

Mathematische Prinzipien der Quantenmechanik¹

Heinz Siedentop

FEHLER BITTE PER EMAIL AN DEN AUTHOR
E-mail address: `h.s@lmu.de`

¹©2007 Heinz Siedentop

ZUSAMMENFASSUNG. Es wird eine Einführung in mathematische Aspekte der Quantenmechanik gegeben. Insbesondere werden ausgehend von der Energie eines Quantensystemes die zugehörigen Hamiltonoperatoren konstruiert. Das Hauptziel ist es, die nichtrelativistische und relativistische Stabilität der Materie zu untersuchen.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1. Einige physikalische Grundbegriffe	5
Kapitel 2. Quadratische Formen und Friedrichserweiterung	7
1. Quadratische Formen halbbeschränkter Operatoren	7
Kapitel 3. Relativistische Einteilchenhamiltonoperatoren	15
1. Hamiltonoperator nach Chandrasekhar	15
2. Der Operator von Brown und Ravenhall	17
Kapitel 4. Mehrteilchenhamiltonoperatoren	21
1. Nichtrelativistische Coulombsysteme	21
2. Relativistische Coulombsysteme	37
Anhang A. Nützliche Ungleichungen	41
Anhang B. Beschränkung von Integral- durch Multiplikations-Operatoren	43
Anhang. Literaturverzeichnis	45

Einige physikalische Grundbegriffe

Wir beginnen mit der Zuordnung einiger physikalischer Begriffe, deren intuitives Verständnis wir als gegeben annehmen, zu mathematischen Objekten.

Zustände: Gegeben ist ein Hilbertraum \mathfrak{H} , der für das betrachtete System charakteristisch ist. Ein Zustand ist eine Richtung in \mathfrak{H} , d. h. eine Äquivalenzklasse $\{\alpha\psi \mid \alpha \in \mathbb{C}\}$, wo $\psi \in \mathfrak{H}$ und $\|\psi\| = 1$.

Einen Zustand können wir mittels der Zuordnung $\psi \mapsto |\psi\rangle\langle\psi|$ auch als einen nichtnegativen Spurklasseoperator mit Spur Eins auffassen. (Für gegebene Vektoren $\psi, \varphi \in \mathfrak{H}$, sei durch $|\psi\rangle\langle\varphi|$ der Operator bezeichnet, der auf \mathfrak{H} wie folgt wirkt: $\forall f \in \mathfrak{H} \mid \psi \rangle \langle \varphi | f := (\varphi, f)\psi$.) Nichtnegative Spurklasseoperatoren mit Spur Eins heißen Dichtematrizes (oder Dichteoperatoren) und heißen ebenfalls Zustände. Die zunächst angesprochenen Zustände, also die von einem Einheitsstrahl im Hilbertraum erzeugten, nennt man auch *reine* Zustände.

Jeder nichtnegative Spurklasseoperator ρ mit Spur Eins definiert mittels der Formel

$$\mathfrak{B}(\mathfrak{H}) \rightarrow \mathbb{C}, B \mapsto \rho(B)$$

ein nichtnegatives stetiges lineares Funktional l auf den beschränkten linearen Operatoren mit $l(1) = 1$. Nochmals verallgemeinernd bezeichnet man daher solche Funktionale auch als Zustände; die reinen Zustände sind in dieser Bezeichnungsweise die Extrempunkte der konvexen Menge der Zustände.

Observable: Jeder Observablen entspricht eineindeutig ein selbstadjungierter Operator in \mathfrak{H} und umgekehrt.

Messung: Die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung der Observablen A einen Meßwert in der Lebesguemenge $M \subset \mathbb{R}$ zu finden, wenn das System im Zustand ψ ist, ist

$$Sp(\chi_M(A)|\psi\rangle\langle\psi|) = (\psi, \chi_M(A)\psi).$$

Zeitentwicklung: Die Zeitentwicklung wird durch eine unitäre Gruppe

$$U_t = e^{iHt}$$

gegeben. D. h. ist zur Zeit $t = 0$ der Zustand $\psi \in \mathfrak{H}$ gegeben, so befindet sich das sich selbst überlassene System zur Zeit $t = \tau$ im Zustand

$$\psi_\tau = U_\tau\psi.$$

Der Operator H , also der sogenannte Generator der unitären Gruppe U_t , heißt der *Hamiltonoperator* des Systems.

Stabilität: Das physikalische System heißt stabil, falls H nach unten beschränkt ist, d. h. es gilt

$$\exists C \in \mathbb{R} \forall \psi \in D(H) (\psi, H\psi) \geq C(\psi, \psi).$$

Wir erläutern diese Begriffe an Hand des freien Teilchens der Masse m . Der zu Grunde liegende Hilbertraum ist in diesem Falle $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. In diesem Raum ist der *Hamiltonoperator*

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta : H^2(\mathbb{R}^3) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^3)$$

definiert, wo der Definitionsbereich der Sobolewraum

$$D(H) = H^2(\mathbb{R}^3) = \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^3) \mid \hat{\psi}(p)(1+p^2) \in L^2(\mathbb{R}^3)\}$$

ist. Als ein Beispiel einer Observablen nennen wir hier den *Ort*, genauer die erste Koordinate des Ortes:

$$\begin{aligned} X_1 : D(X_1) &\rightarrow L^2(\mathbb{R}^3) \\ (X_1\psi)(x) &:= x_1\psi(x) \end{aligned}$$

mit dem Definitionsbereich

$$D(X_1) = \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^3) \mid x_1\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)\}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür bei einer Ortsmessung (erste Koordinate) des Teilchens, den Meßwert im Intervall $(a - \epsilon, a + \epsilon)$ zu finden, ist dann gegeben durch

$$W = \int_{\mathbb{R}^2} dx_2 dx_3 \int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon} dx_1 |\psi(x)|^2.$$

Für die anderen Koordinaten gilt analoges.

se2

Quadratische Formen und Friedrichserweiterung

Anstelle eines Hamiltonoperators ist oftmals eine quadratische Form, nämlich die Energie in Abhängigkeit vom Zustand, gegeben, die von einem symmetrischen Operator herrührt. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß eine solche Form, wenn sie von einem symmetrischen dicht definierten Operator herrührt und nach unten beschränkt ist, einen stabilen Hamiltonoperator definiert, der den gegebenen Operator in kanonischer Weise selbstadjungiert erweitert.

se2.1

1. Quadratische Formen halbbeschränkter Operatoren

DEFINITION 1. Gegeben sei ein Hilbertraum \mathfrak{H} und ein dichter Teilraum Ω . Eine Abbildung

$$q : \Omega \times \Omega \rightarrow \mathbb{C}$$

heißt *Sesquilinearform*, wenn q konjugiert linear im ersten und linear im zweiten Argument ist. Falls auch

$$\forall \phi, \psi \in \Omega q(\phi, \psi) = \overline{q(\psi, \phi)}$$

gilt, heißt q *hermitisch*. In diesem Falle heißt $q[\psi] := q(\psi, \psi)$ die zu q gehörige *quadratische Form*.

Falls schließlich darüberhinaus ein $M \in \mathbb{R}$ existiert, so daß

$$\forall \phi \in \Omega q[\phi] := q(\phi, \phi) \geq M(\phi, \phi)$$

gilt, so heißt q *nach unten halbbeschränkt*.

Kann $M = 0$ gewählt werden, heißt die Form *positiv*.

Wir bemerken, daß die quadratische Form, die von einem selbstadjungierten Operator A durch die Formel $q[\phi] := (\phi, A\phi)$ herrührt, physikalisch als der Erwartungswert der Observablen A im Zustand ψ bezeichnet und interpretiert wird, falls ψ normiert – also ein Zustand repräsentiert – ist. Von besonderem Interesse für unsere Zwecke ist die quadratische Form des Hamiltonoperators, also des Erwartungswertes der Energie des Systems; denn falls die Energie nach unten beschränkt ist, ist das System im Sinne des Kapitels I stabil.

Wir geben drei Beispiele solcher Formen:

Das freie Teilchen der Masse m : Der Hilbertraum ist – wie bereits oben erwähnt – $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Als Definitionsbereich der Energieform gehen wir von $\Omega = C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ aus. Die quadratische Form ist

$$q[\phi, \psi] = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\phi(x)} (-\Delta\psi)(x) dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\nabla\phi(x)} \nabla\psi(x) dx,$$

wobei \hbar eine positive Konstante ist, die physikalisch das durch 2π dividierte Plancksche Wirkungsquantum repräsentiert. Die Energie $\mathcal{E}[\phi] := q[\phi]$ ist also *nichtnegativ*. Diese Energie bezeichnet man auch als kinetische Energie.

Das Wasserstoffatom: Der Hilbertraum und Definitionsbereich der quadratischen Form ist der gleiche wie beim freien Teilchen, also $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ und $\mathfrak{Q} = C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$. Die Energie ist

$$\mathcal{E}[\phi] = \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\phi(x)|^2 - \frac{Ze^2}{|x|} |\phi(x)|^2 \right) dx$$

Im weiteren können wir annehmen, daß die physikalischen Einheiten so gewählt sind, daß $\hbar^2/(2m) = e = 1$ gilt. (Falls die Einheiten nicht so gewählt sein sollten, lassen sich die Ergebnisse wegen der Homogenität des Problems stets aus jenen durch Skalieren herleiten.)

