

## The asymptotic behaviour of the ground state energy of the Müller functional for heavy atoms

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2009 J. Phys. A: Math. Theor. 42 085201

(<http://iopscience.iop.org/1751-8121/42/8/085201>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 171.66.16.157

The article was downloaded on 03/06/2010 at 08:37

Please note that [terms and conditions apply](#).

# Das asymptotische Verhalten der Grundzustandsenergie des Müllerfunktionals für schwere Atome

## The asymptotic behaviour of the ground state energy of the Müller functional for heavy atoms

Heinz Siedentop<sup>1</sup>

Mathematisches Institut, Ludwig-Maximilians-Universität München, Theresienstraße 39,  
DE-80333 München<sup>2</sup>, Germany

E-mail: [h.s@lmu.de](mailto:h.s@lmu.de)

Received 15 November 2008, in final form 9 December 2008

Published 22 January 2009

Online at [stacks.iop.org/JPhysA/42/085201](http://stacks.iop.org/JPhysA/42/085201)

**Zusammenfassung.** Wir zeigen, daß die Grundzustandsenergie  $E_M(Z)$  des Müllerfunktionals von (neutralen) Atomen der Ordnungszahl  $Z$  mit der quantenmechanischen Grundzustandsenergie  $E_S(Z)$  bis zur Ordnung  $o(Z^{5/3})$  übereinstimmt, d.h.

$$E_M(Z) = E_S(Z) + o(Z^{5/3}).$$

**Abstract.** We show, that the ground state energy  $E_M(Z)$  of the Müller functional of a (neutral) atom of atomic number  $Z$  agrees with the quantum ground state energy  $E_S(Z)$  to order  $o(Z^{5/3})$ , i.e.,

$$E_M(Z) = E_S(Z) + o(Z^{5/3}).$$

PACS number: 31.10.+z

Mathematics Subject Classification: 81V45

<sup>1</sup> Mein Dank gilt dem Institute for Mathematics and its Applications an der University of Minnesota für seine großzügige Unterstützung meiner Forschung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit teilweise im Rahmen des SFB TR 12 gefördert hat. Mein besonderer Dank gilt Rupert Frank für seine kritischen Bemerkungen zum Manuskript.

<sup>2</sup> Derzeitige Anschrift: Institute for Mathematics and its Applications, University of Minnesota, 114 Lind Hall, 207 Church Street S.E., Minneapolis, MN 55455-0134, USA.

## 1. Einleitung

### 1.1. Quantenmechanik

Der Zustandsraum eines  $N$ -Elektronensystems sind die Einheitsstrahlen im  $N$ -Teilchen-Hilbertraum

$$\mathfrak{H}_N := \bigwedge_{n=1}^N L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2.$$

Der Schrödingeroperator eines  $N$ -Elektronenatoms

$$S_{N,Z} = \sum_{n=1}^N \left( -\Delta_n - \frac{Z}{|\mathfrak{r}_n|} \right) + \sum_{1 \leq m < n \leq N} \frac{1}{|\mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_n|} \quad (1)$$

ist in diesem Raum kanonisch als Störung des Laplaceoperators selbstadjungiert realisiert. Dessen Grundzustandsenergie ist  $E_S(N, Z) := \inf(\sigma(S_{N,Z}))$ . Wir vermerken für später, daß wir im neutralen Fall, also  $N = Z$ , das erste Argument aller auftauchenden Energiefunktionale einfach unterdrücken, d.h. wir werden z.B. kurz  $E_S(Z)$  für  $E_S(Z, Z)$  schreiben.

### 1.2. Funktional der Einteilchendichtematrix

Wir nennen  $\gamma$  eine (fermionische) Einteilchendichtematrix, wenn  $\gamma$  ein selbstadjungierter Operator der Spurklasse  $\mathfrak{S}^1(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2)$  auf  $L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$  ist und  $0 \leq \gamma \leq 1$  gilt. Die Spur von  $\gamma$  heißt die Teilchenzahl  $N$ , d.h.  $N := \text{Sp } \gamma$ . Wir bezeichnen die Menge der Einteilchendichtematrizes mit

$$\mathcal{I} := \{\gamma \in \mathfrak{S}^1(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2) \mid 0 \leq \gamma \leq 1\} \quad (2)$$

und setzen

$$\mathcal{I}_N := \{\gamma \in \mathcal{I} \mid \text{Sp } \gamma \leq N\}. \quad (3)$$

Nach Gilbert [14] kann die Grundzustandsenergie eines jeden quantenmechanisches Coulombsystems – analog zum Hohenberg-Kohn-Theorem – als Minimum eines universellen Funktionals der Einteilchendichtematrix  $\gamma$  geschrieben werden.

