

UNIVERSITE DE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Physique Théorique

**TRAITEMENT DES CLASSES DE POTENTIELS
ANHARMONIQUES PAR LA THEORIE DES
PERTURBATIONS VARIATIONNELLES
DE KLEINERT.**

Par

BOUTHELDJA Kadour Abderrahmane

Devant le jury composé de

S. Boukraa	Professeur, U. de Blida	Président
A. Chouchaoui	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examineur
R. Belal	Professeur, U. de Blida	Examineur
T. Doumaz	Chargé de cours, U. de Blida	Examineur
M. Bentaiba	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida le 27 septembre 2005

ملخص

تعتبر الصيغة الرياضية لفاينمان للمكانيك الكمومي المعتمدة على التكملات علي المسلك والمكافئة لصيغ كل من شرودينغروهايزنبرغ كعلاقة ربط بين الميكانيكا الكمومي والميكانيكا التقليدية (الكلاسيكي). فهي تتبلور أساساً حول كائن رياضي معروف باسم الناشر. هذا الأخير يمكن حسابه بدقة في حالة الجسيمة الحرة والهزاز التوافقي إلا أنه لا يمكن حسابه في عدة أنظمة إلا بطرق تقريبية.

من بين هذه الطرق هناك تقريب معروف بتقريب فاينمان وكلاينارت والذي تم تطويره لحساب التكملات علي المسلك في درجات حرارة منتهية. هذا الأخير عرف عدة تحسينات وتم تمديده حد يثا من طرف كلاينارت وفريقه الي نظرية الاضطرابات التغيرية لمصفوفات الكثافة للميكانيكا الإحصائية. بهذه الطريقة يمكننا حساب طاقات المستوى الأساسي لمختلف الكمونات وهذا باستعمال مختلف ثوابت الربط.

في هذا الإطار تلعب الهزازات الغير توافقية ذات بعد واحد و ذات عدة أبعاد ادواراً أساسية في مختلف ميادين الفيزياء والكيمياء حيث تستعمل كنماذج دراسة لمختلف الظواهر المهمة.

هذه المذكرة هو استعمال نظرية الاضطرابات التغيرية لمصفوفات الكثافة لحساب طاقات المستوى الأساسي لمختلف الكمونات الغير توافقية ذات بعد واحد و ذات عدة أبعاد وذلك باستعمال مختلف ثوابت الربط. ومن خلال النتائج المتوصل إليها يمكننا استنتاج أن نظرية الاضطرابات التغيرية والتي تعتبر كتمديد للتقريب التغيري لفاينمان وكلاينارت إلى مصفوفات الكثافة تعطي نتائج جد مرضية في حالة تطبيقها علي الهزازات الغير توافقية سواء كانت ذات بعد واحد أو ذات عدة أبعاد مهما كانت قيمة ثابت الربط.

Abstract

The Feynman's formulation of quantum mechanics based on the path integrals which is equivalent to those of Schrödinger and Heisenberg can be regarded as the bond between quantum and classical mechanics. It crystallizes around a central concept, called the propagator. This last can be calculated exactly for the free particle and the harmonic oscillator. However, for several systems, the exact calculation of the propagator can only be realized through approximation methods.

In recent years, based on a variational approach due to Feynman and Kleinert, a systematic and uniformly convergent variational perturbation theory (VPT) has been developed and extended to the path integrals with fixed endpoints, which is the case in path integrals for the density. By this method, we can calculate the ground state energy for a particle moving in a polynomial or nonpolynomial potential at all temperatures and for all coupling strength.

The anharmonic potential in one and several dimensions play a paramount role in various fields of physics and chemistry, where it can be used like model of study to interpret several interesting phenomena.

The purpose of this memory is to use the VPT to calculate the ground state energy for various classes of anharmonic potentials in one and several dimensions. It is found that the variational perturbation theory gives satisfactory results for all temperatures and all coupling strengths.

RESUME

La formulation de Feynman de la mécanique quantique basée sur les intégrales de chemin qui est équivalente à celles de Schrödinger et de Heisenberg, peut être considérée comme étant le lien entre la mécanique quantique et la mécanique classique. Elle se cristallise autour d'un concept central, appelé le propagateur. Ce dernier peut être calculé exactement aux cas de la particule libre et de l'oscillateur harmonique. Cependant, pour plusieurs systèmes, le calcul exact du propagateur ne peut être réalisé qu'à travers des méthodes d'approximation.

Une méthode d'approximation dite de Feynman-Kleinert a été introduite pour calculer les intégrales de chemin à des températures finies. Après plusieurs améliorations, cette méthode a été étendue récemment par Kleinert et al à une théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité de la mécanique statistique (VPT). Par cette méthode, nous pouvons calculer l'énergie à l'état fondamental pour tous les potentiels polynomiaux ou non polynomiaux et pour toutes les constantes de couplages.

Les potentiels anharmoniques à une et à plusieurs dimensions jouent des rôles primordiaux dans différents domaines de la physique et de la chimie, où ils peuvent être utilisés comme des modèles d'étude pour interpréter plusieurs phénomènes intéressants.

Ce mémoire a pour but d'utiliser la méthode VPT pour calculer l'énergie à l'état fondamental de diverses classes de potentiels anharmoniques à une et à plusieurs dimensions. Aussi bien aux cas des potentiels anharmonique unidimensionnels qu'aux des potentiels anharmoniques multidimensionnels, la méthode VPT donne des résultats satisfaisants même aux forts couplages

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique théorique et interaction rayonnement-matière (LPTHIRM), département de physique, faculté des sciences, université Saad Dahleb de Blida. Il a été dirigé par monsieur Mustapha BENTAIBA, professeur à l'université de Blida, chef département de physique et directeur du laboratoire de physique théorique et interaction rayonnement-matière (LPTHIRM).

Au terme de cette étude, je tiens à rendre hommage à toutes les personnes ayant contribué, à divers titres, à sa réalisation et en particulier:

Dr: Mustapha BENTAIBA, dont la personnalité marquante et le savoir ont fait que je me suis intéressé au formalisme des intégrales de chemin. Il m'a proposé le présent sujet en manifestant un vif intérêt à l'avancement de mes travaux en prodiguant conseils et encouragements ne ménageant ni son temps, ni sa peine, je suis très sincèrement reconnaissant envers lui.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr: Salah BOUKRAA, professeur à l'université de Blida, pour avoir accepté d'assumer la présidence de jury.

Je remercie également : Mr : Ahmed CHOUCHAOUI, professeur à U.S.T.H.B., Mr: Rachid BELAL, professeur à l'université de Blida., Mr: Toufik DOUMAZ, chargé de cours à l'université de Blida., d'avoir bien voulu accepter de participer au jury de ce mémoire.

Je ne saurais oublier ma famille, mes collègues et mes amis, qui n'ont à aucun moment ménagé leur aide. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Enfin, je remercie tous ceux, que je n'ai pas cités, et qui m'ont encouragé avant et pendant la réalisation de ce travail en particulier mes enseignants au LPTHIRM, notamment Mr: Toufik DOUMAZ et Mr: Nour eddine BOUAYED.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	3
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIERES.....	5
LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	6
INTRODUCTION.....	9
1. INTEGRALES DE CHEMIN.....	12
1.1. Introduction.....	12
1.2. De la mécanique classique aux intégrales de chemin.....	12
1.3. Propagateur de Feynman de la mécanique quantique.....	13
1.4. Intégrales de chemin et mécanique statistique.....	17
2. INTEGRALES DE CHEMIN EN PHYSIQUE STATISTIQUE : APPROXIMATION DE FEYNMAN-KLEINERT.....	21
2.1. Introduction.....	21
2.2. Approche variationnelle à la fonction de partition effective classique.....	21
2.3. Fonction de partition harmonique locale d'essai.....	24
2.4. Théorie des perturbations variationnelles.....	29
2.5. Matrices densité.....	31
3. POTENTIELS ANHARMONIQUES ET LEURS APPLICATIONS.....	44
3.1. Introduction.....	44
3.2. Potentiels anharmoniques à une dimension.....	44
3.3. Potentiels anharmoniques à deux dimensions.....	45
3.4. Potentiels anharmoniques à trois dimensions.....	47
4. TRAITEMENT DES CLASSES DE POTENTIELS ANHARMONIQUES PAR LA METHODE VPT.....	50
4.1. Introduction.....	50
4.2. Cas unidimensionnel.....	50
4.3. Cas bidimensionnel.....	56
4.4. Cas tridimensionnel.....	61
4.5. Discussion des résultats.....	75
CONCLUSION.....	78
REFERENCES.....	80

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Tableau 4.1	Energie de l'état fondamental pour l'oscillateur anharmonique quartique	51
Tableau 4.2	Energie de l'état fondamental pour l'oscillateur anharmonique sextique	51
Tableau 4.3	Energie de l'état fondamental pour l'oscillateur doublement anharmonique	52
Tableau 4.4	Energie à l'état fondamental relative au potentiel (4.1)	52
Tableau 4.5	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = \frac{1}{3}, a_{yy} = \frac{1}{4}, a_{zz} = \frac{1}{2}$.	55
Tableau 4.6	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = 0, a_{yy} = \frac{1}{3}, a_{zz} = \frac{1}{4}$.	55
Tableau 4.7	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = a_{yy} = 1, a_{zz} = -1$.	56
Tableau 4.8	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = 1, a_{yy} = \frac{1}{2}, a_{zz} = \frac{1}{4}$.	56
Tableau 4.9	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1$.	57
Tableau 4.10	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = a_{yy} = 1, a_{zz} = 0$.	57
Tableau 4.11	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec $a_{xx} = a_{yy} = 0, a_{xy} = \frac{1}{2}$.	58
Tableau 4.12	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$ avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$.	64
Tableau 4.13	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 0$.	65

Tableau 4.14	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = \frac{1}{2}, a_{yy} = \frac{1}{3}, a_{zz} = \frac{1}{6}, a_{xy} = \frac{1}{2}, a_{xz} = \frac{1}{2}, a_{yz} = \frac{1}{4}$.	65
Tableau 4.15	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = \frac{1}{3}, a_{yy} = \frac{1}{2}, a_{zz} = \frac{1}{4}, a_{xy} = 1, a_{xz} = \frac{1}{2}, a_{yz} = 0$.	66
Tableau 4.16	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 0, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$.	66
Tableau 4.17	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 0$.	67
Tableau 4.18	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = -1$.	67
Tableau 4.19	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = -1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$.	68
Tableau 4.20	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$.	68
Tableau 4.21	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = \frac{1}{2}, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$.	69
Tableau 4.22	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = \frac{1}{3}$.	69
Tableau 4.23	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = \frac{1}{2}, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = \frac{1}{4}$.	70
Tableau 4.24	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.18).	70

Tableau 4.25	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique sextique tridimensionnel (4.19) avec $c_6 = 10^{-3}$.	71
Tableau 4.26	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique sextique tridimensionnel (4.19) avec $c_6 = 1$.	71
Tableau 4.27	Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique sextique tridimensionnel (4.19) avec $c_6 = 10^3$.	72
Figure. 2.1	La dépendance de la température des 9 premières fonctions $C_\beta^{(n)}$.	36

INTRODUCTION

A la fin du XIX^{ème} siècle, la mécanique classique a été incapable d'expliquer plusieurs phénomènes physiques (l'effet photoélectrique, l'effet Compton, le rayonnement du corps noir, le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, etc....), il a été donc, nécessaire de formuler une nouvelle théorie pour donner des explications entières à ces phénomènes .

Deux formalismes mathématiques équivalents ont alors, vu le jour, formulant ainsi la mécanique quantique [1]. D'une part, la mécanique ondulatoire qui initialement introduite par Louis de Broglie et Schrödinger est basée sur une équation différentielle, où les opérateurs sont fixes et les états évoluent dans le temps. D'autre part, la mécanique des matrices qui initialement introduite par Heisenberg est basée principalement sur l'algèbre des matrices, où les opérateurs évoluent dans le temps et les états sont fixés.

Un troisième formalisme de la mécanique quantique a été développée vers 1948 par Feynman [2,3], et porte le nom des intégrales de chemin (Path-Integrals). Ce dernier qui exprime la superposition quantique par une méthode géométrique, est essentiellement basé sur la notion de propagateur, qui représente physiquement l'amplitude de probabilité d'une particule se déplaçant d'un point espace-temps à un autre.

Dans le formalisme des intégrales de chemin, qui peut être considéré comme étant le lien entre la mécanique classique et la mécanique quantique, nous devons considérer non seulement une trajectoire mais une infinité de trajectoires. Contrairement à la mécanique classique où il existe une seule trajectoire, et qui est régie par le principe de moindre action. A chaque chemin est affecté un poids statistique ou amplitude (phase proportionnelle à l'action), le propagateur est alors la somme (ou intégrale) sur toutes les amplitudes relatives à tous les chemins reliant les deux points espace-temps.

Sur le plan théorique, l'application des intégrales de chemin a atteint pratiquement tous les domaines, mais dès qu'on passait aux calculs, la difficulté première était l'intégration sauf pour les cas quadratiques (intégrales gaussiennes). L'application des intégrales de chemin aux problèmes de la particule libre et de l'oscillateur harmonique s'est faite avec succès. Cependant, ce formalisme a rencontré énormément de difficultés dans l'étude des autres problèmes.

Il a fallu attendre 1979, pour que le cas très important (non gaussien) de la mécanique quantique qui est l'atome d'Hydrogène soit solutionné, grâce à l'introduction du paramètre temps [4] et par la reparamétrisation des chemins pour le calcul analytique exact du propagateur via l'approche Path-Integrals. Malgré le progrès considérable réalisé par cette technique, plusieurs intégrales de chemin ne sont pas encore résolues exactement. Il est donc, nécessaire de mettre en œuvre des méthodes d'approximation, nous permettant d'approcher le résultat exact avec de bonnes précisions.

Dans ce sens, une méthode particulière du formalisme des intégrales de chemin, appelée la méthode variationnelle de Feynman-Kleinert a été introduite pour calculer les intégrales de chemin à des températures finies [5,6]. Cette dernière est basée sur la représentation de l'intégrale de chemin comme une fonction de partition de la mécanique quantique, laquelle peut être approximée par une fonction de partition effective classique. Ainsi, nous pouvons approximer l'énergie de l'état fondamental d'un système, par son énergie libre à température nulle. Des corrections systématiques à l'approximation variationnelle de Feynman-Kleinert ont été introduites par Kleinert et al [6,7]. Elles conduisent à une extension convergente de la perturbation variationnelle du potentiel effectif classique d'un système de la mécanique quantique. Cette approximation a été appliquée avec un grand succès à différents potentiels en physique et en chimie, nous citons à titre d'exemples: les potentiels harmoniques obtenus par la méthode de factorisation de la supersymétrie de la mécanique quantique [8], le potentiel de Morse généralisé par la supersymétrie de la mécanique quantique [8] et un potentiel anharmonique bidimensionnel sextique qui peut être utilisé pour interpréter les spectres vibratoires du problème de trois corps [9].

Dans le but d'étendre l'approximation précédente aux intégrales de chemin avec les points initiaux et finaux fixes, qui est le cas des intégrales de chemin pour la densité, une théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité (VPT) a été développée récemment par Kleinert et al [6,10]. Dans cette dernière, les fonctions de corrélations peuvent être calculées directement par une formule maculée pour les matrices densité tient compte des effets de toutes les fluctuations quantiques et thermiques. Ainsi par cette méthode, nous pouvons calculer l'énergie de l'état fondamental d'une particule se déplaçant dans un potentiel polynomial ou non polynomial, pour toutes les constantes de couplage. Il en résulta une bonne approximation dans les calculs numériques de l'énergie à l'état fondamental de divers potentiels. Aussi bien aux cas de potentiels complexes à symétries PT unidimensionnels et multidimensionnels [11,12], qu'aux cas de potentiels

anharmoniques quartiques bidimensionnels et tridimensionnels [13,14]. Les résultats obtenus sont en très bons accords avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

L'objet de ce travail concerne l'application de la théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité de la mécanique statistique (VPT) à diverses classes de potentiels anharmoniques intéressants plusieurs domaines de physique et de la chimie dans le cas unidimensionnel, bidimensionnel et tridimensionnel.

Dans le cas unidimensionnel, nous appliquons la méthode VPT à la forme générale donnant les potentiels anharmoniques dans les coordonnées cartésiennes :

$V(x) = \sum_{i=2}^6 a_{2i} x^{2i}$. Cette forme généralise plusieurs potentiels anharmoniques unidimensionnels. Ainsi, nous pouvons déduire l'énergie à l'état fondamental pour l'oscillateur anharmonique quartique, sextique et pour l'oscillateur doublement anharmonique.

Dans le cas multidimensionnel, nous testons des classes de potentiels anharmoniques quartiques bidimensionnels et tridimensionnels. Puis, nous étendons l'application à une classe de potentiels anharmoniques sextiques tridimensionnels.

Ce mémoire comporte quatre chapitres que nous allons présenter succinctement: Dans le chapitre 1, après une brève introduction, nous exposons la formulation de Feynman de la mécanique quantique qui conduit à la représentation de l'amplitude de probabilité par des intégrales de chemin, ensuite nous montrons comment ce formalisme est également bien adapté à la représentation de la mécanique statistique. Dans le chapitre 2, nous présentons l'approximation de Feynman-Kleinert en physique statistique. Nous commençons par la méthode variationnelle et les corrections systématiques, puis l'extension de cette méthode à la théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité (VPT). Dans le chapitre 3, nous donnons les différentes classes de potentiels anharmoniques et leurs applications dans les différents domaines de la physique et de la chimie. Un aperçu général sera présenté sur les méthodes développées pour résoudre les problèmes relatifs aux potentiels anharmoniques. Dans le chapitre 4, nous utilisons la méthode VPT pour calculer l'énergie à l'état fondamental pour des classes de potentiels anharmoniques pour différentes dimensions, ainsi qu'une discussion des résultats obtenus. Nous terminons ce travail par une conclusion générale résumant l'ensemble de nos résultats en relevant le bon accord des résultats obtenus par la méthode VPT avec ceux trouvés dans la littérature, en ce qui concerne les potentiels anharmonique à une et plusieurs dimensions, le degré d'anharmonicité (x^4, x^6, \dots) et les constantes de couplages (faibles et fortes).

CHAPITRE 1 INTEGRALES DE CHEMIN

1.1 Introduction

Le formalisme des opérateurs de la mécanique quantique et de la mécanique quantique statistique ne mènent pas toujours à la compréhension la plus transparente des phénomènes quantiques. Le formalisme équivalent dans lequel les opérateurs sont évités par l'utilisation des produits infinis des intégrales, est le formalisme de Feynman des intégrales de chemin. Contrairement à l'équation de Schrödinger, qui est une équation différentielle donnant une formulation locale du problème, les intégrales de chemin rapportent les amplitudes de la mécanique quantique dans une approche globale incluant les propriétés du système à tout moment.

1.2 De la mécanique classique aux intégrales de chemin

En mécanique classique, une particule de masse m se déplace d'un point a à un point b de l'espace-temps conformément au principe de moindre action, c'est-à-dire que parmi tous les chemins $q(t)$ qui vont de a à b , celui qui est effectivement suivi par la particule correspond à un extremum de l'action :

$$S[q(t)] = \int_{t_a}^{t_b} L(q, \dot{q}, t) dt, \quad (1.1)$$

où L est le Lagrangien du système physique:

$$L = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 - V(q, t). \quad (1.2)$$

En mécanique quantique il n'est possible de définir qu'une probabilité $P(a, b)$ de propagation de a à b de la particule. Cette probabilité s'écrit comme étant le module carré d'une amplitude complexe $K(b, a)$ que l'on appelle le propagateur :

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2. \quad (1.3)$$

Dans la description de Feynman, on associe à chacun des chemins $q(t)$ qui vont de a à b une certaine amplitude de probabilité proportionnelle à $\exp(iS[q]/\hbar)$ où $S[q]$ est

l'action classique associée à ce chemin. L'amplitude de probabilité totale $K(b,a)$ est la superposition linéaire des amplitudes relatives à chaque chemin et on la note :

$$K(b,a) \propto \int D[q] \exp\left(i \frac{S[q]}{\hbar}\right), \quad (1.4)$$

c'est une intégrale fonctionnelle dite intégrale de chemin. Ainsi, dans l'approche des intégrales de chemin, on peut dire que la particule explore tous les chemins. Comme ceux-ci sont pondérés par des amplitudes complexes, il en résulte des phénomènes d'interférences.

A la limite où l'action du système est, en ordre de grandeur, très supérieure à \hbar (systèmes macroscopiques) seuls les chemins satisfaisant la condition $\delta S = 0$ contribuent au propagateur: ce sont les chemins classiques $\bar{q}(t)$ obéissant au principe de moindre action. Le mouvement de la particule est alors bien décrit par sa trajectoire classique.

Par contre, pour des systèmes microscopiques tels que $S \approx \hbar$, les chemins non classiques contribuent en général notablement au propagateur et la dynamique de la particule ne peut pas être décrite par une simple trajectoire.

Au niveau conceptuel, l'approche de Feynman est très séduisante car elle donne d'emblée un éclairage lumineux sur le passage quantique \rightarrow classique et sur le rôle fondamental des interférences en mécanique quantique. A priori, elle ne nécessite pas l'introduction d'opérateurs et de relations de commutation mais seulement le calcul de l'action classique. Elle fournit cependant les résultats corrects en accord avec ceux de l'approche traditionnelle reposant sur les opérateurs et permet dans certains cas des "raccourcis" intéressants.

1.3 Propagateur de Feynman de la mécanique quantique

Dans la formulation de Feynman de la mécanique quantique, qui possède une vue globale du problème, le propagateur $K(q',T;q,0)$ contient toute l'information sur le système. Il représente l'amplitude de transition sur tous les chemins possibles d'une particule partie d'un point q à l'instant $t = 0$, arrive à un point q' à l'instant T .