Wir benutzen nun die Sobolewungleichung (91) in drei Dimensionen. Für Dimension $n \geq 3$ und Funktionen $\psi \in L^q(\mathbb{R}^n)$ lautet sie allgemein

$$\boxed{\text{eq:sobolev-n}} \quad (1) \quad \|\nabla\psi\|_2 \geq S_n \|\psi\|_q^2,$$

wo $q := 2n/(n-2)$ ist und

$$\boxed{\text{eq:sn}} \quad (2) \quad S_n = \frac{n(n-2)}{4} 2^{2/n} \pi^{1+1/n} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)^{-2/n}.$$

In drei Dimensionen erhalten wir also. Sie lautet $\|\nabla\psi\|_2^2 \geq S_3 \|\psi\|_6^2$ mit

$$S_3 = 2(\pi/2)^{4/3} \approx 5,48.$$

Wir erhalten

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x|} |\phi(x)|^2 dx &= \int_{|x| \leq \alpha} dx |x|^{-1} |\phi(x)|^2 + \int_{|x| \geq \alpha} dx |x|^{-1} |\phi(x)|^2 \\ &\leq \left(\int_{|x| \leq \alpha} dx |x|^{-3/2} \right)^{2/3} \left(\int_{|x| \leq \alpha} dx |\phi(x)|^6 \right)^{1/3} + \alpha^{-1} \|\phi\|_2^2 \\ &\leq \left(4\pi \int_0^\alpha dr r^{1/2} \right)^{2/3} \|\phi\|_6^2 + \alpha^{-1} \|\phi\|_2^2 \\ &= \left(4\pi \frac{2}{3} \alpha^{3/2} \right)^{2/3} \|\phi\|_6^2 + \alpha^{-1} \|\phi\|_2^2 = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{2/3} \alpha \|\phi\|_6^2 + \alpha^{-1} \|\phi\|_2^2, \end{aligned}$$

wo wir im ersten Schritt die Höldersche Ungleichung angewandt haben. Deshalb erhalten wir

$$\boxed{\text{eq:e-ab}} \quad (3) \quad \mathcal{E}[\phi] = \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla\phi(x)|^2 - \frac{Z}{|x|} dx \geq \left(S_3 - \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{2/3} \alpha Z \right) \|\phi\|_6^2 - \frac{Z}{\alpha} \|\phi\|_2^2.$$

wählen nun α so, daß der erste Koeffizient verschwindet, d.h.

$$\alpha = \frac{S_3 3^{2/3}}{(8\pi)^{2/3} Z}$$

und erhalten damit

$$\boxed{\text{eq:e-ab2}} \quad (4) \quad \mathcal{E}[\phi] \geq -\frac{(8\pi)^{2/3}}{3^{2/3} S_3} Z^2 = -\left(\frac{4}{3}\right)^{5/3} \pi^{-2/3} \approx -0,75 Z^2.$$

D. h. die Energie des Wasserstoffatoms ist nach unten beschränkt, wenn wir nur Zustände in $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ zulassen. Insbesondere ist die quadratische Form stabil. Später werden wir sehen, daß die Beschränkung auf $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ künstlich ist: Die Energie kann für alle Zustände definiert werden, für die die kinetische Energie existiert.

Zum Vergleich mit der rechten Seite von (3) sei die exakte Grundzustandsenergie $-Z^2/4$ erwähnt. Die Sobolewungleichung liefert hier also eine um etwa einen Faktor zwei zu tiefe Energie.

Quadratische Form selbstadjungierter Operatoren: Sei A ein selbstadjungierter Operator in einem separablen Hilbertraum \mathfrak{H} . Wir gehen in die Spektraldarstellung des Operators A , in der A einer Multiplikation mit x entspricht. Sei $\bigoplus_{n=1}^N L^2(\mathbb{R}, \mu_n)$ der entsprechende Hilbertraum, der unter U mit \mathfrak{H} unitär äquivalent ist. Hier ist N entweder eine positive ganze Zahl oder aber Unendlich. Der Definitionsbereich der quadratischen Form die Menge

$$\mathfrak{Q} := \left\{ \phi \in \mathfrak{H} \mid U\phi = (\phi_1, \dots, \phi_N), \sum_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} |x| |\phi_n(x)|^2 d\mu_n(x) < \infty \right\}.$$

Mit anderen Worten ist der Formbereich also gleich dem Definitionsbereich des Operators $|A|^{1/2}$. Die Form ist

$$q(\phi, \psi) = \sum_{n=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} x \overline{\phi_n(x)} \psi_n(x) d\mu_n(x).$$

Der Raum \mathfrak{Q} heißt der Formbereich des Operators A . (Unter Mißbrauch der Bezeichnung schreibt man schreibt auch $(\phi, A\psi)$ für $q(\phi, \psi)$, obwohl ψ nicht im Definitionsbereich von A liegen muß.)

Zur näheren Charakterisierung von Formen sind folgende Begriffe nützlich (siehe z.B. Reed and Simon [30]).

DEFINITION 2. Sei q eine nach unten durch $-M$ beschränkte Sesquilinearform Form $q : \mathfrak{Q}^2 \rightarrow \mathbb{C}$, $q[\phi] \geq -M\|\phi\|^2$.

(1) Die Form q heißt abgeschlossen genau dann, wenn \mathfrak{Q} vollständig bezüglich

$$\|\phi\|_{+1} = (q[\phi] + (M+1)\|\phi\|^2)^{1/2},$$

der Formnorm, ist.

(2) Die Form q heißt abschließbar genau dann, wenn sie eine abgeschlossene Erweiterung besitzt.

Wir bemerken, daß diese Norm vom Skalarprodukt

$$(\phi, \psi)_{+1} := q(\phi, \psi) + (M+1)(\phi, \psi)$$

herrührt.

Mit diesen Begriffen läßt sich folgendes Resultat formulieren.

s1 SATZ 1. Sei A ein selbstadjungierter nach unten beschränkter Operator. Dann ist die zugehörige quadratische Form auf dem Formdefinitionsbereich abgeschlossen.

Der Beweis wird als Übung überlassen. Als Wink sei Folgendes gesagt: Man zeige zunächst, daß eine nach unten halbbeschränkte quadratische Form q dann und nur dann abgeschlossen ist, wenn jede Folge $\phi_n \in \mathfrak{Q}$, die in \mathfrak{H} gegen ϕ konvergiert und auch eine Cauchyfolge bezüglich der Formnorm ist, die Konvergenz von ϕ_n gegen ϕ in der Formnorm erzwingt.

Es gilt nun auch die Umkehrung dieses Satzes; denn jede abgeschlossene quadratische Form definiert einen selbstadjungierten Operator:

s2 SATZ 2. Wenn q eine abgeschlossene und halbbeschränkte quadratische Form ist, dann ist q die quadratische Form eines eindeutig bestimmten selbstadjungierten Operators.

BEWEIS. Wir können ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß q positiv ist. Falls dieses nämlich nicht der Fall sein sollte, betrachten wir stattdessen die Form $q[\phi, \phi] + (M+1)(\phi, \phi)$, wo M eine untere Schranke von q ist, d.h. es gilt für alle $\phi \in \mathfrak{Q}$ die Ungleichung $q[\phi, \phi] \geq M(\phi, \phi)$. Diese Form ist positiv. Von dem von

ihr bestimmten Operator wird $M + 1$ subtrahiert, was den gewünschten Operator liefert.

Sei nun \mathfrak{H}_{-1} der Raum der stetigen konjugiert linearen Funktionalen auf \mathfrak{H}_{+1} . Ferner definieren wir die Einbettung $j : \mathfrak{H} \rightarrow \mathfrak{H}_{-1}$, $\psi \mapsto (\cdot, \psi)$. Diese Einbettung ist stetig; denn

$$\begin{aligned} \|j(\psi)\|_{\mathfrak{H}_{-1}} &= \sup\{|j(\psi)(\phi)| \mid \phi \in \mathfrak{H}_{+1}, \|\phi\|_{+1} \leq 1\} \\ &= \sup\{|(\phi, \psi)| \mid \phi \in \mathfrak{H}_{+1}, \|\phi\|_{+1} \leq 1\} \\ &\leq \sup\{\|\phi\| \|\psi\| \mid \phi \in \mathfrak{H}_{+1}, \|\phi\|_{+1} \leq 1\} \leq \|\psi\|. \end{aligned}$$

Wir definieren nun mit Hilfe der Formel

$$\hat{B}\Phi(\phi) := q[\phi, \Phi] + (\phi, \Phi)$$

eine Abbildung \hat{B} . Wegen des Rieszschen Lemmas existiert zu jedem $\Phi \in \mathfrak{H}_{+1}$, eindeutig ein Element $\hat{B}\Phi \in \mathfrak{H}_{-1}$, daß dieser Formel für alle $\phi \in \mathfrak{H}_{+1}$ genügt. D. h. \hat{B} ist eine lineare Abbildung von \mathfrak{H}_{+1} nach \mathfrak{H}_{-1} , die sogar unitär ist.

Wir definieren nun die folgende Menge, die als Definitionsbereich eines Operators B dienen wird, der Modulo Addition einer Konstanten der gesuchte Operator A sein wird:

$$\begin{aligned} D(B) &:= \{\psi \in \mathfrak{H}_{+1} \mid \hat{B}\psi \in j(\mathfrak{H})\} = \hat{B}^{-1}j(\mathfrak{H}) \\ B &:= j^{-1}\hat{B}|_{D(B)}. \end{aligned}$$

Wir behaupten nun, daß $j(\mathfrak{H})$ dicht in \mathfrak{H}_{-1} liegt. Nehmen wir nämlich an, dieses wäre nicht der Fall, dann gäbe es ein stetiges lineares Funktional Λ auf \mathfrak{H}_{-1} , das nicht gleich Null ist, aber für das für alle $\psi \in \mathfrak{H}$ die Gleichung $\Lambda(j(\psi)) = 0$ gilt. Da $\Lambda \circ j$ ein stetiges nicht verschwindendes lineares Funktional ist, gäbe es dann $\phi_\Lambda \in \mathfrak{H}$, was nicht Null wäre, mit der Eigenschaft, daß $0 = (\Lambda \circ j)(\psi) = (\phi_\Lambda, \psi)$, was absurd ist. Also ist $j(\mathfrak{H})$ dicht in \mathfrak{H}_{-1} . Nun ist aber \hat{B} ein isometrischer Isomorphismus zwischen \mathfrak{H}_{+1} und \mathfrak{H}_{-1} . Also muß auch das Urbild von $j(\mathfrak{H})$ unter \hat{B} , also $\hat{B}^{-1}j(\mathfrak{H})$, dicht in \mathfrak{H}_{+1} sein.

