<i>17</i>
<i>II.2.2. Potentiel de Morse d'une molécule diatomique</i>	<i>17</i>
<i>Référence-Bibliographie.....</i>	<i>20</i>

Chapitre III: Les fonctions B-splines

Introduction.....21

III.1. Les B-splines21

III.1.1. Fonction spline.....21

III.1.2. B-Splines.....21

III.1.2.1. Propriété de B-splines.....22

III.1.2.2. B-Splines uniformes.....22

III.2.2. Nœuds23

III.2.3. Courbes B-Splines.....23

III.3. B-splines d'ordre`4'.....23

Référence-Bibliographie.....25

Conclusion.....26

Chapitre IV : Traitement analytique et développement numérique

IV.1. Calcul de l'énergie dans le cas d'une molécule diatomique27

IV.2. Traitement analytique des solutions : Séries entière.....30

IV.3. Développements numériques.....31

IV.3.1 Calcul des énergies (l=0).....31

IV.3.1.1 Calcul des éléments de la matrice [B].....32

IV.3.1.2. Calcul des éléments de la matrice [A].....33

IV.4. Représentation des états36

IV.5. Courbes des fonctions d'état pas 0.1 [0.8, 1.9].....41

IV.6. Calcul des énergies en tenant compte du terme de rotation.....41

nterprétation des résultats.....43

Conclusion générale.....44

Référence Bibliographie.....45

Résumé.....46

Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
<i>Tableaux (3.1)</i>	<i>Les splines d'ordre m dans les intervalles : $t_k \leq x \leq t_{k+m+1}$</i>	<i>29</i>
<i>Tableaux (4.1)</i>	<i>Les fonctions B-spline d'ordre "4" avec le pas de 0.1</i>	<i>31</i>
<i>Tableaux (4.2)</i>	<i>Les énergies fondamentales et excitées du pas 0.1 [1-2]</i>	<i>33</i>
<i>Tableaux (4.3)</i>	<i>Représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.1</i>	<i>33</i>
<i>Tableaux (4.4)</i>	<i>Représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.05</i>	<i>34</i>
<i>Tableaux (4.5)</i>	<i>Représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.08</i>	<i>34</i>
<i>Tableaux (4.6)</i>	<i>Les énergies fondamentales et excitées pour les différents pas</i>	<i>35</i>

Liste des figures

<i>Figures</i>		<i>Pages</i>
<i>Figure (I.1)</i>	<i>Représente l'oscillateur hamiltonien d'un système diatomique</i>	04
<i>Figure (II.1)</i>	<i>Courbe d'un potentiel harmonique</i>	20
<i>Figure (II.2)</i>	<i>Courbe de morse</i>	23
<i>Figure (IV.1)</i>	<i>Représente l'état fondamentale</i>	39
<i>Figure (IV.2)</i>	<i>Représente le premier état excité</i>	39
<i>Figure (IV.3)</i>	<i>Représente 3^{ème} état excité</i>	40
<i>Figure (IV.4)</i>	<i>Représente 4^{me} état excité</i>	40

Introduction Générale

L'équation de Schrödinger relative à une molécule n'admet de solution que pour une suite discontinue de valeurs appelés « valeur propre » de l'énergie total du système, et à chacune de ces valeurs correspond pour l'ensemble des électrons une fonction d'onde ψ caractéristique de leurs distributions, cette suite des valeurs d'énergie constitue autant de niveaux d'énergie distincts de molécule.

L'équation de Schrödinger appliqué à une molécule même très simple est inintégréable directement, et on ne peut pas la résoudre qu'indirectement, et essayer de lui trouver des solutions approchées.

Dans ce travail ont essayé de trouver une solution numérique qui permet de calculer les énergies de vibrations et de rotations, d'une molécule diatomique HBr, pour l'introduction d'une base de fonction B-spline d'ordre « 4 », dans un potentiel de type Morse.

Dans le premier chapitre nous présenterons une étude de l'équation de Schrödinger.

Le seconde chapitre traite le choix du potentiel de Morse.

Dans le troisième nous exposons les fonctions B-spline et en fini du dernier chapitre.

Nous allons exposés notre étude analytique pour l'introduction des fonctions B-spline, et par la suite l'application numérique de cette étude et en finira par une conclusion.

Chapitre I

Equation de Schrödinger

I. Équation de Schrödinger

Introduction

La mécanique quantique permet de décrire des molécules à partir du calcul de la fonction d'onde totale du système $\psi(R, r)$ qui dépend des coordonnées des noyaux (notes R) ainsi que de celles des électrons (notes r), la fonction d'onde totale $\psi(R, r)$ est définie par l'équation de Schrödinger.

La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], Qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire.

Définition

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation développée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925 ; connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger, cette équation dans le cas ne dépend pas du temps s'écrit sous la forme suivante [2, 3] :

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Où :

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

ψ : fonction d'onde.

E : L'énergie associée.

I.2. Hamiltonien moléculaires

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

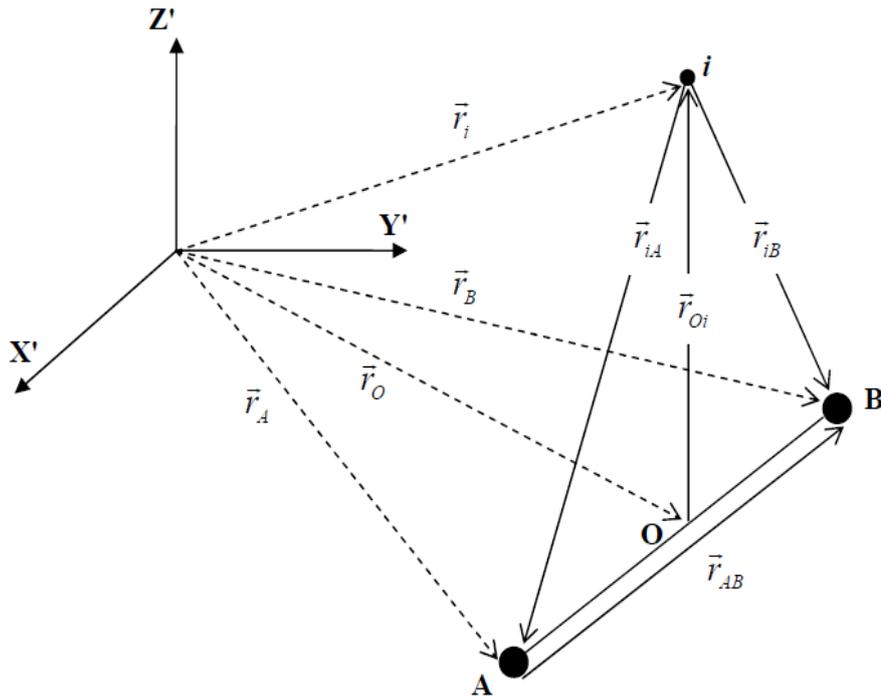


Figure (1) : cette figure représenté l'hamiltonien d'un système diatomique.

L'hamiltonien de ce système s'écrit sous la forme [4,1] :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (2)$$

Où :

T_e : Energie cinétique des electrons.

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 [5].

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

$$T_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\Delta_A}{2M_A} \quad (3)$$

Δ : Le Laplacien en coordonnées cartésiennes s'écrit [6] :

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

$$T_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (4)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

$$V_{Ne} = -\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (6)$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

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

$$H = -\sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_A \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_N \sum_{N'} \frac{Z_A Z_{B'}}{R_{AB'}} + \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j \neq i} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

Ce système microscopique étant régi par les lois de la mécanique quantique, son état physique est décrit par une fonction d'onde ψ , solution de l'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$. Étant indépendant du temps et ne dépend que de la distance entre noyaux et électrons, (ne prend pas en compte les effets relativistes, ni les effets liés au spin (.....spin-orbitale, spin-spin))

La résolution de tel système $H\psi = E\psi$ est un problème à $N+1$ corps, impossible à résoudre exactement, c'est pourquoi, on est amené à effectuer certaines approximations.