Pour construire le propagateur de Feynman, nous considérons une particule de masse m se déplaçant dans un potentiel unidimensionnel $V(q)$, dont le Hamiltonien est donné par la forme habituelle:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(q). \quad (1.5)$$

Il est facile d'obtenir une expression formelle pour son amplitude dans la formulation habituelle de Schrödinger de la mécanique quantique. Les états propres $|q\rangle$ des opérateurs de position \hat{q} relatifs aux valeurs propres q sont donnés par:

$$\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle, \quad (1.6)$$

ces états sont orthonormés et complets,

$$\langle q'|q\rangle = \delta(q' - q) \quad (1.7)$$

$$\int dq|q\rangle\langle q| = 1. \quad (1.8)$$

L'état initial est donné par:

$$|\psi(0)\rangle = |q\rangle. \quad (1.9)$$

En posant $\hbar = 1$, l'amplitude de probabilité peut être exprimée par :

$$A = \langle q'|\psi(T)\rangle \equiv K(q', T; q, 0) = \langle q'|e^{-iHT}|q\rangle. \quad (1.10)$$

Nous dériverons maintenant, une expression pour cette amplitude sous forme d'addition (intégrale) sur tous les chemins possibles entre les points initiaux et finaux. En séparant l'intervalle de temps dans l'amplitude ci-dessus en deux petits intervalles de temps, l'exponentielle dans (1.10) devient :

$$e^{-iHT} = e^{-iH(T-t_1)} e^{-iH t_1}, \quad (1.11)$$

En injectant la relation de fermeture (1.8) dans l'expression (1.10), l'amplitude A s'écrit alors:

$$\begin{aligned} A &= \langle q'|e^{-iH(T-t_1)} \underbrace{\int dq_1|q_1\rangle\langle q_1|}_{=1} e^{-iH t_1}|q\rangle \\ &= \int dq_1 K(q', T; q_1, t_1) K(q_1, t_1; q, 0). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Cette formule n'est autre que la règle de superposition des amplitudes en mécanique quantique. Nous répétons la division de l'intervalle T du temps en un grand nombre N d'intervalles ε du temps tel que $\varepsilon = \frac{T}{N}$. Alors nous pouvons écrire pour le propagateur

$$A = \langle q'| \underbrace{(e^{-iH\varepsilon})^N}_{N \text{ fois}} |q\rangle = \langle q'| e^{-iH\varepsilon} e^{-iH\varepsilon} \dots e^{-iH\varepsilon} |q\rangle. \quad (1.13)$$

L'insertion d'un ensemble complet d'états entre chaque exponentiel nous mène à

$$\begin{aligned}
A &= \langle q' | e^{-iH\varepsilon} \int dq_{N-1} |q_{N-1}\rangle \langle q_{N-1} | e^{-iH\varepsilon} \int dq_{N-2} |q_{N-2}\rangle \langle q_{N-2} | \dots \\
&\quad \dots \int dq_2 |q_2\rangle \langle q_2 | e^{-iH\varepsilon} \int dq_1 |q_1\rangle \langle q_1 | e^{-iH\varepsilon} |q_1\rangle \\
&= \int dq_1 \dots dq_{N-1} \langle q' | e^{-iH\varepsilon} |q_{N-1}\rangle \langle q_{N-1} | e^{-iH\varepsilon} |q_{N-2}\rangle \dots \\
&\quad \dots \langle q_1 | e^{-iH\varepsilon} |q\rangle \\
&\equiv \int dq_1 \dots dq_{N-1} K_{q_N, q_{N-1}} K_{q_{N-1}, q_{N-2}} \dots K_{q_2, q_1} K_{q_1, q_0}, \tag{1.14}
\end{aligned}$$

avec $q_0 = q, q_N = q'$.

Cette formule peut être écrite aussi comme:

$$A = \sum_{\text{tous les chemins}} A_{\text{chemin}}, \tag{1.15}$$

$$\text{avec } \sum_{\text{tous les chemins}} = \int dq_1 \dots dq_{N-1}, \quad , \quad A_{\text{chemin}} = K_{q_N, q_{N-1}} K_{q_{N-1}, q_{N-2}} \dots K_{q_2, q_1} K_{q_1, q_0}.$$

Nous voulons maintenant examiner cette dernière expression en détail. Le propagateur pour un intervalle $[q_j, q_{j+1}]$ est $K_{q_{j+1}, q_j} = \langle q_{j+1} | e^{-iH\varepsilon} |q_j\rangle$. Nous développons l'exponentielle, en considérant ε très petit:

$$\begin{aligned}
K_{q_{j+1}, q_j} &= \langle q_{j+1} | \left(1 - iH\varepsilon - \frac{1}{2} H^2 \varepsilon^2 + \dots \right) |q_j\rangle \\
&= \langle q_{j+1} |q_j\rangle - i\varepsilon \langle q_{j+1} | H |q_j\rangle + 0(\varepsilon^2), \tag{1.16}
\end{aligned}$$

où le premier terme représente la fonction delta

$$\langle q_{j+1} |q_j\rangle = \delta(q_{j+1} - q_j) = \int \frac{dp_j}{2\pi} e^{ip_j(q_{j+1} - q_j)}. \tag{1.17}$$

La relation de fermeture dans l'espace d'impulsions nous permet de réécrire le deuxième terme de (1.16) comme:

$$\begin{aligned}
&-i\varepsilon \langle q_{j+1} | \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}) \right) \int \frac{dp_j}{2\pi} |p_j\rangle \langle p_j ||q_j\rangle \\
&= -i\varepsilon \int \frac{dp_j}{2\pi} \left(\frac{p_j^2}{2m} + V(q_{j+1}) \right) \langle q_{j+1} |p_j\rangle \langle p_j |q_j\rangle \\
&= -i\varepsilon \int \frac{dp_j}{2\pi} \left(\frac{p_j^2}{2\pi} + V(q_{j+1}) \right) e^{ip_j(q_{j+1} - q_j)}. \tag{1.18}
\end{aligned}$$

En posant $\bar{q}_j = \frac{1}{2}(q_j + q_{j+1})$ et $\langle q | p \rangle = e^{ipq}$, le propagateur dans l'intervalle de temps $[q_j, q_{j+1}]$ devient:

$$\begin{aligned} K_{q_{j+1}, q_j} &= \int \frac{dp_j}{2\pi} e^{ip_j(q_{j+1}-q_j)} \left(1 - i\varepsilon \left(\frac{p_j^2}{2m} + V(\bar{q}_j) \right) + 0(\varepsilon^2) \right) \\ &= \int \frac{dp_j}{2\pi} e^{ip_j(q_{j+1}-q_j)} e^{-i\varepsilon H(p_j, \bar{q}_j)} (1 + 0(\varepsilon)). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Si $\dot{q}_j = (q_{j+1} - q_j) / \varepsilon$, nous trouvons l'expression de l'amplitude

$$A_{\text{chemin}} = \int \prod_{j=0}^{N-1} \frac{dp_j}{2\pi} \exp\left(i\varepsilon \sum_{j=1}^{N-1} (p_j \cdot \dot{q}_j - H(p_j, \bar{q}_j)) \right), \quad (1.20)$$

et le propagateur

$$\begin{aligned} K &= \int dq_1 \dots dq_{N-1} A_{\text{chemin}} \\ &= \int \prod_{j=1}^{N-1} dq_j \int \prod_{j=0}^{N-1} \frac{dp_j}{2\pi} \exp\left(i\varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} (p_j \cdot \dot{q}_j - H(p_j, \bar{q}_j)) \right), \end{aligned} \quad (1.21)$$

si $N \rightarrow \infty$ ceci rapproche une intégrale sur toutes les fonctions $p(t)$, $q(t)$ et nous adoptons la notation suivante:

$$K \equiv \int D_p(t) D_q(t) \exp\left(i \int_0^T dt (p \cdot \dot{q} - H(p, q)) \right). \quad (1.22)$$

Ce résultat est connu comme *intégrale de chemin dans l'espace des phases* et peut être utilisé quand le système physique ne peut être décrit que par son Hamiltonien. Cette formule peut être écrite en remplaçant l'Hamiltonien comme:

$$K = \int \prod_{j=1}^{N-1} dq_j \exp\left(-i\varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} V(\bar{q}_j) \right) \int \prod_{j=0}^{N-1} \frac{dp_j}{2\pi} \exp\left(i\varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} (p_j \dot{q}_j - p_j^2 / 2m) \right). \quad (1.23)$$

Sachant que les intégrales sur p_j sont gaussiennes et sont données par:

$$\int \frac{dp_j}{2\pi} e^{i\varepsilon(p_j \dot{q}_j - p_j^2 / 2m)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\varepsilon}} e^{i\varepsilon m \dot{q}_j^2 / 2}, \quad (1.24)$$

alors, le propagateur s'écrit

$$K = \int \prod_{j=1}^{N-1} dq_j \exp\left(-i\varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} V(\bar{q}_j) \prod_{j=0}^{N-1} \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi i\varepsilon}} \exp i\varepsilon \frac{m \dot{q}_j^2}{2} \right) \right)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi i \varepsilon} \right)^{N/2} \int \prod_{j=1}^{N-1} dq_j \exp \left(i \varepsilon \sum_{j=0}^{N-1} \left(\frac{m \dot{q}_j^2}{2} - V(\bar{q}_j) \right) \right). \quad (1.25)$$

Par analogie avec l'expression de l'intégrale de chemin dans l'espace des phases (1.22), le propagateur (1.25) prend la forme:

$$K = \int D_q(t) e^{iS[q(t)]} \quad (1.26)$$

C'est notre dernier résultat, et est connu comme *l'intégrale de chemin dans l'espace de configuration*. La seule différence fondamentale entre l'expression de l'intégrale de chemin dans l'espace des phases et l'expression de l'intégrale de chemin dans l'espace de configuration et la représentation de l'opérateur identité inséré plusieurs fois et qui nous conduit à un nombre infini de variables d'intégrations intermédiaires différentes et des mesures d'intégrations différentes.

1.4 Intégrales de chemin et mécanique statistique

L'approche des intégrales de chemin est également bien adaptée à la représentation de la mécanique statistique. On sait que la majorité des grandeurs thermodynamiques s'obtiennent à partir de la fonction de partition de la mécanique quantique statistique. En mécanique statistique classique, la fonction de partition peut être donnée par :

$$Z_{cl}(T) = \int \frac{dpdq}{2\pi\hbar} e^{-H(p,q)/k_B T}. \quad (1.27)$$

Elle s'appelle la fonction de partition classique, et elle contient toute l'information thermodynamique classique du système.

En mécanique quantique statistique, l'Hamiltonien est remplacé par l'opérateur \hat{H} et l'intégrale sur l'espace des phases par la trace dans l'espace de Hilbert. Ceci mène à la fonction de partition de la mécanique quantique statistique [6]

$$Z(T) \equiv Tr e^{-H(\hat{p}, \hat{x})/k_B T}. \quad (1.28)$$

Comme il apparaît, la fonction de partition quantique statistique $Z(T)$ est reliée d'une manière très simple à l'opérateur d'évolution quantique. Pour souligner cette relation, nous définissons la trace de cet opérateur en tant que fonction de partition de la mécanique quantique:

$$Z_{QM}(t_b, t_a) \equiv Tr \hat{U}(t_b, t_a) = Tr e^{-\frac{i(t_b - t_a)\hat{H}}{\hbar}}. \quad (1.29)$$

Le développement de cette relation sur une base locale conduit à une intégrale sur l'amplitude de transition $(x t_b | x t_a)$ en prenant $x_b = x_a$

$$Z_{MQ}(t_b, t_a) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x t_b | x t_a), \quad (1.30)$$

avec

$$(x t_b | x t_a) = \int D_x \int \frac{D_p}{2\pi\hbar} \exp\left(\frac{iA[p, x]}{\hbar}\right). \quad (1.31)$$

Évidemment, la fonction de partition de la mécanique quantique statistique $Z(T)$ peut être obtenue à partir de la fonction de partition de la mécanique quantique (1.30) en effectuant la transformation formelle de l'intervalle de temps $(t_b - t_a)$, via la transformation de Wick [15]

$$t_b - t_a = -i\hbar\beta. \quad (1.32)$$

Dans la base locale $|x\rangle$ de particules, la trace de la mécanique quantique correspond à une intégrale sur toutes les positions de sorte que la fonction de partition de la mécanique quantique statistique puisse être obtenue en intégrant l'amplitude d'évolution dépendant du temps sur $x_b = x_a$

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx z(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle x | e^{-\beta\hat{H}} | x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x t_b | x t_a) \Big|_{t_b=t_a=-i\hbar\beta}. \quad (1.33)$$

Les éléments diagonaux

$$z(x) = \langle x | e^{-\beta\hat{H}} | x \rangle = (x t_b | x t_a) \Big|_{t_b=t_a=-i\hbar\beta}, \quad (1.34)$$

jouent le rôle de la densité de la fonction de partition. Pour l'oscillateur harmonique, cette quantité a la forme suivante [6]:

$$z_\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar/M}} \sqrt{\frac{\omega}{\sinh \beta\omega}} \exp\left\{-\frac{M\omega}{\hbar} \tanh \frac{\hbar\beta\omega}{2} x^2\right\} \quad (1.35)$$

En subdivisant le facteur de Boltzmann $e^{-\beta\hat{H}}$ en un produit de $N+1$ facteurs $e^{\varepsilon\hat{H}/\hbar}$ avec $\varepsilon = \hbar/k_B T(N+1)$, nous pouvons dériver pour Z une représentation intégrale de chemin similaire à celle de la fonction de partition de la mécanique quantique [6]

$$Z \equiv \prod_{n=1}^{N+1} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx_n \right] \times \langle x_{N+1} | e^{-\varepsilon\hat{H}/\hbar} | x_n \rangle \langle x_n | e^{-\varepsilon\hat{H}/\hbar} | x_{n-1} \rangle \times \dots \times \langle x_1 | e^{-\varepsilon\hat{H}/\hbar} | x_{N+1} \rangle. \quad (1.36)$$

Comme dans le cas quantique, les éléments de matrice $\langle x_n | e^{-\varepsilon \hat{H} / \hbar} | x_{n-1} \rangle$ sont exprimés par:

$$\langle x_n | e^{-\varepsilon \hat{H} / \hbar} | x_{n-1} \rangle \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \exp(ip_n(x_n - x_{n-1})/\hbar - \varepsilon H(p_n, x_n)/\hbar), \quad (1.37)$$

et la relation (1.36) peut s'écrire comme:

$$Z \approx \prod_{n=1}^{N+1} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx_n \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \right] \exp\left(-\frac{1}{\hbar} A_e^N\right), \quad (1.38)$$

où

$$A_e^N = \sum_{n=1}^{N+1} [-ip(x_n - x_{n-1}) + \varepsilon H(p_n, x_n)]. \quad (1.39)$$

Dans la limite $\varepsilon \rightarrow 0$, il sera

$$A_e[p, x] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau [-ip(\tau)\dot{x}(\tau) + H(p(\tau), x(\tau))], \quad (1.40)$$

et la fonction de partition est donnée par l'intégrale de chemin

$$Z = \int Dx \int \frac{Dp}{2\pi\hbar} \exp(-A_e[p, x]/\hbar). \quad (1.41)$$

La fonction de partition ne détermine aucune quantité thermodynamique locale. L'information locale importante réside dans l'analogie thermique de l'amplitude d'évolution du temps $\langle x_b | e^{-H/k_B T} | x_a \rangle$. Nous Considérons, par exemple, les éléments diagonaux de cette amplitude renormalisée par le facteur Z^{-1} :

$$\rho(x_a) \equiv Z^{-1} \langle x_a | e^{-\hat{H}/k_B T} | x_a \rangle, \quad (1.42)$$

il détermine la moyenne thermique de la densité de particules d'un système de la mécanique statistique. Le facteur Z permet de rendre l'intégrale spatiale sur ρ égal à l'unité

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x) = 1. \quad (1.43)$$

En négligeant dans (1.41) l'intégration finale de la trace $x_b = x_a$ et en normalisant l'expression par un facteur Z^{-1} , nous obtenons la représentation intégrale de chemin pour la densité de particules $\rho(x_a)$

$$\begin{aligned}\rho(x_a) &= Z^{-1} \int_{(x_a,0) \rightarrow (x_b, \hbar\beta)} D'_x \int \frac{Dp}{2\pi\hbar} \exp(-A_e[p, x]/\hbar) \\ &= Z^{-1} \int_{(x_a,0) \rightarrow (x_b, \hbar\beta)} D'_x \exp(-A_e[p, x]/\hbar).\end{aligned}\quad (1.44)$$

La densité de particule détermine la moyenne thermique des observables locales. Les éléments diagonaux de $\langle x_b | e^{-H/k_B T} | x_a \rangle$ représentent la matrice densité

$$\rho(x_b, x_a) \equiv Z^{-1} \langle x_b | e^{-\hat{H}/k_B T} | x_a \rangle, \quad (1.45)$$

où la valeur diagonale coïncide avec la densité de particules. Etant donnée l'amplitude du temps imaginaire, la fonction de partition est obtenue par l'intégration sur les éléments diagonaux

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx(x \hbar\beta / x 0), \quad (1.46)$$

et la matrice densité

$$\rho(x_b, x_a) = Z^{-1} (x_b \hbar\beta / x_a 0). \quad (1.47)$$

la représentation intégrale de chemin pour (1.44) peut être donnée par [6]

$$Z = \int dx \int_{(x_a,0) \rightarrow (x_b, \hbar\beta)} D_x \exp(-A_e[x]/\hbar) = \int D_x \exp(-A_e[x]/\hbar), \quad (1.48)$$

où $A_e[x]$ et la version euclidienne de l'action lagrangienne :

$$A_e[x] = \int_{\tau_a}^{\tau_b} d\tau \left[\frac{M}{2} x'^2 + V(x, \tau) \right], \quad (1.49)$$

et x' représente la dérivée de x par rapport au temps imaginaire τ .

Nous avons obtenu ainsi une représentation fonctionnelle, en terme d'intégrales de chemin de la fonction de partition Z et la densité de particules $\rho(x_b)$ avec la condition:

$x(0) = x(\hbar\beta)$. Cette condition traduit la périodicité de $x(\tau)$. Ce qui nous permet de développer $x(\tau)$ en série de Fourier.

CHAPITRE 2

INTEGRALE DE CHEMIN EN PHYSIQUE STATISTIQUE : APPROXIMATION DE FEYNMAN-KLEINERT

2.1 Introduction

Dans le cas où le calcul analytique exact du propagateur ne peut pas être réalisé, il est nécessaire de faire appel à des méthodes d'approximation, qui nous permettent d'approcher le résultat exact avec de bonnes précisions. Le développement en série de perturbation du facteur de Boltzmann dans la fonction de partition n'atteint pas cet objectif, puisque la série résultante diverge pour toutes les valeurs des paramètres de couplages. Aussi, des divergences semblables apparaissent dans le développement semi-classique [6].

Dans ce cas, l'approximation de Feynman-Kleinert en physique statistique [5-7,10] apparaît comme très adéquate pour calculer les intégrales de chemin à des températures finies. Basée sur l'inégalité de Jensen-Peierls, cette approximation a connu plusieurs améliorations par Kleinert et ses collaborateurs conduisant à une théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité [6,10].

2.2. Approche variationnelle à la fonction de partition effective classique

Le but principal dans l'approche variationnelle a été de trouver une approximation simple mais tout à fait précise pour $B(x_0)$, qui s'appelle facteur de Boltzmann effectif classique. Cette approximation nous permet d'approcher le vrai potentiel effectif classique $V^{\text{eff cl}}(x_0)$ par une limite supérieure convergente $W_1(x_0)$. Pour cela, nous considérons l'action euclidienne d'une particule de masse M dans un potentiel $V(x(\tau))$:

$$A = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left[\frac{M}{2} \dot{x}^2(\tau) + V(x(\tau)) \right]. \quad (2.1)$$

Après avoir exprimé la mesure d'intégration $\oint Dx$ des chemins $x(\tau)$ dans (1.48) en termes

de composantes de Fourier: $x(\tau) = x_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (x_m e^{i\omega_m \tau} + c.c.)$,

$$\begin{aligned} \oint D_x &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2 / k_B T}} \prod_{m=1}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_m^{re} dx_m^{im}}{\pi k_B T / M \omega_m^2} \right] \\ &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2 / k_B T}} \oint D'_x, \end{aligned} \quad (2.2)$$

où $\omega_m = \frac{2\pi m}{\beta}$, avec la notation: $x_m^{re} = \text{Re } x_m$, $x_m^{im} = \text{Im } x_m$.

La fonction de partition dans (1.46) s'écrit:

$$Z = \oint D_x e^{-A/\hbar} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2 / k_B T}} \oint D'_x e^{-A/\hbar}, \quad (2.3)$$

où

$$\oint D'_x e^{-A/\hbar} = \prod_{m=1}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_m^{re} dx_m^{im}}{\pi k_B T / M \omega_m^2} \right] e^{-A/\hbar}. \quad (2.4)$$

La comparaison de (2.3) avec l'expression de la fonction de partition classique

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2 / k_B T}} e^{-V(x_0)/k_B T}, \quad (2.5)$$

nous suggère d'écrire l'intégrale de chemin dans (2.3) comme étant le facteur de Boltzmann effectif classique

$$B(x_0) = e^{-V^{\text{eff cl}}(x_0)/k_B T}, \quad (2.6)$$

et de définir la quantité $V^{\text{eff cl}}(x_0)$ comme étant le potentiel effectif classique.