Obwohl jedoch dieses Funktional unbekannt ist, gibt es mehrere Funktionale, die eine gute Approximation für  $E_S(Z)$  liefern. Das bekannteste ist wohl das Hartree-Fock-Funktional in der von Lieb [20] angegebenen Form. Um das Funktional einzuführen, verwenden wir folgende Notation: Zu gegebenem  $\gamma \in \mathcal{I}$  sei  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  ein vollständiges System orthonormierter Eigenvektoren mit zugehörigen Eigenwerten  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ . Dann ist  $\gamma(x, y) := \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n \varphi_n(x) \overline{\varphi_n(y)}$  der Integralkern von  $\gamma$  und  $\rho_\gamma(\mathfrak{r}) := \sum_{\sigma=1}^2 \gamma(x, x)$ , die spinsummierte Diagonale, die Teilchendichte von  $\gamma$ . (Wie nicht unüblich, bezeichnen wir mit  $x$  und  $y$  Raum-Spin-Variablen, also  $x, y \in \Gamma := \mathbb{R}^3 \times \{1, 2\}$  und später mit  $\int_\Gamma d$  die Integration bezüglich  $\mathfrak{r}$  und Summation über  $\sigma$ .) Ferner sei

$$D(f, g) := \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathfrak{r} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathfrak{r}' \frac{\overline{f(\mathfrak{r})} g(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|}$$

das Coulombskalarprodukt und mit das Austausch-Skalarprodukt

$$X(\gamma, \delta) := \frac{1}{2} \int_\Gamma dx \int_\Gamma dy \frac{\overline{\gamma(x, y)} \delta(x, y)}{|x - y|}.$$

(Die zugehörigen quadratischen Formen bezeichnen wir mit denselben Buchstaben, setzen jedoch das Argument in eckige Klammern.)

Damit können wir das Hartree-Fock-Funktional

$$\mathcal{E}_{\text{HF}} : \mathcal{I} \rightarrow \mathbb{R} \quad (4)$$

$$\gamma \mapsto \text{Sp}[(-\Delta - Z/|\cdot|)\gamma] + D[\rho_\gamma] - X[\gamma] \quad (5)$$

definieren. Die Grundzustandsenergie des Hartree-Fock-Funktional, kurz die Hartree-Fock-Energie, ist

$$E_{\text{HF}}(N, Z) = \inf\{\mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma) \mid \gamma \in \mathcal{I}_N\}. \quad (6)$$

Es ist bekannt, daß das Infimum in (6) für ganzzahliges  $N$  unverändert bleibt, wenn man die Minimierung auf idempotente Dichtematrizes, also solche, die von Slaterdeterminanten herrühren, beschränkt Lieb [20]. Ferner ist bekannt, daß das Infimum für  $N < Z + 1$  stets für eine Dichtematrix mit Teilchenzahl  $N$  angenommen wird, d.h. ein Grundzustand mit Teilchenzahl  $N$  existiert (Lieb und Simon [22, 23]).

Da für idempotentes  $\gamma = |\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| + \dots + |\varphi_N\rangle\langle\varphi_N|$  mit orthonormalen Spinoren  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$  die Identität

$$\mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma) = N!^{-1}(\varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N, S_{N,Z}\varphi_1 \wedge \dots \wedge \varphi_N)$$

gilt, ist die Hartree-Fock-Energie  $E_S(N, Z)$  stets eine obere Schranke an die quantenmechanische Grundzustandsenergie.

Ein weiteres Funktional der Einteilchendichtematrix wurde von Müller [25] angegeben

$$\mathcal{E}_{\text{M}} : \mathcal{I} \rightarrow \mathbb{R} \quad (7)$$

$$\gamma \mapsto \text{Sp}[(-\Delta - Z/|\cdot|)\gamma] + D[\rho_\gamma] - X[\gamma^{1/2}] \quad (8)$$

Die Müllerenergie ist

$$E_{\text{M}}(N, Z) = \inf\{\mathcal{E}_{\text{M}}(\gamma) \mid \gamma \in \mathcal{I}_N\}. \quad (9)$$