I.3. Les approximations

I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, fondamental en physique moléculaire, est fondue 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 [7].

L'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constant [8].

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} [9].

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de traiter séparément les mouvements électroniques et nucléaires [10].

On peut donc traiter la molécule en séparant les mouvements des électrons et des noyaux en supposant que ces derniers sont fixes [10, 11].

Ceci nous amène à réécrire le hamiltonien moléculaire sous la forme [12, 13] :

Avec:

$$H = V_{NN} + H_{el} \quad (9)$$

$$T_N = 0$$

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i \leq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (10)$$

I.3.2. Approximation orbitalaire

Puisque on ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à n électrons en interaction, une 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 de fonctions d'ondes mono électroniques (i) (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (**OM**).

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\dots\dots\dots\psi_n(n) \quad (11)$$

Cependant, pour décrire 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 [8].

$$x(i) = \psi(i)\eta(i) \quad (12)$$

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 :

$$\psi_i = x_1(1)x_2(2)x_3(3)\dots\dots\dots x_n(n) \quad (13)$$

I.3.3. 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 supposées connues.

Pour une molécule, diatomique de la forme AB, l'orbital moléculaire prend la forme :

$$\phi = C_a\phi_a + C_b\phi_b \quad (14)$$

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 inconnus et ils sont déterminés par la méthode de variation deux orbitales atomiques ne se combinent de façon 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 des fonctions d'onde admissible [14, 15, 16].

I.4. Equation de Schrödinger dans un potentiel central

Un potentiel central, c'est-à-dire une énergie potentielle qui ne dépend que de la distance r de l'origine :

$$V(r) = V(r). \quad (15)$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right) \psi(r) = E \psi(r) \quad (16)$$

En coordonnées sphériques le Laplacien s'écrit :

$$\Delta = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (17)$$

Et on Remarque que le Laplacien s'exprime en fonction de carré du moment cinétique

$$L^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (18)$$

On remplace L^2 dans l'équation (16) l'équation devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi) \quad (19)$$

Comme L^2 n'agit que sur les angles c'est-à-dire (θ, φ)

Donc il commute avec l'hamiltonien du système d'où (H, L^2, l_z) forment un ensemble d'observable qui commutent.

Fonction propre Equation radiale : on sait que les fonctions propres de $\{L^2, l_z\}$ sont de l'harmonique sphérique de type $Y(\theta, \phi)$, avec des valeurs propres :

$$\left\{ \begin{array}{l} L^2 \xi(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta, \phi) \\ l_z \xi(\theta, \phi) = m\hbar Y(\theta, \phi) \end{array} \right\} \text{ telle que: } m \text{ et } l \text{ sont des nombres quantiques}$$

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

On cherche donc des fonctions de type

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathfrak{R}(r)Y(\theta, \phi)$$

Alors l'équation devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \mathfrak{R}(r)Y(\theta, \phi) = E \mathfrak{R}(r)Y(\theta, \phi) \quad (20)$$

On remarque qu'aucun opérateur n'agit sur la partie angulaire (θ, ϕ)

Donc on va simplifier l'équation (20) et elle devient une équation radiale :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \mathfrak{R}(r) = E \mathfrak{R}(r) \quad (21)$$

Cette équation ne dépend que du nombre quantique azimetal (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 (16) écrit alors sous la forme (en fonction de trois nombres quantiques) :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \mathfrak{R}_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (22)$$

On pose :

$$\mathfrak{R}_{n,l}(r) = \frac{G_{n,l}(r)}{r} \quad (23)$$

L'équation radiale (21) devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) G_{n,l}(r) = E_{n,l} G_{n,l}(r) \quad (24)$$

et on pose :

$$V_{effe} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (25)$$

On obtient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V_{effe}(r) \right) G_{n,l}(r) = E_{n,l} G_{n,l}(r) \quad (26)$$

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 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |G(r)|^2 dr = 1 \quad (27)$$

I.5. Energie de vibration et de rotation

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

Où :

$$E = E(\alpha, v; j, \dots) \quad (28)$$

En peut décomposer cette énergie en :

$$E = E(\alpha, v, j, \dots) \equiv E_{\text{elec}}(\alpha) + E_{\text{vib}}(v) + E_{\text{rot}}(j) \quad (29)$$

Pour trouver les énergies vibrationnelles et rotationnelles, nous allons passer au référentiel propre de la molécule avec les coordonnées (R, θ, φ) , l'équation de Schrödinger devient [4, 17].

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + U(r) - E \right\} \psi(r; \theta, \varphi) = 0 \quad (30)$$

Où :

μ : Masse réduite de la molécule.

Dans l'équation (1.11) on distingue :

$$\begin{aligned} H^{\text{rot}}(R, \theta, \phi) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{H}_1(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (31)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{H}_2(r) \quad (32)$$

Où $\hat{H}_1(\theta, \phi)$ et $\hat{H}_2(r)$ sont des opérateurs vibrationnelles et rotationnelles respectivement. La fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ peut être écrite comme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathfrak{R}(r) Y(\theta, \phi) \quad (33)$$

En remplaçant la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ dans l'équation (30) et en multipliant par

$-\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}$ à gauche et à droite, on trouve :

$$\mathfrak{R}(r) \left[\hat{H}_1(\theta, \phi) Y(\theta, \phi) \right] = Y(\theta, \phi) \left\{ -\hat{H}_2(r) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [U(r) - E] \right\} \mathfrak{R}(r) \quad (34)$$

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

$$\frac{\hat{H}_1(\theta, \phi)Y(\theta, \phi)}{Y(\theta, \phi)} = \frac{-\hat{H}_2(r) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[U_n(r) - E]}{\mathfrak{R}(r)} \quad (35)$$

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 :

$$-\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}[U(r) - E] = K \mathfrak{R}(r) \quad (36)$$

Et le terme de gauche donne l'équation angulaire :

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = KY(\theta, \phi) \quad (37)$$

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

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) \quad (38)$$

Qui donne l'énergie de rotation :

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) = B_e J(J+1) \quad (39)$$

Pour le calcul de l'énergie de rotation, on remplace K par $J(J+1)$ et multiplie l'équation (31) par $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}$, et posant $\mathfrak{R}(r) = \frac{F}{r}$.

On trouve :

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + 2\mu \left[E - U - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \right] \right\} F(r) = 0 \quad (40)$$

Pour résoudre cette équation (37) il faut proposer une forme analytique au potentiel U (oscillateur harmonique, potentiel de Morse ...etc. traiter dans le chapitre (II))

I.6. Méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger

Toute la chimie quantique repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule [7].

Une résolution exacte de l'équation de Schrödinger 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.

Dans cette partie, on va exposer que la méthode de variation.

I.6.1. Méthode variationnelle

Principe de la méthode

Elle est basée sur le théorème suivant :

- 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:

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi dv \geq E_1 \quad (41)$$

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

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i \quad (42)$$

Où:

C_i : sont des paramètres

On introduisant ψ dans l'expression de l'énergie et considérons que ψ est normée, ou optimale.

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \int \varphi_i^* H \varphi_j dv}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j \int \varphi_i^* \varphi_j dv} \quad (43)$$

avec :

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

et

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

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

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

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

Où obtient le système matriciel suivant :

$$\sum_i C_i (H_{ik} \langle E \rangle S_{ik}) = 0 \quad (45)$$

Ce système d'équation n'a de solution que si le déterminant est nul.

Ce déterminant est dit séculaire, il possède n racines E_1, E_2, \dots, E_n .