Donc la fonction de partition complète est donnée par l'intégrale simple sur x_0

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2 / M k_B T}} e^{-V^{\text{eff cl}}(x_0)/k_B T}, \quad (2.7)$$

où le facteur de Boltzmann effectif classique $B(x_0)$ contient toute l'information sur les fluctuations quantiques du système et permet de calculer la fonction de partition complète par une intégrale simple. Aux hautes températures, la fonction de partition prend la limite classique (2.5). Ainsi, le potentiel effectif classique $V^{\text{eff cl}}(x_0)$ approchera le potentiel initial $V(x_0)$:

$$V^{\text{eff cl}}(x_0) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} V(x_0). \quad (2.8)$$

La représentation intégrale de chemin du facteur de Boltzmann effectif classique

$$B(x_0) = \oint D'_x e^{-A/\hbar} \quad (2.9)$$

peut également être écrit comme intégrale de chemin avec une fonction δ insérée pour le chemin moyen

$$\bar{x} \equiv \frac{k_B T}{\hbar} \int_0^{\hbar/k_B T} x(\tau) d\tau. \quad (2.10)$$

Nous introduisons la fonction δ modifiée

$$\mathcal{S}(\bar{x} - x_0) \equiv \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}} \delta(\bar{x} - x_0), \quad (2.11)$$

et nous écrivons

$$B(x_0) = \oint D'_x e^{-A/\hbar} \equiv \oint Dx \mathcal{S}(x - x_0) e^{-A/\hbar}. \quad (2.12)$$

Il est particulièrement remarquable que pour un oscillateur harmonique le potentiel effectif classique peut être calculé exactement [6]

$$\begin{aligned} V^{\text{eff cl}}(x_0) &= k_B T \log \frac{\sinh(\hbar\omega/k_B T)}{\hbar\omega/k_B T} + V(x_0) \\ &= -k_B T \log \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \log(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) + V(x_0), \end{aligned} \quad (2.13)$$

et la fonction de partition complète s'écrit donc:

$$Z_\omega = \frac{1}{2 \sinh(\hbar\omega/2k_B T)}. \quad (2.14)$$

Comme il apparaît, le potentiel effectif classique de l'oscillateur harmonique comporte simplement un potentiel classique dépendant de la position moyenne de chemin x_0 plus un terme additionnel dépendant de la température. Dans la limite des basses températures nous trouvons :

$$V^{\text{eff cl}}(x_0) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{\hbar\omega}{2} + V(x_0), \quad (2.15)$$

où le terme additionnel tend vers $\hbar\omega/2$. Nous retrouvons alors l'énergie de l'état fondamental de l'O. H.

$$\begin{aligned} Z &\xrightarrow{T \rightarrow 0} \exp(-\hbar\omega/2k_B T) \frac{\hbar\omega}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2/Mk_B T}} \exp(-M\omega^2 x_0^2/2k_B T) \\ &= \exp(-\hbar\omega/2k_B T). \end{aligned} \quad (2.16)$$

2. 3. Fonction de partition harmonique locale d'essai

L'approximation désirée est obtenue en comparant l'intégrale de chemin en question avec une intégrale de chemin d'essai soluble. L'intégrale de chemin d'essai se compose d'une superposition appropriée d'intégrales de chemin d'oscillateurs harmoniques locaux centrés aux positions moyennes arbitraires x_0 , chacun avec une fréquence propre $\Omega^2(x_0)$. Les coefficients de superposition et les fréquences sont choisis de telle manière que le potentiel effectif classique du système d'essai soit une limite supérieure optimale du vrai potentiel effectif classique.

L'action d'essai locale est celle d'un oscillateur harmonique centré sur un certain point x_0 . Elle est donnée par:

$$A_{\Omega}^{x_0} = \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau \mathcal{M} \left[\frac{\dot{x}^2}{2} + \Omega^2(x_0) \frac{(x-x_0)^2}{2} \right], \quad (2.17)$$

$\Omega^2(x_0)$ étant une fréquence d'essai locale inconnue. Le facteur de Boltzmann effectif classique $B(x_0)$ lié à cette action d'essai peut être donné par [6] :

$$B_{\Omega}(x_0) = e^{-V^{\text{eff,cl}}(x_0)/k_B T} = Z_{\Omega}^{x_0} = \frac{\hbar \Omega(x_0) / 2k_B T}{\sinh[\hbar \Omega(x_0) / 2k_B T]}. \quad (2.18)$$

Le facteur de Boltzmann joue évidemment le rôle d'une fonction de partition locale avec la moyenne de chemin limitée à x_0 . Le potentiel effectif classique des oscillateurs harmoniques peut également être considéré comme étant l'énergie libre locale liée à la fonction de partition locale $Z_{\Omega}^{x_0}$, et qui est donnée par

$$F_{\Omega}^{x_0} = -k_B T \log Z_{\Omega}^{x_0}, \quad (2.19)$$

et nous pouvons écrire donc :

$$V_{\Omega}^{\text{eff,cl}}(x_0) = F_{\Omega}^{x_0} = k_B T \log \left\{ \frac{\sinh[\hbar \Omega(x_0) / 2k_B T]}{\hbar \Omega(x_0) / 2k_B T} \right\}. \quad (2.20)$$

Nous définissons maintenant les valeurs locales moyennes d'une fonction arbitraire $F[x(\tau)]$ comme suit :

$$\langle F[x(\tau)] \rangle_{\Omega}^{x_0} \equiv [Z_{\Omega}^{x_0}]^{-1} \int Dx \mathcal{D}(\bar{x} - x_0) \exp(-A_{\Omega}^{x_0} / \hbar) F[x(\tau)], \quad (2.21)$$

où

$$\begin{aligned} Z_{\Omega}^{x_0} &= \int Dx \delta(\bar{x} - x_0) e^{-A_{\Omega}^{x_0}/\hbar} \\ &\equiv \prod_{m=1}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_m^{re} dx_m^{im}}{\pi k_B T / M \omega_m^2} \right] \exp \left\{ -\frac{M}{k_B T} \sum_{m=1}^{\infty} [\omega_m^2 + \Omega^2(x_0)] x_m^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Le potentiel effectif classique est alors donné par:

$$\begin{aligned} e^{-V^{eff.cl}(x_0)/k_B T} &= Z^{x_0} = \int Dx \delta(\bar{x} - x_0) e^{-A/\hbar} \\ &\equiv \int Dx \delta(\bar{x} - x_0) e^{-A_{\Omega}^{x_0}/\hbar} e^{-(A-A_{\Omega}^{x_0})/\hbar} \\ &= \left[Z_{\Omega}^{x_0} \right]^{-1} \left\langle e^{-(A/\hbar - A_{\Omega}^{x_0}/\hbar)} \right\rangle_{\Omega}^{x_0}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

A l'aide de L'inégalité de Jensen-Peierls, qui peut être donnée par :

$$\frac{e^{-x_1} + e^{x_2}}{2} \geq e^{-\frac{x_1+x_2}{2}}, \quad (2.24)$$

nous pouvons écrire

$$\left\langle e^{-(A/\hbar - A_{\Omega}^{x_0})} \right\rangle_{\Omega}^{x_0} \geq e^{-\left\langle A/\hbar - A_{\Omega}^{x_0}/\hbar \right\rangle_{\Omega}^{x_0}}. \quad (2.25)$$

Ceci implique que le potentiel effectif classique a une limite supérieure

$$V^{eff.cl}(x_0) \leq F_{\Omega}^{x_0}(x_0) + k_B T \left\langle A/\hbar - A_{\Omega}^{x_0}/\hbar \right\rangle. \quad (2.26)$$

Puisque les énergies cinétiques dans les deux actions A et $A_{\Omega}^{x_0}$ dans (2.26) sont égales, l'inégalité (2.26) peut également être réécrite comme:

$$V^{eff.cl}(x_0) \leq F_{\Omega}^{x_0} + \frac{k_B T}{\hbar} \int_0^{\hbar/k_B T} \left\langle \left[V(x(\tau)) - M \frac{\Omega^2(x_0)}{2} (x(\tau) - x_0)^2 \right] \right\rangle_{\Omega}^{x_0}. \quad (2.27)$$

La valeur moyenne du membre droit est facilement calculable. En utilisant la décomposition de Fourier et la relation (2.22) donnant les valeurs moyennes locales, nous trouvons pour la largeur locale de fluctuation [6]

$$\left\langle (x(\tau) - x_0)^2 \right\rangle_{\Omega}^{x_0} = a^2(x_0), \quad (2.28)$$

avec

$$a^2(x_0) \equiv 2 \frac{k_B T}{M} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\omega_m^2 + \Omega^2(x_0)}. \quad (2.29)$$

La somme sur m dans (2.29) peut être calculée en utilisant l'égalité suivante:

$$\prod_{m=1}^{\infty} \frac{\omega_m^2}{\omega_m^2 + \omega^2} = \frac{\hbar\omega / 2k_B T}{\sinh(\hbar\omega / k_B T)}, \quad (2.30)$$

nous trouvons alors :

$$\begin{aligned} a^2(x_0) &= \frac{2k_B T}{M} \frac{\partial}{\partial \Omega^2} \log \prod_{m=1}^{\infty} \frac{\omega_m^2 + \Omega^2(x_0)}{\omega_m^2} \\ &= \frac{k_B T}{M} \frac{1}{\Omega} \frac{\partial}{\partial \Omega} \log \frac{\sinh(\hbar\Omega(x_0) / 2k_B T)}{\hbar\Omega(x_0) / 2k_B T} \\ &= \frac{k_B T}{M\Omega^2(x_0)} \left[\frac{\hbar\Omega(x_0)}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\Omega(x_0)}{2k_B T} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (2.31)$$

A des températures élevées, la largeur de fluctuation (2.31) tend vers la limite suivante :

$$a_{\Omega(x_0)}^2 \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \hbar^2 / 12Mk_B T. \quad (2.32)$$

La largeur locale de fluctuation $a^2(x_0)$ diffère de la valeur moyenne sans restriction $\langle (x(\tau) - x_0)^2 \rangle_{\Omega(x_0)}$ de l'oscillateur harmonique par le terme manquant $\omega_0 = 0$ dans la relation (2.29) :

$$\langle (x(\tau) - x_0)^2 \rangle_{\Omega(x_0)} = a^2(x_0) + \frac{k_B T}{M\Omega^2(x_0)}, \quad (2.33)$$

cette différence est essentielle pour la qualité de l'approximation. La largeur locale $a^2(x_0)$ de fluctuation mesure l'importance des fluctuations quantiques aux températures non nulles, elle diminue avec l'augmentation des températures.

Après avoir calculé $a^2(x_0)$, nous calculons la valeur locale moyenne $\langle V(x(\tau)) \rangle_{\Omega}^{x_0}$ en décomposant $V(x(\tau))$ en termes de ses composantes de Fourier

$$V(x(\tau)) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{V}(k) \exp(ikx(\tau)). \quad (2.34)$$

A l'aide de la relation de Wick

$$\langle e^{Kx} \rangle = e^{K^2 \langle x^2 \rangle / 2}, \quad (2.35)$$

nous obtenons le valeur moyenne de $V(x(\tau))$

$$\langle V(x(\tau)) \rangle_{\Omega}^{x_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{V}(k) \exp(ikx_0 - a^2(x_0)k^2/2). \quad (2.36)$$

Nous réinsérons maintenant les coefficients de Fourier du potentiel

$$\tilde{V}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) \exp(-ikx), \quad (2.37)$$

et calculons l'intégrale sur k

$$\langle V(x(\tau)) \rangle_{\Omega}^{x_0} = V_{a^2(x_0)} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'_0}{\sqrt{2\pi a^2(x_0)}} \exp(-(x'_0 - x_0)^2/2a^2(x_0)). \quad (2.38)$$

Ainsi la valeur moyenne $\langle V(x(\tau)) \rangle_{\Omega}^{x_0} \equiv V_{a^2(x_0)}$ du potentiel résulte d'une intégrale du potentiel original avec une distribution Gaussienne de largeur $a^2(x_0)$. Cette intégrale macule le potentiel original $V(x_0)$ sur une échelle de longueur $a(x_0)$. De cette façon l'approximation explique les fluctuations quantiques statistiques. La valeur moyenne dans (2.33) est un cas particulier

$$\begin{aligned} (x - x_0)_{a^2}^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{\sqrt{2\pi a^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2a^2}(x' - x_0)^2\right\} (x' - x_0)^2. \\ &\equiv a^2(x_0) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Par conséquent, nous obtenons le potentiel effectif classique

$$W_1^{\Omega}(x_0) \equiv F_{\Omega}^{x_0} + V_{a^2}(x_0) - \frac{M}{2} \Omega^2(x_0) a^2(x_0), \quad (2.40)$$

ce qui par l'inégalité de Jensen-Peierls, devient une limite supérieure au résultat exact:

$$W_1^{\Omega}(x_0) \geq V^{effcl}(x_0). \quad (2.41)$$

La minimisation de $W_1^{\Omega}(x_0)$ par rapport $\Omega(x_0)$ produit une approximation variationnelle optimale notée par $W_1(x_0)$.

Pour le potentiel harmonique, $V_{a^2}(x_0) = M(\omega^2 x_0^2/2 + a^2/2)$. L'extremum de $W_1^{\Omega}(x_0)$ se trouve à $\Omega(x_0) \equiv \omega$, de sorte qu'il soit une limite supérieure optimale pour $V^{effcl}(x_0)$

$$W_1(x_0) = F_{\omega}^{x_0} + M\omega^2 \frac{x_0^2}{2}. \quad (2.42)$$

Ainsi, pour l'oscillateur harmonique, $W_1(x_0)$ s'avère justement coïncider avec le potentiel effectif classique $V_{\omega}^{eff,cl}(x_0)$ trouvé dans (2.13).

Nous déterminons maintenant la fréquence $\Omega(x_0)$ de l'oscillateur d'essai local qui optimise la limite supérieure dans (2.41). La dérivée de $W_1^{\Omega}(x_0)$ par rapport à $\Omega^2(x_0)$ comporte deux termes:

$$\frac{dW_1^{\Omega}(x_0)}{d\Omega^2(x_0)} = \frac{\partial W_1^{\Omega}(x_0)}{\partial \Omega^2(x_0)} + \frac{\partial W_1^{\Omega}(x_0)}{\partial a^2(x_0)} \bigg|_{\Omega(x_0)} \frac{\partial a^2(x_0)}{\partial \Omega^2(x_0)}.$$

Le premier terme est

$$\frac{\partial W_1(x_0)}{\partial \Omega^2(x_0)} = \frac{M}{2} \left\{ \frac{k_B T}{M \Omega^2(x_0)} \left[\frac{\hbar \Omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar \Omega}{2k_B T}\right) - 1 \right] - a^2(x_0) \right\}, \quad (2.43)$$

qui disparaît automatiquement en raison de (2.31). Ainsi nous minimisons $W_1^{\Omega}(x_0)$ seulement par rapport à $a^2(x_0)$ en satisfaisant la condition

$$\frac{\partial W_1^{\Omega}(x_0)}{\partial a^2(x)} = 0. \quad (2.44)$$

L'insertion de (2.42) détermine la fréquence d'essai

$$\Omega^2(x_0) = \frac{2}{M} \frac{\partial V_{a^2}(x_0)}{\partial a^2(x_0)}. \quad (2.45)$$

Dans l'intégrale de Fourier (2.38) pour $V_{a^2}(x_0)$, la dérivée $2\left(\frac{\partial}{\partial a^2}\right)V_{a^2}$ est représentée par un facteur $-k^2$ ce qui est équivalent à $\partial/\partial x_0^2$. Ceci mène à l'équation alternative:

$$\Omega^2(x_0) = \frac{1}{M} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} V_{a^2}(x_0) \right]_{a^2=a^2(x_0)}. \quad (2.46)$$

Notons que les dérivées partielles doivent être prises à a^2 fixe, qui peut être remplacée par $a^2(x_0)$ à l'extrémité.

Le potentiel $W_1(x_0)$ avec les paramètres $\Omega^2(x_0)$ et $a^2(x_0)$ constituent l'approximation de Feynman-Kleinert au potentiel effectif classique.

A partir de $W_1(x_0)$ nous obtenons l'approximation pour la fonction de partition et l'énergie libre

$$Z_1 \equiv \exp(-F_1/k_B T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_0}{\sqrt{2\pi\hbar^2/Mk_B T}} \exp(-W_1(x_0)/k_B T) \leq Z . \quad (2.47)$$

Nous pouvons calculer la dérivée seconde de $W_1(x_0)$ par rapport à $\Omega^2(x_0)$ pour montrer qu'elle est positive, impliquant que la solution extrême ci-dessus est un minimum local.

2. 4. Corrections systématiques à l'approche variationnelle : Théorie des perturbations variationnelles

Une correction systématique à l'approche variationnelle mène à une expression de la perturbation variationnelle pour le potentiel effectif classique [6-7]. Pour la dériver, nous exprimons l'action en série des écarts des chemins par rapport à la position moyenne $x_0 = \bar{x}$:

$$\delta x(\tau) = x(\tau) - x_0, \quad (2.48)$$

donc :

$$A = V(x_0) + A_{\Omega}^{x_0} + A_{\text{int}}'^{x_0}, \quad (2.49)$$

où $A_{\Omega}^{x_0}$ est l'action quadratique des écarts $\delta x(\tau)$,

$$A_{\Omega}^{x_0} = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \frac{M}{2} \left\{ [\delta \dot{x}(\tau)]^2 + \Omega^2(x_0) [\delta x(\tau)]^2 \right\}, \quad (2.50)$$

et $A_{\text{int}}'^{x_0}$ contient toutes les puissances supérieures dans $\delta x(\tau)$

$$A_{\text{int}}'^{x_0} = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \frac{g_2}{2!} [\delta x(\tau)]^2 + \frac{g_3}{3!} [\delta x(\tau)]^3 + \frac{g_4}{4!} [\delta x(\tau)]^4 + \dots \right\}. \quad (2.51)$$

Les constantes de couplage sont en général dépendantes de x_0 :

$$g_i(x_0) = V^{(i)}(x_0) - \Omega^2 \delta_{i2}, \quad V^{(i)}(x_0) = \frac{d^i V(x_0)}{dx_0^i}. \quad (2.52)$$

Pour l'oscillateur anharmonique, elles prennent les valeurs

$$\begin{aligned} g_2(x_0) &= M[\omega^2 - \Omega^2(x_0)] + 3gx_0^2, \\ g_3(x_0) &= 6gx_0, \\ g_4(x_0) &= 6g. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Nous introduisons le paramètre

$$r^2 = 2M[\omega^2 - \Omega^2]/g, \quad (2.54)$$

qui a la dimension du caré d'une largeur, et nous écrivons $g_2(x_0)$ comme:

$$g_2(x_0) = g\left(\frac{r^2}{2} + 3x_0^2\right). \quad (2.55)$$

Avec la décomposition de (2.49), l'approximation de Feynman-Kleinert (2.42) au potentiel effectif classique peut être écrite comme :

$$W_1^\Omega(x_0) = V(x_0) + F_\Omega^{x_0} + \frac{1}{\hbar\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0} \right\rangle_\Omega. \quad (2.56)$$

Pour généraliser ceci, nous remplaçons l'énergie libre locale $F_\Omega^{x_0}$ par $F_\Omega^{x_0} + \Delta F^{x_0}$. Cela conduit à l'expression de la perturbation variationnelle du potentiel effectif classique $V^{\text{eff cl}}(x_0)$

$$V^{\text{eff cl}}(x_0) = V(x_0) + F_\Omega^{x_0} + \frac{1}{\hbar\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0} \right\rangle_\Omega - \frac{1}{2!\hbar^2\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0 2} \right\rangle_{\Omega,c} + \frac{1}{3!\hbar^3\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0 3} \right\rangle_{\Omega,c} \dots, \quad (2.57)$$

où les valeurs moyennes sont reliées par des séries d'interactions

$$\left\langle A_{\text{int}}^{x_0 2} \right\rangle_{\Omega,c} \equiv \left\langle A_{\text{int}}^{x_0 2} \right\rangle_\Omega - \left\langle A_{\text{int}}^{x_0} \right\rangle_\Omega^2, \quad (2.58)$$

$$\left\langle A_{\text{int}}^{x_0 3} \right\rangle_{\Omega,c} \equiv \left\langle A_{\text{int}}^{x_0 3} \right\rangle_\Omega - 3\left\langle A_{\text{int}}^{x_0 2} \right\rangle_\Omega \left\langle A_{\text{int}}^{x_0} \right\rangle_\Omega + 2\left\langle A_{\text{int}}^{x_0} \right\rangle_\Omega^3, \quad (2.59)$$

⋮

Par construction, la somme infinie (2.57) est indépendante du choix de la fréquence $\Omega^2(x_0)$. Après avoir tronqué (2.57) après le $N^{\text{ème}}$ ordre, nous obtenons l'approximation $W_N^\Omega(x_0)$ au potentiel effectif classique $V^{\text{eff cl}}(x_0)$.

Dans certaines applications, il est suffisant de travailler avec le troisième ordre d'approximation

$$W_3^\Omega(x_0) = V(x_0) + F_\Omega^{x_0} + \frac{1}{\hbar\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0} \right\rangle_\Omega - \frac{1}{2\hbar^2\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0 2} \right\rangle_{\Omega,c} + \frac{1}{6\hbar^3\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{x_0 3} \right\rangle_{\Omega,c}. \quad (2.60)$$

Contrairement à (2.57), les sommes tronquées $W_N(x_0)$ dépendent de $\Omega(x_0)$. Puisque la somme infinie est indépendante de $\Omega(x_0)$, la meilleure somme tronquée $W_N(x_0)$ devrait se trouver à la fréquence $\Omega_N(x_0)$ où $W_N^\Omega(x_0)$ dépend d'une façon minimale de cette dernière. $\Omega_N(x_0)$ optimale s'appelle la fréquence de moindre dépendance. Ainsi nous écrivons pour (2.60)

$$\frac{\partial W_3^\Omega(x_0)}{\partial \Omega(x_0)} = 0. \quad (2.61)$$

À la fréquence $\Omega_3(x_0)$ fixée par cette condition, la relation (2.60) donne le troisième ordre d'approximation $W_3(x_0)$ au potentiel effectif classique.