Frank u.a. [12] zeigten, daß für  $N \leq Z$  der – auch ohne diese Einschränkung existierende Minimierer – stets die Teilchenzahl  $N$  besitzt, d.h. es existiert ein Grundzustand mit Teilchenzahl  $N$ . Im Gegensatz zu einem Hartree-Fock-Minimierer  $\gamma_{\text{HF}}$ , dessen Bildraum stets  $N$  dimensional ist, ist der Bildraum eines Müllerminimierers jedoch immer unendlich-dimensional. Offensichtlich ist, wiederum per constructionem, daß die Müllerenergie kleiner als die Hartree-Fock-Energie ist. Weiter gilt, daß im Zweielektronenfall (auch mehrere Zentren sind erlaubt), die Müllerenergie sogar die quantenmechanische Energie nach unten beschränkt [12], ein Faktum, daß durch numerische Rechnungen für alle Elektronenzahlen  $N$  nahe gelegt wird; mehr noch, diese numerischen Resultate deuten darauf hin, daß die Müllerenergien nicht mehr von den quantenmechanischen Energien abweichen als die Hartree-Fock-Energien. Während auf der analytischen Seite für die Hartree-Fock-Energie

$$E_{\text{HF}}(Z) = E_S(Z) + o(Z^{5/3}) \quad (10)$$

gilt (Bach [2]) – dieses Resultat gilt auch für Moleküle und Ionen, wenn die Neutralität des Systems nicht zu stark verletzt ist –, fehlt ein entsprechendes Resultat für die Müllerenergie. Es könnte also sein, daß die Müllerenergie unrealistisch klein ist. Daß dieses nicht zutrifft, ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit. Genauer gesagt ist unser Resultat

**Satz 1.** *Es gibt eine positive Konstante  $c$  so, daß für alle  $Z \geq 1$*

$$E_{\text{M}}(Z) \leq E_{\text{HF}}(Z) \leq E_{\text{M}}(Z) + cZ^{\frac{5}{3} - \frac{1}{140}}$$

*gilt.*

Wir bemerken, daß dieses Resultat auf Moleküle mit nicht zu kleinen Kernabständen – einschließlich der physikalischen Abstände – übertragbar ist. Ferner ist die strikte Neutralität nicht wesentlich. Das System muß nur im wesentlichen neutral sein. Wir präsentieren jedoch der Übersichtlichkeit halber hier nur den atomaren Fall.

Weiterhin sei bemerkt, daß eine durch numerische Resultate nahe gelegte Ungleichung  $E_S(Z) \geq E_M(Z)$  auch sofort das Bachsche Resultat (10) implizieren würde.

Desweiteren möchten wir darauf verweisen, daß erst jüngst Dichtefunktionale hergeleitet und untersucht wurden, die die gleiche asymptotische Genauigkeit (bis zur Ordnung  $o(Z^{5/3})$ ) besitzen, wie das Müllerfunktional (Lee u.a. [16]). Während die Konstruktion solcher Funktionale erheblichen Aufwand erfordert, ist dieses im Müllerfunktional ohne weiteres eingebaut.

Weiter bemerken wir, daß Satz 1 gültig bleibt, wenn man im Müllerfunktional  $X[\gamma^{1/2}]$  durch  $X[\gamma^\alpha]$  mit  $1/2 \leq \alpha \leq 1$  ersetzt. Solche Funktionale wurden von Sharma u.a. [27] eingeführt.

Schließlich impliziert der Satz 1 mittels des obigen Bachschen Resultats und der asymptotischen Entwicklung der quantenmechanischen Grundzustandsenergie (Fefferman und Seco [4–11]) sofort, daß

$$E_M(Z) = E_S(Z) + o(Z^{5/3}) = E_{TF}(Z) + \frac{1}{4}Z^2 - c_S Z^{5/3} + o(Z^{5/3}) \quad (11)$$

gilt. Hier ist  $E_{TF}(Z)$  die Thomas-Fermi-Energie des neutralen Atoms der Ordnungszahl  $Z$  und  $c_S$  ist die Schwingerkonstante (Schwinger [26]).

Der Beweis des Satzes 1 ist von der Bachschen Idee [1] geprägt, die Energiedifferenz zwischen zwei Funktionalen durch eine Norm der abgeschnittenen Einteilchendichtematrix  $\gamma(1 - \gamma)$  abzuschätzen und diese Norm dann als klein zu erkennen. Dieses wiederum wird durch Vergleich mit einem geeigneten approximativen Zustand, hier dem halbklassischen Grundzustand des Schrödingeroperators mit Thomas-Fermi-Potential, gewonnen, wobei unser Vorgehen von Graf und Solovej [15] inspiriert ist.

