

# Introduction au calcul *ab initio* de la structure électronique

*Emmanuel Fromager*



Institut de Chimie de Strasbourg - Laboratoire de Chimie Quantique -  
Université de Strasbourg /CNRS

ECPM, Strasbourg, France.

## Équation de Schrödinger pour deux électrons

— Fonction d'onde à **deux électrons** :  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

où  $\mathbf{r}_1 \equiv (x_1, y_1, z_1)$  et  $\mathbf{r}_2 \equiv (x_2, y_2, z_2)$  désignent les coordonnées des électrons 1 et 2.

— Équation de Schrödinger indépendante du temps :  $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

où l'hamiltonien à deux électrons s'écrit  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}_{ee}$ , avec

$$\hat{T} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \quad \leftarrow \text{opérateur "énergie cinétique"}$$

$$\hat{V} \equiv \left(v(\mathbf{r}_1) + v(\mathbf{r}_2)\right) \times \quad \leftarrow \text{opérateur "énergie potentielle d'attraction entre électrons et noyaux"}$$

$$\hat{W}_{ee} \equiv \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \quad \leftarrow \text{opérateur "énergie potentielle de répulsion entre électrons"}$$

## Équation de Schrödinger pour deux électrons

— Cas d'un atome de numéro atomique  $Z$  :  $v(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r}$

— Cas de la molécule  $\text{H}_2$  :  $v(\mathbf{r}) = -\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|}$

## Cas de deux électrons "sans interaction"

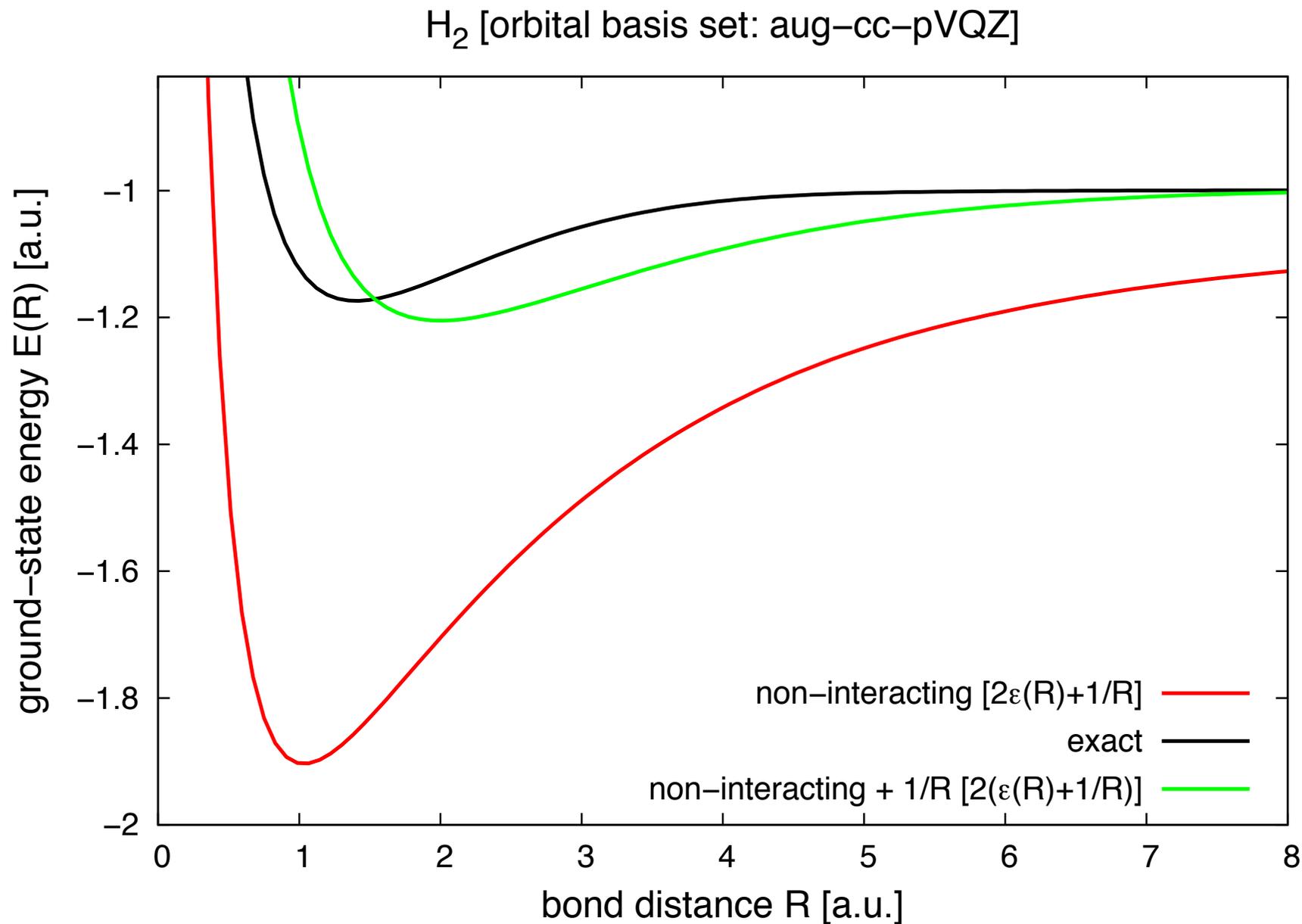
- **Supposons** que les électrons **ne se repoussent pas** (!) soit  $\hat{W}_{ee} = 0$ .
- Si l'on sait résoudre l'équation de Schrödinger pour **un électron** dans son état fondamental,

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

alors une solution triviale de l'équation de Schrödinger pour deux électrons dans l'état fondamental est  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  et  $E = 2\varepsilon$ .