2. 5. Matrices densité

Dans les intégrales de chemin où les points finaux et initiaux sont fixes, le traitement séparé du chemin moyen $x_0 \equiv \int_0^{\hbar\beta} d\tau x(\tau)$ perd ses avantages spéciaux. Nous rappelons que le succès de cette séparation dans l'approche variationnelle a été basé sur le fait que pour x_0 fixe, la largeur de fluctuation $a^2(x_0)$ dans (2.32) tend vers zéro aux hautes températures. Une contraction semblable se produit pour les chemins dont les points finaux et initiaux sont fixés, qui est le cas des intégrales de chemin pour la densité. Celles-ci qui ne nécessitent pas un traitement séparé de x_0 , ont permis de développer une théorie des perturbations variationnelles pour les points initiaux et finaux fixes. Ceux-ci peuvent, d'ailleurs, être pris pour être différents les uns des autres $x_b \neq x_a$, ce qui nous permet de calculer directement les matrices densité.

La matrice densité peut être définie par l'expression non normalisée

$$\rho(x_b, x_a) = \frac{1}{Z} \tilde{\rho}(x_b, x_a), \quad (2.62)$$

où $\tilde{\rho}(x_b, x_a)$ est l'amplitude de transition non normalisée donnée par l'intégrale de chemin

$$\tilde{\rho}(x_b, x_a) = \int_{(x_a, 0), (\hbar/k_B T)}^{(x_b, \hbar/k_B T)} Dx \exp\{-A[x]/\hbar\}, \quad (2.63)$$

avec les points initiaux et finaux $x(0) = x_a$ et $x(\hbar/k_B T) = x_b$. Les éléments diagonaux de la matrice densité dans la fonction à intégrer conduisent, naturellement, à la densité de particules

$$\rho(x_a) = Z^{-1} \oint Dx \delta(x_a - x(\tau)) e^{-A/\hbar}. \quad (2.64)$$

Enfin, la fonction de partition dans (2.62) peut être obtenue à partir de la trace de $\tilde{\rho}(x_b, x_a)$:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \tilde{\rho}(x, x). \quad (2.65)$$

2. 5. 1. Oscillateur harmonique

Comme pour le cas de l'approche variationnelle, l'approximation à développer est basée sur la matrice densité exactement soluble de l'oscillateur harmonique. En général, nous supposons que ceci est centré en x_m , avec l'action

$$A_{\Omega, x_m} [x] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \frac{1}{2} M \dot{x}^2(\tau) + \frac{1}{2} M \Omega^2 [x(\tau) - x_m]^2 \right\}, \quad (2.66)$$

où la matrice densité correspondante est donnée par [10]

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a) &= \left(\frac{M\Omega}{2\pi\hbar \sinh \hbar\Omega / k_B T} \right)^{1/2} \times \exp\left(- \frac{M\Omega}{2\hbar \sinh \hbar\Omega / k_B T} \right) \\ &\times \exp\left[(\tilde{x}_b^2 + \tilde{x}_a^2) \cosh \hbar\Omega / k_B T - 2\tilde{x}_b \tilde{x}_a \right], \end{aligned} \quad (2.67)$$

où

$$\tilde{x}(\tau) = x(\tau) - x_m. \quad (2.68)$$

Aux points fixes (x_b, x_a) et le centre d'oscillation x_m , les fonctions de corrélations de la mécanique quantique sont données par l'intégrale de chemin suivante:

$$\langle O_1(x(\tau_1)) O_2(x(\tau_2)) \dots \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} = \frac{1}{\tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a)} \int_{(x_0, 0) \rightarrow (x_b, \hbar / k_B T)} Dx O_1(x(\tau_1)) O_2(x(\tau_2)) \dots \exp\{-A^{\Omega, x_m}[x] / \hbar\}, \quad (2.69)$$

et le chemin $x(\tau)$ à un temps imaginaire τ a la distribution

$$P_H(x, \tau) \equiv \langle \delta(x - x(\tau)) \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi b_H^2(\tau)}} \exp\left[- \frac{(\tilde{x} - x_{cl}(\tau))^2}{2b_H^2(\tau)} \right], \quad (2.70)$$

où $x_{cl}(\tau)$ est le chemin classique d'une particule dans un potentiel harmonique

$$x_{cl}(\tau) = \frac{\tilde{x}_b \sinh \Omega \tau + \tilde{x}_a \sinh \Omega(\hbar / k_B T - \tau)}{\sinh \hbar\Omega / k_B T}. \quad (2.71)$$

La largeur carrée $b_H^2(\tau)$ dans (2.70) est donnée par

$$b_H^2(\tau) = \frac{\hbar}{2M\Omega} \left\{ \coth \frac{\hbar\Omega}{k_B T} - \frac{\cosh[\Omega(2\tau - \hbar / k_B T)]}{\sinh \hbar\Omega / k_B T} \right\}, \quad (2.72)$$

ceci dépend du temps τ contrairement au cas de la largeur carrée $a^2(x_0)$ dans (2.32). Pour un temps euclidien τ avec $0 \leq \tau \leq \hbar/k_B T$, la largeur (2.72) peut être gouvernée par l'inégalité suivante:

$$b_H^2(\tau) \leq \frac{\hbar}{2M\Omega} \tanh \frac{\hbar\Omega}{2k_B T}, \quad (2.73)$$

et la moyenne temporelle de (2.72) sera alors:

$$b_H^2 = \frac{k_B T}{\hbar} \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau b_H^2(\tau) = \frac{\hbar}{2M\Omega} \left(\coth \frac{\hbar\Omega}{k_B T} - \frac{k_B T}{\hbar\Omega} \right). \quad (2.74)$$

De la même manière que $a_{x_0}^2$, ceci tend vers zéro pour $T \rightarrow \infty$ avec un comportement asymptotique

$\hbar\Omega/6k_B T$, qui est deux fois plus grand que celui de $a_{x_0}^2$.

2. 5. 2. Théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité

L'approximation variationnelle pour la matrice densité est obtenue en séparant l'action générale en une action d'essai pour laquelle le propagateur euclidien est connu, et le terme restant contenant le potentiel original

$$A[x] = A_{\Omega, x_m}[x] + A_{\text{int}}[x], \quad (2.75)$$

où

$$A_{\text{int}}[x] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau V_{\text{int}}(x(\tau)). \quad (2.76)$$

Le potentiel d'interaction est la différence entre le potentiel original $V(x_0)$ et l'oscillateur harmonique d'essai:

$$V_{\text{int}}(x) = V(x) - \frac{1}{2} M\Omega^2 [x - x_m]^2. \quad (2.77)$$

Le développement de l'intégrale de chemin dans (2.63) en série autour de l'expression de l'oscillateur harmonique (2.68) nous mène à

$$\tilde{\rho}(x_a, x_b) = \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a) \left[1 - \frac{1}{\hbar} \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} + \frac{1}{2\hbar^2} \langle A_{\text{int}}^2[x] \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} - \dots \right], \quad (2.79)$$

avec les valeurs moyennes harmoniques définies dans (2.70). Les fonctions de corrélation dans (2.79) peuvent être réécrites comme:

$$\tilde{\rho}(x_a, x_b) = \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a) \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_b, x_a, c}^{\Omega, x_m} + \frac{1}{2\hbar^2} \langle A_{\text{int}}^2[x] \rangle_{x_b, x_a, c}^{\Omega, x_m} \dots \right], \quad (2.80)$$

dont les premiers cumulants sont définis dans (2.58) et (2.59). La série (2.80) est tronquée après le N -ième terme, le résultat obtenu est l'approximation d'ordre N pour la matrice densité de la mécanique statistique

$$\tilde{\rho}(x_a, x_b) = \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a) \exp \left[\sum_{n=1}^N \frac{(-1)^n}{n! \hbar^n} \langle A_{\text{int}}^n [x] \rangle_{x_b, x_a, c}^{\Omega, x_m} \right], \quad (2.81)$$

qui dépend des deux paramètres variationnels Ω et x_m .

Par analogie avec la statistique classique, où la distribution de Boltzmann dans l'espace de configuration est gouvernée par le potentiel classique $V(x)$

$$\tilde{\rho}_{cl}(x) = \sqrt{\frac{M}{2\pi\hbar^2\beta}} \exp[-\beta V(x)], \quad (2.82)$$

nous introduisons un nouveau type du potentiel effectif classique $\tilde{V}^{\text{eff cl}}(x_a, x_b)$, qui gouverne la matrice densité non normalisée

$$\tilde{\rho}(x_a, x_b) = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{1/2} \exp[-\beta V_{\text{eff,cl}}(x_b, x_a)]. \quad (2.83)$$

Des approximations variationnelles d'ordre N à $\tilde{V}^{\text{eff cl}}(x_a, x_b)$ sont obtenues à partir de (2.67), (2.81) et (2.83). Elles conduisent à :

$$\begin{aligned} \tilde{W}_N^{\Omega, x_m}(x_b, x_b) = & \frac{1}{2\beta} \ln \frac{\sinh \hbar\beta\Omega}{\hbar\beta\Omega} + \frac{M\Omega}{2\hbar\beta \sinh \hbar\beta\Omega} \left\{ (\tilde{x}_b^2 + \tilde{x}_a^2) \cosh \hbar\beta\Omega - 2\tilde{x}_a \tilde{x}_b \right\} \\ & - \frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^N \frac{(-1)^n}{n! \hbar^n} \langle A_{\text{int}}^n [x] \rangle_{x_a, x_b, c}^{\Omega, x_m}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Ils doivent être optimisés par rapport aux paramètres variationnels Ω^2 et x_m pour une paire de (x_a, x_b) à partir les conditions :

$$\frac{\partial \tilde{W}_N^{\Omega, x_m}(x_b, x_a)}{\partial x_m} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{W}_N^{\Omega, x_m}(x_b, x_a)}{\partial \Omega^2} = 0. \quad (2.85)$$

Le résultat est noté par $\tilde{W}_N(x_a, x_b)$. Les valeurs optimales de $\Omega^2(x_a, x_b)$ et $x_m(x_a, x_b)$ sont notées par $\Omega_N^2(x_a, x_b)$, $x_m^N(x_a, x_b)$. L'approximation d'ordre N pour la matrice densité normalisée est obtenue à partir de

$$\rho_N(x_b, x_a) = Z_N^{-1} \tilde{\rho}_N^{\Omega_N^2, x_m^N}(x_b, x_a), \quad (2.86)$$

où la fonction de partition correspondante est

$$Z_N = \int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{\rho}_N^{\Omega_N^2, x_m^N}(x_b, x_a). \quad (2.87)$$

En principe, on pourrait également optimiser le rapport entier (2.86), mais il serait plus difficile de réaliser ceci en pratique. D'ailleurs, l'optimisation de la matrice densité non normalisée est la seule option, si la normalisation diverge en raison de la singularité du potentiel.

2. 5. 3. Formule maculée pour les matrices densité

Afin de calculer les fonctions de corrélation connectées dans le développement variationnel de perturbation (2.81), nous devons trouver des formules efficaces pour calculer les valeurs moyennes (2.69) pour n'importe quelle puissance de l'interaction (2.76)

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}^n[x] \rangle_{x_a, x_b}^{\Omega, x_m} &= \frac{1}{\tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_a, x_b)} \int_{\tilde{x}_a, 0}^{\tilde{x}_b, \hbar\beta} D\tilde{x} \prod_{l=1}^n \left[\int_0^{\hbar\beta} d\tau_l V_{\text{int}}(\tilde{x}(\tau_l) + x_m) \right] \\ &\quad \times \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} A_{\Omega, x_m}[\tilde{x} + x_m] \right\}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Ceci se fait par une extension de la formule maculée (2.36). Pour cela, nous récrivons le potentiel d'interaction comme:

$$\begin{aligned} V_{\text{int}}(\tilde{x}(\tau_l) + x_m) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau V_{\text{int}}(z_l + x_m) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda_l}{2\pi} \exp\{i\lambda_l z_l\} \\ &\quad \times \exp\left[-\int_0^{\hbar\beta} d\tau i\lambda_l \delta(\tau - \tau_l) \tilde{x}_\tau \right], \end{aligned} \quad (2.89)$$

et présentons le courant

$$J(x) = \sum_{l=1}^n i\hbar\lambda_l \delta(\tau - \tau_l), \quad (2.90)$$

de sorte que la relation (2.88) devient

$$\langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} = \frac{1}{\tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a)} \prod_{l=1}^n \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\tau V_{\text{int}}(z_l + x_{\text{min}}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\lambda_l}{2\pi} \exp\{i\lambda_l z_l\} \right] K^{\Omega, x_m}[j].$$

(2.91)

Le propagateur $K^{\Omega, x_m}[j]$ représente toutes les fonctions de corrélations de l'oscillateur harmonique déplacé

$$K^{\Omega, x_m}[j] = \int_{\tilde{x}_a, 0}^{\tilde{x}_b, \hbar\beta} D\tilde{x} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left[\frac{m}{2} \dot{\tilde{x}}^2(x) + \frac{1}{2} M\Omega^2 \tilde{x}^2(\tau) + j(\tau)\tilde{x}(\tau) \right]\right\}. \quad (2.92)$$

Pour un courant $j(\tau)$ nul, Le propagateur se réduit au propagateur harmonique euclidien (2.67):

$$K^{\Omega, x_m}[j=0] = \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a). \quad (2.93)$$

et la solution de l'intégrale fonctionnelle (2.92) est donnée par [6] :

$$K^{\Omega, x_m}[J=0] = \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a) \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} d\tau j(\tau)x_{cl}(\tau) + \frac{1}{2\hbar^2} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \int_0^{\hbar\beta} d\tau' j(\tau)G^{\Omega}(\tau, \tau')j(\tau')\right], \quad (2.94)$$

où $x_{cl}(\tau)$ désigne le chemin classique (2.71) et $G_{\Omega^2}^{(2)}(\tau, \tau')$ la fonction de Green harmonique

$$G_{\Omega^2}^{(2)}(\tau, \tau') = \frac{\hbar}{2M\Omega} \frac{\cosh \Omega(|\tau - \tau'| - \hbar\beta) - \cosh \Omega(\tau + \tau' - \hbar\beta)}{\sinh \hbar\beta\Omega} \quad (2.95)$$

L'expression (2.94) peut être simplifiée en utilisant l'expression explicite (2.90) pour le courant j . Ceci mène au propagateur

$$K^{\Omega, x_m}[j=0] = \tilde{\rho}_0^{\Omega, x_m}(x_b, x_a) \exp\left(-i\lambda^T X_{cl} - \frac{1}{2}\lambda^T G\lambda\right), \quad (2.96)$$

où $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_n)^T$, $X_{cl} = (x_{cl}(\tau_1), \dots, x_{cl}(\tau_n))^T$ et sont les vecteurs dimensionnels de n composantes, avec l'indice supérieur T dénotant la transposition, et la matrice G de $n \times n$ éléments, dont les éléments sont $G_{kl} = G_{\Omega^2}^{(2)}(\tau_k, \tau_l)$. En insérant (2.96) dans (2.90) et en exécutant les intégrales par rapport à $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, nous obtenons la formule maculée d'ordre N pour la matrice densité

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}^n[x] \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} &= \prod_{l=1}^n \left[\int_0^{\hbar\beta} d\tau_l \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_l V_{\text{int}}(z_l + x_m) \right] \\ &\times \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n \det G}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n [z_k - x_{cl}(\tau_k)] G_{kl}^{-1} [z_l - x_{cl}(\tau_l)]\right\}. \end{aligned} \quad (2.97)$$

La fonction à intégrer contient une distribution gaussienne décrivant les deux fluctuations thermiques et quantiques autour du chemin classique de l'oscillateur harmonique $x_{cl}(\tau)$ de

(2.71) dans l'oscillateur d'essai centré à x_m , dont la largeur est régie par la fonction de Green (2.95).

Pour les chemins fermés avec des points coïncidents ($x_b = x_a$), la formule (2.97) mène à la formule maculée d'ordre N pour les densités de particules

$$\rho(x_a) = \frac{1}{Z} \tilde{\rho}(x_a, x_a) = \frac{1}{Z} \oint Dx \delta(x(\tau=0) - x_a) \exp\{-A[x]/\hbar\}, \quad (2.98)$$

ce qui peut être écrite comme:

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}^n[x] \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega, x_m} &= \frac{1}{\rho_0^{\Omega, x_m}(x_a)} \prod_{l=1}^n \left[\int_0^{\hbar\beta} d\tau_l \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_l V_{\text{int}}(z_l + x_m) \right] \\ &\times \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{n+1} \det a^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^n z_k a_{kl}^{-2} z_l\right\}, \end{aligned} \quad (2.99)$$

avec $z_0 = x_a$ et $\tau_0 = 0$, Ici a^2 dénote une matrice symétrique $(n+1) \times (n+1)$, dont les éléments $a_{kl}^2 = a^2(\tau_k, \tau_l)$ sont obtenus à partir de la fonction de Green harmonique pour les chemins périodiques comme $G_{\Omega^2}^{(2)}(\tau, \tau')$ [11].

$$a^2(\tau, \tau') = \frac{\hbar}{M} G^{\Omega, P}(\tau, \tau') = \frac{\hbar}{2M\Omega} \frac{\cosh \Omega(|\tau - \tau'| - \hbar\beta/2)}{\sinh \hbar\beta\Omega/2}. \quad (2.100)$$

Les deux formules maculées (2.97) et (2.99) permettent en principe de déterminer toutes les valeurs moyennes harmoniques pour la théorie des perturbations variationnelles des matrices densité et les densités de particules en termes d'intégrales gaussiennes ordinaires.

Nous dérivons maintenant, une nouvelle représentation pour la formule maculée de (2.99) au premier ordre, qui permet un calcul direct de l'intégrale au temps imaginaire. L'expression résultante dépendra seulement de la température, dont les limites (basses et hautes) de températures peuvent facilement être extraites.

Pour la simplicité, nous nous limitons au cas de densités de particules, et au cas de potentiels symétriques $V(x)$ et centrés à l'origine. Si $V(x)$ a seulement un minimum à l'origine, alors également x_m est nul. Si $V(x)$ a plusieurs minimums symétriques, alors x_m tend vers zéro seulement à des températures suffisamment élevées.

Au premier ordre, la formule maculée (2.99) sera:

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}^n[x] \rangle_{x_b, x_a}^{\Omega} &= \frac{1}{\rho_0^{\Omega}(x_a)} \left[\int_0^{\hbar\beta} d\tau_l \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} V_{\text{int}}(z) \right] \\ &\times \frac{1}{\sqrt{a_{00}^2 - a_{01}^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(z^2 + x_a^2)a_{00} - 2zx_a a_{01}}{a_{00}^2 - a_{01}^2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Nous développons l'exponentiel à l'aide de la formule d'addition de Mehler

$$\frac{1}{\sqrt{1-b^2}} \exp \left\{ -\frac{(x^2 + x'^2)(1-b^2) - 4xx'b}{2(1-b^2)} \right\} = \exp \left\{ -\frac{1}{2}(x^2 + x'^2) \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{2^n n!} H_n(x) H_n(x'), \quad (2.102)$$

qui mène à un développement en termes de polynômes de Hermite $H_n(x)$ dont la dépendance de la température dérive des éléments diagonaux de la fonction de Green harmonique (2.100):

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^{\Omega} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hbar\beta}{2^n n!} C_{\beta}^{(n)} H_n \left(x_a / \sqrt{2a_{00}^2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi a_{00}^2}} V_{\text{int}}(z), \\ &\times \exp \left\{ -z^2 / 2a_{00}^2 \right\} H_n \left(z / \sqrt{2a_{00}^2} \right), \end{aligned} \quad (2.103)$$

où les fonctions sans dimensions $C_{\beta}^{(n)}$ sont définies par

$$C_{\beta}^{(n)} = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left(\frac{a_{01}^2}{a_{00}^2} \right)^n. \quad (2.104)$$

En insérant (2.100) et en calculant l'intégrale sur τ , nous obtenons

$$C_{\beta}^{(n)} = \frac{1}{2^n \cosh^n \hbar\beta\Omega/2} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \frac{\sinh \hbar\beta\Omega(n/2 - k)}{\hbar\beta\Omega(n/2 - k)}. \quad (2.105)$$

Aux températures élevées, ces fonctions de β tendent vers l'unité,

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} C_{\beta}^{(n)} = 1, \quad (2.106)$$

pour une température nulle, elles deviennent

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} C_{\beta}^{(n)} = \begin{cases} 1, & n = 0 \\ \frac{1}{\hbar\beta\Omega n}, & n > 0. \end{cases} \quad (2.107)$$

Selon (2.84), l'approximation au premier ordre du nouveau potentiel effectif classique est donnée par

$$\tilde{W}_1^\Omega(x_a) = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{\sinh \hbar\beta\Omega}{\hbar\beta\Omega} + \frac{M\Omega}{\hbar\beta} x_a^2 \tanh \frac{\hbar\beta\Omega}{2} + V_{a^2}^\Omega(x_a), \quad (2.108)$$

avec le potentiel d'interaction maculé

$$V_{a^2}^\Omega(x_a) = \frac{1}{\hbar\beta} \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^\Omega. \quad (2.109)$$

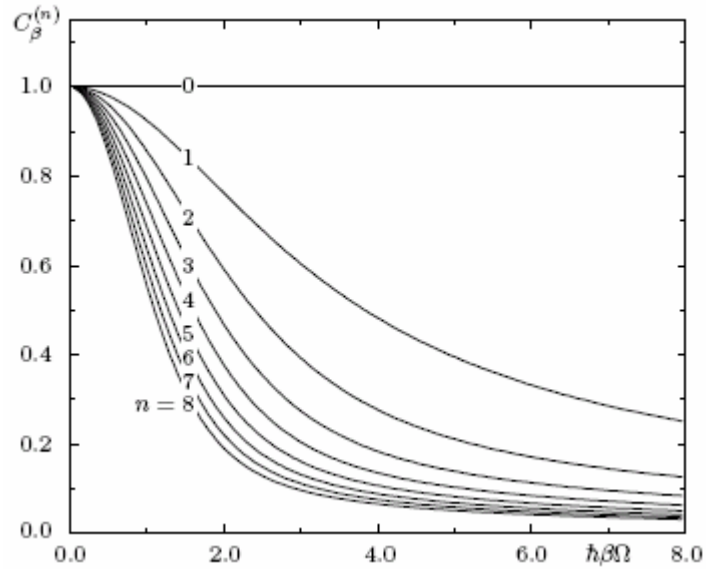


Figure. 2.1: La dépendance de la température des 9 premières fonctions $C_\beta^{(n)}$, où $\beta = 1/K_B T$ [6].