## 2. Einfache Schranke an die Müllerenergie

Wir benötigen eine einfache Schranke der Größenordnung  $Z^{5/3}$  an die Müllerenergie, um die Asymptotik in dieser Größenordnung zu finden. Eine solche Schranke wird in diesem Abschnitt entwickelt.

Cioslowski und Pernal [3] (siehe auch [12]) konnten zeigen, daß der Müllersche Austausch-Korrelations-Term keine einfache Ungleichung vom Lieb-Oxford-Typ (Lieb [18], Lieb und Oxford [21]) der Form  $X[\gamma^{1/2}] \leq C \int \rho_\gamma^{4/3}$  zuläßt.<sup>3</sup> Dennoch bewirkt dieser Term – wie der Austauschterm des Hartree-Fock-Funktional – eine Energieerniedrigung, die höchstens der Größenordnung  $Z^{5/3}$  ist, was aus folgendem Lemma folgt; denn das reduzierte Hartree-Fock-Funktional

$$\mathcal{E}_{\text{rHF}}(\gamma) := \text{Sp}[(-\Delta - Z/|\cdot|)\gamma] + D[\rho_\gamma] \quad (12)$$

ist offensichtlich größer als das Hartree-Fock-Funktional, da ein negativer Term entfallen ist. Ferner sei  $E_{\text{rHF}}(N, Z)$  das Infimum von  $\mathcal{E}_{\text{rHF}}$  auf  $\mathcal{I}_N$ .

**Lemma 1.** *Sei  $\gamma$  ein Minimierer des Müllerfunktional auf  $\mathcal{I}_N$ . Dann gilt*

$$E_M(Z) \leq E_{\text{HF}}(Z) \leq E_{\text{rHF}}(Z) \leq \mathcal{E}_{\text{rHF}}(\gamma) \leq E_M(Z) + CZ^{5/3}. \quad (13)$$

<sup>3</sup> Hier und im folgenden bezeichne  $C$  eine generische Konstante.

*Beweis.* Die ersten drei Ungleichungen sind per constructionem und Variationsprinzip offensichtlich richtig, sodaß wir lediglich die letzte Schranke zeigen. Dazu wählen wir ein später näher zu bestimmendes  $\epsilon \in (0, 1)$  und bezeichnen mit  $\gamma$  einen Minimierer des Müllerfunktional. Dann gilt

$$\begin{aligned} E_{\text{rHF}}(Z, Z) &\geq E_{\text{HF}}(Z, Z) \geq E_{\text{M}}(Z, Z) = \text{Sp}[-\Delta - Z/|\cdot|]\gamma + D[\rho_\gamma] - X[\gamma^{1/2}] \\ &\geq \text{Sp}[-(1 - \epsilon)\Delta - Z/|\cdot|]\gamma + D[\rho_\gamma] + \epsilon \text{Sp}(-\Delta\gamma) - X[\gamma^{1/2}] \\ &\geq \frac{1}{1 - \epsilon} E_{\text{rHF}}(Z) + \inf \left\{ \int_{\Gamma} dx \int_{\Gamma} \underbrace{\epsilon |\nabla_{\eta} \gamma^{1/2}(x, y)|^2 - \frac{|\gamma^{1/2}(x, y)|^2}{2|x - \eta|}}_{\geq -\frac{1}{16\epsilon} \int_{\Gamma} |\gamma^{1/2}(x, y)|^2 dy} dy \mid \gamma \in \mathcal{I}_N \right\} \\ &\geq E_{\text{rHF}}(Z) - \epsilon CZ^{7/3} - \epsilon^{-1} N/16 = E_{\text{rHF}}(Z) - CZ^{5/3} \end{aligned} \tag{14}$$

Hier haben wir neben der Skalierung des reduzierten Hartree-Fock-Funktional benutzt, daß  $E_{\text{rHF}}(Z) = E_{\text{TF}}(1)Z^{7/3} + o(Z^{7/3})$  gilt, was aus dem Beweis von [19, Satz 5.1] folgt. Sodann beachten wir, daß  $N = Z$  gilt und wir deshalb  $\epsilon = Z^{-2/3}$  wählen.  $\square$