Preuve :

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V}) \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) &= \varphi(\mathbf{r}_2) \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \varphi(\mathbf{r}_1) \right] + \varphi(\mathbf{r}_1) \left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + v(\mathbf{r}_2) \right) \varphi(\mathbf{r}_2) \right] \\ &= \varphi(\mathbf{r}_2) \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_1) + \varphi(\mathbf{r}_1) \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_2) \\ &= 2\varepsilon \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) \qquad \text{CQFD.} \end{aligned}$$



## Cas de deux électrons interagissants

- Décrire deux **électrons interagissants** ( $\hat{W}_{ee} \neq 0$ ) est **plus compliqué**. En effet, dans ce cas, une **solution exacte**  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de l'équation de Schrödinger **ne peut s'écrire** sous la forme  $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

Preuve : **Supposons** qu'il existe une orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  telle que  $\hat{H}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) = E\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$ , et ce pour n'importe quelles valeurs de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ , alors

$$\hat{W}_{ee}(\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) = E\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) - (\hat{T} + \hat{V})\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2).$$

En utilisant la définition des opérateurs puis en divisant par  $\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  on obtient finalement

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = E + \frac{1}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \varphi(\mathbf{r}_1)}{\varphi(\mathbf{r}_1)} + \frac{1}{2} \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \varphi(\mathbf{r}_2)}{\varphi(\mathbf{r}_2)} - v(\mathbf{r}_1) - v(\mathbf{r}_2).$$

Dans la limite  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ , il vient  $\forall \mathbf{r}, E + \frac{\nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} - 2v(\mathbf{r}) \rightarrow +\infty$  **absurde !**

## Approximation Hartree–Fock pour deux électrons

- Un produit dit de **Hartree**  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  peut être utilisé pour **approcher** la fonction d'onde exacte de l'état fondamental.
- L'orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  "optimale" est obtenue en appliquant le **principe variationnel** à la valeur moyenne de l'énergie associée au produit de Hartree. On obtient ainsi une énergie de l'état fondamental approchée appelée **énergie Hartree–Fock** (HF) :

$$E_{\text{HF}} = \min_{\varphi} \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

- En décomposant l'orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  dans une base orthonormée complète  $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_I C_I \Phi_I(\mathbf{r})$  et en utilisant les coefficients  $C_I$  comme paramètres variationnels, on peut montrer que l'orbitale normée  $\varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r})$  pour laquelle le minimum est atteint vérifie l'équation **auto-cohérente** suivante dite de HF :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{HF}} \varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r})$$

## Approximation Hartree–Fock pour deux électrons

— On peut également montrer que

$$E_{\text{HF}} = 2 \left( -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}) \right) + \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}) \varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

puis que

$$E_{\text{HF}} = 2 \epsilon_{\text{HF}} - \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}) \varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \longleftarrow \quad E_{\text{HF}} \neq 2 \epsilon_{\text{HF}} !$$

— En pratique, l'équation de HF est résolue de manière **approchée** en décomposant l'orbitale  $\varphi(\mathbf{r})$  dans une base finie et non-orthogonale d'orbitales atomiques  $\{\chi_p(\mathbf{r})\}_{p=1,\dots,M}$  soit

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^M \tilde{C}_p \chi_p(\mathbf{r}).$$

Les coefficients  $\{\tilde{C}_p\}_{p=1,\dots,M}$  sont alors utilisés comme paramètres variationnels.

## Corrélation électronique

- Rappelons que la méthode HF est une **approximation**. On appelle énergie de **corrélacion électronique**  $E_c$  la différence entre l'énergie exacte  $E_0$  de l'état fondamental et l'énergie HF :