2.5.4 Limites de l'approximation au premier ordre

Il est utile de discuter séparément les limites $\beta \rightarrow 0$ et $\beta \rightarrow \infty$, pour voir respectivement, les effets des pures fluctuations thermiques et pures fluctuations quantiques.

2.5.4.1. Limite classique du potentiel effectif classique

Dans la limite classique $\beta \rightarrow 0$, le potentiel effectif classique au premier ordre (2.108) se réduit à

$$\tilde{W}_1^{\Omega,cl}(x_a) = \frac{1}{2}M\Omega^2 x_a^2 + \lim_{\beta \rightarrow 0} V_{a^2}^{\Omega}(x_a). \quad (2.110)$$

Le deuxième terme est déterminé en insérant la limite aux hautes températures de la largeur de fluctuation totale (2.33)

$$a_{\text{tot},cl}^2 = \frac{k_B T}{M\Omega^2}, \quad (2.111)$$

et des polynômes (2.106) dans la série (2.103), nous obtenons

$$V_{a^2}^{\Omega}(x_a) \underset{T \rightarrow \infty}{\approx} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n \left(\sqrt{M\Omega^2 \beta / 2x_a} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{\sqrt{2\pi / M\Omega^2 \beta}} V_{\text{int}}(z) \cdot \exp\left\{-M\Omega^2 \beta z^2 / 2\right\} H_n \left(\sqrt{M\Omega^2 \beta / 2z} \right). \quad (2.112)$$

En utilisant la relation des polynômes d'Hermite

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} H_n(x) H_n(x') = \delta(x - x'), \quad (2.113)$$

qui peut être dérivée de la formule d'addition de Mehler (2.102) dans la limite $b \rightarrow 1^-$, pour ramener le potentiel d'interaction maculé $V_{a^2}^{\Omega}(x_a)$ au potentiel d'interaction pur (2.77):

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} V_{a^2}^{\Omega}(x_a) = V_{\text{int}}(x_a). \quad (2.114)$$

Nous voyons que le potentiel effectif classique au premier ordre (2.110) approche le potentiel classique

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \tilde{W}_1^{\Omega,cl}(x_a) = V(x_a). \quad (2.115)$$

C'est une conséquence de disparition de la largeur b^2 des chemins autour des orbites classiques. Cette propriété est universelle à toutes les approximations élevées au potentiel effectif classique (2.84). Ainsi tous les termes de correction avec $n > 1$ doivent disparaître dans la limite $\beta \rightarrow 0$:

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{-1}{\beta} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \hbar^n} \left\langle A_{\text{int}}^n[x] \right\rangle_{x_a, x_a, c}^{\Omega} = 0. \quad (2.116)$$

2.5.4.2. Limite à température nulle

À basses températures, le potentiel effectif classique au premier ordre (2.108) devient

$$\tilde{W}_1^{\Omega, qm} = \frac{\hbar\Omega}{2} + \lim_{\beta \rightarrow \infty} V_{a^2}^{\Omega}(x_a). \quad (2.117)$$

La limite à température nulle du potentiel maculé dans le deuxième terme est définie dans (2.109) et (2.103) en tenant compte des polynômes $C_{\beta}^{(n)}$ donnés par (2.107) et la limite à température nulle de la largeur totale de fluctuation a_{tot}^2 , qui est égale à la limite à température nulle de $a^2(x_0) = a_{tot,0}^2 = a_{tot}^2 = \hbar/2M\Omega$. Ainsi, nous obtenons avec $H_0(x) = 1$ et l'inverse de la longueur d'onde λ_{Ω} , $k = 1/\lambda_{\Omega} = \sqrt{M\Omega/\hbar}$

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} V_{a^2}^{\Omega}(x_a) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \sqrt{\frac{k^2}{\pi}} H_0(kz)^2 \exp\{-k^2 z^2\} V_{\text{int}}(z). \quad (2.118)$$

Présentons les valeurs propres harmoniques

$$E_n^{\Omega} = \hbar\Omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.119)$$

et les fonctions propres harmoniques

$$\psi_n^{\Omega} = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\frac{k^2}{\pi} \right)^{1/4} \exp\left\{ -\frac{1}{2} k^2 x^2 \right\} H_n(kx). \quad (2.120)$$

Nous pouvons exprimer la limite à température nulle du potentiel effectif classique au premier ordre (2.117) avec l'éq. (2.118) par:

$$\tilde{W}_1^{\Omega, qm}(x_a) = E_0^{\Omega} + \langle \psi_0^{\Omega} | V_{\text{int}} | \psi_0^{\Omega} \rangle. \quad (2.121)$$

Ceci est le résultat perturbatif au premier ordre de la série de Rayleigh-Schrödinger pour l'énergie de l'état fondamental.

Pour la discussion de la limite quantique de la densité normalisée au premier ordre,

$$\rho_1^{\Omega}(x_a) = \frac{\tilde{\rho}_1^{\Omega}(x_a)}{Z} = \rho_0^{\Omega}(x_a) \frac{\exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^{\Omega} \right\}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx_a \rho_0^{\Omega}(x_a) \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^{\Omega} \right\}}. \quad (2.122)$$

Le développement de (2.80) au premier ordre en terme d'interaction nous donne :

$$\rho_1^\Omega(x_a) = \rho_0^\Omega(x_a) \left[1 - \frac{1}{\hbar} \left(\langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^\Omega - \int_{-\infty}^{+\infty} dx_a \rho_0^\Omega(x_a) \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^\Omega \right) \right]. \quad (2.123)$$

L'insertion de (2.68) et de (2.103) dans le troisième terme de (2.123), et en supposant que Ω est indépendante de x_a , l'intégrale dépendante de x_a se réduit à la relation d'orthogonalité pour les polynômes d'Hermite

$$\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_a H_n(x_a) H_0(x_a) e^{-x_a^2} = \delta_{n0}, \quad (2.124)$$

de sorte que le troisième terme dans (2.123) devient par la suite

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} dx_a \rho_0^\Omega(x_a) \langle A_{\text{int}}[x] \rangle_{x_a, x_a}^\Omega = -\beta \int_{-\infty}^{+\infty} dz \sqrt{\frac{k^2}{\pi}} V_{\text{int}}(z) \exp\{-k^2 z^2\} H_0(kz). \quad (2.125)$$

Nous trouvons alors, l'expression de la densité normalisée au premier ordre:

$$\rho_1^\Omega(x_a) = \rho_0^\Omega(x_a) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta}{2^n n!} C_\beta^n H_n(kx_a) \int_{-\infty}^{+\infty} dz \sqrt{\frac{k^2}{\pi}} V_{\text{int}}(z) \exp(-k^2 z^2) H_n(kz) \right]. \quad (2.126)$$

La limite à température nulle de $C_\beta^{(n)}$ est obtenue à partir de (2.107) et de (2.119). Soit:

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \beta C_\beta^{(n)} = \frac{2}{E_n^\Omega - E_0^\Omega}, \quad (2.127)$$

de sorte que l'éq. (2.126) devient :

$$\rho_1^\Omega(x_a) = \rho_0^\Omega(x_a) \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{1}{E_n^\Omega - E_0^\Omega} H_n(kx_a) \int_{-\infty}^{\infty} dz \sqrt{k^2 / \pi} \exp\{-k^2 z^2\} H_n(kz) H_0(kz) \right]. \quad (128)$$

A l'aide des fonctions propres harmoniques (2.120), nous pouvons réécrire (2.128) comme:

$$\rho_1^\Omega(x_a) = |\psi_0(x_a)|^2 = |\psi_0^\Omega(x_a)|^2 - 2\psi_0^\Omega(x_a) \sum_{n>0} \psi_n^\Omega(x_a) \frac{\langle \psi_n^\Omega | V_{\text{int}} | \psi_0^\Omega \rangle}{E_n^\Omega - E_0^\Omega}. \quad (2.129)$$

Cette dernière est simplement équivalente au résultat de premier ordre de la série de Rayleigh-Schrödinger harmonique pour les densités de particules.

Selon les résultats de cette section, nous avons prouvé que la méthode VPT a correctement reproduit les limites (hautes et basses) de la température. En raison de la relation (2.129), l'approche variationnelle pour les densités des particules peut être employée pour déterminer approximativement la fonction d'onde de l'état fondamental $\psi_0(x_a)$ pour le système concerné.

2. 5. 5. Formule maculée pour les dimensions spatiales élevées

La plupart des systèmes physiques possèdent beaucoup de degrés de liberté. Ceci exige une extension de notre méthode à des dimensions spatiales multidimensionnelle. En général, nous devons considérer les systèmes d'essai harmoniques anisotropes, où le paramètre variationnels Ω^2 devient une matrice $\Omega_{\mu\nu}$ ($D \times D$), avec $\mu, \nu = 1, 2, \dots, D$.

En générale nous avons deux cas, isotropique et anisotropique, mais dans ce mémoire, nous nous intéressons seulement au cas isotropique. Pour cela nous supposons:

$$\Omega_{\mu\nu} = \Omega^2 \delta_{\mu\nu}. \quad (2.130)$$

Dans ce cas-ci, la formule maculée d'ordre N (2.99) peut être généralisée directement à

$$\langle A_{\text{int}}^n[r] \rangle_{r_a, r_a}^{\Omega} = \frac{1}{\rho_0^{\Omega}(r_a)} \prod_{l=1}^n \left[\int_0^{\hbar\beta} d\tau_l \int d^D z_l V_{\text{int}}(z_l) \right] \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{n+1} \det a^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{k,l=0}^n z_k a_{kl}^{-2} z_l \right], \quad (2.131)$$

avec $z_l = (z_{1l}, z_{2l}, \dots, z_{Dl})^T$, et $\mu, \nu, \dots = 1, 2, \dots, D$ indiquent les index spatiaux $k, l, \dots = 0, 1, 2, \dots, n$ et se rapportent aux différents temps imaginaires. Le vecteur z_0 dénote r_a et les éléments de matrice a^2 sont donnés par (2.100).

La densité harmonique correspondante est donnée par

$$\rho_0^{\Omega}(r) = \sqrt{\frac{1}{2\pi a_{00}^2}}^D \exp \left[-\frac{1}{2a_{00}^2} \sum_{\mu=1}^D x_{\mu}^2 \right]. \quad (2.132)$$

CHAPITRE 3

POTENTIELS ANHARMONIQUES ET LEURS APPLICATIONS

3. 1. Introduction

Le potentiel anharmonique comme modèle d'étude joue un rôle primordial dans différents domaines de la physique, s'étendant de la physique atomique, moléculaire, nucléaire, à la mécanique quantique, théorie quantique des champs, acoustique, etc.... Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre le problème relatif à l'oscillateur anharmonique à une dimension [16-27]. A deux dimensions, le problème a été moins étudié que le premier, les méthodes testées sont généralement asymptotiques [28,29] ou perturbatives [30-36]. D'autre part, les études sur les oscillateurs perturbés tridimensionnels sont plutôt limitées, et peu de résultats rapportés sont disponibles dans la littérature [37-39].

3. 2. Potentiel anharmonique à une dimension

Sans compter son importance dans la théorie quantique des champs et la physique de produit chimique, l'oscillateur anharmonique quartique isotrope

$$V(x) = a_2 x^2 + a_4 x^4, \quad (3.1)$$

a été également un teste commode pour examiner la validité des techniques d'approximation. En effet, de nombreuses méthodes approximatives ont été testées pour trouver les énergies propres et les fonctions d'ondes correspondantes, comprenant, le développement en série de perturbation, la mécanique quantique supersymétrique, WKB, l'itération basée sur l'équation de Bloch généralisée, la diagonalisation des états dépendants, méthode du déterminant de Hill, les transformations itératives de Bogoliubov, méthode basée sur les valeurs propres du moment, l'approche du système confiné, la méthode variationnelle de Feynman-Kleinert et les corrections systématiques, etc....

La forme qui généralise les potentiels anharmoniques unidimensionnels dans les coordonnées cartésiennes peut être donnée par:

$$V(x) = \sum_{i=1}^n a_{2i} x^{2i}. \quad (3.2)$$

A partir de cette forme généralisée, on peut extraire l'oscillateur anharmonique quartique

$$V(x) = \frac{M}{2} \omega^2 x^2 + \frac{\alpha}{4} x^4, \quad (3.3)$$

l'oscillateur anharmonique sextique

$$V(x) = \frac{M}{2} \omega^2 x^2 + \frac{\gamma}{2} x^6, \quad (3.4)$$

et le l'oscillateur doublement anharmonique

$$V(x) = \frac{M}{2} \omega^2 x^2 + \frac{\alpha}{4} x^4 + \frac{\gamma}{6} x^6. \quad (3.5)$$

Les potentiels de ce genre peuvent servir comme des modèles utiles dans certains domaines de la physique et de la chimie. Ils peuvent être utilisés dans le calcul du spectre vibrationnel moléculaire [40], pour interpréter la radiation des transitions spontanées entre les états quand une particule chargée traverse un cristal CFC simple [41] et dans la description du comportement du mélange ${}^3H_e - {}^4H_e$ [42].

Pour cette raison, plusieurs auteurs [43-46] ont étudié ces potentiels et en particulier les potentiels anharmonique quartiques. Par conséquent, de nombreuses méthodes d'approximation ont été développées dans ce sens. Nous citons parmi les plus connus: la méthode des différences finies de Witwit [43], les séries perturbatives hypervirielles renormalisées examinées par Srivastava et Vishwamittar [44], le schéma hyperviriel de Padé renormalisé qui a été testé par Mamta et Vishwamittar [45] et la méthode variationnelle de Feynman-Kleinert en introduisant les corrections systématiques [46].

3. 3. Potentiel anharmonique à deux dimensions

Les potentiels bidimensionnels peuvent être extraits de la forme générale de degré $2M$ [47]:

$$V(x, y) = \sum_{i=1}^M v_{2i} \sum_{j=0}^i a_{i-j,j} \binom{i}{j} x^{2(i-j)} y^{2j}, \quad (3.6)$$

avec $M = 1, 2, \dots$ et les constantes de couplages v_{2i} et $a_{i-j,j}$.

Cette forme peut être simplifiée, en réduisant au minimum les constantes de couplages pour obtenir des potentiels anharmoniques quartiques ou sextiques comme [48]:

$$V(x, y) = \sum_{i=1}^N a_{2i} (x^{2i} + y^{2i}) + \lambda a_{xy} x^2 + y^2, \quad (3.7)$$

où a_{2i} , λ , a_{xy} sont les constantes de couplages.

Ce potentiel peut être utilisé en théorie quantique des champs, la spectroscopie moléculaire, pour décrire les réactions d'isomérisation de paires d'électrons de la jonction Josephson supraconductrice [49] et dans l'étude de l'effet tunnel d'un proton dans la bande d'hydrogène [50].

Une classe de potentiels anharmoniques sextiques bidimensionnels a été étudiée récemment par Chouchaoui [9] via la méthode variationnelle de Feynman-Kleinert. L'auteur a calculé les différents niveaux d'énergie d'un potentiel sextique de la forme:

$$V(x, y) = 3\alpha(x^2 + y^2) + \frac{3\beta}{2}(x^4 + y^4 + 2x^2y^2) + \frac{\gamma}{4}(33x^6 + 45x^4y^2 + 135x^2y^4 + 27y^6). \quad (3.8)$$

Ce dernier peut être extrait en utilisant le centre de masse et les coordonnées de Jacobi

$$R = \frac{1}{3}(x_1 + x_2 + x_3), x = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), y = \frac{1}{\sqrt{6}}(x_1 + x_2 - 2x_3), \quad (3.9)$$

à partir d'un potentiel sextique de la forme

$$V(x_1, x_2, x_3) = \alpha \sum_{i=1, j=1}^3 (x_i - x_j)^2 + \beta \sum_{i=1, j=1}^3 (x_i - x_j)^4 + \gamma \sum_{i=1, j=1}^3 (x_i - x_j)^6, \quad (3.10)$$

qu'on peut l'utiliser pour interpréter les spectres vibratoires des systèmes de trois corps.

Plusieurs méthodes d'approximation pour trouver les solutions de (3.7) ont été présentées, y compris la perturbation renormalisée [51], la méthode matricielle introduite par Hioe et al [52], celle du produit interne élaborée par Blankenbecler et al [53], l'approximation de Padé [54], la méthode des séries renormalisées et le produit interne de M.R.M.Witwit [31-33].

Presque toutes ces approches commencent par l'utilisation de la solution de l'oscillateur harmonique classique et négocient avec les paramètres de la convergence et les méthodes de sommation, en particulier l'approximation de Padé pour obtenir des résultats satisfaisants, à cause de la nature divergente du problème de perturbation. De toute façon, une perte évidente d'exactitude est apparente pour les forts couplages, ceci peut facilement être expliqué au fait qu'une fonction harmonique de référence ne représente pas correctement le comportement asymptotique de la fonction d'onde exacte.

Dans les coordonnées cartésiennes l'équation de Schrödinger pour le potentiel (3.6) peut être écrite comme:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y) \right] \Psi_{n_x, n_y}(x, y) = E \Psi_{n_x, n_y}(x, y). \quad (3.11)$$

Les énergies E_{n_x, n_y} et les fonctions d'ondes $\Psi_{n_x, n_y}(x, y)$ correspondant à un potentiel anharmonique bidimensionnel non perturbé peuvent être exprimées par:

$$E_{n_x, n_y} = (2n_x + 1) + (2n_y + 1) = 2n + 2, \quad n_x, n_y = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.12)$$

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \Phi_{n_x}(x)\Phi_{n_y}(y), \quad (3.13)$$

avec

$$\Phi_{n_x}(x) = \left[\frac{1}{2^{n_x} n_x!} (\alpha / \pi)^{1/2} \right]^{1/2} H_{n_x}(\sqrt{\alpha}x) \exp(-(\alpha/2)x^2). \quad (3.14)$$

L'équation (3.11) a une symétrie circulaire lorsque $a_{2i} = a_{xy} = 1$ dans le potentiel (3.7). Les niveaux d'énergie alors sont caractérisés par les nombres (n_r, M) plutôt que (n_x, n_y) .

Où n_x, n_y et n_r sont les nombres quantiques et M est le nombre quantique magnétique.

La partie radiale de l'équation (3.11) peut être donnée par:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \left[M^2 - \frac{1}{4} \right] r^{-2} + r^2 + \lambda r^4 \right] \Psi(r) = E\Psi(r). \quad (3.15)$$

L'énergie non perturbée en coordonnées polaires, peut être exprimée par:

$$E_{n_r, M} = 4n_r + 2|M| + 2 \equiv E_{n_x, n_y} \quad (3.16)$$

où $n_r = 0, 1, 2, \dots$ et $M = 0, \mp 1, \mp 2, \dots$

3. 4. Potentiel anharmonique à trois dimensions

L'équation de Schrödinger pour l'oscillateur anharmonique tridimensionnel est donnée par la forme suivante:

$$\left[-\nabla^2 + V(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z), \quad (3.17)$$

avec un polynôme du degré M donnant les potentiels anharmoniques

$$V(x, y, z) = \sum_{m=1}^M v_{2m} \sum_{l=0}^m \binom{l}{k} a_{m-l, l-k, k} x^{2(m-l)} y^{2(l-k)} z^{2k}, \quad (3.18)$$

où v_{2m} et $a_{m-l, l-k, k}$ sont les constantes de couplages.

Cette forme comporte les potentiels anharmoniques tridimensionnels, les doubles puits et les puits multiples. Le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel est un cas particulier du potentiel (3.18). Si nous supposons que l'échange des coordonnées est symétrique et introduisons une transformation simple avec $M = 2$, le potentiel peut être écrit comme :

$$V(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 + c_4[x^4 + y^4 + z^4 + 2\alpha(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2)]. \quad (3.19)$$

Il est évident que pour une anharmonicité quartique non négative, c_4 devrait être nécessairement positif. Le cas de $c_4 = 0$ mène au cas trivial. D'ailleurs, la condition $\alpha \geq -\frac{1}{2}$ est suffisante pour traiter ce potentiel. Le potentiel anharmonique sextique et aussi un cas particulier de la fonction (3.18) avec $M = 3$ et $v_4 = 0$. Si nous réduisons au minimum encore le nombre de constantes de couplages. Ainsi le potentiel est caractérisé par:

$$V(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 + c_6[x^6 + y^6 + z^6 + 3\beta_1(x^4y^2 + x^4z^2 + x^2y^4 + x^2z^4 + y^4z^2 + y^2z^4) + 6\gamma x^2y^2z^2]. \quad (3.20)$$

Ces deux formes de potentiel, quartique (3.19) et sextique (3.20) ont été étudié par Tasli [37]. En effet, l'auteur a calculé les niveaux d'énergie E_{n_x, n_y, n_z} , via L'approximation du système confiné pour obtenir des résultats satisfaisants. Deux autres formes similaires des potentiels précédents ont été examinées par Witwit [39.40]. L'auteur a calculé les niveaux d'énergie des potentiels anharmoniques quartiques tridimensionnels par les techniques: le produit interne, l'approche du déterminant de Hill et la méthode basée sur la diagonalisation de la matrice.