- La plus petite valeur correspond à l'énergie de l'état fondamental.
- Les autres valeurs correspondent aux états excités.
- Si on remplace E_1 par sa valeur dans le système d'équations, on détermine les coefficients de la fonction d'onde de l'état fondamental.
- Les fonctions d'ondes des autres états sont déterminées de la même manière [14, 18].



Référence-Bibliographie

- [1] S. Rochut, "Approche expérimentale par ESI/ITMS et théorique des affinités cationiques (Na^+) d'acides aminés, de bases nucléiques et de nucléosides," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2004.
- [2] T. Leininger and J. Toulouse, "Relever le défi de la résolution de l'équation de Schrödinger," *L'Actualité Chimique*, vol. 382, pp. 13-21, 2014.
- [3] P. Pluvinage, "Nouvelle famille de solutions approchées pour certaines équations de Schrödinger non séparables. Application à l'état fondamental de l'hélium," *Journal de Physique et le Radium*, vol. 12, pp. 789-792, 1951.
- [4] H. Salami, "Étude des spectres électroniques et courbes de potentiel de dimères alcalins hétéronucléaires," Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [5] M. E. A. Nouairi, "ETUDE THEORIQUE DE L'INCLUSION D'UNE MOLECULE THERAPEUTIQUE DANS LA BETA-CYCLODEXTRINE," 2018.
- [6] I. Nasser, M. Abdelmonem, H. Bahlouli, and A. Alhaidari, "The rotating Morse potential model for diatomic molecules in the tridiagonal J-matrix representation: I. Bound states," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 40, p. 4245, 2007.
- [7] L. Sadr-Arani, "Étude de l'ionisation et de la fragmentation de bases de l'ADN-ARN par la théorie de la fonctionnelle de la densité," Université Claude Bernard-Lyon I, 2014.
- [8] T. Saoud, "Calcul computationnel des modes vibrationnels d'un dérivé de l'adénine."
- [9] Y. Ajili, "Etude de la dynamique d'excitation ro-vibrationnelle de molécules d'intérêt astrophysique par collision avec He ou H_2 ," Paris Est, 2014.
- [10] M. Roudjane, "Etude expérimentale et théorique des spectres d'émission et d'absorption VUV des molécules H_2 , D_2 et HD ," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [11] G. Péoux, "Étude théorique par la méthode des paquets d'ondes quantiques de la photodissociation de la molécule HBr et des collisions réactives indirectes du type $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$," 1997.
- [12] Y. Cornaton, "Etude quantique des liaisons fortes et faibles: développement de fonctionnelles" doubles-hybrides" et de surfaces de potentiel analytiques," Université de Strasbourg, 2013.
- [13] Y. Xu, "Etude de la diffusion du carbone dans le zirconium et la zirconie en volume des gaines de combustible usées par simulations multi-échelles," Paris Saclay, 2015.

- [14] I. Del Rosal, "Modélisation de nanoparticules produites par voie organométallique et de catalyseurs greffés: structure, spectroscopie, réactivité," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [15] Z. REZKALLAH, "Ionisation de petites molécules par impact d'électrons: études dynamique et de structure," 2014.
- [16] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, "Approximate self-consistent molecular orbital theory. I. Invariant procedures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, pp. S129-S135, 1965.
- [17] A. Ronveaux, M.-C. Dumont-Lepage, and R. Gérard, "Potentiels sphéroïdaux pour l'équation de Schrödinger. I. Caractérisation d'un état lié," in *Annales de l'IHP Physique théorique*, 1975, pp. 291-304.
- [18] S. Rau, J. Main, and G. Wunner, "Variational methods with coupled Gaussian functions for Bose-Einstein condensates with long-range interactions. I. General concept," *Physical Review A*, vol. 82, p. 023610, 2010.

Chapitre II

Potentiel de Morse

Introduction

Les potentiels de liaison décrivent les liaisons « explicites » entre des atomes spécifiques.

Ils sont seulement fonctions des distances interatomiques parmi les différents potentiels de liaison possibles on trouve :

- Potentiel harmonique.
- Potentiel de morse.

II.1. Potentiel harmonique

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 systèmes en physique quantique qui décrivent les propriétés du mouvement des petites particules comme l'électron.

II.1.1. Modèle du vibreur harmonique

Soit une particule de masse m soumise à un potentiel harmonique tel que [1, 2] :

$$V(r) = \frac{1}{2\omega^2 m r^2} \quad (46)$$

Où :

ω : vitesse angulaire

m : la masse

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

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} m \omega^2 x \right) \quad (47)$$

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

$$\frac{\hbar^2}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi + \left(E - \frac{m\omega^2}{2} r^2 \right) \psi(x) = 0 \quad (48)$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien H sont alors de la forme :

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (49)$$

Où : ν : nombre quantique de vibration.

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

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r \right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2 \right) \quad (50)$$

Où :

H_n : Polynôme d'Hermite.

II.1.2. Courbe de potentiel harmonique

La figure (II.1) montre les états et les fonctions d'onde des trois premiers niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique.

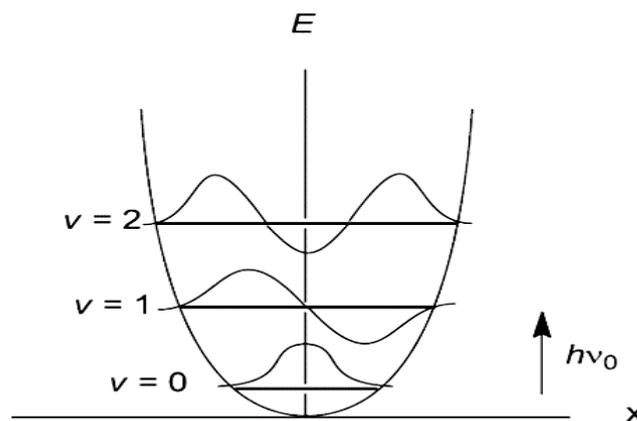


Figure (II.1) : courbe d'un potentiel harmonique

Le potentiel harmonique est limité pour des petites vibrations car :

- A cause de l'équidistance des niveaux énergétiques, tous les transitions se produisent à la même fréquence ($h\nu$).
- 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 électroniques s'interpénètrent et la force de la répulsion augmente énormément, et donc l'énergie potentielle d'interaction tend vers une constante.

II.2. Potentiel de Morse

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 est 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 II.2) [3].

Définition

Le potentiel de Morse est un oscillateur (*système physique*), nommé d'après le physicien Philip Morse. Le système quantique du potentiel de Morse est un modèle réaliste pour étudier les vibrations d'atomes dans une molécule diatomique [4].

II.2.2. 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 [5] :

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 [6, 7] :

$$V(r) = D_e \left[1 - \exp[-\alpha(r - r_e)] \right]^2 \quad (51)$$

Où :

r_e : La distance d'équilibre

r : La distance entre atomes

α : Paramètre contrôlant la largeur du puits de potentiel.

D_e : l'énergie de dissociation.

$$E_{t\alpha} = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}} \quad (52)$$

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 :

$$H\psi = E\psi \quad (53)$$

Où :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right)^2 \quad (54)$$

$$V = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)} \right)^2 \quad (55)$$

Avec :

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

La forme de l'expression de morse $V(r)$, est meilleur pour tout r (de 0 à ∞) ; et pas seulement pour la région locale autour de r_{eq} (oscillateur harmonique) comme le montre la courbe de la figure (II.2) [8, 9].