**Lemma 2** (Virialsatz (Frank u.a [12])). *Sei  $\gamma$  ein Minimierer des Müllerfunktional  $\mathcal{E}_M$  auf  $\mathcal{I}_N$ . Dann gilt  $\text{Sp}(-\Delta\gamma) = -\mathcal{E}_M(\gamma)$ .*

*Beweis.* Wir strecken den Grundzustand  $\gamma$  und definieren für positives  $\lambda$  die gestreckte Dichtematrix  $\gamma_\lambda$  durch  $\gamma_\lambda(x, y) := \lambda^3 \gamma(\lambda x, \sigma; \lambda \eta, \tau)$ . Die gestreckte Dichtematrix gehört offensichtlich auch zu  $\mathcal{I}_N$ . Da  $f(\lambda) := \mathcal{E}_M(\gamma_\lambda)$  für positives Argument differenzierbar ist und für  $\lambda = 1$  ein Minimum hat, folgt die Aussage aus  $f'(1) = 0$ .  $\square$

Da  $E_{\text{HF}}(Z) = E_{\text{TF}}(1)Z^{7/3} + o(Z^{7/3})$  (Lieb und Simon [24]) gilt, folgt aus Lemmata 1 und 2, daß

$$\text{Sp}(-\Delta\gamma) = O(Z^{7/3}) \tag{15}$$

gilt.

### 3. Verdampfungsgrad des Müllergrundzustandes

Der Bildraum einer das Müllerfunktional minimierenden Einteilchendichtematrix  $\gamma$  ist unendlichdimensional (Frank u.a. [12]), eine Eigenschaft, die das Müllerfunktional mit der Schrödingertheorie teil (Friesecke [13], Lewin [17]). Frank u.a. vermuten sogar, daß ein solches  $\gamma$  trivialen Kern hat. Von der Einteilchendichtematrix eines quantenmechanischen Grundzustandes ist jedoch seit Bach [1] bekannt, daß er nicht zu stark von einer Projektion abweichen kann. Ein Maß dafür ist die Spur der Dichtematrix  $\gamma(1 - \gamma)$ , die verschwindet, wenn  $\gamma$  eine Projektion ist. Eine stärkere Eigenschaft ist die fast vollständige Kondensation der Dichtematrix in einen vorgegebenen Zustand, eine Eigenschaft, die im quantenmechanischen Fall von Graf und Solovej [15] untersucht wurde. Praktikabilitäts halber wählen wir die halbklassische Projektion  $P$  auf die gebundenen Zustände im Thomas-Fermi-Potential: Sei  $\phi := Z/|\cdot| - \rho * |\cdot|^{-1}$  das Thomas-Fermi-Potential, das durch den Minimierer  $\rho$  des Thomas-Fermi-Funktional  $\mathcal{E}_{\text{TF}}$  eines Atoms mit Ladungszahl  $Z$  gegeben ist. Ferner sei

$$g(\mathfrak{x}) := \begin{cases} (2\pi R)^{-1/2} |\mathfrak{x}|^{-1} \sin(\pi |\mathfrak{x}|/R) & |\mathfrak{x}| \leq R \\ 0 & |\mathfrak{x}| > R \end{cases}$$

mit  $R = Z^{-3/5}$ . Weiter führen wir den kohärenten Zustand mit Impuls  $\mathfrak{p}$ , Ort  $\mathfrak{q}$  und Spin  $\sigma$  ein, d.h.

$$|\alpha\rangle = |\mathfrak{p}, \mathfrak{q}, \tau\rangle := e^{i\mathfrak{p}\cdot\cdot} g(\cdot - \mathfrak{q}) \delta_{\cdot, \sigma} \tag{16}$$

mit  $\alpha := (\mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma) \in \Gamma := \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times \{1, 2\}$ , und

$$\int_{\Gamma} d\Omega(\alpha) := (2\pi)^{-3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{q} \sum_{\tau=1,2}$$

sei das natürliche Maß auf  $\Gamma$  im Sinne von Planck, das die Zustände im Phasenraum zählt. Ferner sei  $M$  der klassisch erlaubte Bereich des Phasenraumes, d.h.

$$M := \{(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \sigma) \in \Gamma \mid \mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{q}) < 0\}.$$