Notons que pour le potentiel anharmonique (3.19), les énergies non perturbées et les fonctions d'ondes associées peuvent être exprimées par:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = (2n_x + 1) + (2n_y + 1) + (2n_z + 1) \equiv 2n + 3, \quad (3.21)$$

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y) = \Phi_{n_x}(x)\Phi_{n_y}(y)\Phi_{n_z}(z), \quad (3.22)$$

avec

$$\Phi_{n_x}(x) = \left[\frac{1}{2^{n_x} n_x! \pi^{1/2}} \right]^{-1/2} (x - \partial/\partial x)^{n_x} \exp(-1/2)x^2. \quad (3.23)$$

Dans chaque état les niveaux d'énergie dépendent des trois nombres quantiques (n_x, n_y, n_z) . Le degré de la dégénérescence du niveau non perturbés n est égal à $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$. Quand $c_4 = \alpha = 1$, l'équation (3.17) possède une symétrie sphérique.

Les niveaux d'énergie alors sont caractérisés par les nombres quantiques (n_r, l) plutôt que (n_x, n_y, n_z) . L'équation (3.17) exprimée en termes de coordonnées polaires sphériques mène par des méthodes standard à une équation radiale sous la forme ;

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r), \quad (3.24)$$

avec le potentiel radial suivant :

$$V(r) = r^2 + l(l+1)r^{-2} + \lambda r^4. \quad (3.25)$$

Les niveaux d'énergie d'un potentiel anharmonique tridimensionnel non perturbé sont donnés par:

$$E_{n_r, l} = 4n_r + 2l + 3 = 2(n_x + n_y + n_z) + 3, \quad (3.26)$$

où n_l et l sont respectivement, le nombre quantique radial et le moment angulaire.

Il est facile de calculer les niveaux d'énergie pour l'équation radiale (3.24), puisque le calcul se réduit au cas à une seule dimension.

CHAPITRE 4

TRAITEMENT DES CLASSES DE POTENTIELS ANHARMONIQUES PAR LA METHODE VPT

4. 1. Introduction

Dans le but de généraliser et de mettre à l'épreuve encore une fois la théorie des perturbations variationnelles systématiquement convergente pour la représentation intégrale de chemin de la matrice densité, nous nous proposons de l'appliquer au cas des potentiels anharmoniques.

4. 1. Cas unidimensionnel

Comme une première application, nous considérons la forme généralisant les potentiels anharmoniques unidimensionnels dans les coordonnées cartésiennes :

$$V(x) = \sum_{i=1}^6 a_{2i} x^{2i} . \quad (4.1)$$

Ces types de potentiels sont symétriques et centrés à l'origine, alors x_m est nul dans la formule maculée (2.99). Ainsi, on restreint nos calculs à l'optimisation par rapport à $\Omega^2(x_a)$.

L'approximation au premier ordre de la densité dans le cas unidimensionnel est donnée par:

$$\tilde{\rho}_1^\Omega(x_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \exp(-\beta\tilde{W}_1^\Omega(x_a)), \quad (4.2)$$

avec l'approximation au premier ordre du potentiel effectif classique

$$\tilde{W}_1^\Omega(x_a) = \frac{1}{2\beta} \ln \frac{\sinh \beta\Omega}{\beta\Omega} + \frac{\Omega}{\beta} x_a^2 \tanh \frac{\beta\Omega}{2} + \frac{1}{\beta} \langle A_{\text{int}}^{(1)}[x] \rangle_{x_a, x_a}^\Omega . \quad (4.3)$$

En utilisant la formule maculée (2.99), le terme d'interaction est donné par:

$$\langle A_{\text{int}}^{(1)}[x] \rangle_{x_a, x_a}^\Omega = (a^2 - \frac{\Omega^2}{2})A_2 + (a_4 A_4 + a_6 A_6 + a_8 A_8 + a_{10} A_{10} + a_{12} A_{12}), \quad (4.4)$$

avec

$$\begin{aligned}
A_2 &= \frac{1}{4\Omega^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2} \left\{ \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - \sinh[\beta\Omega]) \right. \\
&\quad \left. + 2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (\beta\Omega + \sinh[\beta\Omega]) x_a^2 \right\} \\
A_4 &= \frac{1}{64\Omega^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4} \left\{ 3 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (4\beta\Omega + 2\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] - 3\sinh[2\beta\Omega]) \right. \\
&\quad \left. + 6\Omega \sinh[\beta\Omega] (-2\beta\Omega + 4\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 4\sinh[\beta\Omega] + \sinh[2\beta\Omega]) x_a^2 \right. \\
&\quad \left. + 4\Omega^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (6\beta\Omega + 8\sinh[\beta\Omega] + \sinh[2\beta\Omega]) x_a^4 \right\}. \\
A_6 &= \frac{1}{3\Omega^4 (\cosh[\beta\Omega] + \sinh[\beta\Omega] - 1)^9} \left\{ (\cosh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] + \sinh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right]) (15 \cosh^3\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]) \right. \\
&\quad \times (54\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] - 27\sinh[\beta\Omega] - 11\sinh[3\beta\Omega]) \\
&\quad + 180\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (12\beta\Omega - 12\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega]) \\
&\quad + 9\sinh[\beta\Omega] - 9\sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) x_a^2 + 60\Omega^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \\
&\quad \times (-24\beta\Omega + 36\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 39\sinh[\beta\Omega] + 12\sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) x_a^4 \\
&\quad \left. + 16\Omega^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (30\beta\Omega + 45\sinh[\beta\Omega] + 9\sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) x_a^6 \tanh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^6 \right\}. \\
A_8 &= \frac{1}{24576\Omega^5 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^8} \left\{ 105 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 (216\beta\Omega + 192\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega]) \right. \\
&\quad \left. + 12\beta\Omega \cosh[4\beta\Omega] - 160\sinh[2\beta\Omega] - 25\sinh[4\beta\Omega] + 840\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \right. \\
&\quad \times (-108\beta\Omega + 216\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 72\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 24\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega]) \\
&\quad - 108\sinh[\beta\Omega] + 84\sinh[2\beta\Omega] - 44\sinh[3\beta\Omega] + 3\sinh[4\beta\Omega]) x_a^2 + 210\Omega^2 \\
&\quad \times \sinh[\beta\Omega]^2 (156\beta\Omega - 192\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 72\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 144\sinh[\beta\Omega]) \\
&\quad - 116\sinh[2\beta\Omega] + 16\sinh[3\beta\Omega] + \sinh[4\beta\Omega]) x_a^4 + 244\Omega^3 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 \\
&\quad - 180\beta\Omega + 240\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 276\sinh[\beta\Omega] + 88\sinh[2\beta\Omega] + 12\sinh[3\beta\Omega] \\
&\quad + \sinh[4\beta\Omega]) x_a^6 + 16\Omega^4 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 (420\beta\Omega + 672\sinh[\beta\Omega] + 168\sinh[2\beta\Omega]) \\
&\quad \left. + 32\sinh[3\beta\Omega] + 3\sinh[4\beta\Omega]) x_a^8 \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{10} = & \frac{1}{10\Omega^6 (\cosh[\beta\Omega] + \sinh[\beta\Omega] - 1)^{15}} \left\{ (\cosh\left[\frac{15\beta\Omega}{2}\right] + \sinh\left[\frac{15\beta\Omega}{2}\right]) (315 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right])^5 \right. \\
& \times (6000\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 1500\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] + 60\beta\Omega \cosh[5\beta\Omega] - 2000 \sinh[\beta\Omega] \\
& - 1625 \sinh[3\beta\Omega] - 137 \sinh[5\beta\Omega] + 6300\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (1800\beta\Omega \\
& - 1440\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 960\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] - 240\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] + 60\beta\Omega \cosh[4\beta\Omega] \\
& + 600 \sinh[\beta\Omega] - 800 \sinh[2\beta\Omega] + 350 \sinh[3\beta\Omega] - 125 \sinh[4\beta\Omega] + 6 \sinh[5\beta\Omega]) x_a^2 \\
& + 12600\Omega^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (-720\beta\Omega + 1200\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 480\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] \\
& - 120\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] - 620 \sinh[\beta\Omega] + 560 \sinh[2\beta\Omega] - 235 \sinh[3\beta\Omega] + 20 \sinh[4\beta\Omega] \\
& + \sinh[5\beta\Omega]) x_a^4 + 3360\Omega^3 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (1380\beta\Omega - 1800\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] \\
& + 600\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 1360 \sinh[\beta\Omega] - 1020 \sinh[2\beta\Omega] + 145 \sinh[3\beta\Omega] \\
& + 15 \sinh[4\beta\Omega] + \sinh[5\beta\Omega]) x_a^6 + 240\Omega^4 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 (-3360\beta\Omega \\
& + 4200\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 5040 \sinh[\beta\Omega] + 1600 \sinh[2\beta\Omega] + 275 \sinh[3\beta\Omega] \\
& + 40 \sinh[4\beta\Omega] + 3 \sinh[5\beta\Omega]) x_a^8 + 64\Omega^5 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^5 (1260\beta\Omega + 2100 \sinh[\beta\Omega] \\
& \left. + 600 \sinh[2\beta\Omega] + 150 \sinh[3\beta\Omega] + 25 \sinh[4\beta\Omega] + 2 \sinh[5\beta\Omega]) x_a^{10} \right\} \tanh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^{10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_{12} = & \frac{1}{30\Omega^2 (\cosh[\beta\Omega] + \sinh[\beta\Omega] - 1)^{18}} \left\{ (\cosh[9\beta\Omega] + \sinh[9\beta\Omega]) (31185 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right])^6 \right. \\
& \times (4000\beta\Omega + 4500\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 720\beta\Omega \cosh[4\beta\Omega] + 20\beta\Omega \cosh[6\beta\Omega] \\
& - 2625 \sinh[2\beta\Omega] - 924 \sinh[4\beta\Omega] - 49 \sinh[6\beta\Omega] + 249480\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^5 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \\
& \times (-3000\beta\Omega + 6000\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 3000\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 1500\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] \\
& - 300\beta\Omega \cosh[4\beta\Omega] + 60\beta\Omega \cosh[5\beta\Omega] - 2000 \sinh[\beta\Omega] + 2125 \sinh[2\beta\Omega] \\
& - 1625 \sinh[3\beta\Omega] + 505 \sinh[4\beta\Omega] - 137 \sinh[5\beta\Omega] + 5 \sinh[6\beta\Omega]) x_a^2 \\
& \times 415800\Omega^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (3720\beta\Omega - 5760\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] \\
& + 3240\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] - 960\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] + 180\beta\Omega \cosh[4\beta\Omega] + 2400 \sinh[\beta\Omega] \\
& - 2775 \sinh[2\beta\Omega] + 1400 \sinh[3\beta\Omega] - 399 \sinh[4\beta\Omega] + 24 \sinh[5\beta\Omega] + \sinh[6\beta\Omega]) x_a^4 \\
& + 13860\Omega^3 \sinh[\beta\Omega]^3 (12960\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 8160\beta\Omega - 5400\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] \\
& + 1200\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] - 6840 \sinh[\beta\Omega] + 6345 \sinh[2\beta\Omega] - 2470 \sinh[3\beta\Omega] \\
& \left. + 216 \sinh[4\beta\Omega] + 18 \sinh[5\beta\Omega] + \sinh[6\beta\Omega]) x_a^6 + 23760\Omega^4 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^4 \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times (4200\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 10240 \sinh[\beta\Omega] - 13440\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 10080\beta\Omega \\
& - 7415 \sinh[2\beta\Omega] + 1040 \sinh[3\beta\Omega] + 136 \sinh[4\beta\Omega] + 16 \sinh[5\beta\Omega] + \sinh[6\beta\Omega]) x_a^8 \\
& + 4224\Omega^5 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^5 (7560\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 6300\beta\Omega - 9360 \sinh[\beta\Omega] \\
& + 2925 \sinh[3\beta\Omega] + 575 \sinh[3\beta\Omega] + 111 \sinh[4\beta\Omega] + 15 \sinh[5\beta\Omega] + \sinh[6\beta\Omega]) x_a^{10} \\
& + 128\Omega^6 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^6 (13860\beta\Omega + 23760 \sinh[\beta\Omega] + 7425 \sinh[2\beta\Omega] + 2200 \sinh[3\beta\Omega] \\
& + 495 \sinh[4\beta\Omega] + 72 \sinh[5\beta\Omega] + 5 \sinh[6\beta\Omega]) x_a^{12} \left. \vphantom{\frac{\beta\Omega}{2}} \right\} \tanh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2.
\end{aligned}$$

Nous pouvons déduire le terme d'interaction de plusieurs potentiels anharmoniques directement de (4.4). Ainsi, nous posons $i = 2$, $a_2 = \frac{M}{2}\omega^2$, $a_4 = \frac{\alpha}{4}$ pour l'oscillateur quartique, $i = 3$, $a_2 = \frac{M}{2}\omega^2$, $a_4 = 0$ et $a_6 = \frac{\gamma}{6}$ pour l'oscillateur sextique et $i = 3$, et $a_2 = \frac{M}{2}\omega^2$, $a_4 = \frac{\alpha}{4}$ et $a_6 = \frac{\gamma}{6}$ pour l'oscillateur doublement anharmonique. Après une optimisation numérique de $\tilde{W}_1^{(\Omega)}$ par rapport à Ω^2 pour chaque potentiel, la densité normalisée $\rho_1(x_a)$ égale à la densité non normalisée $\tilde{\rho}_1(x_a)$ divisée par la fonction de partition au premier ordre :

$$Z_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_a \exp[-\beta\tilde{W}_1(x_a)]. \quad (4.5)$$

L'énergie de l'état fondamental tend vers l'énergie libre du système pour $\beta \rightarrow \infty$

$$E_k^{(1)} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} F^{(1)} \quad (4.6)$$

où $F^{(1)}$ est l'énergie libre du système unidimensionnel

$$F^{(1)} = -k_B T \ln Z_1^{(1)} \quad (4.7)$$

Dans ce qui va suivre, nous présenterons l'énergie de l'état fondamental $E_{\text{VPT}}^{(1)}$ obtenue par la méthode des perturbations variationnelles comparée à l'énergie de l'état fondamental obtenue par d'autres méthodes dans le cadre de la résolution de l'équation de Schrödinger ou par celle obtenue par d'autres auteurs.

Tableau 4.1: Energie de l'état fondamental pour l'oscillateur anharmonique quartique $\omega = 1$.

α	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	$E_{0,ex}$ [46]
0.00002	0.50000375	0.50000374
0.002	0.50037443	0.50037434
0.04	0.507287	0.507256
0.2	0.533102	0.532624
0.4	0.560307	0.559146
1.	0.624016	0.620927
2.	0.701662	0.696175
4.	0.812500	0.803770
10.	1.023520	1.009170
20.	1.244312	1.224587
200.	2.547580	2.49971
2000.	5.425756	5.31989
80000.	18.501658	18.137230

Tableau 4.2: Energie de l'état fondamental pour l'oscillateur anharmonique sextique avec $\omega = 1$.

γ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	$E_{0,ex}$ [46]
0.00003	0.5000093742	0.5000093736
0.0003	0.5000936710	0.5000936140
0.003	0.5009297205	0.5009244078
0.3	0.559968	0.554544
0.6	0.596402	0.586945
3.	0.742025	0.717812
6.	0.837797	0.80482
30.	1.161458	1.102861
60.	1.355009	1.28190
300.	1.97349	1.8585
30000.	3.45719	3.2462
120000	8.6430	8.1059

Tableau 4.3: Energie de l'état fondamental pour l'oscillateur doublement anharmonique avec $\omega = 1$.

α	γ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	$E_{0,ex}$ [46]
-0.1	1.	0.624864	0.61138
0.2	0.2	0.567939	0.56389
0.2	0.4	0.593251	0.58630
0.2	0.6	0.613875	0.60450
0.2	1.	0.647111	0.63403
1.	0.2	0.643425	0.63788
1.	0.4	0.659995	0.65233
1.	0.6	0.674623	0.66510
1.	1.	0.699888	0.68725
2.	0.2	0.714375	0.70717
2.	0.4	0.725969	0.71720
2.	0.6	0.736673	0.72647
2.	1.	0.756017	0.74329
4.	0.4	0.827392	0.81656
4.	1.	0.847471	0.83385
4.	2.	0.876603	0.85909

Tableau 4.4: Energie à l'état fondamental relative au potentiel anharmonique généralisé (4.1)

a_2	a_4	a_6	a_8	a_{10}	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	Autres travaux
12.5625	3.25	1.0	0.1	0.01	3.7553	3.7500 [55]
6.0	-2.1	0.18	0.	0.	1.5858	1.5735 [56]
6.1	-1.9	0.16	0.	0.	1.6194	1.6139 [56]
28.0	-14.0	0.1	-0.005	0.15	3.5312	3.5213 [56]

4. 3. Cas bidimensionnel

La théorie des perturbations variationnelles pour la matrice densité peut être étendue au cas bidimensionnel. Nous considérons la classe de potentiels anharmoniques quartiques

$$V(x, y) = x^2 + y^2 + \lambda[a_{xx}x^4 + a_{yy}y^4 + 2a_{xy}x^2y^2]. \quad (4.8)$$

Dans les dimensions spatiales supérieures à 1, la différence entre la procédure d'approximation utilisant un ou deux paramètres devient moins significative [6,10]. Pour cette raison, nous minimisons le potentiel effectif classique dans le cas bidimensionnel seulement par rapport à Ω^2 .

Dans un système à deux dimensions, l'approximation au premier ordre de la densité non normalisée est donnée par:

$$\tilde{\rho}_1^\Omega(\vec{r}_a) = \left(\frac{1}{2\pi\beta}\right) \exp[-\beta\tilde{W}_1^\Omega(\vec{r}_a)], \quad (4.9)$$

avec le potentiel effectif classique au premier ordre

$$\tilde{W}_1^\Omega(x_a, y_a) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{\sinh \beta\Omega}{\beta\Omega} + \frac{\Omega}{\beta} \left\{ (x_a^2 + y_a^2) \tanh \frac{\beta\Omega}{2} \right\} + \frac{1}{\beta} \langle A_{\text{int}}[r_a] \rangle_{r_a, r_a}^\Omega. \quad (4.10)$$

Au cas du potentiel anharmonique quartique bidimensionnel donné par (4.8), le terme d'interaction est calculé directement à partir de la formule maculée (2.131) et peut être exprimé par:

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}^{(1)}[r] \rangle_{\vec{r}_a, \vec{r}_a}^\Omega &= \frac{\lambda}{4\Omega^3 (\exp(\beta\Omega) - 1)^6} \left\{ a_{xx}B_1 + a_{yy}B_2 + 2a_{xy}B_3 \right\} \tanh^4 \left(\frac{\beta\Omega}{2} \right) \\ &+ \frac{(1 - \frac{\Omega^2}{2})}{2\Omega^2 (\exp(\beta\Omega) - 1)^3} \{B_4 + B_5\} \tanh^2 \frac{\beta\Omega}{2}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

avec

$$\begin{aligned} B_1 &= \exp(3\beta\Omega)(24\Omega(2x_a^2 + \beta - 2\beta\Omega^2 x_a^4) + 6\Omega(-2x_a^2 + 5\beta + 8\beta\Omega^2 x_a^4) \cosh(\beta\Omega) \\ &+ 12\Omega(\beta - 4x_a^2) \cosh(2\beta\Omega) + 6\Omega(2x_a^2 + \beta) \cosh(3\beta\Omega) - 3(3 + 4x_a^2(5x_a^2 + 4\beta)\Omega^2) \\ &\times \sinh(\beta\Omega) + 6(-3 + 4x_a^2(x_a^2 + 2\beta)\Omega^2) \sinh(2\beta\Omega) + (4\Omega^2 x_a^4 - 9) \sinh(3\beta\Omega)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2 &= \exp(3\beta\Omega)(24\Omega(2y_a^2 + \beta - 2\beta\Omega^2 y_a^4) + 6\Omega(-2y_a^2 + 5\beta + 8\beta\Omega^2 y_a^4) \cosh(\beta\Omega) \\ &+ 12\Omega(\beta - 4y_a^2) \cosh(2\beta\Omega) + 6\Omega(2y_a^2 + \beta) \cosh(3\beta\Omega) - 3(3 + 4y_a^2(5y_a^2 + 4\beta)\Omega^2) \end{aligned}$$

$$\times \sinh(\beta\Omega) + 6(-3 + 4y_a^2(y_a^2 + 2\beta)\Omega^2) \sinh(2\beta\Omega) + (4\Omega^2 y_a^4 - 9) \sinh(3\beta\Omega))$$

$$\begin{aligned}
B_3 = & \exp(3\beta\Omega)(8\Omega(y_a^2 + \beta + x_a^2(1 - 6y_a^2\beta\Omega^2)) + 2\Omega(-y_a^2 + 5\beta + x_a^2(-1 + 24\beta\Omega^2 y_a^2)) \\
& \times \cosh(\beta\Omega) + 4(-2(x_a^2 + y_a^2) + \beta)\Omega \cosh(2\beta\Omega) + 2(x_a^2 + y_a^2 + \beta)\Omega \cosh(3\beta\Omega) \\
& - (3 + 4(15x_a^2 y_a^2 + 2(x_a^2 + y_a^2)\beta)\Omega^2) \sinh(\beta\Omega) + 2(-3 + 4(y_a^2\beta + x_a^2(3y_a^2 + \beta))\Omega^2) \\
& \times \sinh(2\beta\Omega) + (-3 + 4x_a^2 y_a^2 \Omega^2) \sinh(3\beta\Omega)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_4 = & (1 + 2\Omega x_a^2 + \beta\Omega + (-1 + 2\Omega x_a^2 + \beta\Omega) \exp(3\beta\Omega) + (-1 + \beta\Omega + 2\Omega x_a^2(1 - 2\beta\Omega)) \\
& \times \exp(2\beta\Omega) + (1 + \beta\Omega - 2\Omega x_a^2(1 + 2\beta\Omega)) \exp(\beta\Omega)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_5 = & (1 + 2\Omega y_a^2 + \beta\Omega + (-1 + 2\Omega y_a^2 + \beta\Omega) \exp(3\beta\Omega) + (-1 + \beta\Omega + 2\Omega y_a^2(1 - 2\beta\Omega)) \\
& \times \exp(2\beta\Omega) + (1 + \beta\Omega - 2\Omega y_a^2(1 + 2\beta\Omega)) \exp(\beta\Omega)
\end{aligned}$$

La densité normalisée est donnée par :

$$\rho_1^\Omega(\vec{r}_a) = Z^{-1} \left(\frac{1}{2\pi\beta} \right) \exp[-\beta\tilde{W}_1^\Omega(\vec{r}_a)], \quad (4.12)$$

ou Z est la fonction de partition à deux dimensions

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_a dy_a}{(2\pi\beta)} \exp(-\beta\tilde{W}_1^\Omega(\vec{r}_a)). \quad (4.13)$$

De la même façon que le cas unidimensionnel, l'énergie de l'état fondamental est égale à l'énergie libre du système à température nulle.