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 à mesure que l'énergie se rapproche de l'énergie de dissociation, donc on peut dire que :

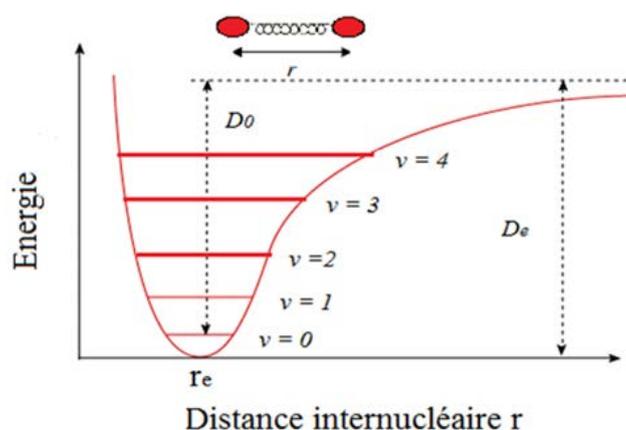


Figure (II.2) courbe de morse

Dans ce travail nous avons choisi le potentiel de morse pour les raisons suivantes :

- La courbe de Morse a été utilisée de manière assez générale en raison de la simplicité de sa forme et de la commodité d'obtenir les niveaux d'énergie dans forme fermée [10].
- Le potentiel de morse a été l'un des plus utiles et pratiques modèle. Il donne une excellente description qualitative de l'interaction entre les deux atomes dans une molécule diatomique [11].
- C' est une bonne approximation des modes vibrationnels.
- Il joue un rôle dominant dans la description de l'interaction des atomes molécules diatomiques et même polyatomiques .

Son système quantique est un modèle réaliste pour étudier les vibrations d'atomes dans une molécule diatomique [12].

Référence-Bibliographie

- [1] A. V. Assis, "On Dialectics of Physical Systems, Schrodinger Equation and Collapse of the Wave Function: Critical Behaviour for Quantum Computing," 2013.
- [2] Z. KHIAT, "Application de l'intégrale de chemin à certains systèmes quantiques déformés," 2014.
- [3] G.-D. Zhang, J.-Y. Liu, L.-H. Zhang, W. Zhou, and C.-S. Jia, "Modified Rosen-Morse potential-energy model for diatomic molecules," *Physical Review A*, vol. 86, p. 062510, 12/18/ 2012.
- [4] A. Hertz, "États cohérents et comprimés du potentiel de Morse et intrication créée par un miroir semi-transparent," 2013.
- [5] J. Slater, "Morse's contribution to atomic, molecular, and solid state physics," In *Honors of Philip M. Morse* edited by H. Feshbach and K. Ingard, The MIT Press, Camb., Mass., and London, England, 1969.
- [6] S. M. Ikhdair, "Rotational and vibrational diatomic molecule in the Klein–Gordon equation with hyperbolic scalar and vector potentials," *International Journal of Modern Physics C*, vol. 20, pp. 1563-1582, 2009.
- [7] Y. Varshni, "Approximations for the inner branch of potential curves of diatomic molecules," *Canadian journal of chemistry*, vol. 66, pp. 763-766, 1988.
- [8] D. J. Baye, "Mécanique Quantique: Première partie: Notions de base," 2007.
- [9] N. Boussaid, M. Caponigro, and T. Chambrion, "An approximate controllability result with continuous spectrum: the Morse potential with dipolar interaction," in *2015 Proceedings of the Conference on Control and its Applications*, 2015, pp. 454-461.
- [10] H. M. Hulburt and J. O. Hirschfelder, "Potential energy functions for diatomic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, pp. 61-69, 1941.
- [11] C. Berkdemir and J. Han, "Any l -state solutions of the Morse potential through the Pekeris approximation and Nikiforov–Uvarov method," *Chemical physics letters*, vol. 409, pp. 203-207, 2005.
- [12] I. Nasser, M. Abdelmonem, H. Bahlouli, and A. Alhaidari, "The rotating Morse potential model for diatomic molecules in the tridiagonal J -matrix representation: I. Bound states," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 40, p. 4245, 2007.

Chapitre III

Les fonctions B-Spline

Introduction

Avant de rentrer dans les détails de la résolution de l'équation de Schrödinger, il faut revenir sur les propriétés des fonctions d'ondes, solution de système.

En mécanique quantique aucune information sur la position exacte de la particule n'est possible, on peut seulement exprimer la probabilité de la trouver à l'instant t dans un volume autour d'un point.

$$dp = \psi^*(r, t)\psi(r, t)dv \quad (56)$$

Pour une équation de Schrödinger indépendante du temps, on peut écrire la probabilité :

$$P = \int_v dp = \int_v \psi^*(r, t)\psi(r, t)dv \quad (57)$$

Pour que le système soit accepté physiquement, les fonctions d'ondes doivent satisfaire certaines propriétés.

- Continuité.
- Carré sommable.
- Dérivé continu.
- Fonction normalisés.

III.1. Les B-splines

III.1.1. Fonction spline :

- Une spline peut être considérée comme un polynôme par morceaux.
- Une fonction spline, est une combinaison linéaire de B-splines .

III.1.2.B-Splines

B-spline est juste une constante sur un intervalle entre deux nœuds, il est facile de calculer les B-splines récursivement, pour tout degré désiré du polynôme [1].

III.1.2.1. Propriété de B-splines

Une fonction spline est définie par une série de segments polynomiaux, construits dans une manière de maintenir la continuité jusqu'à un certain dérivé degré.

La B-spline est définie récursivement comme suit [1, 2] :

$$B_i^0 = \begin{cases} 1, \mathcal{X} \in [\mathcal{X}_i, \mathcal{X}_{i+1}] \\ 0, \text{sinon} \end{cases}$$

et pour tout $k \leq l$

$$B_{ik}(x) = W_{ik}(x) B_{i,k-1}(x) + (1 - W_{i+1,k}(x)) B_{i+1,k-1}(x) \quad (58)$$

III.1.2.2. B-Splines uniformes.

Elles correspondent au cas où les nœuds t_i sont uniformes.

On pose $t_i = i$ pour tout $i = 0, \dots, m$. Alors on montre que [3] :

$$B_{i,k}(x+1) = B_{i-1,k}(x) \text{ et } B_{0,k}(k+1-1) = B_{0,k}(x) \quad (59)$$

La matrice de colocalisation B-spline, A, est non singulière si et seulement si les éléments diagonaux sont positifs pour : $i = 1; \dots, n$, cette condition est équivalente aux conditions de Schoenberg-Whitney :

$$t_i < x_i < t_{i+d+1}; \quad i = 1; 2; \dots, n$$

À condition de :

$$x_i = t_i \quad \text{Si} \quad t_i = \dots = t_{i+d}$$

III.2.2. Nœuds

On appelle nœuds les points intérieurs de la table choisis pour définir les zones sur les quelles un unique polynôme va être appliqué. Ces points doivent choisis aussi judicieusement que possible, en fonction de la forme et l'allure générale de la surface à représenter [1].

III.2.3. Courbes B-Splines

On se donne un vecteur de nœuds (t_0, \dots, t_m) et des points P_0, \dots, P_m dans R_n ,

Appelés points de contrôles et qui forment ensemble le polygone de contrôle.