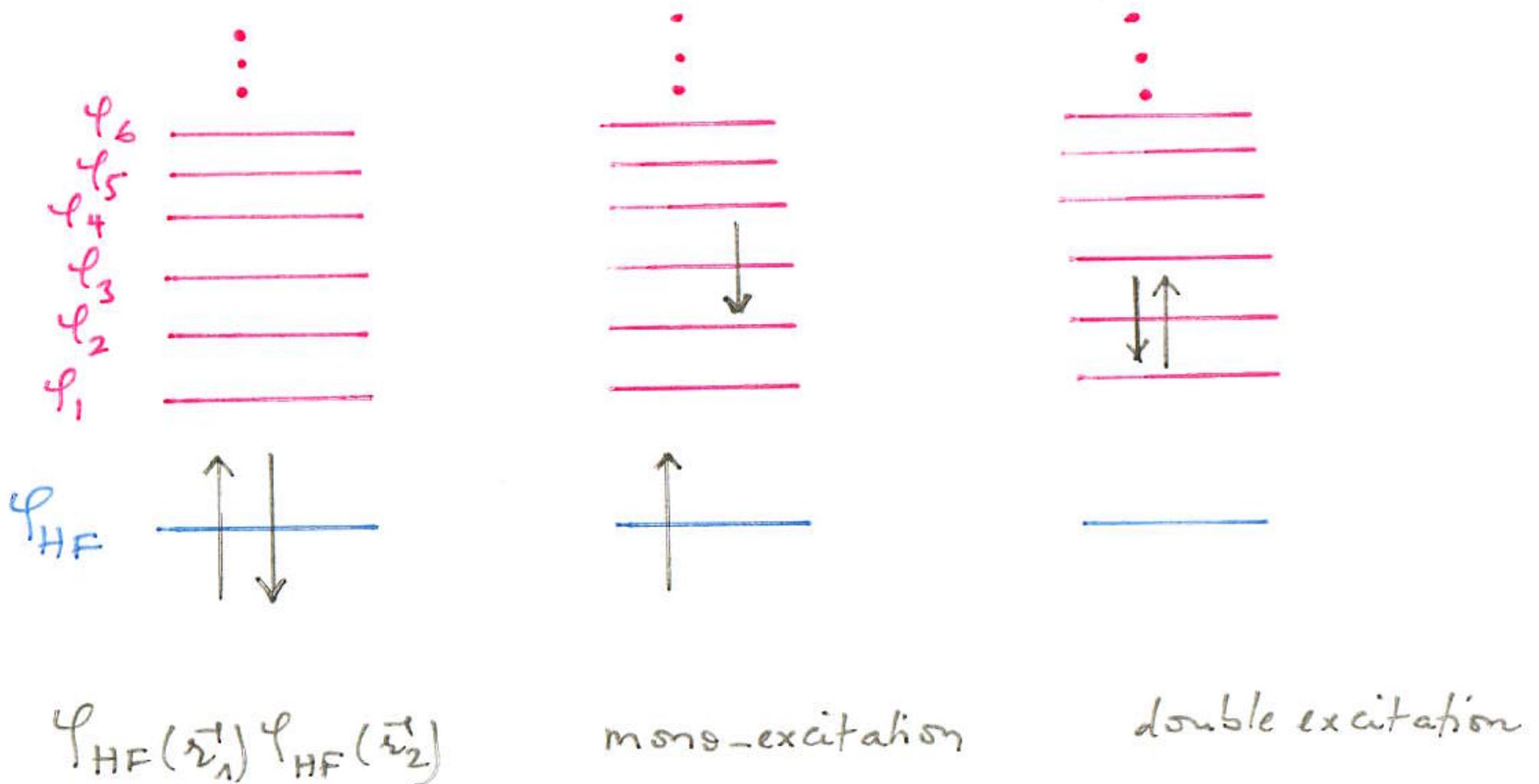
$$E_c = E_0 - E_{\text{HF}} < 0$$

- "Décrire la corrélation électronique" signifie "aller **au delà** de l'approximation HF".
- L'orbitale HF doublement occupée  $\varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r})$  est fonction propre de l'**opérateur de Fock**

$$\hat{f} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \left( v(\mathbf{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{\text{HF}}^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \times$$

- Cet opérateur a bien sûr d'autres fonctions propres  $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}_{i=1,2,\dots}$  d'énergies  $\{\varepsilon_i\}_{i=1,2,\dots}$  supérieures à  $\varepsilon_{\text{HF}}$  que l'on appelle **orbitales virtuelles**.
- **Orbitales frontières** :  $\varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r})$  est la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et  $\varphi_1(\mathbf{r})$  est la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