Nous présentons maintenant l'énergie de l'état fondamental calculée par la méthode des perturbations variationnelles comparée à celle obtenue par M. R. M, Witwit [31], pour différentes valeurs des paramètres a_{ij} et les constantes de couplage λ .

Tableau 4.5: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = \frac{1}{3}, a_{yy} = \frac{1}{4}, a_{xy} = \frac{1}{2}.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.01	2.00682840	2.00682188
1	2.46501666	2.45503217
5	3.35530267	3.32198865
10	3.99931431	3.95089995
50	6.38662393	6.28890732
100	7.93464706	7.80745103
500	13.3518702	13.1262135
1000	16.7696611	16.4833221
10000	35.97738	35.35459

Tableau 4.6: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = 0, a_{yy} = \frac{1}{3}, a_{xy} = \frac{1}{4}.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.01	2.00990199	2.00982882
0.1	2.09159575	2.08694982
0.5	2.36451684	2.32310658
1	2.61072003	2.52658354
10	4.43194	4.00772
100	8.9422	7.76415
1000	18.97	16.26
5000	32.36	27.67
10000	40.75	34.83
100000	87.73	74.9

Tableau 4.7: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = a_{yy} = 1, a_{xy} = -1.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.01	2.00990199	2.00985521
0.1	2.09159575	2.08866765
0.5	2.36451684	2.33956621
1	2.61072003	2.56162658
10	4.43194408	4.21175722
100	8.94222531	8.36832652
1000	18.978106	17.68691
20000	23.8739	22.2399
100000	40.753	37.945

Tableau 4.8: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = 1, a_{yy} = \frac{1}{2}, a_{xy} = \frac{1}{4}.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.01	2.01234759	2.01231228
1	2.71328248	2.68635164
5	3.89928045	3.82559411
10	4.72152725	4.61920043
50	7.69868084	7.50300538
100	9.6074875	9.3555061
500	16.250961	15.809344
1000	20.43174	19.87269
10000	43.8944	42.6818
100000	94.5100	91.8949

Tableau 4.9: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{xy} = 1.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.01	2.01961530	2.01957080
1	2.97283112	2.95205009
5	4.43194408	4.38108883
10	5.41824328	5.34935281
50	8.94222529	8.81428323
100	11.1874028	11.0235979
500	11.9781065	11.6929031
1000	23.8739730	23.5133891
10000	51.3285169	50.4480449
100000	110.534557	108.851359
1000000	238.138855	234.489422

Tableau 4.10: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = a_{yy} = 1, a_{xy} = 0.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.01	2.01478156	2.01474734
1	2.80664817	2.78470328
4	4.09408412	4.03668129
10	4.97725092	4.89834814
50	8.15704654	8.00798553
100	10.1903263	9.99883509
500	17.2579649	16.9232852
1000	21.7034994	21.2795774
10000	46.6439902	45.7232177
100000	101.663737	98.45089551
1000000	216.351043	212.0796584

Tableau 4.11: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique (4.8) avec

$$a_{xx} = a_{yy} = 0, a_{xy} = \frac{1}{2}.$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.1	2.02440669	2.02413832
0.2	2.04806476	2.04679571
0.3	2.07047890	2.06824213
0.4	2.09159751	2.08866765
0.5	2.11268665	2.10821377
0.6	2.13402716	2.12698992
0.7	2.15556874	2.14508324
0.8	2.17726435	2.16256468
0.9	2.19908054	2.17949311
1.0	2.2209929	2.19591808
2.0	2.3645350	2.3395662
3.0	2.5058664	2.4583769
4.0	2.6107189	2.5616266
5.0	2.7153613	2.6539097
6.0	2.8066760	2.7379188
7.0	2.8969358	2.8153967
8.0	2.9873976	2.8875504
9.0	3.077997	2.955257
10.0	3.118824	3.019178
15.0	3.42663	3.29685
20.0	3.71121	3.52692
50.0	4.72155	4.47652
100	5.87088	5.46097
1000	12.03117	11.23243

4. 4. Cas tridimensionnel

Dans le cas d'un système tridimensionnel, la densité au premier ordre est donnée par:

$$\tilde{\rho}_1(\vec{r}_a) = \left(\frac{1}{2\pi\beta}\right)^{3/2} \exp[-\beta\tilde{W}_1^\Omega(\vec{r}_a)], \quad (4.14)$$

avec l'approximation au premier ordre du potentiel effectif classique

$$\tilde{W}_1(x_a, y_a, z_a) = \frac{3}{2\beta} \ln \frac{\sinh \beta\Omega}{\beta\Omega} + \frac{\Omega}{\beta} \left\{ (x_a^2 + y_a^2 + z_a^2) \tanh \beta\Omega/2 \right\} + \frac{1}{\beta} \left\langle A_{\text{int}}^{(1)}[r] \right\rangle_{\vec{r}_a, \vec{r}_a}^\Omega. \quad (4.15)$$

Pour un potentiel anharmonique quartique tridimensionnel donné par :

$$V(x, y) = r[x^2 + y^2 + z^2] + \lambda[a_{xx}x^4 + a_{yy}y^4 + a_{zz}z^4 + 2\alpha(a_{xy}x^2y^2 + 2a_{xz}x^2z^2 + 2a_{yz}y^2z^2)], \quad (4.16)$$

avec $r = 1, \frac{1}{2}$.

En utilisant la formule maculée (2.131), le terme d'interaction peut être exprimé par:

$$\left\langle A_{\text{int}}^{(1)}[r] \right\rangle_{\vec{r}_a, \vec{r}_a}^{\Omega} = \frac{\lambda}{4\Omega^3 (\exp(\beta\Omega) - 1)^6} \left\{ a_{xx} H_1 + a_{yy} H_2 + a_{zz} H_3 + 2a_{xy} H_4 + 2a_{xz} H_5 + 2a_{yz} H_6 \right\} \\ \times \tanh^4 \left(\frac{\beta\Omega}{2} \right) + \frac{\left(r - \frac{\Omega^2}{2} \right)}{2\Omega^2 (\exp(\beta\Omega) - 1)^3} \{ H_7 + H_8 + H_9 \} \tanh^2 \frac{\beta\Omega}{2}, \quad (4.17)$$

avec

$$H_1 = \exp(3\beta\Omega)(24\Omega(2x_a^2 + \beta - 2\beta\Omega^2 x_a^4) + 6\Omega(-2x_a^2 + 5\beta + 8\beta\Omega^2 x_a^4) \cosh(\beta\Omega) \\ + 12\Omega(\beta - 4x_a^2) \times \cosh(2\beta\Omega) + 6\Omega(2x_a^2 + \beta) \cosh(3\beta\Omega) - 3(3 + 4x_a^2(5x_a^2 + 4\beta)\Omega^2) \\ \times \sinh(\beta\Omega) + 6(-3 + 4x_a^2(x_a^2 + 2\beta)\Omega^2) \sinh(2\beta\Omega) + (4\Omega^2 x_a^4 - 9) \sinh(3\beta\Omega))$$

$$H_2 = \exp(3\beta\Omega)(24\Omega(2y_a^2 + \beta - 2\beta\Omega^2 y_a^4) + 6\Omega(-2y_a^2 + 5\beta + 8\beta\Omega^2 y_a^4) \cosh(\beta\Omega) \\ + 12\Omega(\beta - 4y_a^2) \times \cosh(2\beta\Omega) + 6\Omega(2y_a^2 + \beta) \cosh(3\beta\Omega) - 3(3 + 4y_a^2(5y_a^2 + 4\beta)\Omega^2) \\ \times \sinh(\beta\Omega) + 6(-3 + 4y_a^2(y_a^2 + 2\beta)\Omega^2) \sinh(2\beta\Omega) + (4\Omega^2 y_a^4 - 9) \sinh(3\beta\Omega))$$

$$H_3 = \exp(3\beta\Omega)(24\Omega(2z_a^2 + \beta - 2\beta\Omega^2 z_a^4) + 6\Omega(-2z_a^2 + 5\beta + 8\beta\Omega^2 z_a^4) \cosh(\beta\Omega) \\ + 12\Omega(\beta - 4z_a^2) \times \cosh(2\beta\Omega) + 6\Omega(2z_a^2 + \beta) \cosh(3\beta\Omega) - 3(3 + 4z_a^2(5z_a^2 + 4\beta)\Omega^2) \\ \times \sinh(\beta\Omega) + 6(-3 + 4z_a^2(z_a^2 + 2\beta)\Omega^2) \sinh(2\beta\Omega) + (4\Omega^2 z_a^4 - 9) \sinh(3\beta\Omega))$$

$$H_4 = \exp(3\beta\Omega)(8\Omega(y_a^2 + \beta + x_a^2(1 - 6y_a^2\beta\Omega^2)) + 2\Omega(-y_a^2 + 5\beta + x_a^2(-1 + 24\beta\Omega^2 y_a^2)) \\ \times \cosh(\beta\Omega) + 4(-2(x_a^2 + y_a^2) + \beta)\Omega \cosh(2\beta\Omega) + 2(x_a^2 + y_a^2 + \beta)\Omega \cosh(3\beta\Omega) \\ - (3 + 4(15x_a^2 y_a^2 + 2(x_a^2 + y_a^2)\beta)\Omega^2) \sinh(\beta\Omega) + 2(-3 + 4(y_a^2\beta + x_a^2(3y_a^2 + \beta))\Omega^2) \\ \times \sinh(2\beta\Omega) + (-3 + 4x_a^2 y_a^2 \Omega^2) \sinh(3\beta\Omega))$$

$$H_5 = \exp(3\beta\Omega)(8\Omega(z_a^2 + \beta + x_a^2(1 - 6z_a^2\beta\Omega^2)) + 2\Omega(-z_a^2 + 5\beta + x_a^2(-1 + 24\beta\Omega^2 z_a^2)) \\ \times \cosh(\beta\Omega) + 4(-2(x_a^2 + z_a^2) + \beta)\Omega \cosh(2\beta\Omega) + 2(x_a^2 + z_a^2 + \beta)\Omega \cosh(3\beta\Omega) \\ - (3 + 4(15x_a^2 z_a^2 + 2(x_a^2 + z_a^2)\beta)\Omega^2) \sinh(\beta\Omega) + 2(-3 + 4(z_a^2\beta + x_a^2(3z_a^2 + \beta))\Omega^2) \\ \times \sinh(2\beta\Omega) + (-3 + 4x_a^2 z_a^2 \Omega^2) \sinh(3\beta\Omega))$$

$$H_6 = \exp(3\beta\Omega)(8\Omega(z_a^2 + \beta + y_a^2(1 - 6z_a^2\beta\Omega^2)) + 2\Omega(-z_a^2 + 5\beta + y_a^2(-1 + 24\beta\Omega^2 z_a^2))$$

$$\begin{aligned} & \times \cosh(\beta\Omega) + 4(-2(y_a^2 + z_a^2) + \beta)\Omega \cosh(2\beta\Omega) + 2(y_a^2 + z_a^2 + \beta)\Omega \cosh(3\beta\Omega) \\ & - (3 + 4(15y_a^2z_a^2 + 2(y_a^2 + z_a^2)\beta)\Omega^2) \sinh(\beta\Omega) + 2(-3 + 4(z_a^2\beta + y_a^2(3z_a^2 + \beta))\Omega^2) \\ & \times \sinh(2\beta\Omega) + (-3 + 4y_a^2z_a^2\Omega^2) \sinh(3\beta\Omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_7 = & (1 + 2\Omega x_a^2 + \beta\Omega + (-1 + 2\Omega x_a^2 + \beta\Omega) \exp(3\beta\Omega) + (-1 + \beta\Omega + 2\Omega x_a^2(1 - 2\beta\Omega)) \\ & \times \exp(2\beta\Omega) + (1 + \beta\Omega - 2\Omega x_a^2(1 + 2\beta\Omega)) \exp(\beta\Omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_8 = & (1 + 2\Omega y_a^2 + \beta\Omega + (-1 + 2\Omega y_a^2 + \beta\Omega) \exp(3\beta\Omega) + (-1 + \beta\Omega + 2\Omega y_a^2(1 - 2\beta\Omega)) \\ & \times \exp(2\beta\Omega) + (1 + \beta\Omega - 2\Omega y_a^2(1 + 2\beta\Omega)) \exp(\beta\Omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_9 = & (1 + 2\Omega z_a^2 + \beta\Omega + (-1 + 2\Omega z_a^2 + \beta\Omega) \exp(3\beta\Omega) + (-1 + \beta\Omega + 2\Omega z_a^2(1 - 2\beta\Omega)) \\ & \times \exp(2\beta\Omega) + (1 + \beta\Omega - 2\Omega z_a^2(1 + 2\beta\Omega)) \exp(\beta\Omega) \end{aligned}$$

De la même façon que le cas précédent, nous pouvons également déduire le terme d'interaction du potentiel anharmonique quartique tridimensionnel donné par :

$$V(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 + c_4[x^4 + y^4 + z^4 + 2\alpha(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2)], \quad (4.18)$$

directement à partir de (4.17), en posant $a_{ij} = 1$, $r = 1$ et $c_4 \equiv \lambda$.

Nous avons traité jusqu'à ici, dans le cas tridimensionnel les potentiels anharmoniques quartiques, pour tester la flexibilité de cette approximation au cas des potentiels anharmoniques sextiques tridimensionnels, nous traitons le potentiel sextique donné par

$$\begin{aligned} V(x, y, z) = & x^2 + y^2 + z^2 + c_6[x^6 + y^6 + z^6 + 3\beta_1(x^4y^2 + x^4z^2 + x^2y^4 + x^2z^4 \\ & + y^4z^2 + y^2z^4) + 6\gamma x^2y^2z^2]. \quad (4.19) \end{aligned}$$

Le terme d'interaction dans ce cas prendra la forme:

$$\begin{aligned} \langle A_{\text{int}}^{(1)}[\vec{r}] \rangle_{r_a, r_a}^{\Omega} = & \left(1 - \frac{\Omega^2}{2}\right) (G_1 + G_2 + G_3) + c_6 [G_4 + G_5 + G_6 + 3\beta_1(G_7 + G_8 + G_9 + G_{10} \\ & + G_{11} + G_{12}) + 6\gamma \times G_{13}], \quad (4.20) \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} G_1 = & \frac{1}{4\Omega^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2} \left\{ \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - \sinh[\beta\Omega]) + 2\Omega \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \right. \\ & \left. \times (\beta\Omega + \sinh[\beta\Omega]) x_a^2 \right\} \end{aligned}$$

$$G_2 = \frac{1}{4\Omega^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2} \left\{ \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - \sinh[\beta\Omega]) + 2\Omega \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \right. \\ \left. \times (\beta\Omega + \sinh[\beta\Omega]) y_a^2 \right\}$$

$$G_3 = \frac{1}{4\Omega^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2} \left\{ \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - \sinh[\beta\Omega]) + 2\Omega \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \right. \\ \left. \times (\beta\Omega + \sinh[\beta\Omega]) z_a^2 \right\}$$

$$G_4 = \frac{1}{(3\Omega^4 (\cosh[\beta\Omega] + \sinh[\beta\Omega]) - 1)^9} \left(\cosh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] + \sinh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] \right) (15 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (54\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] \\ + 6\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] - 27 \sinh[\beta\Omega] - 11 \sinh[3\beta\Omega]) + 180\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (12\beta\Omega \\ - 12\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 9 \sinh[\beta\Omega] - 9 \sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) x_a^2 \\ + 60\Omega^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (36\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 24\beta\Omega - 39 \sinh[\beta\Omega] + 12 \sinh[2\beta\Omega] \\ + \sinh[3\beta\Omega]) x_a^4 + 16\Omega^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (30\beta\Omega + 45 \sinh[\beta\Omega] + 9 \sinh[2\beta\Omega])$$

$$G_5 = \frac{1}{(3\Omega^4 (\cosh[\beta\Omega] + \sinh[\beta\Omega]) - 1)^9} \left(\cosh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] + \sinh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] \right) (15 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (54\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] \\ + 6\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] - 27 \sinh[\beta\Omega] - 11 \sinh[3\beta\Omega]) + 180\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (12\beta\Omega \\ - 12\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 9 \sinh[\beta\Omega] - 9 \sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) y_a^2 \\ + 60\Omega^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (36\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 24\beta\Omega - 39 \sinh[\beta\Omega] + 12 \sinh[2\beta\Omega] \\ + \sinh[3\beta\Omega]) y_a^4 + 16\Omega^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (30\beta\Omega + 45 \sinh[\beta\Omega] + 9 \sinh[2\beta\Omega]) \\ + \sinh[3\beta\Omega]) y_a^6 \times \tanh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^6$$

$$G_6 = \frac{1}{(3\Omega^4 (\cosh[\beta\Omega] + \sinh[\beta\Omega]) - 1)^9} \left(\cosh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] + \sinh\left[\frac{9\beta\Omega}{2}\right] \right) (15 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (54\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] \\ + 6\beta\Omega \cosh[3\beta\Omega] - 27 \sinh[\beta\Omega] - 11 \sinh[3\beta\Omega]) + 180\Omega \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] (12\beta\Omega \\ - 12\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 9 \sinh[\beta\Omega] - 9 \sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) z_a^2 \\ + 60\Omega^2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right] \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^2 (36\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] - 24\beta\Omega - 39 \sinh[\beta\Omega] + 12 \sinh[2\beta\Omega] \\ + \sinh[3\beta\Omega]) z_a^4 + 16\Omega^3 \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^3 (30\beta\Omega + 45 \sinh[\beta\Omega] + 9 \sinh[2\beta\Omega]) \\ + \sinh[3\beta\Omega]) z_a^6 \times \tanh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]^6$$

$$\begin{aligned}
& + 8\Omega \sinh[\beta\Omega](12\beta\Omega - 12\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] + 9 \sinh[\beta\Omega] - 9 \sinh[2\beta\Omega] \\
& + \sinh[3\beta\Omega])z_a^2 + 8\Omega \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right]y_a^2(2 \cosh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right](12\beta\Omega - 12\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] + 6\beta\Omega \cosh[2\beta\Omega] \\
& + 9 \sinh[\beta\Omega] - 9 \sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega]) + 2\Omega \sinh\left[\frac{\beta\Omega}{2}\right](-24\beta\Omega + 36\beta\Omega \cosh[\beta\Omega] \\
& - 39 \sinh[\beta\Omega] + 12 \sinh[2\beta\Omega] + \sinh[3\beta\Omega])x_a^2)))).
\end{aligned}$$

Indiquons que la densité au premier ordre est le potentiel effectif classique dans le cas à trois dimensions, sont toujours données respectivement par les relations tridimensionnelles (4.14) et (4.15).

La densité normalisée est donnée par :

$$\rho_1^\Omega(\vec{r}_a) = Z^{-1} \left(\frac{1}{2\pi\beta}\right)^3 \exp[-\beta W_1^\Omega(\vec{r}_a)], \quad (4.21)$$

ou Z est la fonction de partition à trois dimensions

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx_a dy_a dz_a}{(2\pi\beta)^{3/2}} \exp(-\beta W_1^\Omega(x_a, y_a, z_a)). \quad (4.22)$$

L'énergie à l'état fondamental est donnée par la relation : $E_K^{(1)} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} F^{(1)}$ où $F^{(1)}$: est le premier ordre d'approximation de l'énergie libre du système.

Nous présentons dans le cas tridimensionnel l'énergie de l'état fondamental calculée via la méthode actuelle comparée à celles obtenue par Witwit [38,39] et Tasli [37].