La courbe [3, 4] :

$$t \mapsto X(t) = \sum P_i B_{i,k}(t) \quad (60)$$

III.3. B-splines d'ordre 4 :

Les splines d'ordre m sont des fonctions définies dans les intervalles [5, 6, 7] :

$$x_k \leq x \leq x_{k+m+1}$$

S'écrit :

$$B_k^{m-1}(x) = \frac{x - x_k}{x_{m+k} - x_k} B_k^m + \frac{x_{m+k+1} - x}{x_{m+k+1} - x_{k+1}} B_{i+1,l+1}^m(x) \quad (61)$$

Où :

$$m = 1, \dots, (m-1).$$

En tenant compte de la condition initiale :

$$B_k^1(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour: } x_k \leq x \leq x_{k+1} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

On peut représenter les fonctions B-splines d'ordre "4" dans le tableau suivant :

Tableau III.1

Les splines d'ordre m sont des fonctions polynomiales définies dans les intervalles : $x_k \leq x \leq x_{k+m+1}$

Les fonctions B-splines d'ordre "4"	L'intervalle de x
$X_i = \frac{1}{6h^3}(x - x_i)^3$	$x_i \leq x \leq x_{i+1}$
$Y_i = -\frac{1}{2h^3}(x - x_i)^3 + \frac{2}{h^2}(x - x_i)^2 - \frac{2}{h}(x - x_i) + \frac{2}{3}$	$x_{i+1} \leq x \leq x_{i+2}$
$Z_i = \frac{1}{2h^3}(x - x_i)^3 - \frac{4}{h^2}(x - x_i)^2 + \frac{10}{h}(x - x_i) - \frac{22}{3}$	$x_{i+2} \leq x \leq x_{i+3}$
$W_i = \frac{1}{6h^3}(x_{i+4} - x)^3$	$x_{i+3} \leq x \leq x_{i+4}$



Référence-Bibliographie

- [1] F. Planchet and P. Winter, "L'utilisation des splines bidimensionnels pour l'estimation de lois de maintien en arr^{\^} et de travail," *arXiv preprint arXiv:1001.1907*, 2010.
- [2] J. A. Holloway, "Solutions of Inequality Constrained Spline Optimization Problems with the Active Set Method," 2015.
- [3] L. Busé, "Géométrie différentielle et applications," 2004.
- [4] M. Unser, A. Aldroubi, and M. Eden, "B-spline signal processing. I. Theory," *IEEE transactions on signal processing*, vol. 41, pp. 821-833, 1993.
- [5] P. Pansu, "Courbes B-splines," 2004.
- [6] B. Johs and J. S. Hale, "Dielectric function representation by B-splines," *physica status solidi (a)*, vol. 205, pp. 715-719, 2008.
- [7] C. Carasso, "Méthodes numériques pour l'obtention de fonctions-spline," Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 1966.

Conclusion

Dans le premier chapitre, nous avons présenté L'équation de Schrödinger indépendante du temp et la Structure de l 'hamiltonien moléculaire, nous passons en revue les méthodes d'approximations les plus usuelles, après l'équation de Schrödinger dans un potentiel central, et l'énergie de vibration et de rotation.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les différents potentiels de liaison possibles, le potentiel harmonique et le potentiel de morse.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous assoyons d'introduire la méthode B-splines sous sa forme analytique.

Chapitre IV
Traitement analytique
et développement
numérique

IV.1. Calcul de l'énergie dans le cas d'une molécule diatomique

Soit une molécule formée de deux atomes AB. Nous supposons que chaque atome va utiliser une seule orbitale atomique (OA) de valence.

Prenons $V(r)$ l'énergie potentielle de la molécule AB elle prend la forme d'une fonction de Morse [1] :

$$V(r) = D_e (1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2 \quad (62)$$

On écrit l'équation de Schrödinger indépendante du temps de la molécule AB :

$$E \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (63)$$

La fonction d'onde Ψ s'identifie aux fonctions B-splines (équivalence avec la méthode LCAO).

$$|\psi\rangle = \sum C_i |B_i\rangle \quad (64)$$

$$\langle \psi | = \sum C_i^* \langle B_i | \quad (65)$$

D'où :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_i \sum_j C_i^* \langle B_i | C_j B_j \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \langle B_i | B_j \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \langle B_i | B_j \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j B_{ij}$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j \langle B_i | H | B_j \rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j H_{ij}$$

$$E \sum_{ij} C_i^* C_j B_{ij} = \sum_{ij} C_i^* C_j H_{ij} \quad (66)$$

Choisissons les coefficients C_i de façon à minimiser l'énergie E (la méthode de variation)

On dérive (IV.2) terme à terme par rapport à C_i^* :

$$\frac{\partial E}{\partial C_i^*} \langle \psi | \psi \rangle + E \frac{\partial}{\partial C_i^*} \langle \psi | \psi \rangle = \frac{\partial}{\partial C_i^*} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (67)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_i^*} = 0 \text{ (La méthode variationnelle)}$$

On obtient alors :

$$E \frac{\partial}{\partial C_i^*} \langle \psi | \psi \rangle = \frac{\partial}{\partial C_i^*} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (68)$$

Dérivons (IV.3) terme à terme par rapport à C_i

$$\frac{d}{dc_i^*} \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{ij} \frac{d}{dc_i^*} (c_i^* c_j) \langle B_{ij} \rangle \quad (69)$$

$$\frac{d}{dc_i^*} \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{ij} \frac{d}{dc_k^*} (c_i^* c_j) \langle B_{ij} \rangle = \sum_{ij} \frac{dc_i^*}{dc_k^*} \langle B_{ij} \rangle \quad (70)$$

Avec :

$$\frac{dc_i^*}{dc_k^*} = \delta_{ik}$$

Ou :

$$\begin{aligned} \delta_{ik} &= 1 \text{ pour } i = k \\ \delta_{ik} &= 0 \text{ pour } i \neq k \end{aligned}$$

Donc :

$$\sum_{ij} \frac{dc_i^*}{dc_k^*} C_j \langle B_{ij} \rangle = \sum_{ij} \delta_{ik} C_j \langle B_{ij} \rangle \quad (71)$$

Et pour $K = i$

$$\frac{d}{dc_i^*} \langle \psi | \psi \rangle = \sum_j c_j \langle B_{ij} \rangle = \sum_j \int_0^\infty C_j B_{ij} dv \quad (72)$$

$$\sum_j c_j \langle B_{ij} \rangle = \sum_j \int_0^\infty C_j B_{ij} dv \quad (73)$$

et

$$B_{ij} = \langle B_i | B_j \rangle = \int B_i^* B_j dv \quad (74)$$

La dérivation du 2^{ème} terme de l'équation (IV.2)

$$\frac{d}{dc_i^*} \langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{d}{dc_i^*} \sum_{ij} c_i^* c_j \langle H_{ij} \rangle = \sum_j c_j \langle H_{ij} \rangle \quad (75)$$

$$\sum_j c_j \langle H_{ij} \rangle = \sum_j C_j \int_0^\infty B_i \left(\hat{H} \right) B_j dv \quad (76)$$

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)}{2\mu r} \quad (77)$$

\hat{H} : l'hamiltonien du système étudié.

V(r): potentiel de Morse

Les conditions $\frac{dE}{dc_i^*} = 0$ conduisent aux systèmes linéaires et homogènes suivants :

$$|A_{ij} - B_{ij}| C_j = 0 \quad (78)$$

Ou :

$$A_{ij} = \sum_j C_j \int_0^\infty B_i \left(\hat{H} \right) B_j dv \quad (79)$$

$$B_{ij} = \sum_j \int_0^\infty C_j B_{ij} dv \quad (80)$$

Avec :

$$A_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{pour } j \leq i - m \\ 0, & \text{pour } j \geq i + m \end{cases}$$

$$B_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{pour } j \leq i - m \\ 0, & \text{pour } j \geq i + m \end{cases}$$

m : est l'ordre de B-spline.

$[A_{ij}]$ et $[B_{ij}]$ sont des matrices.

$\{C\}$: les coefficients C_i

E : l'énergie

Ce système possède des solutions si le déterminant de (IV.4) est nul. On obtient ainsi l'équation séculaire de degré q , sa résolution donne q racines réelles de E .

Si toutes les racines sont simples, à chacune d'elle correspond une fonction d'onde ψ_q , définie à un facteur près.