Weiter gilt wegen $\|\cdot\| \leq \|\cdot\|_{+1}$ und der Normdichtheit von \mathfrak{H}_{+1} in \mathfrak{H} , daß $D(B)$ normdicht in \mathfrak{H} ist. Wir wählen nun zwei beliebige $\phi, \psi \in D(B)$. Dann gilt

$$(\phi, B\psi) = q[\phi, \psi] + (\phi, \psi) = \overline{q[\psi, \phi]} + \overline{(\psi, \phi)} = \overline{(\psi, B\phi)} = (B\phi, \psi).$$

Mit anderen Worten: B ist ein dicht definierter symmetrischer Operator.

Wir behaupten nun, daß B sogar wesentlich selbstadjungiert ist, d. h. daß $D(B)$ ein determinierender Bereich ist. Dazu betrachten wir den Operator $C : \mathfrak{H} \rightarrow \mathfrak{H}$, $C := \hat{B}^{-1}j$. Dieser Operator ist auf ganz \mathfrak{H} definiert und symmetrisch und deshalb ist C gemäß des Satzes von Hellinger und Töplitz beschränkt und selbstadjungiert.

Weiterhin ist C sogar injektiv; denn $\hat{B}^{-1}j\phi = 0$ impliziert $j\phi = 0$ und dieses $\phi = 0$. Damit ist also das Inverse von C^{-1} auf $C(\mathfrak{H})$ definiert und selbstadjungiert (Spektralsatz). Nun ist aber

$$C^{-1} = \left(\hat{B}^{-1} \circ j\right)^{-1} = j^{-1} \circ \hat{B} = B.$$

Schließlich setzen wir $A = B - 1$; dann ist natürlich auch A selbstadjungiert mit $D(A) = D(B)$. Weiterhin gilt für alle $\phi, \psi \in D(A)$ die Identität $(\phi, A\psi) = q[\phi, \psi]$ gilt. Da $D(A)$ in der $\|\cdot\|_{+1}$ -Norm dicht in \mathfrak{H}_{+1} liegt, ist q die quadratische Form des Operators A .

Wir empfehlen als Übungsaufgabe, die Eindeutigkeit zu zeigen. □

Satz [§2](#) ist das grundlegende Resultat, das wir im Folgenden zur Definition von Hamiltonoperatoren heranziehen. Dieses soll hier durch zwei verwandte Sätze gesehen: Zum einen wollen wir einen auf Friedrichs zurückgehenden Satz beweisen,

der für symmetrisch halbbeschränkte Operatoren eine Fortsetzung liefert. Zum anderen soll ein Resultat von Kato, Lax, Milgram und Nelson vorgestellt werden, das ein Kriterium dafür liefert, daß die Störung einer von einem positiven Operator herrührende quadratischen Form wiederum einen selbstadjungierten Operator liefert. Wir beginnen mit der Friedrichserweiterung.

SATZ 3 (Friedrichs). *Sei A ein positiver symmetrischer Operator. Ferner sei $q[\phi, \psi] := (\phi, A\psi)$ für alle $\phi, \psi \in D(A)$. Dann ist q abschließbar und der Abschluß \hat{q} ist die quadratische Form eines eindeutig bestimmten selbstadjungierten Operators \hat{A} . Der Operator \hat{A} ist eine positive Erweiterung von A und jede untere Schranke von q ist auch eine untere Schranke von \hat{A} . Weiterhin ist \hat{A} die einzige selbstadjungierte Erweiterung von A , deren Definitionsbereich im Formbereich von \hat{q} enthalten ist.*

BEWEIS. Setze $(\psi, \phi)_{+1} = q(\phi, \psi) + (\phi, \psi)$. Dann ist $(\phi, \psi)_{+1}$ ein inneres Produkt auf $D(A)$. \mathfrak{H}_{+1} sei die Vervollständigung dieses Raumes. Dann können wir q zu einer abgeschlossenen quadratischen Form \hat{q} auf \mathfrak{H}_{+1} ausweiten.

Um nun zu zeigen, daß \hat{q} eine abgeschlossene Form auf \mathfrak{H} ist, müssen wir also zeigen, daß \mathfrak{H}_{+1} eine Teilmenge von \mathfrak{H} ist:

Sei

$$\begin{aligned} i : D(A) &\rightarrow \mathfrak{H} \\ \phi &\mapsto \phi \end{aligned}$$

die Einbettung von $D(A)$ in \mathfrak{H} . Da $\|\phi\| \leq \|\phi\|_{+1}$ gilt, können wir i zu einer beschränkten linearen Abbildung von $\hat{i} : \mathfrak{H}_{+1} \rightarrow \mathfrak{H}$ erweitern, die ebenfalls eine Norm hat, die kleiner als Eins ist.

Wir zeigen nun, daß \hat{i} injektiv ist, weil daraus nämlich folgt, daß $\mathfrak{H}_{+1} \subset \mathfrak{H}$ gilt. Sei also $\phi \in \mathfrak{H}$ und $\hat{i}(\phi) = 0$. Dann existiert eine Folge $\phi_n \in D(A)$ so, daß $\|\phi - \phi_n\|_{+1} \rightarrow 0$ und

$$\|\hat{i}(\phi_n)\| = \|\phi_n\| \rightarrow 0.$$

Deshalb gilt

Korrektur!

$$\|\phi\|_{+1} = \lim_{n, m \rightarrow \infty} (\phi_m, \phi_n)_{+1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \lim_{m \rightarrow \infty} [(\phi_m, A\phi_n) + (\phi_m, \phi_n)] = 0,$$

da $\phi_n \in D(A)$ und $\|\phi_m\| \rightarrow \phi = 0$. Da \hat{q} abgeschlossen und symmetrisch ist, gilt nach dem vorherigen Satz, daß ein eindeutig bestimmter Operator \hat{A} existiert, dessen Definitionsbereich $D(\hat{A})$ im Definitionsbereich $\hat{\mathfrak{Q}}$ der erweiterten Form \hat{q} enthalten ist.

Wir nehmen nun an, daß $\psi \in D(A)$ sei. Dann gilt

$$(A\phi, \psi) = q[\phi, \psi] = (\phi, \hat{A}\psi).$$

Da dieses für alle $\psi \in D(\hat{A})$ gilt, schließen wir, daß $\phi \in D(\hat{A}^*) = D(\hat{A})$ gilt und daher

$$\hat{A}^*\phi = \hat{A}\phi = A\phi,$$

d. h. \hat{A} ist eine Erweiterung von A .

Nun zeigt das gleiche Argument für irgendeine symmetrische Erweiterung, für die A_e mit $D(A_e) \subset Q(\hat{q})$ gilt, daß \hat{A} den Operator A_e erweitert. Mit anderen Worten es gilt $\hat{A} = A_e$. \square

Wiederum geben wir zur Erläuterung einige Beispiele:

- (1) Sei $A : C_0^\infty(\mathbb{R}^d) \rightarrow \mathfrak{H}$, $\psi \mapsto -\Delta\psi$ der negative Laplaceoperator. Dieser ist positiv; denn

$$(\psi, -\Delta\psi) = \int_{\mathbb{R}^d} |\nabla\psi|^2.$$

Damit gibt es nach Friedrichs eine selbstadjungierte Erweiterung \hat{A} von A . Als Faktum bemerken wir, daß der Definitionsbereich $D(\hat{A})$ der Sobolewraum

$$H^2(\mathbb{R}^d) := \{\phi \in L^2(\mathbb{R}^d) \mid \xi^2 \hat{\phi} \in L^2(\mathbb{R}^d)\}$$

ist. Dies läßt sich leicht einsehen; denn unter Fouriertransformation geht der Operator $-\Delta$ in die Multiplikation mit ξ^2 über.

(2) $H = -\Delta - \frac{Z}{|x|}$: Bereits in (4) haben wir gezeigt, daß für alle $\phi \in C_0^\infty(\mathbb{R}^d)$

$$\boxed{\text{H2}} \quad (5) \quad (\phi, H\phi) \geq -0,75Z^2(\phi, \phi)$$

gilt. Da wir zum Beweise lediglich die Sobolewungleichung herangezogen haben, um $\int |\phi|^2(x)/|x| dx$ nach oben abzuschätzen, gilt (5) sogar für $\phi \in H^1(\mathbb{R}^d)$. D. h. $A := H + 0,49Z^2$ ist positiv. Also existiert die Friedrichserweiterung. Über den Definitionsbereich können wir hier nichts weiter aussagen. Als Faktum sei aber wiederum mitgeteilt, daß er der Sobolewraum $H^2(\mathbb{R}^3)$ ist.

Eine zweite Möglichkeit einen nach unten beschränkten Operator zu gewinnen, die eine stärkere Voraussetzung als die Friedrichserweiterung fordert aber dafür auch den Formbereich explizit angibt, ist von störungstheoretischer Natur.

KLMN

SATZ 4 (Kato, Lax, Milgram, Nelson). Sei A ein positiver selbstadjungierter Operator mit Formdefinitionsbereich $\Omega(A)$ und zugeordneter Sesquilinearform q_A . Ferner sei $\beta : \Omega(A) \times \Omega(A) \rightarrow \mathbb{C}$ eine hermitesche sesquilinear Form, für die es ein $a \in [0, 1)$ und ein reelles b so gibt, daß

$$\boxed{\text{eKLMN}} \quad (6) \quad \forall \phi \in \Omega \quad |\beta[\phi, \phi]| \leq a(\phi, A\phi) + b(\phi\phi)$$

gilt. Dann existiert ein eindeutig bestimmter selbstadjungierter Operator C mit zugeordneter Sesquilinearform q_C und $\Omega(C) = \Omega(A)$ und für dessen Formbereich $q_C[\varphi, \psi] = q_A[\varphi, \psi] + \beta[\varphi, \psi]$ für alle $\varphi, \psi \in \Omega(A)$ gilt. Weiter ist C nach unten durch $-b$ beschränkt und jeder determinierende Bereich von A ist ein determinierender Formbereich von C .