## Corrélation électronique

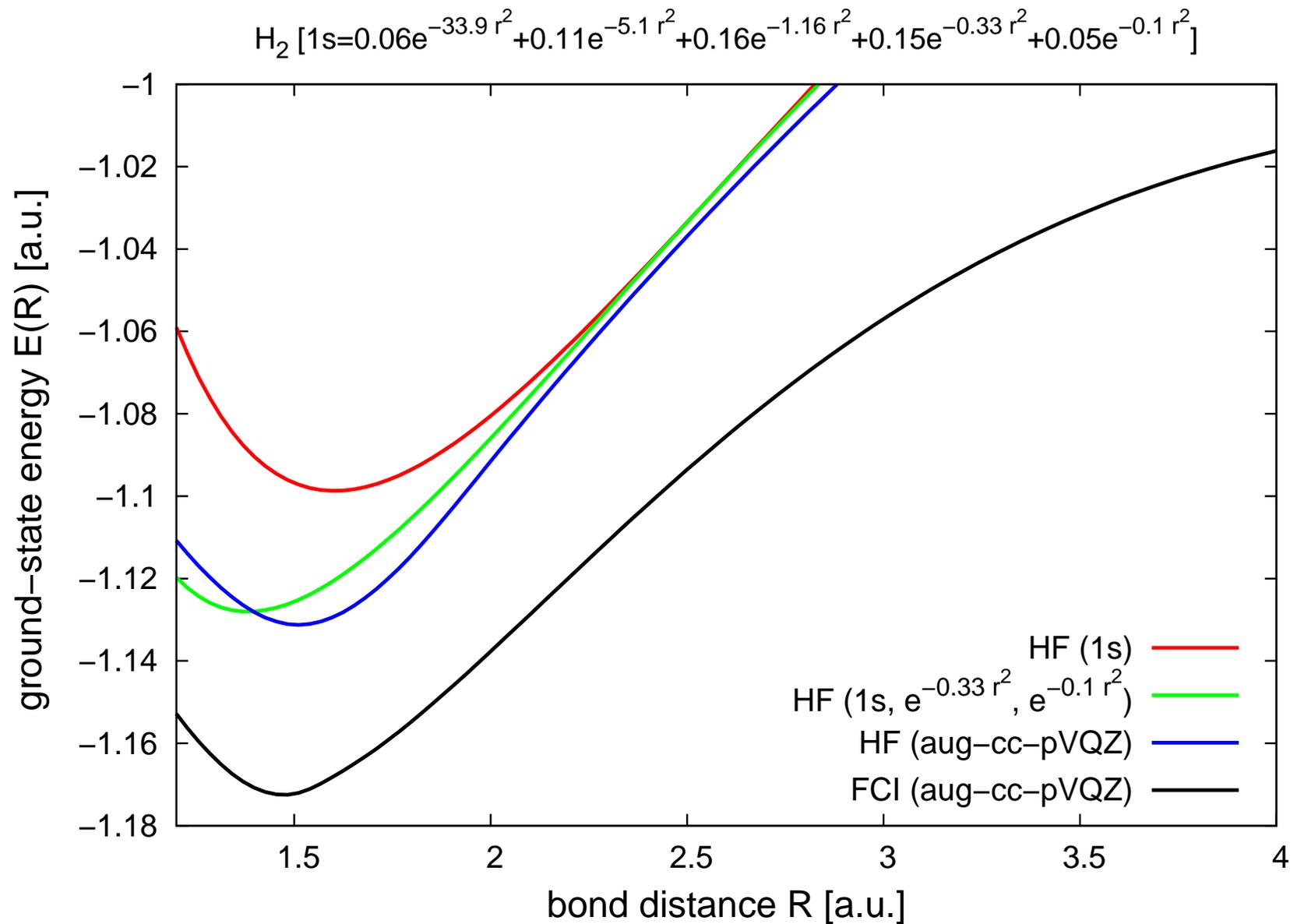


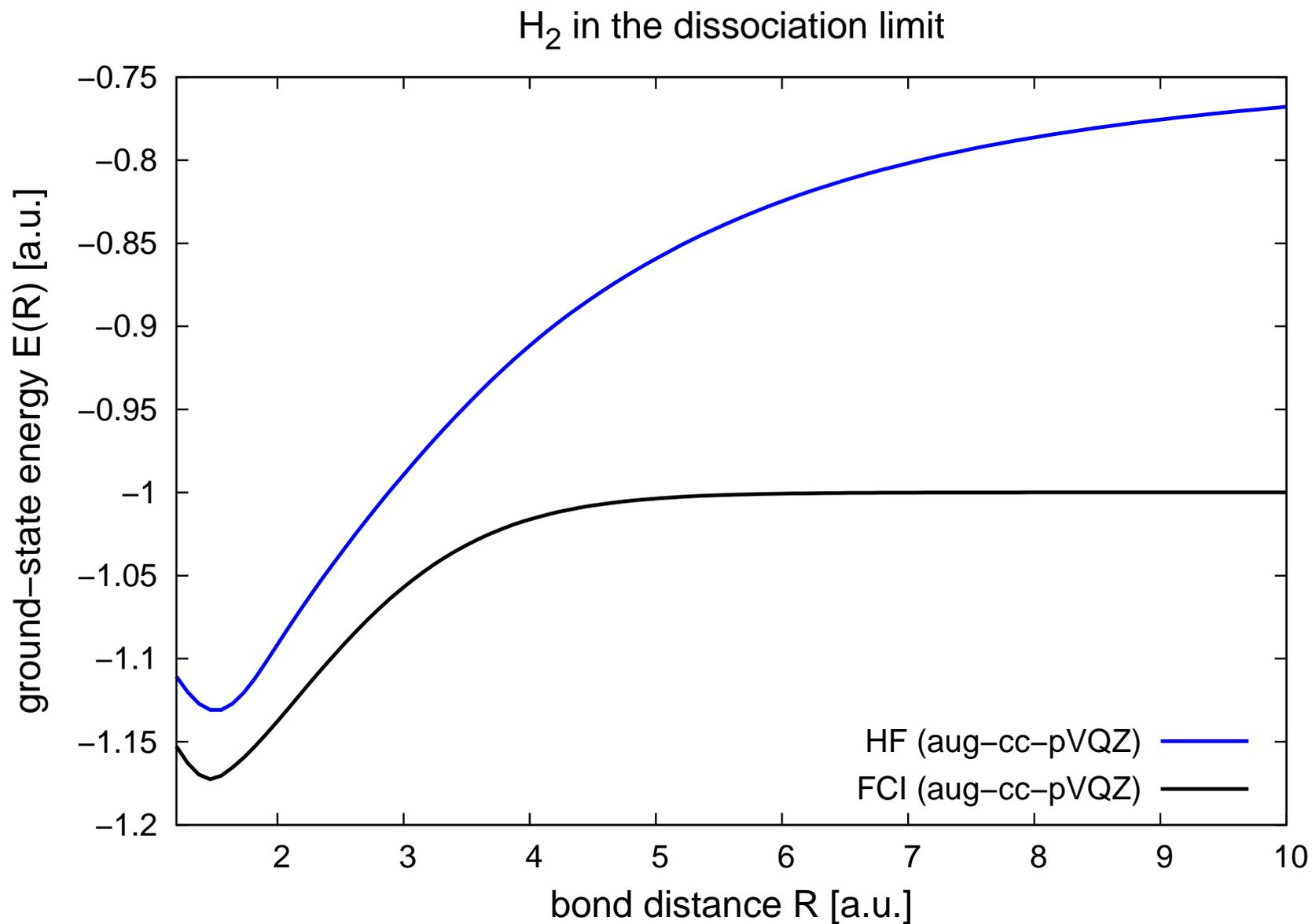
## Corrélation électronique

- Les orbitales virtuelles peuvent être utilisées comme **base** pour décrire la corrélation électronique. La fonction d'onde de l'état fondamental **exacte** est ainsi approchée comme suit :

$$\begin{aligned}\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\approx \varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_2) && \longleftarrow \text{fonction d'onde HF} \\ &+ \sum_{i \geq 1} C_i \left( \varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2) + \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_2) \right) && \longleftarrow \text{mono-excitation} \\ &+ \sum_{j \geq i \geq 1} C_{ij} \left( \varphi_i(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) + \varphi_j(\mathbf{r}_1)\varphi_i(\mathbf{r}_2) \right) && \longleftarrow \text{double excitation}\end{aligned}$$