IV.2. Traitement analytique des solutions : Séries entière

Pour effectuer une meilleure comparaison avec nos calculs. Nous allons utiliser une solution complètement analytique (Séries entière) de l'équation de Schrödinger dans le cas d'une vibration moléculaire quelconque stimulée par le potentiel de Morse [2].

Les solutions de l'équation de Schrödinger par les séries entière pour $l = 0$

Sont :

$$E_n = V_0 \left(1 - \frac{n+\frac{1}{2}}{\alpha} \right)^2 \quad (81)$$

Où :

V_0 : énergie de dissociation de la molécule

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} V_0 \quad (82)$$

Pour les différentes valeurs de n , les fonctions d'onde correspondantes s'écrivent :

$$R_n(r) = e^{\frac{-x}{2}} x^k \frac{1}{r} \sum_{p=0}^n \alpha_p x^p \quad (83)$$

Avec :

$$K^2 = \alpha^2 \left(1 - \frac{n + 1/2}{\alpha} \right) \quad (84)$$

$$\alpha_p = \frac{(p - \alpha + k, \dots)}{p(p + 2k)} \alpha_{p-1} \quad (85)$$

$$x = 2\alpha e^{-(r-r_0)} \quad (86)$$

IV.3. Développements numériques

D'après l'étude analytique si dessus, nous allons calculer les énergies de vibration rotation de la molécule HBr, dont on connaît les valeurs et les états propres.

La recherche des solutions de l'équation de Schrödinger se fait par l'introduction d'une base contrôlée de type B-splines. Nous allons utiliser le système matriciel suivant :

$$[A - BE] \{C_i\} = 0 \quad (87)$$

Avec :

[B] : matrice représentant la partie probabilité

[A] : matrice renfermant la partie cinétique et la partie du potentiel

{C_i} : les coefficients C_i

E : est l'énergie

Les constantes relatives à la molécule HBr sont données par :

$$V_0 = 3,754 \text{ eV}, X_0 = 1.413A^\circ, \frac{\hbar^2}{2\mu} = 0.0021162239005516406 \quad [1]$$

IV.3.1 Calcul des énergies (l=0) : (En ne tenant pas compte du terme de rotation)

Les fonctions B-spline d'ordre "4" avec le pas de 0.1 sont rassemblées dans le tableau :

Tableau IV.1

Les fonctions B-splines d'ordre 4	
$X_i = ((1.66667 \times 10^2)(x - x_i)^3)$	
$Y_i = (-500(x - x_i)^3 + 200(x - x_i)^2 - 20(x - x_i) + 2/3)$	
$Z_i = (500(x - x_i)^3 - 400(x - x_i)^2 + 100(x - x_i) - 22/3)$	
$W_i = ((1.66667 \times 10^2)(x)^3)$	

Calcul avec les points suivants

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁
1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2

IV.3.1.1 Calcul des éléments de la matrice [B]

$$b_{11} = \int_1^{1.1} X_1^2 dx + \int_{1.1}^{1.2} Y_1^2 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_1^2 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_1^2 dx$$

$$b_{12} = \int_{1.1}^{1.2} Y_1 X_2 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_1 Y_2 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_1 Z_2 dx$$

$$b_{13} = \int_{1.2}^{1.3} Z_1 X_3 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_1 Y_3 dx$$

$$b_{14} = \int_{1.2}^{1.3} W_1 X_4 dx$$

$$b_{15} = b_{16} = b_{17} = 0$$

$$b_{21} = \int_{1.1}^{1.2} X_2 Y_1 dx + \int_{1.2}^{1.3} Y_2 Z_1 dx + \int_{1.3}^{1.4} Z_2 W_1 dx$$

$$b_{22} = \int_{1.1}^{1.2} X_2^2 dx + \int_{1.2}^{1.3} Y_2^2 dx + \int_{1.3}^{1.4} Z_2^2 dx + \int_{1.4}^{1.5} W_2^2 dx$$

$$b_{23} = \int_{1.1}^{1.2} Y_2 X_3 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_2 Y_3 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_2 Z_3 dx$$

IV.3.1.2. Calcul des éléments de la matrice [A]

$$a_{11} = \int_1^{1.1} X_1 H X_1 dx + \int_{1.1}^{1.2} Y_1 H Y_1 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_1 H Z_1 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_1 H W_1 dx$$

$$a_{12} = \int_{1.1}^{1.2} Y_1 H X_2 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_1 H Y_2 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_1 H Z_2 dx$$

$$a_{13} = \int_{1.2}^{1.3} Z_1 H X_3 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_1 H Y_3 dx$$

$$a_{14} = \int_{1.2}^{1.3} W_1 H X_4 dx$$

$$a_{21} = \int_{1.1}^{1.2} X_2 H Y_1 dx + \int_{1.2}^{1.3} Y_2 H Z_1 dx + \int_{1.3}^{1.4} Z_2 H W_1 dx$$

$$a_{22} = \int_1^{1.1} X_2 H X_2 dx + \int_{1.1}^{1.2} Y_2 H Y_2 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_2 H Z_2 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_2 H W_2 dx$$

$$a_{23} = \int_{1.1}^{1.2} Y_2 H X_3 dx + \int_{1.2}^{1.3} Z_2 H Y_3 dx + \int_{1.3}^{1.4} W_2 H Z_3 dx$$

Pour trouver les énergies et les états propres tirée du système algébrique homogène précédent, on compose la matrice [G] sous la forme :

$$G = [A - BE] \quad (88)$$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Le tableau 02 représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.1 [I-2]

Tableau IV.2

Energie (ev)	E analytique	E numérique
E₀	-3.66539	-3.68425
E₁	-3.4913	-3.4511
E₂	-3.32157	/
E₃	-3.15601	/

Le tableau 03 : représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.1

Tableau IV.3:

Energie (eV)	Analytique (eV)	E numé [0.8-2]	E numé [0.2-2.1]	E numé [0.8-2.1]	E numé [1-2]	E numé [0.8-1.9]
E₀	-3.66539	-3.6829	-3.64042	-3.68286	-3.68544	-3.66501
E₁	-3.4913	-3.533	-3.2761	-3.50059	-3.60587	-3.48535
E₂	-3.32157	-3.5011	-3.2339	-3.34365	-3.46088	-3.28955
E₃	-3.15601	-3.2162	-3.1540	/	/	-3.06348

Le tableau 04 représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.05

Tableau IV. 4

Energie(ev)	E analytique	E numérique
E ₀	-3.66539	-3.64711
E ₁	-3.4913	-3.58104
E ₂	-3.32157	-3.5088
E ₃	-3.15601	/

Le tableau 05 représente les énergies fondamentales et excitées du pas 0.08

Tableau IV. 5

Energie (ev)	E analytique	E numérique
E ₀	-3.66539	-3.43429
E ₁	-3.4913	-3.28531
E ₂	-3.32157	/
E ₃	-3.15601	/

Le tableau 06 les énergies fondamentales et excitées pour les différents pas sont regroupées.

Tableau IV. 6

Energie(ev)	E Analytique	E Numérique					
Intervalle	-	[1-1.8]	[0.8-2]	[0.8-2]	[0.2 -2.1]	[0.8-2.1]	[1-2]
Pas	-	0.05	0.08	0.1	0.1	0.1	0.1
E ₀	-3.66539	-3.64711	-3.43429	-3.6682	-3.64042	-3.68286	-3.60587
E ₁	-3.4913	-3.58104	-3.28531	-3.53300	-3.2761	-3.50059	-3.49603
E ₂	-3.32157	-3.5088	/	-3.5011	-3.2339	-3.34365	/
E ₃	-3.15601	/	/	-3.21628	-3.1540	/	/

IV.4. Représentation des états

Les fonctions d'ondes correspondantes aux énergies calculées sont représentées graphiquement à partir de la combinaison linéaire suivante :

$$\psi(x) = \sum C_i B_i(x)$$

Où :

C_i : sont les coefficients correspondants à chaque énergie.