Dieser Satz gibt der folgenden Definition eine gewisse Bedeutung.

DEFINITION 3. Falls β der Formbereich eines Operators B , sagt man, daß B relativ formbeschränkt bezüglich A mit relativer Schranke a ist. Falls a beliebig positiv gewählt werden kann, heißt B forminfinitesimal relativ zu A .

Als Beispiel behandeln wir nochmals den Hamiltonoperator $H = -\Delta - \frac{1}{|x|}$ des Wasserstoffatoms. Zunächst einmal definieren wir für positives α

$$V_{<}(x) := \begin{cases} -\frac{1}{|x|} & |x| \leq \alpha \\ 0 & |x| > \alpha \end{cases}$$

und

$$V_{>} := V - V_{<},$$

d. h. $V = V_{<} + V_{>} \in L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, wobei $\|V_{<}\|_{\frac{3}{2}}$ durch Verkleinerung von α unter jede positive Zahl gedrückt werden kann.

Wir haben nun

$$|\beta[\psi, \psi]| = \int_{\mathbb{R}^3} |V(x)| |\psi(x)|^2 dx \leq \int_{\mathbb{R}^3} |V_{<}(x)| |\psi(x)|^2 dx + \|V_{>}\|_\infty \cdot (\psi, \psi).$$

Es reicht also zu zeigen, daß für alle $\psi \in H^1(\mathbb{R}^3)$

$$\int_{\mathbb{R}^3} |V_{<}(x)| |\psi(x)|^2 dx \leq a \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi(x)|^2 + b \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(x)|^2 dx$$

für irgendein $a < 1$ und $b \in \mathbb{R}$ gilt.

Wir können das z. B. auf zwei Weisen tun, einmal über explizite Bestimmung einer Norm oder aber unter Verwendung der Sobolewungleichung. Wir beginnen mit der ersten Möglichkeit

- Wir haben

$$\begin{aligned} (\psi, V_{<} \psi) &= (\psi, (-\Delta + \lambda)^{1/2} (-\Delta + \lambda)^{-1/2} V_{<} (-\Delta + \lambda)^{-1/2} (-\Delta + \lambda)^{1/2} \psi) \\ &\leq \|(-\Delta + \lambda)^{-1/2} V_{<} (-\Delta + \lambda)^{-1/2}\| \|(-\Delta + \lambda)^{1/2} \psi\|^2. \end{aligned}$$

Wir haben die Behauptung also gezeigt, wenn die Norm von

$$R = (-\Delta + \lambda)^{-1/2} |V_{<}| (-\Delta + \lambda)^{-1/2}$$

kleiner als Eins erkannt wird. Der Operator R heißt Rollnikoperator oder Birman-Schwinger-Kern. Wir behaupten nun sogar, daß R ein Hilbert-Schmidt-Operator ist und die Hilbert-Schmidt-Norm $\|R\|_2$ – und damit wegen $\|R\| \leq \|R\|_2$ auch die Operatornorm – für genügend kleines α unter Eins fällt. Im Fourierraum erhalten wir nach Schwarz

$$\begin{aligned} \|R\|_2^2 &= \int_{\mathbb{R}^6} |(\xi^2 + \lambda)^{-1/2} \widehat{V}_{<}(\xi - \xi') (\xi'^2 + \lambda)^{-1/2}|^2 d\xi d\xi' \\ &= \int_{\mathbb{R}^6} (\xi^2 + \lambda)^{-1} |\widehat{V}_{<}(\xi - \xi')|^2 (\xi'^2 + \lambda)^{-1} d\xi d\xi' \\ &\leq \int_{\mathbb{R}^6} d\xi d\xi' (\xi^2 + \lambda)^{-2} |\widehat{V}_{<}(\xi - \xi')|^2 \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d\xi (\xi^2 + \lambda)^{-2} \int_{\mathbb{R}^3} |\widehat{V}_{<}(\xi')|^2 d\xi' \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d\xi (\xi^2 + \lambda)^{-2} \int_{|x| \leq \alpha} |V_{<}(x)|^2 dx \rightarrow 0 \end{aligned}$$

für $\lambda \rightarrow 0$ oder $\alpha \rightarrow 0$. In den letzten beiden Schritten haben wir verwendet, daß die Fouriertransformation auf $L^2(\mathbb{R}^3)$ unitär ist und $V_{<} \in L^2(\mathbb{R}^3)$.

Dieser Beweis überträgt sich unmittelbar auf $V \in L^2(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, wenn der $L^2(\mathbb{R}^3)$ -Anteil beliebig klein gewählt werden kann.

- Wir können auch die Sobolewungleichung verwenden

$$\begin{aligned} \left| \int V_{<}(x) |\psi(x)|^2 \right| &\leq \left(\int_{|x| \leq \alpha} |V|^{3/2} \right)^{2/3} \left(\int |\psi(x)|^6 \right)^{1/3} \\ &\leq \left(\int_{|x| \leq \alpha} |V|^{3/2} \right) S_3^{-1} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2, \end{aligned}$$

was gegen Null strebt, wenn α gegen Null geht. Dieser Beweis überträgt sich ebenfalls auf eine größere Klasse von Potentialen, nämlich solche in $L^{3/2}(\mathbb{R}^3) + L^\infty(\mathbb{R}^3)$, für die der $L^{3/2}$ -Anteil beliebig klein gewählt werden kann.

Wir kommen nun zum Beweis des KLMN-Satzes (Satz $\frac{\text{KLMN}}{4}$).

BEWEIS. Wir definieren

$$\gamma[\phi, \psi] = (\phi, A\psi) + \beta[\phi, \psi]$$

auf dem Formbereich $\mathfrak{D}(A)$ von A . Wegen der Ungleichung $\frac{\text{leKLMN}}{(6)}$ haben wir auf \mathfrak{D}

$$\gamma[\phi, \phi] \geq (1 - a)(\phi, A\phi) - b \cdot (\phi, \phi) \geq -b(\phi, \phi),$$

da A positiv ist. Also ist γ durch $-b$ nach unten beschränkt. Weiterhin gilt

$$(1 - a)(\phi, A\phi) + (\phi, \phi) \leq \gamma[\phi, \phi] + (b + 1)(\phi, \phi)$$

$$\leq (1 + a)(\phi, A\phi) + (2b + 1)(\phi, \phi).$$

Mit anderen Worten gilt, daß die Normen $\|\cdot\|_{+1,A}$ und $\|\cdot\|_{+1,\gamma}$ äquivalent auf \mathfrak{Q} sind. Da \mathfrak{Q} abgeschlossen unter der Norm $\|\cdot\|_{-1,A}$ ist, ist \mathfrak{Q} also auch abgeschlossen unter der Norm $\|\cdot\|_{+1,\gamma}$. Also ist γ eine halbbeschränkte, abgeschlossene quadratische Form auf \mathfrak{Q} . Die Behauptung folgt nun aus dem grundlegenden Satz ^{§2} 2. \square

S3

Relativistische Einteilchenhamiltonoperatoren

S3.1

1. Hamiltonoperator nach Chandrasekhar

Den (pseudo-)relativistische Hamiltonoperators eines geladenen spinlosen Teilchens der Masse m und der Ladung $-e$ im Feld eines Kernes der Ladung eZ erhält man nach der üblichen Regel aus der klassischen Hamiltonfunktion $(c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2} - \frac{Ze^2}{|x|}$ durch die Substitution $p \mapsto -i\hbar\nabla$, nämlich

herbstallg (7)
$$(-c^2\hbar^2\Delta + m^2c^4)^{1/2} - \frac{Ze^2}{|x|} = mc^2H,$$

wo H sich durch Skalierung offensichtlich zu

herbst (8)
$$H := (-\Delta + 1)^{1/2} - \frac{Z\alpha}{|x|}$$

ist, wo $\alpha := e^2/(\hbar c)$ die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist. Mathematisch wurde dieser Operator z.B. von Weder ^{Weder1975} [35] und Herbst ^{Herbst1977} [15] untersucht.

Die Gleichung (7) zeigt, daß wir uns bei Spektraluntersuchung dieses Hamiltonoperators auf die Untersuchung von H beschränken können, da das Spektrum von H bis auf eine multiplikative Konstante, der Ruhenergie mc^2 , mit dem des Ausgangsoperators übereinstimmt.

Herbst

SATZ 5. Die zum Operator H gehörige auf $H^{1/2}(\mathbb{R}^3)$ definierte quadratische Form $(\psi, H\psi)$ ist positiv, falls $\alpha Z \leq 2/\pi$ gilt, und nach unten unbeschränkt, falls $\alpha Z > 2/\pi$ gilt.

