

III Méthode des variations linéaires

III.1. Fonctions dégénérées et orthogonales

On considère une équation aux valeurs propres (insoluble) de la forme :

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

où $\hat{H}$ est un opérateur hermitique. Soient Ψ_1 et Ψ_2 les solutions approchées écrites sous la forme de combinaisons linéaires normées de deux fonctions Ω_1 et Ω_2 dégénérées et orthogonales :

$$\Psi_p = c_{p1}\Omega_1 + c_{p2}\Omega_2 \text{ avec } p = 1 \text{ ou } 2$$

Poser l'équation matricielle permettant de déterminer les fonctions Ψ_p .

Résoudre cette équation pour déterminer l'expression des coefficients du développement et les niveaux d'énergie associés à Ψ_1 et Ψ_2 .

III.2. Orbitales moléculaires de l'ion H_2^+

On considère la fonction d'onde modèle de l'ion H_2^+ comme une combinaison linéaire de 2 fonctions atomiques $1s$, supposées connues et non orthogonales, centrées sur les deux hydrogènes notés A et B :

$$\Psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Déterminer l'expression des deux orbitales moléculaires et les niveaux d'énergie associés de l'ion H_2^+ . On note S_{AB} l'intégrale de recouvrement entre $1s_A$ et $1s_B$.