$B_i(x)$: sont les fonctions B-splines.

Nous avons trouvé que les B-splines d'ordre "4", contient quatre fonctions indicés (X_i, Y_i, Z_i, W_i) ces fonctions sont définies dans les intervalles suivantes :

$$x \in [x_1, x_2] = a_1 \Rightarrow B_1(x) = X_1$$

$$x \in [x_2, x_3] = a_2 \Rightarrow B_1(x) = Y_1$$

$$x \in [x_3, x_4] = a_3 \Rightarrow B_1(x) = Z_1$$

$$x \in [x_4, x_5] = a_4 \Rightarrow B_1(x) = W_1$$

$$x \in [x_2, x_3] = a_2 \Rightarrow B_2(x) = X_2$$

$$x \in [x_3, x_4] = a_3 \Rightarrow B_2(x) = Y_2$$

$$x \in [x_4, x_5] = a_4 \Rightarrow B_2(x) = Z_2$$

$$x \in [x_5, x_6] = a_5 \Rightarrow B_2(x) = W_2$$

.

.

.

.

.

Jusqu'à :

$$x \in [x_n, x_{n+1}] = a_n \Rightarrow B_n(x) = X_n$$

$$x \in [x_{n+1}, x_{n+2}] = a_{n+1} \Rightarrow B_n(x) = Y_n$$

$$x \in [x_{n+2}, x_{n+3}] = a_{n+2} \Rightarrow B_n(x) = Z_n$$

$$x \in [x_{n+3}, x_{n+4}] = a_{n+3} \Rightarrow B_n(x) = W_n$$

Donc : $\psi(x)$ se coïncide avec l'une des fonctions $\Psi_{a_i}(x)$ dans l'intervalle correspondant.

$$\psi_{a_1}(x) = C_1 B_1(x) = C_1 X_1$$

$$\psi_{a_2}(x) = C_1 B_1(x) + C_2 B_2(x) = C_1 Y_1 + C_2 X_2$$

$$\psi_{a_3}(x) = C_1 B_1(x) + C_2 B_2(x) + C_3 B_3(x) = C_1 Z_1 + C_2 Y_2 + C_3 X_3$$

$$\psi_{a_4}(x) = C_1 B_1(x) + C_2 B_2(x) + C_3 B_3(x) = C_1 W_1 + C_2 Z_2 + C_3 Y_3 + C_4 X_4$$

$$\psi_{a_5}(x) = C_1 B_1(x) + C_2 B_2(x) + C_3 B_3(x) = C_1 W_2 + C_3 Z_3 + C_4 Y_4 + C_5 X_5$$

$$\psi_{a_6}(x) = C_1 B_1(x) + C_2 B_2(x) + C_3 B_3(x) = C_3 W_3 + C_4 Z_4 + C_5 Y_5 + C_6 X_6$$

$$\psi_{a_{n+2}}(x) = C_n B_n(x) = C_n W_n$$

Mais ce qui nous intéresse c'est $R(x)$:

$$R(x) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\psi_{a_1}(x)}{x} \text{ si } x \in a_1 \\ \frac{\psi_{a_2}(x)}{x} \text{ si } x \in a_2 \\ \frac{\psi_{a_3}(x)}{x} \text{ si } x \in a_3 \\ \vdots \\ \frac{\psi_{a_{n+2}}(x)}{x} \text{ si } x \in a_{n+2} \end{array} \right\}$$

Exemple :

La courbe de la figure 1, a été tracée de la manière suivante :

- L'intervalle choisi est [0.8 – 1.9].
- Le pas 0.1.
- Les fonctions B – splines d'ordre "4" sont rassemblées dans le tableau suivant :

Les fonctions B-splines d'ordre "4"
$X_i = ((1.66667 \times 10^2)(x - x_i)^3)$
$Y_i = (-500(x - x_i)^3 + 200(x - x_i)^2 - 20(x - x_i) + 2/3)$
$Z_i = (500(x - x_i)^3 - 400(x - x_i)^2 + 100(x - x_i) - 22/3)$
$W_i = ((1.66667 \times 10^2)(x_i + 4 - x_i)^3)$

- Les coefficients qui correspondent à l'énergie fondamentale sont :

$$C_{i=} \begin{pmatrix} -0.0032325690311606 \\ -0.0330376965723975 \\ -0.1651329729867083 \\ -0.4270879907705474 \\ -0.6190731677214654 \\ -0.5465867479307313 \\ -0.3032113073713094 \\ -0.1236092777698984 \end{pmatrix}$$

Dans l'intervalle :

$$a_1 = [0.8, 0.9] \text{ on a } \Psi_{a_1}(x) = C_1 B_1(x) = (-0.0032325690311606) X_1$$

$$a_2 = [0.9, 1] \text{ on a } \Psi_{a_2}(x) = C_1 B_1(x) + C_2 B_2(x) = C_1 Y_1 + C_2 X_2 =$$

$$(0.0032325690311606) Y_1$$

$$+ (-0.0330376965723975) X_2$$

Donc la fonction finale est :

$$R(x) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi_{a_1}(x)}{x} \text{ si } x \in a_1 \\ \frac{\Psi_{a_2}(x)}{x} \text{ si } x \in a_2 \\ \frac{\Psi_{a_3}(x)}{x} \text{ si } x \in a_3 \\ \vdots \\ \frac{\Psi_{a_{n+3}}(x)}{x} \text{ si } x \in a_{n+3} \end{array} \right\}$$

IV.5. Courbes des fonctions d'état pas 0.1 [0.8, 1.9]