BEWEIS. Da der Operator $(-\Delta + 1)^{1/2}$ in Fouriervariablen der Multiplikationsoperator $(\xi^2 + m^2)^{1/2}$ wird, ziehen wir im Folgenden vor, im Fourierraum zu arbeiten. Wir haben dann für die Energie

e3.-1 (9)
$$\mathcal{E}[\psi] := \int_{\mathbb{R}^3} (\xi^2 + 1)^{1/2} |\psi(\xi)|^2 d\xi - \frac{Z\alpha}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} dx \int_{\mathbb{R}^6} d\xi d\xi' \frac{e^{i(\xi' - \xi)x}}{|x|} \overline{\psi(\xi)} \psi(\xi')$$

e3.0 (10)
$$= \int_{\mathbb{R}^3} (\xi^2 + m^2)^{1/2} |\psi(\xi)|^2 d\xi - \frac{Z\alpha}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^6} d\xi d\xi' |\cdot|^{-1} (\xi - \xi') \overline{\psi(\xi)} \psi(\xi')$$

Wir benötigen also die Fouriertransformation des Coulombpotentials. Wir nehmen an, daß $\psi \in \mathfrak{S}(\mathbb{R}^3)$ gilt. Dann haben wir

$$\begin{aligned}
& \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\xi \int_{|x| \leq R} |x|^{-1} e^{-i\xi x} \frac{dx}{(2\pi)^{3/2}} \psi(\xi) \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\xi (2\pi)^{-1/2} \int_0^R dr r \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta e^{i|\xi|r \cos \vartheta} \psi(\xi) \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\xi (2\pi)^{-1/2} \int_0^R dr r \int_{-1}^1 du e^{-i|\xi|ru} \psi(\xi) \\
\boxed{\text{e3.0a}} \quad (11) \quad &= \int d\xi \lim_{R \rightarrow \infty} (2\pi)^{-1/2} \int_0^R dr r \frac{1}{i|\xi|r} \left(e^{i|\xi|r} - e^{-i|\xi|r} \right) \psi(\xi) \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\xi \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} |\xi|^{-1} \int_0^R dr \sin(|\xi|r) \psi(\xi) \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\xi \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} |\xi|^{-2} (1 - \cos(|\xi|R)) \psi(\xi) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \int |\xi|^{-2} \psi(\xi) d\xi
\end{aligned}$$

Also haben wir

$$\mathcal{E}[\psi] = \int_{\mathbb{R}^3} (\xi^2 + m^2)^{1/2} |\psi(\xi)|^2 d\xi - \frac{Z\alpha}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\overline{\psi(\xi)} \psi(\xi')}{|\xi - \xi'|^2} d\xi d\xi'.$$

Für beliebige (meßbare) positive Funktion f , schätzen wir den negativen Anteil mit Hilfe der Schwarzschen Ungleichung ab. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
\boxed{\text{yau}} \quad (12) \quad & \left| \int \overline{\psi(\xi)} \frac{f(\xi)}{f(\xi')} \frac{1}{|\xi - \xi'|} \frac{1}{|\xi' - \xi|} \frac{f(\xi')}{f(\xi)} \psi(\xi') d\xi d\xi' \right| \\
& \leq \int_{\mathbb{R}^3} d\xi |\psi(\xi)|^2 \int_{\mathbb{R}^3} d\xi' \frac{f(\xi)^2}{f(\xi')^2} |\xi - \xi'|^{-2}.
\end{aligned}$$

Wir wählen nun $f(\xi) = |\xi|$ und wählen ein kartesisches Koordinatensystem für ξ' so, daß dessen dritte Achse in Richtung von ξ zeigt. Führen wir dann noch Kugelkoordinaten ein, erhalten wir

$$\begin{aligned}
& \int_{\mathbb{R}^3} d^3\xi' \frac{|\xi|^2}{|\xi'|^2} |\xi - \xi'|^{-2} = 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \frac{r}{r'} \int_0^\pi (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \vartheta)^{-1} \sin \vartheta d\vartheta \\
&= 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \int_{-1}^1 du (r^2 + r'^2 - 2rr'u)^{-1} \\
&= 2\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \frac{-1}{2rr'} \log(r^2 + r'^2 - 2rr'u) \Big|_{u=-1}^{u=1} = 2\pi \int_0^\infty dr' \frac{2r}{2r'} \log \left| \frac{r+r'}{r-r'} \right| \\
&= 2\pi r \int_0^\infty d \left(\frac{r'}{r} \right) \log \left| \frac{1+r'/r}{1-r'/r} \right| = 2\pi |\xi| \int_0^\infty dx \frac{1}{x} \log \left| \frac{1+r'/r}{1-r'/r} \right| \\
&= 2\pi |\xi| \left(\int_0^1 \frac{dx}{x} \log \frac{1+x}{1-x} + \int_1^\infty \frac{dx}{x} \log \frac{1/x+1}{-1/x+1} \right) \\
&= 4\pi |\xi| \int_0^1 \frac{dx}{x} \log \frac{1+x}{1-x} = \frac{\pi}{2} |\xi|
\end{aligned}$$

Diese Ungleichung liefert

$$\mathcal{E}[\psi] \geq \int_{\mathbb{R}^3} \left[(\xi^2 + m^2)^{\frac{1}{2}} - Z\alpha \frac{\pi}{2} \xi^2 \right] |\psi(\xi)|^2 d\xi,$$

was nichtnegativ für $Z\alpha \leq 2/\pi$ ist. (Diese Ungleichung findet sich bereits bei Kato [17], S. 307, Formel (5.33)). In diesem Bereich des Parameters $Z\alpha$ ist die quadratische Form nach unten beschränkt und wir erhalten nach Friedrichs einen selbstadjungierten Operator. Für $Z\alpha < \frac{2}{\pi}$ können wir auch den KLMN-Satz anwenden und den Formdefinitionsbereich von \tilde{E} als

$$H^{1/2}(\mathbb{R}^3) = \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^3) \mid \int_{\mathbb{R}^3} |\xi| |\hat{\psi}(\xi)|^2 d\xi < \infty\}$$

identifizieren.

Tatsächlich ist diese Schranke $2/\pi$ an $Z\alpha$ sogar scharf, was man leicht durch einsetzen einer geeigneten Testfunktion beweist. \square

Wir bemerken, daß die in Satz 5 behauptete Positivität für $\alpha Z \leq 2/\pi$ von Raynal u. a. [29] zu

eq:raynaletal

$$(13) \quad H \geq 0,4776187$$

verschärft wurde. Der Beweis dieses Resultates gelang Raynal u. a. durch eine raffinierte Wahl der Funktion f in der Ungleichung (12). (Siehe auch Anhang B.)

Abschließend stellen wir noch fest, daß es für das Studium der Beschränktheit nach unten reicht, den masselosen Fall zu untersuchen. Dazu bemerken wir, daß

$$|\xi| \leq (\xi^2 + m^2)^{1/2} \leq |\xi| + m$$

gilt. Also ist die Form \mathcal{E} für irgendein m genau dann nach unten beschränkt, wenn sie für $m = 0$ nach unten beschränkt ist. Diese Form soll nun mit E_0 bezeichnet werden. E_0 ist homogen vom Grade -1 unter Streckungen.

Sei $\psi_\lambda(\xi) = \lambda^{3/2}\psi(\lambda\xi)$ für $\psi \in \mathfrak{S}(\mathbb{R}^3)$. Dann gilt

$$\mathcal{E}_0[\psi_\lambda] = \int_{\mathbb{R}^3} \lambda^3 |\xi| |\psi(\lambda\xi)|^2 d\xi - \frac{Z\alpha\lambda^3}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{\overline{\psi(\lambda\xi)}\psi(\lambda\xi')}{|\xi - \xi'|^2} d\xi d\xi' = \lambda^{-1}\mathcal{E}_0[\psi].$$

Als Konsequenz erhalten wir daher

$$\inf\{\mathcal{E}_0[\psi] \mid \psi \in \mathfrak{S}(\mathbb{R}^3), \|\psi\| = 1\} \in \{0, -\infty\}.$$

S3.2

2. Der Operator von Brown und Ravenhall

Ein realistischeres Modell für Elektronen in einem äußeren Feld wurde von Brown und Ravenhall [2] eingeführt, welches wir gemäß Evans u. a. behandeln [7]. Brown und Ravenhall nehmen an, das Elektronen mittels des Diracoperators beschrieben werden können. Sie folgen damit Dirac: Die negativen Zustände repräsentieren repräsentieren Positronen (Diracsee). Diese Zustände sind alle besetzt und kommen für Elektronen nicht mehr als freie Zustände in Frage (gefüllter Diracsee). Bei der Wahl, welcher Diracoperator die negativen Zustände definiert, legen sie sich auf den freien Diracoperator fest. Entsprechend wird dann die Energie \mathcal{E} gewählt (siehe (B)).

Sei

$$D_0 := c \frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \alpha + mc^2 \beta$$

auf $\mathfrak{S}(\mathbb{R}^3)^4$. (Solche vierkomponentige Funktionen heißen Spinoren). Wir bezeichnen die vier Diracmatrizes mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta$. Es gilt für $\nu = 1, 2, 3$

$$\alpha_\nu = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_\nu \\ \sigma_\nu & 0 \end{pmatrix},$$

wo

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

die drei Paulimatrizes sind, und

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Im Folgenden wählen wir nun Einheiten, in denen $c = \hbar = 1$ gilt, was wir wieder durch Skalieren ohne Einschränkung der Allgemeinheit tun dürfen.

Im Fourierraum wird D_0 zum Matrixmultiplikationsoperator

$$\hat{D}_0(\xi) = \xi \cdot \alpha + m\beta.$$

Wir bemerken

i1

- (1) Die Matrix $\hat{D}_0(\xi)$ hat für fixes ξ die Eigenwerte $\pm(\xi^2 + m^2)^{1/2}$ mit je Multiplizität Zwei. Um dieses einzusehen, bemerken wir zunächst, daß die vier Diracmatrizes $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta)$ antikommutieren, d. h. es gilt

$$\{a_\mu, a_\nu\} := a_\mu a_\nu + a_\nu a_\mu = 2\delta_{\mu,\nu},$$

was man leicht nachrechnet. Also gilt

$$\hat{D}_0(\xi)^2 = \xi^2 + m^2.$$

Da $\hat{D}_0(\xi)$ hermitisch ist, sind die Eigenwerte also $\pm(\xi^2 + m^2)^{1/2}$. Für später setzen wir $E(\xi) = (\xi^2 + m^2)^{1/2}$. Schließlich bemerken wir, daß die Diracmatrizes spurlos sind. Damit ist auch $\hat{D}_0(\xi)$ spurlos; die beiden Eigenwerte müssen also gleich oft vorkommen. Da wir eine 4×4 -Matrix betrachten, haben wir aber vier Eigenwerte insgesamt, womit die Behauptung gezeigt ist.