Der ‘‘halbklassischen Projektor’’<sup>4</sup> des Schrödingeroperators mit Thomas-Fermi-Potential ist

$$P = \int_M d\Omega(\alpha) |\alpha\rangle\langle\alpha|. \tag{17}$$

Damit haben wir

**Lemma 3.** *Sei  $\gamma$  ein Grundzustand des Müllerfunktionals eines neutralen Atoms der Ordnungszahl  $Z$ . Dann gilt für den Verdampfungsgrad  $\delta(\gamma, P)$  des Zustands  $\gamma$  aus dem fermionischen Zustand  $P$*

$$\delta(\gamma, P) := \text{Sp}((1 - P)\gamma) = O(Z^{69/70}). \tag{18}$$

*Beweis.* Zunächst erinnern wir daran, daß für alle  $\gamma \in \mathcal{I}$

$$\text{Sp}(\underbrace{\gamma(-\Delta - \phi)}_{=: H_{\text{TF}}}) \geq \int_{\Gamma} d\Omega(\alpha) (\mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r})) - CZ^{\frac{7}{3} - \frac{1}{30}} \tag{19}$$

gilt (Lieb [Abschnitt V.A.2][19], Thirring [28]). Damit haben wir

$$\mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma) \geq \text{Sp}(\gamma H_{\text{TF}}) - D[\rho] \geq \int_{\Gamma} d\Omega(\alpha) (\mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r}))_- - D[\rho] - CZ^{\frac{7}{3} - \frac{1}{30}}, \tag{20}$$

da  $D[\rho - \rho_{\gamma_{\text{HF}}}] \geq 0$ . Desweiteren benutzen wir die Phasenraumabschätzung (Bach [2, Lemma 12], Graf und Solovej [15, Lemma 7 und den Beweis von (1.16)])

$$\int_{-a < \mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r}) < 0} d\Omega(\alpha) (\mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r}) + a) = O(a^{7/4}). \tag{21}$$

Der Vollständigkeit halber fügen wir den Beweis der Abschätzung (21) von Graf und Solovej in leicht vereinfachter Form hier ein:

$$\begin{aligned} \int_{-a < \mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r}) < 0} d\Omega(\alpha) (\mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r}) + a) &= \int_0^a db \int_{-b < \mathbf{p}^2 - \phi(\mathbf{r}) < 0} d\Omega(\alpha) \\ &= \frac{4\pi}{3} \int_0^a db \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} (\phi(\mathbf{r})^{3/2} - (\phi(\mathbf{r}) - b)_+^{3/2}) \\ &= 2\pi \int_0^a db \int_0^b dc \int_{\mathbb{R}^3} (\phi(\mathbf{r}) - c)_+^{1/2} \\ &\leq 2\pi \int_0^a db \int_0^b dc \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} (C|\mathbf{r}|^{-4} - c)_+^{1/2} \\ &= C \int_0^a db \int_0^b dc c^{-1/4} \\ &= Cc^{7/4}, \end{aligned} \tag{22}$$

wo wir das Potential  $\phi$  durch die Sommerfeldlösung  $C|\mathbf{r}|^{-4}$  nach oben abgeschätzt haben (Lieb [19, S. 607]).

<sup>4</sup> Es sei vermerkt, daß der so eingeführte Operator  $P$  kein Projektor ist.

Weiter sei

$$\mathcal{E}_{M,a}(\gamma) := \mathcal{E}_M(\gamma) - a \operatorname{Sp}(1 - P)\gamma.$$

Nun gilt

$$\begin{aligned} a \operatorname{Sp}(1 - P)\gamma &= E_M(Z) - \mathcal{E}_{M,a}(\gamma) \stackrel{(13)}{\leq} E_{\text{rHF}}(Z) - [\mathcal{E}_{\text{rHF}}(\gamma) - a \operatorname{Sp}((1 - P)\gamma)] + CZ^{5/3} \\ &\leq E_{\text{rHF}}(Z) + aZ - \operatorname{Sp}((H_{\text{TF}} + aP)\gamma) + D[\rho] + CZ^{5/3} \\ &\leq \int_{\Gamma} d\Omega(\alpha)(\mathfrak{p}^2 - \phi(\mathfrak{x}) + a)_- \\ &\quad - D[\rho] - \int_{\Gamma} d\Omega(\alpha)(\mathfrak{p}^2 - \phi(\mathfrak{x}) + a\chi_M(\mathfrak{x}))_- + D[\rho] + CZ^{69/30} \\ &= \int_{-a < \mathfrak{p}^2 - \phi(\mathfrak{x}) < 0} d\Omega(\alpha)(\mathfrak{p}^2 - \phi(\mathfrak{x}) + a) + O(Z^{69/30}) \leq C(a^{7/4} + Z^{69/30}), \end{aligned} \quad (23)$$