Tableau 4.12: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$ avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.1	1.77339489	1.76950264
0.5	2.33913168	2.32440635
1	2.75995045	2.73789226
10	5.38215073	5.32160825
100	11.3248938	11.1872542
500	19.2810834	19.0434167
1000	24.2722092	23.9722061
5000	41.465729	40.951658
10000	52.23405	51.58610
100000	112.5132	111.1108
1000000	242.442	239.368

Tableau 4.13: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 0$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{ww}
0.1	1.68092829	1.67743898
0.5	2.10499696	2.08852746
1	2.43751406	2.41131195
10	4.59376757	4.51491722
100	9.5773506	9.3941525
500	16.277286	15.959683
1000	20.483878	20.082663
500	34.980517	34.292413
10000	44.06143	43.19398
100000	94.8954	93.0248
1000000	204.465	200.401

Tableau 4.14: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec $a_{xx} = \frac{1}{2}, a_{yy} = \frac{1}{3}, a_{zz} = \frac{1}{6}, a_{xy} = \frac{1}{2}, a_{xz} = \frac{1}{2}, a_{yz} = \frac{1}{4}$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{ww}
0.1	1.61864672	1.61644838
0.5	1.93053205	1.91714413
1	2.19003583	2.16688735
10	3.959888	3.879946
100	8.15657	7.96441
500	13.8301	13.4948
1000	17.3963	16.9723
5000	29.6926	28.9644
10000	37.3971	36.4789
100000	80.53	78.55
1000000	173.50	169.23

Tableau 4.15: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = \frac{1}{2}$, avec

$$a_{xx} = \frac{1}{3}, a_{yy} = \frac{1}{2}, a_{zz} = \frac{1}{4}, a_{xy} = 1, a_{xz} = \frac{1}{2}, a_{yz} = 0$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{ww}
0.1	1.6326563541	1.629671424
0.5	1.97142860	1.9541872
1	2.24880105	2.219601
10	4.113566	4.01618
100	8.50276	8.2706
500	14.4269	14.0225
1000	18.1495	17.6381
5000	30.9828	30.106
10000	39.0232	37.916
100000	84.03	81.68
1000000	181.04	176.1

Tableau 4.16: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 0, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{ww}
0.01	3.01485365	3.014817633
0.1	3.13739887	3.135112746
0.5	3.546897	3.5269093
1	3.916099	3.876961
5	5.51990	5.39939
10	6.6479	7.4780
100	13.4133	12.9688
1000	28.467	27.473
100000	131.60	126.95
1000000	283.4	273.6

Tableau 4.17: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 0$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{ww}
0.01	3.022172351	3.02212101
0.1	3.198611641	3.19585652
0.5	3.744100445	3.72556217
1	4.209972267	4.17705492
5	6.14112690	6.05502198
10	7.4658763	7.3475222
100	15.285489	14.998253
1000	32.55519	31.91936
100000	152.4956	147.6763
1000000	324.526	318.119

Tableau 4.18: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = -1$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{ww}
0.001	3.00074962	3.00074869
0.01	3.00746290	3.00737288
0.02	3.01485299	3.01450654
0.03	3.02217235	3.02140504
0.04	3.02942295	3.02813115
0.05	3.03660668	3.03465243
0.06	3.04372535	3.04099633
0.07	3.05078067	3.04717324
0.08	3.05777427	3.05319224
0.09	3.06470773	3.05906133
0.10	3.07158254	3.06478794
0.20	3.137393	/
0.30	3.198611	/
1.	3.546775	/
10.	5.519837	/
100.	10.76426	/
1000.	22.64975	/
10000	48.54438	/

Tableau 4.19: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = -1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.001	2.99924962	2.99924868
0.01	2.99246208	2.99236413
0.02	2.98484684	2.98443571
0.03	2.9771518	2.9761765
0.04	2.969374	2.967534
0.05	2.96151	2.95843
0.06	2.95356	2.94874
0.07	2.9455	2.9382
0.08	2.937	2.926
0.09	2.929	2.911
0.10	2.920	2.89
0.2	2.83	/
0.3	2.72	/

Tableau 4.20: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.001	3.00374069	3.00373797
0.01	3.03660668	3.03687201
0.1	3.31031391	3.30687201
0.5	4.06992372	4.05193232
1	4.67823893	4.64881270
5	7.08229088	7.01347918
10	8.69131786	8.5990034
50	14.4112312	14.2417069
100	18.0467555	17.8301927
200	22.6497546	22.3745085
500	30.6476259	32.2715052
1000	38.5621359	38.0868334
5000	65.841721	65.026209
100000	82.93145	81.90332
1000000	178.6034	176.3846

Tableau 4.21: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = \frac{1}{2}, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.001	3.00262043	3.00261991
0.01	3.02580612	3.02575949
0.1	3.22776315	3.22539168
0.5	3.83271538	3.81781367
1	4.33908097	4.31326475
5	6.4054897	6.3403052
10	7.811471	7.722578
50	12.852006	12.685636
100	16.068562	15.855232
200	20.146424	19.874647
500	27.23843	26.86637
1000	34.26035	33.78979
5000	58.47354	57.66523
10000	73.64493	72.62588
100000	158.592	156.388

Tableau 4.22: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = \frac{1}{3}$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.001	3.00274507	3.00274437
0.01	3.02701360	3.02695931
0.1	3.23728529	3.23459996
0.5	3.86104549	3.84465085
2	5.1112597	5.0675951
5	6.4885042	6.4182984
15	8.946600	8.833831
50	13.044620	12.866441
150	18.61735	18.35419
300	23.37138	23.03708
500	27.66025	27.26229
2000	43.7907	43.1553
5000	59.3853	58.5213
20000	94.2139	92.8404
100000	161.06804	158.7133

Tableau 4.23: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.16) pour $r = 1$, avec

$$a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = \frac{1}{2}, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = \frac{1}{4}$$

λ	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{WW}
0.001	3.00149850	3.00149833
0.01	3.01485293	3.01483747
0.1	3.13739311	3.13639776
0.5	3.54677381	3.53834015
2	4.4592448	4.4317169
5	5.519870	5.472094
15	7.465873	7.385099
50	10.76426	10.63313
150	15.28564	15.08947
300	19.16339	18.90466
500	22.65014	22.35153
2000	36.29618	35.33331
5000	48.5671	47.8942
20000	76.9984	75.9589
100000	131.681	129.837

Tableau 4.24: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique quartique tridimensionnel (4.18)

c_4	α	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{T}
10^{-3}	-0.5	3.0014985	3.0014978
	0	3.0022466	3.0022460
	1	3.00374	3.003739
	10	3.01705	3.01702
1	-0.5	3.9160	3.8548
	0	4.2099	4.1770
	1	4.6782	4.6488
	10	6.9155	6.7837
10^3	-0.5	28.467	26.954
	0	32.555	31.919
	1	38.562	38.086
	10	64.039	62.444

Tableau 4.25: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique sextique tridimensionnel (4.19) avec $c_6 = 10^{-3}$.

γ	β_1	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{T}
-1	$\frac{1}{6}$	3.005958	3.005910
	1	3.114639	3.011350
	10	3.067237	3.063696
0	$-\frac{1}{6}$	3.004470	3.004440
	0	3.005585	3.005546
	1	3.122073	3.012067
1	$-\frac{1}{3}$	3.004160	3.004073
	0	3.006333	3.006282
	1	3.012953	3.012780

Tableau 4.26: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique sextique tridimensionnel (4.19) avec $c_6 = 1$.

γ	β_1	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_{T}
-1	$\frac{1}{6}$	4.595430	4.343486
	1	5.118404	4.919667
	10	7.505243	7.060561
0	$-\frac{1}{6}$	4.298326	4.116485
	0	4.452210	4.306873
	1	5.118404	4.978778
1	$-\frac{1}{3}$	4.111072	4.062464
	0	4.452210	4.417241

	1	5.118404	5.033395
--	---	----------	----------

Tableau 4.27: Energie de l'état fondamental pour le potentiel anharmonique sextique tridimensionnel (4.19) avec $c_6 = 10^3$.

γ	β_1	$E_{\text{VPT}}^{(1)}$	E_T
-1	$\frac{1}{6}$	21.710484	19.713219
	1	25.418498	23.769236
	10	39.188135	37.148422
0	$-\frac{1}{6}$	19.637144	17.954909
	0	20.743165	19.477050
	1	25.218497	24.164292
1	$-\frac{1}{3}$	18.516910	17.557464
	0	20.743165	20.306232
	1	25.218497	24.525316

4. 5. Discussion des résultats

Dans ce mémoire, nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental pour des potentiels anharmoniques à une, à deux et à trois dimensions, via la théorie des perturbations variationnelles pour la matrice densité VPT.

Bien qu'elle est basée sur deux principes d'approximation (perturbatif et variationnel), la théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité de la mécanique statistique permet une bonne approximation de l'énergie de l'état fondamental des potentiels anharmoniques même pour les forts couplages.

Dans les tableaux (4.1, 4.2, 4.3), nous avons consigné les valeurs de l'énergie de l'état fondamental $E_{\text{VPT}}^{(1)}$ calculées via la méthode VPT comparées avec celles obtenues par d'autres méthodes, dans le cadre de la résolution numérique de l'équation de Schrödinger de l'oscillateur anharmonique quartique, sextique et de l'oscillateur doublement

anharmonique. Dans le tableau (4.4) nous avons consigné quelques valeurs de l'énergie du potentiel généralisé (4.1). Pour tous ces potentiels les résultats sont en très bon accord avec ceux donnés dans la littérature, ce qui nous prouve la puissance de cette méthode aussi bien pour les petites valeurs que pour les grandes valeurs de la puissance $2i$.

Dans le cas bidimensionnel, nous avons traité une classe de potentiels anharmoniques quartiques. Les résultats consignés dans les tableaux (4.6-4.11) sont aussi en très bon accord avec ceux donnés par Witwit [31], via l'approche de déterminant de Hill même pour les grandes valeurs de λ . Nous avons étudié cette classe pour les deux cas particuliers: $(a_{xx} = a_{yy} = a_{xy} = 1)$ et $(a_{xx} = a_{yy} = 1, a_{xy} = 0)$, dont le potentiel possède une symétrie circulaire, et se réduit à deux puits indépendants, respectivement, et pour les autres cas comme : $(a_{xx} = \frac{1}{3}, a_{yy} = \frac{1}{4}, a_{xy} = \frac{1}{2})$, $(a_{xx} = 0, a_{yy} = \frac{1}{3}, a_{zz} = \frac{1}{4})$, $(a_{xx} = a_{yy} = 1, a_{xy} = -1)$, $(a_{xx} = 1, a_{yy} = \frac{1}{2}, a_{xy} = \frac{1}{4})$, pour différentes valeurs de λ .

Dans le cas tridimensionnel, nous avons traité une classe de potentiels quartiques tridimensionnel. Les résultats consignés dans les tableaux (4.12-4-23) sont comparables avec ceux obtenus par Witwit [38,39], via les méthodes: le produit interne, la méthode basée sur la diagonalisation de la matrice et l'approche de déterminant de Hill. Nous avons étudié cette classe pour les deux cas particuliers $(a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1)$, et $(a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 0)$, où le potentiel possède une symétrie sphérique et se réduit à trois puits indépendants respectivement, et pour d'autres cas comme :

$$(a_{xx} = \frac{1}{2}, a_{yy} = \frac{1}{3}, a_{zz} = \frac{1}{6}, a_{xy} = \frac{1}{2}, a_{xz} = \frac{1}{2}, a_{yz} = \frac{1}{4}), (a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = 0, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = 1)$$

$$(a_{xx} = \frac{1}{3}, a_{yy} = \frac{1}{2}, a_{zz} = \frac{1}{4}, a_{xy} = 1, a_{xz} = \frac{1}{2}, a_{yz} = 0).$$

Nous avons étudié l'énergie pour les cas $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = \pm 1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = \mp 1$. Avec ces valeurs, les paramètres de perturbation changent radicalement les propriétés globales du potentiel, qui devient non borné [38], de ce fait les fonctions propres ne sont pas normalisables et par conséquent les énergies divergent. Dans la littérature nous avons trouvé que Witwit [38] a calculé les énergies jusqu'à $\lambda = 0.1$ alors, que la méthode VPT nous a permis d'aller au delà et d'obtenir de bons résultats jusqu'à $\lambda = 0.3$ pour $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = -1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = +1$ (Tableau: 4.19). Comme Witwit, nous avons remarqué qu'au-delà de $\lambda = 0.3$, le potentiel effectif classique devient non borné pour $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = -1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = +1$ alors pour Witwit [38] dès $\lambda = 0.1$ le potentiel devient non borné. Mais pour $a_{xx} = a_{yy} = a_{zz} = +1, a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = -1$, nous avons prouvé

que la méthode VPT converge et donne de bons résultats pour toutes les valeurs de λ (Tableau : 4.18).

Nous avons testé une autre classe de potentiels anharmoniques quartiques (4.18), nos résultats (Tableau: 4.24) sont en bon accord avec ceux obtenus par l'approche du système confiné de Taseli [37].

Pour la classe de potentiels anharmoniques sextiques (3.19), la théorie des perturbations variationnelles donne des résultats qui concordent avec ceux trouvés par l'approche du système confiné [37] (Tableaux: 4.25-4.27).

Comme remarque générale pour tous les cas: unidimensionnel, bidimensionnel et tridimensionnel, nous pouvons dire que l'approximation au premier ordre nous donne un résultat raisonnable mais n'est pas assez précis surtout pour les forts couplages. Le calcul des ordres supérieurs certainement améliorera nos résultats mais ceci est difficile pour la plupart des potentiels que nous avons étudié. Mais il reste toujours possible, surtout pour les potentiels anharmoniques ne contenant que quelques termes d'anharmonicité.

CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés dans ce travail, à l'utilisation de l'approche des intégrales de chemin en physique statistique. Nous avons exposé dans le premier chapitre le formalisme des intégrales de chemin et sa formulation mathématique, ainsi que la représentation intégrale de chemin de la fonction de partition de la mécanique statistique.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté l'approximation de Feynman-Kleinert en physique statistique en respectant son évolution chronologique. Cette approximation a été améliorée plusieurs fois et a été étendue récemment avec succès à une théorie des perturbations variationnelles pour les points initiaux et finaux fixes (les matrices densité).

Pour arborer notre application, nous avons donné dans le troisième chapitre, un aperçu général sur les potentiels anharmoniques et leurs applications dans les différents domaines de la physique et de la chimie. Nous avons présenté aussi les différentes méthodes développées pour résoudre les problèmes relatifs aux potentiels anharmoniques.

Nous avons calculé dans le dernier chapitre, dans le cadre de l'approximation de Feynman-Kleinert, et par la méthode des perturbations variationnelles pour les matrices densité VPT, l'énergie de l'état fondamental au premier ordre, d'une particule soumise à des potentiels anharmoniques.

Dans le cas unidimensionnel, nous avons appliqué la méthode VPT à des potentiels anharmoniques de la forme: $\sum_{i=1}^6 a_{2i} x^{2i}$, où nous avons pu déduire l'énergie à l'état fondamental des oscillateurs anharmoniques: quartique, sextique et de l'oscillateur doublement anharmonique. Nous avons remarqué que la méthode utilisée, conduit à de bons résultats aussi bien pour les petites valeurs que pour les grandes valeurs de la puissance $2i$ même pour les forts couplages.

Pour tester la flexibilité de cette méthode aux cas des potentiels multidimensionnels, nous avons appliqué cette méthode aux cas d'une particule soumise à des potentiels anharmoniques quartiques bidimensionnels et tridimensionnels. Nous avons étendu aussi l'applications à des classes de potentiels anharmoniques sextiques tridimensionnels.

Dans tous les cas, unidimensionnel, bidimensionnel ou tridimensionnel les résultats trouvés sont très satisfaisants dans le cas des petites valeurs de couplages. L'écart remarqué notamment aux forts couplages peut être expliqué par le fait que l'approximation au premier ordre de la

matrice densité ne représente pas convenablement la matrice densité complète incluant tous les termes correctifs. Il faut par conséquent, prendre en considération les termes d'ordres supérieurs (2.3...), dans l'expression de la matrice densité $\tilde{\rho}(x_a, x_b)$ pour améliorer les résultats. Mais ceci n'est simple que pour des potentiels anharmoniques ne contenant que quelques termes d'anharmonicité.

Dans notre travail, nous avons confirmé la puissance et la flexibilité d'application de la méthode VPT pour différents types de potentiels anharmoniques à une et plusieurs dimensions. Il reste maintenant, la possibilité d'étendre cette théorie déterminant l'énergie à l'état fondamental à une théorie des perturbations variationnelles pour les matrices densité pour déterminer l'énergie des états excités.

Nous pouvons affirmer enfin, que le formalisme des intégrales de chemin peut être considéré comme étant un outil de travail très puissant et élégant une fois maîtrisé, et par lequel on pourrait franchir les domaines de la physique les plus ardues.

REFERENCES

1. Cohen Tannoudji, C., Diu, B. and Laloe, F., Quantum Mechanics, vol. 1. Wiley, New York (1977).
2. Feynman, R. P., Rev. Mod. Phys. Vol. 20 P.337 (1948).
3. Feynman, R. P. and Hibbs, A. R., Quantum Mechanics and Path Integrals (McGraw Hill, New York, 1965).
4. Duru, I. H. and Kleinert, H., Phys. Lett. B 84, (1979) 185.
5. Feynman, R. P. and Kleinert, H., Phys. Rev. A 34, 5080 (1986).
6. Kleinert, H., Path Integral in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics, and Financial Markets, fourth edition (World Scientific, Singapore, 2004).
7. Kleinert, H., Phys. Lett. A 173, 332 (1993).
8. Bentaiba, M., thèse de doctorat Es-Sciences Physiques, U. Blida 1997.
9. Chouchaoui, A., Annals of Physics 312 431-440 (2004).
10. M. Bachmann, H. Kleinert and A. Pelster, Phys. Rev. A60 (1999)4616.
11. Bentaiba, M., Chetouani, L. and Mazouz, A., Phys. Lett. A 295 13 (2002).
12. Bentaiba, M., S Yahiaoui, A L. and Chetouani, L., Phys. Lett. A 331 175 (2004).
13. Boutheldja, K. A. and Bentaiba, M., The seventh Constantine High Energy School (3 au 8 avril 2004).
14. Boutheldja, K. A. and Bentaiba, M., Journées Scientifiques Algéro-Françaises 2004 Colloque de Ouargla (11 au 13 décembre 2004).
15. Feynman, R. P., Statistical Mechanics (W. A. Benjamin, reading, 1972).
16. Bender, C. M. and Orszag, S. A., Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers, (McGraw - Hill, New York, 1978).
17. Artega, G. A., Fernandez, F. M., and Castro, E. A., Large Order Perturbation Theory and Summation Methods in Quantum Mechanics, (Springer -Verlag, Berlin, 1990).
18. Kunihiro, T., Phys. Rev. D 57, R 2035 (1998).
19. Janks, W. and Kleinert, H., Phys. Rev. Lett. 75 2787 (1995).
20. Lakshmanan, M. and al, Phys. Rev. A 49, 3296 (1994).
21. Taseli, H., J. Math. Chem. 20 235 (1996).

22. Bender, C. M. and Wu, T. T., Phys. Rev. 184 1231 (1969).
23. Bessis, N. and Bessis, G., J. Math. Phys. 38 5483 (1997).
24. Znojil, M., J. Math. Phys. 38 5087 (1997).
25. Znojil, M., J. Phys. A 32 7419 (1999).
26. Drozdov, A. N., J. Phys. A 28 445 (1995).
27. Mustafa, O. and Eur, M. O.deh., Phys. J. B 15 143 (2000).
28. Blankenbecler, R., Demiralp. M., Phys. Rev. D 21 1055 (1980).
29. Vrscay, E. R. and Handy, C. R. J. Phys. A: Math. Gen. 22 823 (1989).
30. Banks, T., Bender, C. M. and Wu, T. T. Phys. Rev. D8 3346 (1973).
31. Witwit, M. R. M., J. Phys. 41 493-502 (1993).
32. Witwit, M. R. M., J. Math. Phys. 33 4196 (1992).
33. Witwit, M. R. M. and Killingbeck, J. P., J. Phys. A: Math. Gen. 26 3659 (1993).
34. Banks, T., Bender, C. M. and Wu, T. T., Phys. Rev. D 8 3346 (1973).
35. Hioe, F. T., Macmillen, D. and Montroll, E. W., Phys. Rep. 43 305 (1978).
36. Avi, N. and Demralp., J. Math. Phys. 26 1179 (1985).
37. Taseli, H. and Edit, R., J. Phys. A: Math. Gen. 31 3095-3114 (1998).
38. Witwit, M. R. M., Phys. Lett. A169 229-236 (1992).
39. Witwit, M. R. M., J. Math. phys. 34 11 (1993).
40. Lister, D. G., MacDonald, J. N., and Owen, N. L.; Internal Rotation and Inversion (Academic Press, New York, 1978).
41. Abu-Assy, M. K., Kamal, B. M ., and Mohamed, A .A ., Egypt. J. Sol., Vol. (27), No.1 (2004).
42. Aragao de Carvalho, C. A., Nucl. Phys. B119 401 (1977).
43. Witwit, M. R. M., J. Phys. A: Math. Gen. 25 503(1992).
44. Srivastava, S. and Vihwamittar., Molec. Phys. 72 319 (1991).
45. Mamta and Vishwamittar, Chem. Phys. Lett. 232 35 (1995).
46. Grigahcene A., Thèse de Magister, U. S. T. H. B (1999).
47. Taseli, H. and Eid., R. J. Phys. A: Math. Gen. 29 6967–6982 (1996).
48. Diaf, A. and Chouchaoui, A., Alg. Rev. Nucl. Sci., Vol. 5, Nos. 1&2 1-12 (2003).
49. Moiseyev, N., Int. Jour. Quant. Chem. 20 835 (1980).
50. Brickmann, J. and Zimmermann, H., J. Chem. Phys. 50 (1969)
51. Witwit, M. R. M., J. Phys. A: Math. Gen. 24 4535 (1991).

52. Hioe, F., MacMillen, T. D. and Montroll, E. W., Phys. Rep. 43 305 (1978).
53. Blankenbecler, R. and Sugar, R. L., Phys. Rev. D 21 1055 (1980).
54. Nasit, A. and Demirlap, M., J. Math. Phys. 26 1179 (1985).
55. Mamta and Vishwamittar, Chem. Phys. Lett. 232 (1995) 35.
56. Neetu., Gupta., Amlan, K. R. and Deb, B. M., Pramana, J. Phys. (2002)