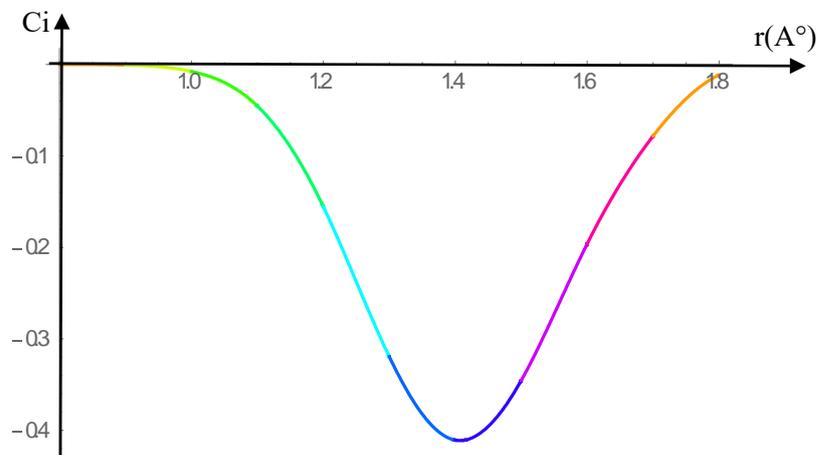


Figure (IV.1) représente l'état fondamentale

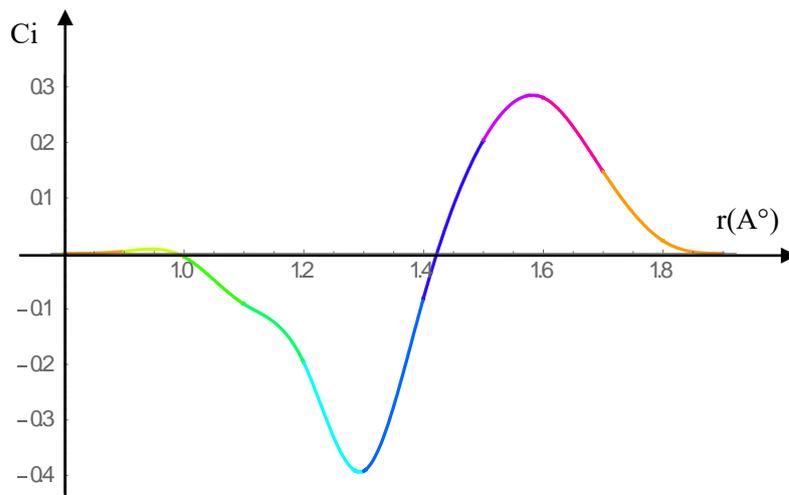


Figure IV.2 : représente le primer état excité

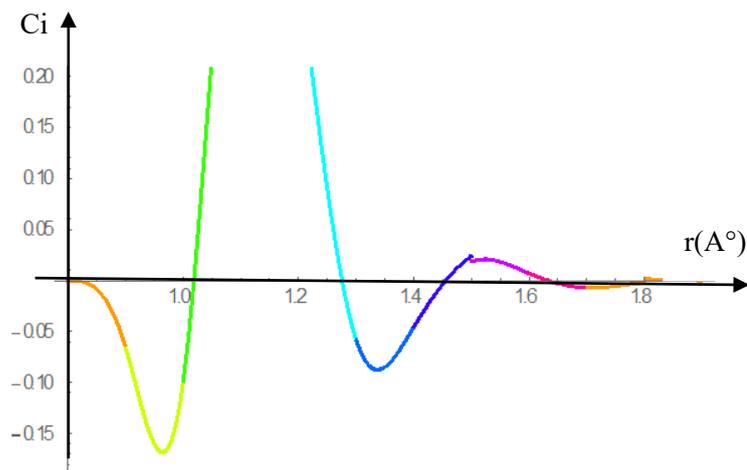


Figure IV.3 : représente 3^{ème} état excité

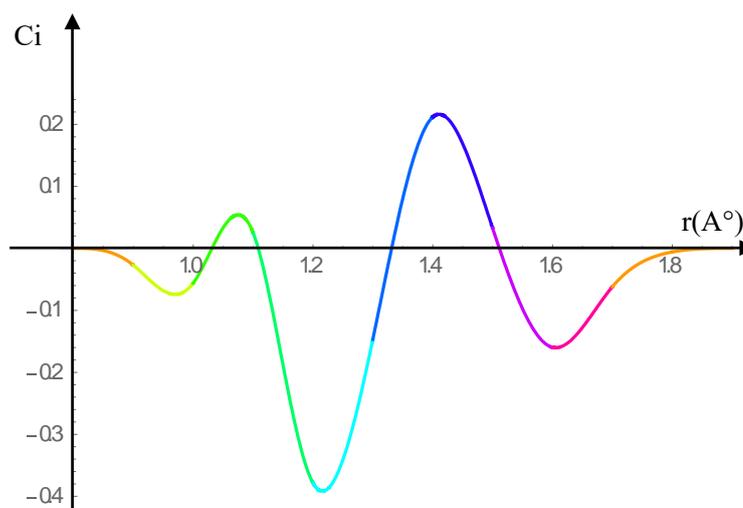


Figure IV.4 : représente 4^{ème} état excité

IV.6. Calcul des énergies en tenant compte du terme de rotation

$$\frac{\hbar^2}{2m} J(J+1)$$

Dans cette partie, on a choisi comme exemple de calcul l'intervalle [0.8, 1.9] avec le pas 0.1, et a titre de comparaison, nous avons calculé les énergies dans le cadre d'une méthode analytique de résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel de Morse baser sur la méthode de transformation de Laplace [3], au moyen de la formule :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2}{2mr^2} [J(J+1)C_0 - \alpha^2(n + \frac{1}{2} - \frac{\xi^2}{\eta\alpha})]$$

Avec :

$$\xi^2 = \frac{2mr^2\hbar^2}{D_0} - \frac{J(J+1)}{2} C_1$$

$$\eta^2 = \frac{2mr^2\hbar^2}{D_0} + \frac{J(J+1)}{2} C_2$$

$$C_0 = 1 - \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} ; C_1 = -\frac{4}{\alpha} - \frac{6}{\alpha^2} ; C_2 = -\frac{1}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2}$$

D_0 Énergie de dissociation de la molécule, α paramètre de Morse caractérise la plage d'action de potentiel.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

J	N	$E_{n, J}$ analytique	$E_{n, J}$ numérique
1	0	- 3.66364	- 3.66712
1	1	- 3.49029	- 3.48748
1	2	- 3.32113	- 3.29179
1	3	- 3.15618	- 3.06589
2	0	- 3.65947	- 3.6713
2	1	- 3.48618	- 3.4917
2	2	- 3.31708	- 3.29626
2	3	- 3. 15219	- 3.0707

Interprétation des résultats

Le calcul numérique des énergies de vibration et rotation de la molécule HBr ont été fait par un outil relativement puissant Mathematica 11.2

Les calculs numériques de l'énergie de la molécule de HBr (dans le cas de potentiel de Morse, et par l'introduction des fonctions B-splines) nous ont permis d'obtenir des résultats approchés de l'état fondamental, ainsi les différents états excités.

D'après l'ensemble des résultats on peut noter les remarques :

- Dans le même intervalle quand on augmente le pas, on obtient des valeurs propres meilleures, exemple l'intervalle [0.8 - 2] avec les pas 0.08 et 0.1
 - ✓ Dans le même pas quand on diminue l'intervalle, on a trouvé des énergies meilleures avec une certaine limite.
 - ✓ Les résultats de l'intervalle [0.8 - 1.9] sont les plus proches de calculs analytiques.
 - ✓ Les résultats de calcul d'énergie en tenant compte du terme de rotation sont très proches de celles calculées analytiquement.



Conclusion générale.

Conclusion générale

Les résultats présentés dans ce travail est dont l'idée directrice concerne l'efficacité du choix de la méthode de B-spline dans le calcul des énergies de vibration et rotation, et les états correspondants.

Après une brève introduction, nous avons passé à l'équation de Schrödinger et son utilisation dans un potentiel central, en tenant compte des approximations de bases (chapitre 1), nous avons ensuite introduit le choix du potentiel (Chapitre 2), ainsi que les fonctions d'ondes, fonctions B-splines (chapitre 3).

Nous avons pu extraire de la méthode B-spline une forme analytique dont les coefficients sont calculés numériquement.

Pour effectuer une meilleure comparaison de nos résultats, nous avons pris un cas analytique très soluble, celui des séries entières ($l = 0$). Et dans le cas ($l \neq 0$) la solution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel de Morse, basé sur la méthode du transformateur de Laplace (pris de la littérature).

D'après les calculs obtenus dans ce travail, on peut conclure :

- Le bon choix de l'intervalle peut donner des résultats satisfaisants.
- l'intervalle de calcul doit être inclus tous les fonctions qu'on doit calculer.

Afin d'augmenter la précision des résultats, il faut aller plus loin, avec des B-splines d'ordre supérieur 5, 6, 7, etc...



Référence Bibliographie

[1] N. Bouakaz, "calcul des énergies de la molécule HBr par les B-splines d'ordre3 ," mémoire de master 2016.

[2] k. Chabbi, "énergie et état de vibration-rotation des systems déatomiques construis par les B-splines, " thèse de magistere en chimie, 2000.

[3] S. Miraboutalebi and L. Rajaei, "Solutions of N-dimensional Schrödinger equation with Morse potential via Laplace transforms," Journal of Mathematical Chemistry, vol. 52, pp. 1119-1128, 2014.

Résumé

Dans ce travail, nous avons recherché des énergies de vibrations et de rotations et les états correspondants de la molécule de HBr, en introduisant une base de fonctions sous forme de B-spline avec de nombreuses limites dans des champs spéciaux sur l'équation de Schrödinger, en utilisant un potentiel central de type Morse.