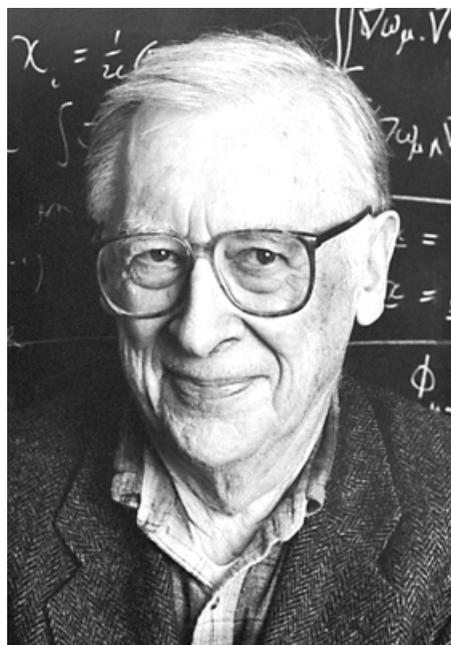
- Les coefficients  $C_i$  et  $C_{ij}$  sont obtenus par application du **principe variationnel**.
- La distribution de TOUS les électrons (deux ici) dans TOUTES les orbitales (occupée et virtuelles) étant considérée, on parle de méthode "**Full Configuration Interaction**" (FCI).
- L'approche FCI est exacte dans la base des orbitales atomiques (finie) utilisée. Il faudrait travailler en base infinie pour accéder à la solution exacte  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ .





## The Nobel Prize in Chemistry 1998

### John Pople - Facts



John A. Pople

**Born:** 31 October 1925, Burnham-on-Sea, United Kingdom

**Died:** 15 March 2004, Chicago, IL, USA

**Affiliation at the time of the award:** Northwestern University, Evanston, IL, USA

**Prize motivation:** "for his development of computational methods in quantum chemistry"

**Field:** theoretical chemistry

**Prize share:** 1/2

## Théorie de la fonctionnelle de la densité

- L'énergie exacte  $E_0$  de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons est en principe obtenue en **calculant explicitement la fonction d'onde**  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  associée et ce, en résolvant l'équation de Schrödinger ou en appliquant le principe variationnel.
- En pratique, un **calcul FCI** utilisant une large base d'orbitales atomiques n'est réalisable que pour de très (très) petits systèmes moléculaires car trop **coûteux en temps de calcul**.
- Hohenberg et Kohn\* ont en fait montré que, *en principe*, il suffit de connaître la **densité électronique** de l'état fondamental normé ( $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$ ),

$$n_0(\mathbf{r}) = N \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_3 \dots \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_N \left( \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \right)^2,$$

pour calculer  $E_0$ .

- On dit alors que l'énergie de l'état fondamental est une **fonctionnelle de la densité** de l'état fondamental :  $E_0 = E[n_0]$ .
- Notons que la condition de normalisation de l'état fondamental impose  $\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) = N$ .

\* P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

## Densité électronique : dépendance explicite et implicite

- L'énergie exacte de l'état fondamental s'écrit  $E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{W}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle$ .
- L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons dépend explicitement de la densité électronique. Montrons le dans le cas particulier de deux électrons :

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left( v(\mathbf{r}_1) + v(\mathbf{r}_2) \right) \times \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 v(\mathbf{r}_1) \times \left( \Psi_0^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_0^2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right) \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 v(\mathbf{r}_1) \times 2 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_0^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}).
 \end{aligned}$$

- Les énergies cinétique et de répulsion électronique ne dépendent pas explicitement de  $n_0(\mathbf{r})$ . En effet, alors que la première fait intervenir le laplacien de la fonction d'onde (par rapport à  $\mathbf{r}_1$  ou  $\mathbf{r}_2$ ), le calcul de la seconde nécessite de connaître le carré de la fonction d'onde (fonction de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ ) :

$$\langle \Psi_0 | \hat{W}_{ee} | \Psi_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \frac{\Psi_0^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

## Densité électronique : dépendance explicite et implicite

- Une molécule est caractérisée par ses noyaux. Cette information est contenue dans l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons  $v(\mathbf{r})$ . En faisant varier cette dernière, on peut construire une "carte" de densités pour l'état fondamental comme suit :

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi_0 \rightarrow n_0(\mathbf{r})$$

- Le théorème de Hohenberg et Kohn dit tout simplement que cette carte peut être inversée de sorte que le "trajet retour" est possible :

$$n_0(\mathbf{r}) \rightarrow v(\mathbf{r})$$

- Le théorème ne donne (évidemment) pas de lien explicite entre  $n_0(\mathbf{r})$  et  $v(\mathbf{r})$  mais ce lien existe.
- **Conséquence importante** : la connaissance de  $n_0(\mathbf{r})$  donne donc, en principe, accès à  $\Psi_0$  et  $E_0$ .

## Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) Kohn–Sham

— Le théorème de Hohenberg–Kohn est **valide** pour des électrons "**sans interaction**" ( $\hat{W}_{ee} = 0$ ) :

on considère l'hamiltonien à deux électrons  $\hat{T} + \hat{V}$  dont l'état fondamental exact est décrit par le **produit de Hartree**  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)$  avec  $\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r})\right)\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r})$ .

— Dans ce cas la densité de l'état fondamental s'écrit

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r}_2 \Phi^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) = 2\varphi^2(\mathbf{r})$$

— Notez que  $\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = 2$  ← nombre d'électrons !

— Idée de Kohn et Sham (KS)\* : considérer l'énergie potentielle  $v_{KS}(\mathbf{r})$  d'électrons **sans interaction** dont la densité électronique est égale à la densité exacte  $n_0(\mathbf{r})$  du **système réel** d'électrons interagissants ...

\*W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).

## DFT Kohn–Sham

... ce qui s'écrit formellement comme suit

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{KS}} \varphi_{\text{KS}}(\mathbf{r})$$

où  $n_0(\mathbf{r}) = 2 \varphi_{\text{KS}}^2(\mathbf{r})$ .

— Puisque l'énergie exacte  $E_0$  du système réel est une fonctionnelle de  $n_0$ , elle peut s'écrire sous la forme (voir page 8)

$$E_0 = 2 \left( -\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \varphi_{\text{KS}}^2(\mathbf{r}) \right) + \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{\text{KS}}^2(\mathbf{r}) \varphi_{\text{KS}}^2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_c[n_0] \quad \leftarrow \text{fonctionnelle décrivant l'énergie de corrélation}$$

\*W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).

## The Nobel Prize in Chemistry 1998

### Walter Kohn - Facts



Walter Kohn

**Born:** 9 March 1923, Vienna, Austria

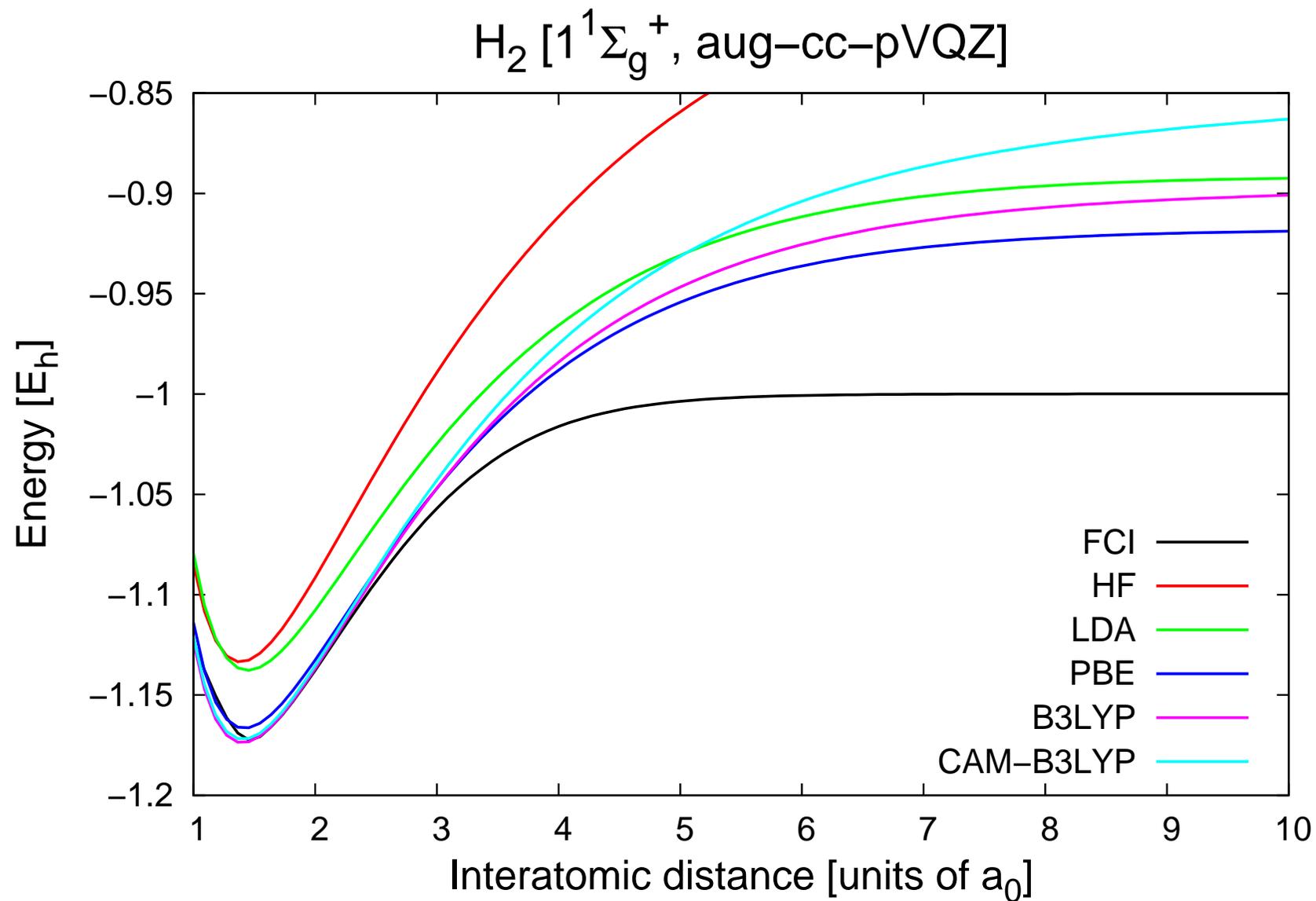
**Died:** 19 April 2016, Santa Barbara, CA, USA