d.h. für  $a = Z^{138/105}$  erhalten wir

$$\delta(\gamma, P) = O(Z^{69/70}), \quad (24)$$

also die behauptete Abschätzung an den Verdampfungsgrad.  $\square$

Wir möchten an dieser Stelle keine Vermutung über den tatsächlichen Verdampfungsgrad abgeben. Es ist aber klar, daß die hergeleitete Fehlerabschätzung nicht optimal ist. Benutzt man z.B. den  $Z$ -Teilchen-Grundzustand von  $H_{\text{TF}}$  und die von Fefferman und Seco [4–11] angegebene asymptotische Entwicklung, so ergibt sich ein Fehler der maximalen Größe  $O(Z^{5/7})$ . Wir halten also fest, daß (18) zwar nicht optimal aber einfach und für unsere Zwecke hinreichend ist.

**Folgerung 1.** Sei  $\gamma$  ein Minimierer des Müllerfunktional auf  $\mathcal{I}_Z$ . Dann ist

$$\operatorname{Sp}(\gamma(1 - \gamma)) \leq CZ^{69/70}. \quad (25)$$

*Beweis.* Da  $0 \leq \gamma \leq 1$  und  $\operatorname{Sp} \gamma = \operatorname{Sp} P = Z$  ist, haben wir

$$\begin{aligned} \operatorname{Sp}(\gamma(1 - \gamma)) &= \operatorname{Sp}(P\gamma(1 - \gamma)) + \operatorname{Sp}((1 - P)\gamma(1 - \gamma)) \leq \operatorname{Sp}(P(1 - \gamma)) + \operatorname{Sp}((1 - P)\gamma) \\ &= Z - \operatorname{Sp}(P\gamma) + \operatorname{Sp}((1 - P)\gamma) = 2 \operatorname{Sp}((1 - P)\gamma) = 2\delta(\gamma, P) = O(Z^{69/70}). \end{aligned} \quad (26)$$

$\square$

#### 4. Schranke an die Müllerenergie: Abgeschnittene Einteilchendichtematrix

**Lemma 4.** Sei  $\gamma$  ein Minimierer des Müllerfunktional  $\mathcal{E}_M$  auf  $\mathcal{I}_N$ . Dann gilt

$$0 \leq E_{\text{HF}}(Z) - E_M(Z) \leq CZ^{7/6}(\operatorname{Sp}[\gamma(1 - \gamma)])^{1/2}.$$

*Beweis.* Gemäß Variationsprinzip haben wir

$$0 \leq E_{\text{HF}}(Z) - E_M(Z) \leq \frac{1}{2} \int_{\Gamma} dx \int_{\Gamma} dy \frac{|\gamma^{1/2}(x, y)|^2 - |\gamma(x, y)|^2}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{y}|} \quad (27)$$

$$= \frac{1}{2} \int_{\Gamma} dx \int_{\Gamma} dy \frac{(\gamma^{1/2}(x, y) + \gamma(x, y))(\gamma^{1/2}(x, y) - \gamma(x, y))}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{y}|} \quad (28)$$



$$\leq \frac{1}{2} \sqrt{\int_{\Gamma} dx \int_{\Gamma} dy \frac{|\gamma^{1/2}(x, y) + \gamma(x, y)|^2}{|\mathfrak{x} - \mathfrak{y}|^2}} \sqrt{\text{Sp} |\gamma^{1/2}(1 - \gamma^{1/2})|^2} \quad (29)$$

$$\leq 2\sqrt{\text{Sp}(-\Delta\gamma)}\sqrt{\text{Sp}[\gamma(1 - \gamma)]} \leq CZ^{7/6}\sqrt{\text{Sp}[\gamma(1 - \gamma)]}, \quad (30)$$

wo wir die Schwarzsche Ungleichung von (28) nach (29) und die Hardysche Ungleichung und  $\gamma^{1/2} \geq \gamma$  von (29) nach (30) sowie in der letzten Zeile  $\text{Sp}(-\Delta\gamma) = O(Z^{7/3})$  (Gleichung (15)) benutzt haben.  $\square$

*Beweis des Satzes 1.* Die untere Schranke ist trivial; denn die Hartree-Fock-Energie ist stets größer als die Müllerenergie. Um die obere Schranke zu zeigen, müssen wir nun lediglich noch das Lemma 4 und die Folgerung 1 kombinieren und erhalten die behauptete Ungleichung des 1. Satzes.  $\square$