- (2) Der Operator \hat{D}_0 ist ein selbstadjungierter Multiplikationsoperator mit Definitionsbereich $D(\hat{D}_0) = L^2(\mathbb{R}^3, < \xi >^2 d\xi)^4$. Entsprechend ist D_0 selbstadjungiert mit $D(D_0) = H^1(\mathbb{R}^3)^4$.
- (3) Wegen Punkt **i1** gilt

sd

$$(14) \quad \sigma(D_0) = \sigma_{ac}(D_0) = \sigma_{ac}(\hat{D}_0) = \sigma(\hat{D}_0) = (-\infty, m] \cup [m, \infty).$$

d3.1

DEFINITION 4. Wir setzen

plus

$$(15) \quad \Lambda_+ := \chi_{(0,\infty)}(D_0),$$

-

$$(16) \quad \Lambda_- := \chi_{(-\infty,0)}(D_0).$$

Der positive Spektralraum $\mathfrak{H}_+ = \Lambda_+(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)$ heißt elektronischer Hilbertraum; der negative Spektralraum $\mathfrak{H}_- = \Lambda_-(L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4)$ heißt positronischer Hilbertraum.

t3.1

SATZ 6. Die quadratische Form

b

$$(17) \quad \mathcal{E} : \Lambda_+(\mathfrak{S}(\mathbb{R}^3)^4) \rightarrow \mathbb{R}$$

$$\mathcal{E}[\psi] = (\psi, D_0\psi) - Z\alpha \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\psi(x)^*\psi(x)}{|x|}$$

ist nach unten beschränkt, falls $Z\alpha \leq 2/(\frac{\pi}{2} + \frac{2}{\pi})$ gilt, und ist unbeschränkt nach unten falls $Z\alpha > 2/(\frac{\pi}{2} + \frac{2}{\pi})$ gilt.

Der im Falle der Beschränktheit nach Friedrichs durch die Form definierte selbstadjungierte Operator B hat für $Z\alpha < 2/(\frac{\pi}{2} + \frac{2}{\pi})$ denselben Formdefinitionsbereich $\mathfrak{Q}(B)$ wie $\Lambda_+D_0\Lambda_+$, d. h.

$$\mathfrak{Q}(B) = \Lambda_+ \left(H^{\frac{1}{2}}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^4 \right)$$

13.1 LEMMA 1. Die Spinoren $\hat{\psi}$ in $\mathcal{F}\mathfrak{H}_+$ haben die Form

e3.1 (18)
$$\hat{\psi}(\xi) = \frac{1}{N(\xi)} \begin{pmatrix} (E_0 + E(\xi)) u(\xi) \\ \xi \cdot \sigma u(\xi) \end{pmatrix}$$

mit

$E(\xi) = (\xi^2 + m^2)^{\frac{1}{2}}$, $E_0 = E(0)$, $N(\xi) = [2E(\xi)(E(\xi) + E_0)]^{\frac{1}{2}}$
und $\mu \in L^2(\mathbb{R}^3)^2$, d. h. μ einem beliebigen Paulispinor.

BEWEIS. Im Fourierraum wird Λ_{\pm} der Matrixmultiplikationsoperator

$$\hat{\Lambda}_{\pm}(\xi) = \frac{1}{2} \frac{E(\xi) \pm \hat{D}_0(\xi)}{E(\xi)}.$$

Man verifiziert durch direktes Ausrechnen, daß $\hat{\Lambda}_{\pm}(\xi)\hat{\psi}(\xi) = \hat{\psi}(\xi)$ gilt, wenn $\hat{\psi}$ von der obigen Form (18) ist. Schließlich kann es keine anderen Elemente in \mathfrak{H}_+ geben; denn die Gleichung

$$\hat{D}_0(\xi)\hat{\psi} = E(\xi)\hat{\psi}(\xi)$$

erzwingt die Form (18). □

LEMMA 2. Die durch (18) gegebene Abbildung

$$U : \mathfrak{H}_+ \rightarrow L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$$

ist unitär.

BEWEIS.

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \psi_1(x)^* \psi_2(x) dx &= \int_{\mathbb{R}^3} \hat{\psi}_1(\xi)^* \psi_2(\xi) d\xi \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d\xi N(\xi)^{-2} \{ (E_0 + E(\xi))^2 u_1(\xi)^* u_2(\xi) + u_1(\xi)^* (\sigma \cdot \xi) (\sigma \xi) u_2(\xi) \} = (u_1, u_2). \end{aligned}$$

□

Wir können also mit Hilfe von (18) ψ durch u ausdrücken und dann anstelle von ϵ das Funktional

$$\mathcal{E} : \mathfrak{G}(\mathbb{R}^3)^2 \rightarrow \mathbb{R}$$

e.3.3 (19)
$$\mathcal{E}[u] = \int_{\mathbb{R}^3} E(\xi) |u(\xi)|^2 d\xi - \alpha Z \frac{1}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^6} u(\xi)^* K(\xi, \xi') u(\xi') d\xi d\xi'$$

mit

$$K(\xi, \xi') = \frac{(E(\xi) + E_0)(E(\xi') + E_0) + (\xi \cdot \sigma) \circ (\xi' \cdot \sigma)}{N(\xi) |\xi - \xi'|^2 N(\xi')}$$

betrachten, wo wir analog zur Gleichung (10) und (11).

eps SATZ 7. Für $\alpha Z \leq 2/(2/\pi + \pi/2)$ ist die in (19) definierte Energie \mathcal{E} nach unten durch xxx beschränkt. Für $\alpha Z > 2/(2/\pi + \pi/2)$ ist \mathcal{E} unbeschränkt nach unten. xxx

BEWEIS. Wir könnten jetzt versucht sein, weiter wie in Kapitel ^{S3.1} I zu verfahren. Allerdings würden wir dann auch nur das dortige kritische αZ reproduzieren. Wir führen daher eine detailliertere Analyse des Funktionals durch. Dazu bemerken wir, daß die Paulispinoren

omega (20)
$$\Omega_{l,m,s}(\omega) := \begin{cases} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+s+m}{2(l+s)}} Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\omega) \\ \sqrt{\frac{l+s-m}{2(l+s)}} Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\omega) \end{pmatrix} & s = \frac{1}{2} \\ \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{l+s-m+1}{2(l+s)+2}} Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\omega) \\ -\sqrt{\frac{l+s+m+1}{2(l+s)+2}} Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\omega) \end{pmatrix} & s = -\frac{1}{2} \end{cases}$$

mit $l = 0, 1, 2, \dots$ und $m = -l - \frac{1}{2}, \dots, l + \frac{1}{2}$ – sofern sie nicht verschwinden – eine Orthonormalbasis von $L^2(\mathbb{S}^2)$ bilden. Wir benutzen die Konvention, daß $Y_{l,k} = 0$ für $|k| > l$. Die Menge der Indextripel (l, m, s) , für die $\Omega_{l,m,s}$ nicht verschwindet, bezeichnen wir mit I . Wir können dann jedes Element $u \in L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ als

$$u(\xi) = \sum_{(l,m,s) \in I} p^{-1} a_{l,m,s}(p) \Omega_{l,m,s}(\omega)$$

schreiben, wo $p = |\xi|$ und $\omega = \xi/|\xi|$.

Wir setzen diese Entwicklung in e ein und erhalten

$$\boxed{\text{bls0}} \quad (21) \quad \mathcal{E}[u] = \sum_{(l,m,s) \in I}]_{l,s}[a_{l,m,s}]$$

wo

$$\boxed{\text{bls}} \quad (22) \quad]_{l,s}[a_{l,m,s}] := (a, b_{l,s}a) = \int_0^\infty e(p) |a(p)|^2 dp - \alpha \frac{Z}{\pi} \int_0^\infty dp \int_0^\infty dp' \overline{a(p)} k_{l,s}(p, p') a(p')$$

mit

$$k_{l,s}(p, p') = \frac{(e(p) + E_0) Q_l(\frac{1}{2}(\frac{p}{p'} + \frac{p'}{p})) (e(p') + E_0) + p Q_{l+2s}(\frac{1}{2}(\frac{p}{p'} + \frac{p'}{p})) p'}{n(p)n(p')}$$

Hier sind $n(|\xi|) = N(\xi)$, $e(|\xi|) = E(\xi)$ und Q_l die Legendrefunktionen zweiter Art, d. h.

$$Q_l(z) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{P_e(t)}{z-t} dt$$

P_l die Legendrepolynome. Wir benutzen hier die Bezeichnung der speziellen Funktionen, wie man sie bei Stegun ^{Stegun1965} findet. Um die Gleichungen ^{bls0} (21) und ^{bls} (22) herzuleiten, benutzt man die Orthonormalität der Spinoren $\Omega_{l,m,s}$ und die Identität

$$(\omega \cdot \sigma) \Omega_{l,m,s}(\omega) = -\omega \Omega_{l+2s,m,-s}(\omega)$$

(siehe z. B. Greiner ^{Greiner1990} [14]).

Hausaufgabe: Man zeige, daß $\omega_{l,m,s}$ Eigenfunktionen von L^2 , J^2 und S^2 sind, wo $L = x \times \frac{1}{i} \nabla$, $s = \frac{1}{2} \sigma$, $J = L + s$.