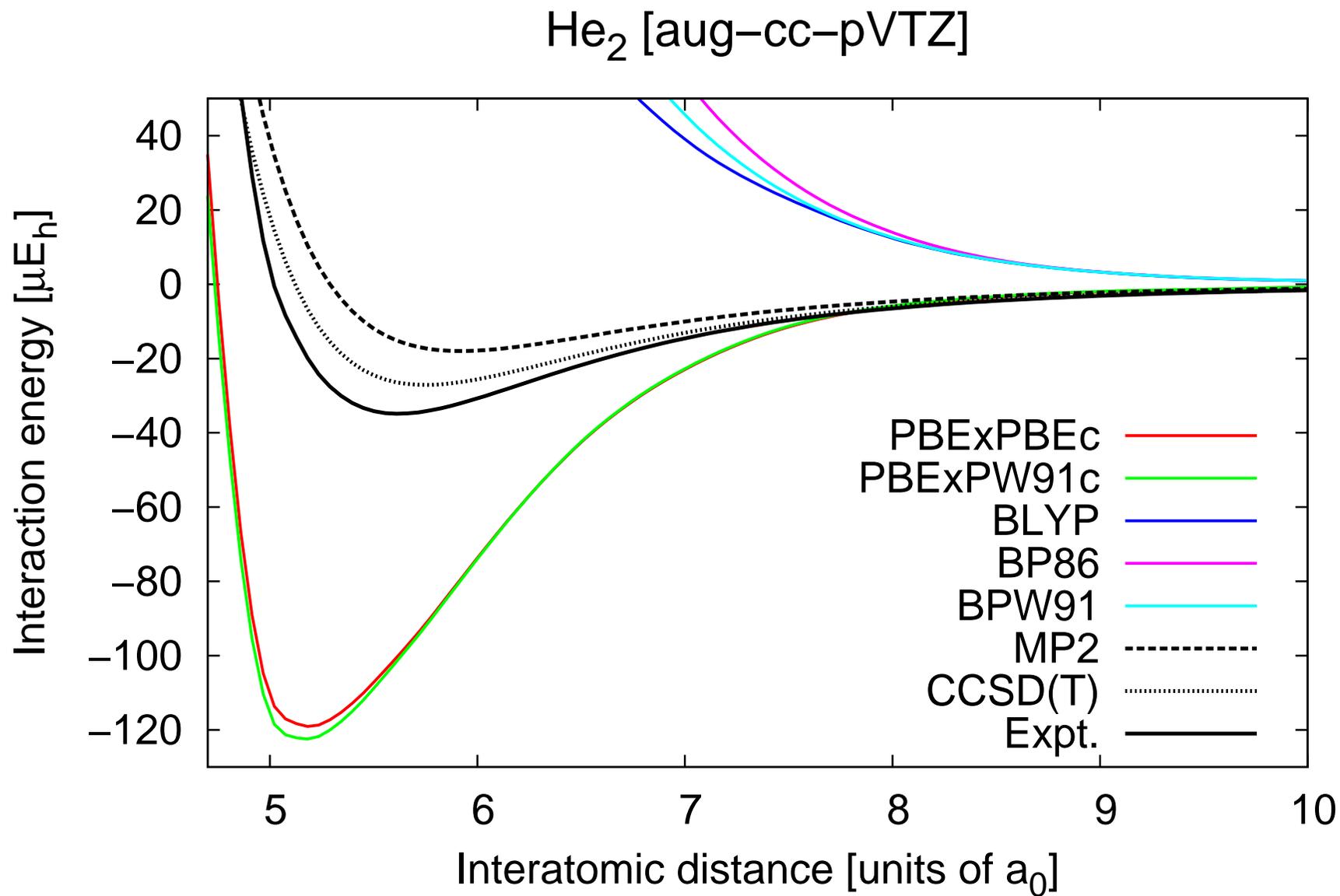
**Affiliation at the time of the award:** University of California, Santa Barbara, CA, USA