## Literatur

- [1] Bach V 1992 Error bound for the Hartree-Fock energy of atoms and molecules *Commun. Math. Phys.* **147** 527–48
- [2] Bach V 1993 Accuracy of mean field approximations for atoms and molecules *Commun. Math. Phys.* **155** 295–310
- [3] Cioslowski J und Pernal K 1999 Constraints upon natural spin orbital functionals imposed by properties of a homogeneous electron gas *J. Chem. Phys.* **111** 3396–400
- [4] Fefferman C und Seco L 1992 Eigenfunctions and eigenvalues of ordinary differential operators *Adv. Math.* **95** 145–305
- [5] Fefferman C und Seco L 1994 The density of a one-dimensional potential *Adv. Math.* **107** 187–364
- [6] Fefferman C und Seco L 1994 The eigenvalue sum of a one-dimensional potential *Adv. Math.* **108** 263–335
- [7] Fefferman C und Seco L 1994 On the Dirac and Schwinger corrections to the ground-state energy of an atom *Adv. Math.* **107** 1–188
- [8] Fefferman C und Seco L 1995 The density in a three-dimensional radial potential *Adv. Math.* **111** 88–161
- [9] Fefferman C L und Seco L A 1989 An upper bound for the number of electrons in a large ion *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **86** 3464–5
- [10] Fefferman C L und Seco L A 1990 On the energy of a large atom *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **23** 525–30
- [11] Fefferman C L und Seco L A 1993 Aperiodicity of the Hamiltonian flow in the Thomas-Fermi potential *Revista Matemática Iberoamericana* **9** 409–551
- [12] Frank R L, Lieb E H, Seiringer R und Siedentop H 2007 Müller’s exchange-correlation energy in density-matrix-functional theory *Phys. Rev. A* **76** 052517
- [13] Friesecke G 2003 On the infinitude of non-zero eigenvalues of the single-electron density matrix for atoms and molecules *Proc. R. Soc. A* **459** 47–52 (ISSN 1364–5021)
- [14] Gilbert T L 1975 Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials *Phys. Rev. B* **12** 2111–20
- [15] Graf G M und Solovej J P 1994 A correlation estimate with applications to quantum systems with coulomb interactions *Rev. Math. Phys.* **6** 977–97 (Special issue dedicated to Elliott H. Lieb. – ISSN 0129–055X)
- [16] Lee D, Burke K, Constantin L A und Perdew J P 2008 Exact condition on the Kohn-Sham kinetic energy, and modern parametrization of the Thomas-Fermi density arXiv:0810.1992v1
- [17] Lewin M 2004 Quelques modèles non linéaires en mécanique quantique <http://tel.archives-ouvertes.fr/documents/archives0/00/00/63/06/index.html>, Paris Dauphine, Diss
- [18] Lieb E H 1979 A lower bound for coulomb energies *Phys. Lett. A* **70** 444–6
- [19] Lieb E H 1981 Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules *Rev. Mod. Phys.* **53** 603–41
- [20] Lieb E H 1981 Variational principle for many-fermion systems *Phys. Rev. Lett.* **46** 457–9 (ISSN 0031–9007)
- [21] Lieb E H und Oxford S 1981 Improved lower bound on the indirect Coulomb energy *Int. J. Quantum Chem.* **19** 427–39
- [22] Lieb E H und Simon B 1974 On solutions of the Hartree-Fock problem for atoms and molecules *J. Chem. Phys.* **61** 735–6
- [23] Lieb E H und Simon B 1977 The Hartree-Fock theory for coulomb systems *Commun. Math. Phys.* **53** 185–94
- [24] Lieb E H und Simon B 1977 The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids *Adv. Math.* **23** 22–116

- 
- [25] Müller A M K 1984 Explicit approximate relation between reduced two- and one-particle density matrices *Phys. Lett. A* **105** 446–52
- [26] Schwinger J 1981 Thomas-Fermi model: the second correction *Phys. Rev. A* **24** 2353–61
- [27] Sharma S, Dewhurst J K, Lathiotakis N N und Gross E K U 2008 Reduced density matrix functional for many-electron systems *Phys. Rev. B* **78** 201103
- [28] Thirring W 1981 A lower bound with the best possible constant for Coulomb Hamiltonians *Commun. Math. Phys.* **79** 1–7