Aus der Darstellung der Energie mittels ^{bls0} (21) folgt, daß es reicht, das Funktional $b_{l,s}$ zu betrachten, das das niedrigste Infimum unter Beachtung der Normierungsbedingung ergibt. Dazu bemerken wir zunächst, daß

$$\boxed{\text{eq:Q}} \quad (23) \quad Q_0(z) \geq Q_1(z) \geq Q_2(z) \geq \dots$$

für $z \geq 1$ gilt. Diese Monotonie im Index folgt aus der Integraldarstellung

$$Q_l(t) = \int_{t+(t^2-1)^{\frac{1}{2}}}^\infty \frac{z^{-l-1} dz}{\sqrt{1-2tz+z^2}}$$

(Whittaker und Watson ^{WhittakerWatson1927} [36], S. 334, Kapitel XV, Abschnitt 32). Die Ungleichungskette ^{eq:Q} (23) impliziert, daß das Minimum entweder für $l = 0$ und $s = 1/2$ oder $l = 1$ und $s = -1/2$ auftritt. (Man beachte, daß $\Omega_{0,-1/2} = 0$ gilt.) Daß das Infimum tatsächlich im ersten Fall auftritt, folgt aus .

Einfügen

Wir bemerken, daß die Kerne $k_{l,s}$ allesamt positiv sind, was eine wichtige Voraussetzung dafür ist, bei dieser Abschätzung scharfe Schranken zu gewinnen.

Der letzte Schritt ist analog zum Vorgehen in der Ungleichung von Kato für den naiven relativistischen Einteilchenoperator. Statt eines Integralkernes in drei Variablen, liegt hier zwei Kerne in je einer Variablen vor. Jeder dieser Kerne wird nun wieder mittels der Schwarzischen Ungleichung bearbeitet. Die zu $p^x xxx$ analoge Wahl ist $p^x xxx$. \square

richtige Funktion

S4

Mehrteilchenhamiltonoperatoren

SS4.1

1. Nichtrelativistische Coulombsysteme

SSS4.1.1

1.1. Grundlegende Eigenschaften. Für ein nichtrelativistisches Punktteilchen mit q Spinzuständen ist der zu Grunde liegende Hilbertraum

$$\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q.$$

Der Hilbertraum \mathfrak{H}_N von N identischen Fermionen, z.B. von Elektronen, ist das N -fach antisymmetrische Tensorprodukt von \mathfrak{H} , also

$$\mathfrak{H}_N := \bigwedge_{\nu=1}^N \mathfrak{H}.$$

Um einen Hamiltonoperator zu definieren, betrachten wir wiederum die quadratische Form

$$\begin{aligned} & \otimes_{\nu=1}^N (\mathfrak{S}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q) \times \otimes_{\nu=1}^N (\mathfrak{S}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q) \rightarrow \mathbb{R} \\ & \psi \mapsto (\psi, H_{N, \vec{R}, \vec{Z}} \psi) \end{aligned}$$

bzw. ihre Einschränkung auf die entsprechenden Symmetrieteilräume, also auf antisymmetrische Elemente. Hier ist der Operator

eq:coulomb (24)
$$H_{N, \vec{R}, \vec{Z}} := T + V_C := \sum_{\nu=1}^N -\Delta_{\nu} + e^2 V_C,$$

wo

eq:V (25)
$$\begin{aligned} & V_C(x_1, \dots, x_N, R_1, \dots, R_K) \\ & := - \sum_{\nu=1}^N \sum_{\kappa=1}^K \frac{Z_{\kappa}}{|x_{\nu} - R_{\kappa}|} + \sum_{\substack{\nu, \nu'=1 \\ \nu < \nu'}}^N \frac{1}{|x_{\nu} - x_{\nu'}|} + \sum_{\substack{\kappa, \kappa'=1 \\ \kappa < \kappa'}}^K \frac{Z_{\kappa'} Z_{\kappa}}{|R_{\kappa'} - R_{\kappa}|} \end{aligned}$$

ist. Dieser Operator ist offensichtlich z. B. auf allen zwei mal differenzierbaren Funktionen in natürlicher Weise definierbar. Es gilt

4 **SATZ 8.** Die Sesquilinearform $(\psi, V_C \psi)$ ist forminfinitesimal bezüglich der kinetischen Energie $(\psi, T \psi)$ auf $\mathfrak{S}(\mathbb{R}^{3N})$.

Der Beweis kann in analoger Weise zum Einteilchenfall durchgeführt werden. Die Zweiteilchenstörungen können z.B. durch die Koordinatentransformation

$$\xi := (x_1 - x_2)/\sqrt{2}, \quad \eta := (x_1 + x_2)/\sqrt{2}$$

in Einteilchenterme umgewandelt werden während der Laplaceoperator davon unberührt bleibt. Den sich mittels des KLMN-Satzes ergebende selbstadjungierte Operator bezeichnen wir – in Mißbrauch der Notation – ebenfalls mit $H_{N, \mathfrak{R}, \mathfrak{Z}}$.

SSS4.1.2

1.2. Die Thomas-Fermi-Theorie. Die klassische Wechselwirkungsenergie zweier Ladungsdichten ρ und σ ist

coulomb-skalar

$$(26) \quad D(\rho, \sigma) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} dx \int_{\mathbb{R}^3} dy \frac{\overline{\rho(x)\sigma(y)}}{|x-y|}.$$

D ist ein Skalarprodukt; die zugehörige Norm ist $\|\rho\|_C := \sqrt{D(\rho, \rho)}$. Ferner schreiben wir

$$\varphi(x) := \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|x - R_k|}$$

für das elektrische Potential der Kerne. Das Thomas-Fermi-Funktional

eq:TF

$$(27) \quad \mathcal{E}^{TF}(\rho) := \int_{\mathbb{R}^3} \frac{3}{5} \gamma \rho^{5/3}(x) - \sum_{\kappa=1}^K \frac{Z_\kappa \rho(x)}{|x - R_\kappa|} dx + D(\rho, \rho) + \sum_{\substack{\kappa, \lambda=1 \\ \kappa < \lambda}}^K \frac{Z_\kappa Z_\lambda}{|R_\kappa - R_\lambda|}$$

ist für fixe Ordnungszahlen $\vec{Z} := (Z_1, \dots, Z_K) \in \mathbb{R}^K$ und für fixe, paarweise verschiedene Kernpositionen $\vec{R} := (R_1, \dots, R_K) \in \mathbb{R}^{3K}$ in natürlicher Weise auf

T

$$(28) \quad \mathcal{T} = \{\rho \in L^{5/3} \mid \|\rho\|_C < \infty, \rho \geq 0 \text{ fast überall}\}$$

definiert. Das Thomas-Fermi-Funktional \mathcal{E}^{TF} wurde von Lenz ^{Lenz1932} [18] mit der Konstante $\gamma := (6\pi^2/q)^{2/3}$ zur approximativen Beschreibung von Mehrelektronensystemen mit q Spinzuständen pro Teilchen eingeführt. Wir werden von der Konstanten γ zunächst lediglich annehmen, daß sie positiv ist. Die Thomas-Fermi-Theorie an sich geht auf Thomas ^{Thomas1927} [34] und Fermi ^{Fermi1927, Fermi1928} [10, 11] zurück. Eine Übersicht vom physikalischen Standpunkt bietet Gombas ^{Gombas1949, Gombas1956} [12, 13]. Eine umfassende mathematische Untersuchung des Funktionals gaben Lieb und Simon ^{LiebSimon1977} [25]. Eine Übersicht vom mathematischen Standpunkt gibt Lieb ^{Lieb1981} [20].

Die folgende Darstellung lehnt sich an Simon ^{Simon1979} [31] an. Unser erstes Hilfsmittel ist das folgende Resultat.

Lem

LEMMA 3. Fixiere $R_1, \dots, R_K \in \mathbb{R}^{3K}$ und $0 \leq Z_1, \dots, Z_K$ und setze

$$Z := Z_1 + \dots + Z_K.$$

Dann gibt es zwei lineare Funktionale l_1 und l_2 auf \mathcal{T} mit der Eigenschaft: Es existieren Konstanten a und b so, daß für alle $\rho \in \mathcal{T}$ und alle $\vec{R} \in \mathbb{R}^{3K}$

$$|l_1(\rho)| \leq aZ \|\rho\|_{5/3} \quad \text{und} \quad |l_2(\rho)| \leq bZ \|\rho\|_C$$

und

$$\int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho(x) dx = l_1(\rho) + l_2(\rho)$$

gilt.

BEWEIS. Wir beginnen Wir setzen

$$V_2(x) = \frac{1}{4\pi/3} \int_{|y| \leq 1} \frac{1}{|x-y|} dy$$

D.h. V_2 ist das Potential einer Einheitsladung, die gleichmäßig auf der am Ursprung zentrierten Einheitskugel ausgeschmiert ist. Nach Newton ist dann $V_2(x) = 1/|x|$ für $|x| \geq 1$ und $V_2(x) \leq 1/|x|$ überall.

Weiter setzen wir $V_1(x) := 1/|x| - V_2(x)$. Offensichtlich gilt dann $V_1 \in L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$, d.h. für $l_1(\rho) := \sum_{k=1}^K \int V_1(x - R_k) \rho(x) dx$ haben wir

v1

$$(29) \quad |l_1(\rho)| \leq a \sum_{k=1}^K Z_k \|V_1\|_{5/2} \|\rho\|_{5/3}$$

mit $a := \|V_1\|_{5/2}$.