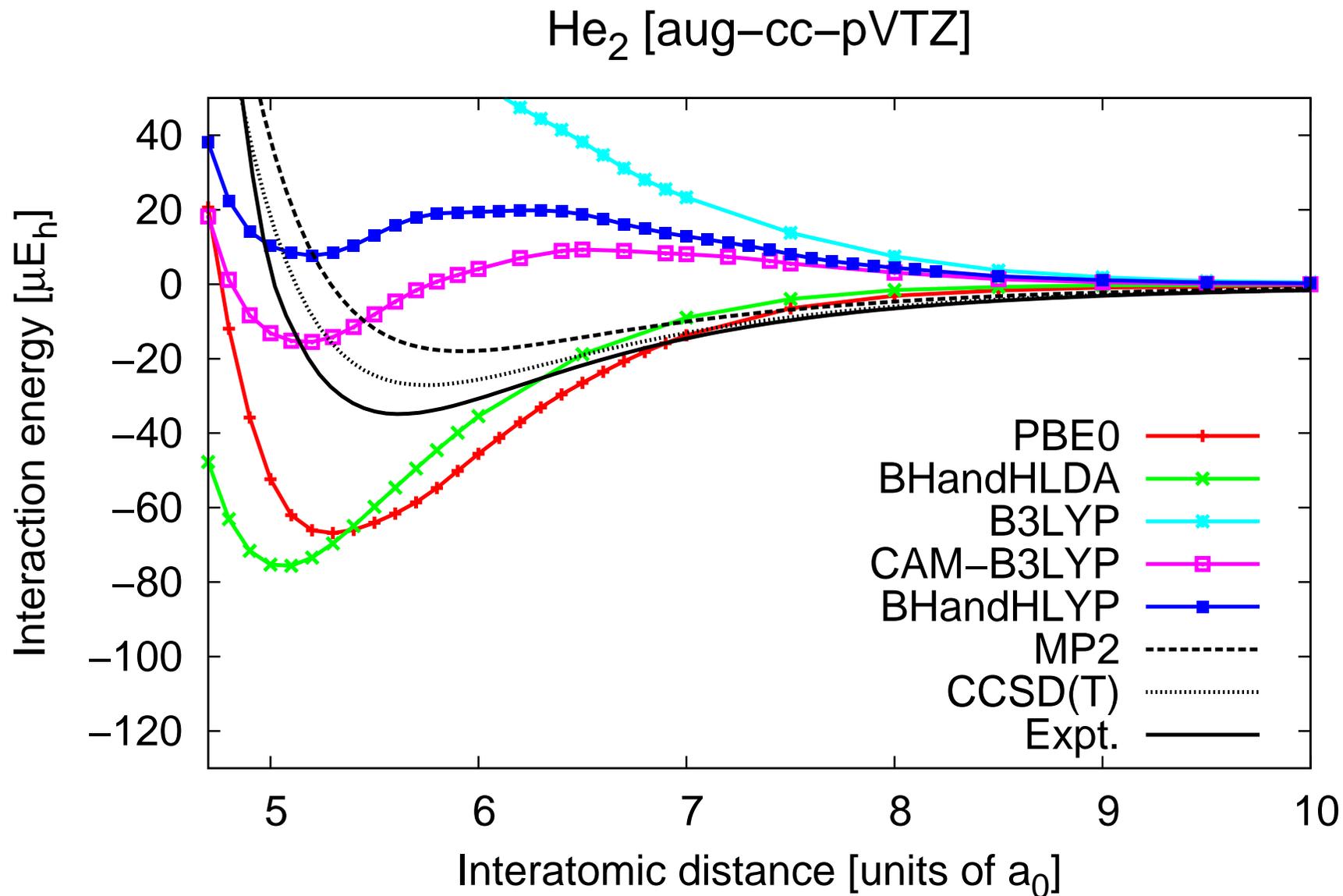
**Prize motivation:** "for his development of the density-functional theory"

**Field:** theoretical chemistry

**Prize share:** 1/2







## Complément : théorème de Hohenberg–Kohn pour deux électrons

- Soient deux énergies potentielles d'interaction  $v(\mathbf{r})$  et  $v'(\mathbf{r})$  dont la **différence** n'est **pas une constante** (c'est-à-dire qu'elle varie avec  $\mathbf{r}$ ).
- On note  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  et  $\Psi'_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  les **fonctions d'onde exactes** décrivant les états fondamentaux des hamiltoniens associés à ces énergies potentielles,  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}_{ee}$  et  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}' + \hat{W}_{ee}$ .
- Le théorème de Hohenberg–Kohn (HK) dit que les **densités électroniques**  $n_0(\mathbf{r})$  et  $n'_0(\mathbf{r})$  associées à ces états fondamentaux **ne peuvent être égales**.

Preuve : vérifions tout d'abord que  $\Psi_0 \neq \Psi'_0$ . En effet, si  $\Psi_0 = \Psi'_0$ , il vient

$$\hat{H}'\Psi'_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \hat{H}\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (E'_0 - E_0)\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\hat{H}' - \hat{H})\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\hat{V}' - \hat{V})\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

soit,  $E'_0 - E_0 = v'(\mathbf{r}_1) + v'(\mathbf{r}_2) - v(\mathbf{r}_1) - v(\mathbf{r}_2)$ . Dans le cas particulier  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$ , on obtient

$$v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = (E'_0 - E_0)/2 \quad \text{absurde !}$$

## Complément : théorème de Hohenberg–Kohn pour deux électrons

Preuve (suite) : pour simplifier, nous supposons dans la suite que  $E_0$  et  $E'_0$  **ne sont pas dégénérées** (le théorème peut être généralisé au cas dégénéré ...). Ainsi, d'après le principe variationnel,

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle > E_0 \quad \text{et} \quad \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle > E'_0$$

or, si  $n_0(\mathbf{r}) = n'_0(\mathbf{r})$ , alors  $\langle \Psi'_0 | \hat{V} | \Psi'_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n'_0(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle$

et  $\langle \Psi_0 | \hat{V}' | \Psi_0 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v'(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} v'(\mathbf{r}) n'_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi'_0 | \hat{V}' | \Psi'_0 \rangle$

de sorte que

$$0 < \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi'_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W}_{ee} | \Psi_0 \rangle < 0 \quad \text{absurde !}$$