Wir setzen weiter $l_2(\rho) := \sum_{k=1}^K Z_k \int V_2(x - R_k) \rho(x) dx$. Dann haben wir

$$\begin{aligned} \boxed{\text{v2}} \quad (30) \quad \int V_2(x) \rho(x) dx &= \int dx \frac{1}{4\pi/3} \int dy \chi_{B_1(0)}(y) \frac{1}{|x-y|} \rho(x) \\ &= \frac{2}{4\pi/3} D(\chi_{B_1(0)}, \rho) \leq b \|\rho\|_C < \infty, \end{aligned}$$

wo wir die Schwarzsche Ungleichung für das Coulombskalarprodukt im letzten Schritt benutzt haben und wo wir

$$b := \frac{3}{2\pi} \|\chi_{B_1(0)}\|$$

gesetzt haben. Also gilt auch

$$|l_2(\rho)| \leq b \sum_{k=1}^K Z_k \|\rho\|_C.$$

□

Als nächstes zeigen wir, daß das Thomas-Fermi-Funktional einen eindeutig bestimmten Minimierer in $\mathcal{T}_{K,+}$ hat, der die Thomas-Fermi-Gleichung erfüllt.

Min **SATZ 9.** *Das Thomas-Fermi-Funktional \mathcal{E}_{TF} hat einen eindeutig bestimmten Minimierer ρ auf \mathcal{T} . Dieser erfüllt die Thomas-Fermi-Gleichung*

$$\boxed{\text{TFG}} \quad (31) \quad \gamma \rho^{2/3} - V + \rho * |\cdot|^{-1} = 0.$$

BEWEIS. Wegen Lemma ^{Lem} 5 haben wir

$$\boxed{\text{koerz}} \quad (32) \quad \mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho) \geq \|\rho\|_{5/3}^{5/3} - aZ\|\rho\|_{5/3} + \|\rho\|_C^2 - bZ\|\rho\|_C$$

ist gleichmäßig in \vec{R} und ρ nach unten beschränkt. Desweiteren divergiert $\mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho)$ nach Unendlich falls $\|\rho\|_{5/3}$ oder $\|\rho\|_C$ gegen Unendlich divergiert. Wenn also $\rho_n \in \mathcal{T}$ von \mathcal{E}_{TF} ist, d.h. es gilt

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho_n) = E_K^{TF}(\vec{R}, \vec{Z}),$$

dann ist diese Folge sowohl in der 5/3-Norm als auch in der Coulombnorm beschränkt. Nach Banach und Alaoglu existiert dann eine Teilfolge, die sowohl in $L^{5/3}$ als auch im Raum der Funktionen mit endlicher Coulombnorm schwach konvergiert. Wir denken uns nun diese Teilfolge von Anfang an gewählt. Es ist klar, daß $E_K^{TF}(\vec{R}, \vec{Z}) \leq A$ gilt, denn $\rho = 0$ ist eine mögliche Wahl. Das bedeutet aber, daß sowohl $\|\rho_n\|_{5/3}$ als auch $\|\rho_n\|_C$ beschränkt sind. Da $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ ein reflexiver Raum ist und $\|\cdot\|_C$ einen Hilbertraum definiert, können wir nach Banach und Alaoglu eine Teilfolge finden, die wir unter Mißbrauch der Notation wieder mit ρ_n bezeichnen und die sowohl schwach im $L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ als auch schwach in $\{\rho \mid \|\rho\|_C < \infty\}$ konvergiert, d.h. es gilt $\int \rho_n(x) f(x) \rightarrow \int \rho(x) f(x)$ für alle $f \in L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$ und es gilt $D(\rho_n, f) \rightarrow D(\tilde{\rho}, f)$ für alle f mit $D(f, f) < \infty$, wo $\rho \in L^{5/3}(\mathbb{R}^3)$ und $D(\tilde{\rho}, \tilde{\rho}) < \infty$.

Wir benötigen, daß $\rho \geq 0$ und $\rho = \tilde{\rho}$ fast überall gilt. Zunächst zeigen wir die Positivität: Sei $N = \{x \in \mathbb{R}^3 \mid \rho(x) < 0\}$ die Ausnahmemenge auf der ρ echt negativ ist. Wenn diese keine Nullmenge wäre, dann existierte ein Radius R so, daß

$$0 > \int_{\mathbb{R}^3} \chi_{B_R(0) \cap N}(x) \rho(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} \chi_{B_R(0) \cap N}(x) \rho_n(x) dx \geq 0,$$

wo die Gleichheit gilt, weil $\chi_{B_R(0) \cap N}$ sicherlich in $L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$ liegt.

Es bleibt die Gleichheit von ρ und $\tilde{\rho}$ zu zeigen: Zunächst einmal ist klar, daß die Konvergenz von $\int (\rho_n - \rho) g(x) dx$ gegen Null für alle g in einem dichten Teilraum

D von $L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$ die Konvergenz von $\int(\rho_n - \rho)f(x)dx$ gegen Null für alle f in $L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$ nach sich zieht. (Für ein beliebiges $f \in L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$ wähle $g \in D$ so, daß $\|f - g\|_{5/2} \leq \frac{1}{M}\epsilon$, wo M eine Schranke ist, die $\|\rho_n - \rho\|_{5/3}$ nach oben beschränkt. Dann gilt

$$(33) \quad \left| \int(\rho_n - \rho)f \right| \leq \left| \int(\rho_n - \rho)g \right| + \left| \int(\rho_n - \rho)(g - f) \right| \leq \left| \int(\rho_n - \rho)g \right| + \epsilon,$$

woraus die Behauptung zum Grenzwert folgt.) Da $C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ dicht in $L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$ ist, folgt für $f \in C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$

$$(34) \quad 0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \rho_n f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} 2D(\rho_n, -\frac{1}{4\pi}\Delta f)$$

$$(35) \quad = 2D(\tilde{\rho}, -\frac{1}{4\pi}\Delta f)$$

$$(36) \quad = \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\rho} f(x) dx,$$

woraus $\rho = \tilde{\rho}$ folgt. Wir zeigen nun, daß

$$\boxed{\text{halbst}} \quad (37) \quad \limsup_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}_K^{TF}(\rho_n, \vec{R}) \geq \mathcal{E}^{TF}(\rho, \vec{R})$$

gilt. Zunächst gilt

$$\int \rho^{5/3} = \int \rho \rho^{2/3} = \lim_{n \rightarrow \infty} \int \rho_n \rho^{2/3};$$

denn $\rho^{2/3} \in L^{5/2}(\mathbb{R}^3)$. Also folgt

$$\int \rho^{5/3} \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \left(\int \rho_n^{5/3} \right)^{3/5} \left(\int \rho^{5/3} \right)^{2/5}$$

und damit

$$\boxed{\text{eI}} \quad (38) \quad \int \rho^{5/3} \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \int \rho_n^{5/3}.$$

Gemäß Lemma ^{Lem.} 3 gilt offensichtlich

$$\boxed{\text{eII}} \quad (39) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_n(x) dx = l_1(\rho) + l_2(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho(x) dx.$$

Schließlich haben wir nach Schwarz

$$D(\rho, \rho) = \lim_{n \rightarrow \infty} D(\rho, \rho_n) \leq \sqrt{D(\rho, \rho)} \limsup_{n \rightarrow \infty} \sqrt{D(\rho_n, \rho_n)},$$

also

$$\boxed{\text{eIII}} \quad (40) \quad D(\rho, \rho) \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} D(\rho_n, \rho_n).$$

Addition der Ungleichungen ^{eI}(38), ^{eII}(39) und ^{eIII}(40) liefert die gewünschte Ungleichung ^{halbst}(37). Damit ist aber gezeigt, daß ρ ein Minimierer des Thomas-Fermi-Funktional \mathcal{E}_{TF} auf \mathcal{T} ist.

Um die Eindeutigkeit des Minimierers zu zeigen, bemerken wir, daß \mathcal{T} eine konvexe Menge ist und daß das Thomas-Fermi-Funktional \mathcal{E}_{TF} ein streng konvex ist: Daß $\int \rho^{5/3}$ streng konvex ist, ist offensichtlich; denn es überträgt sich unmittelbar aus der Potenzbildung (mit Potenz größer als Eins). Der zweite Ausdruck, also

$\int V(x)\rho(x)$, ist linear und der vierte, A , ist konstant. Es bleibt der dritte Ausdruck. Sei $\rho, \sigma \in \mathcal{T}$, $\rho \neq \sigma$ und $\lambda \in (0, 1)$. Dann haben wir

$$\begin{aligned} & D(\lambda\rho + (1-\lambda)\sigma, \lambda\rho + (1-\lambda)\sigma) \\ &= \lambda^2 D(\rho, \rho) + 2\lambda(1-\lambda)D(\rho, \sigma) + (1-\lambda)^2 D(\sigma, \sigma) \\ &\leq \lambda^2 D(\rho, \rho) + 2\lambda(1-\lambda)\sqrt{D(\rho, \rho)}\sqrt{D(\sigma, \sigma)} + (1-\lambda)^2 D(\sigma, \sigma) \\ &= (\lambda\sqrt{D(\rho, \rho)} + (1-\lambda)\sqrt{D(\sigma, \sigma)})^2 \\ &< \lambda D(\rho, \rho) + (1-\lambda)D(\sigma, \sigma), \end{aligned}$$

wo wir die Schwarzsche Ungleichung im ersten Schritt benutzt haben und die strikte Konvexität der Wurzel im letzten. D.h. der dritte Ausdruck ist sogar streng konvex. Damit ist die strenge Konvexität von \mathcal{E}_{TF} gezeigt.

Nun folgt die Eindeutigkeit unmittelbar: Seien ρ und σ zwei Minimierer von \mathcal{T} in \mathcal{T} . Dann hätten wir, falls ρ verschieden von σ wären

$$\mathcal{E}_K^{\text{TF}}\left(\frac{1}{2}\rho + \frac{1}{2}\sigma, \vec{R}\right) < \frac{1}{2}\mathcal{E}_K^{\text{TF}}(\rho, \vec{R}) + \frac{1}{2}\mathcal{E}_K^{\text{TF}}(\sigma, \vec{R}) = \inf_{\rho \in \mathcal{T}_{K,+}} \mathcal{E}^{\text{TF}}(\rho, \vec{R}),$$

was absurd ist.

Es bleibt nun noch die Gültigkeit der Thomas-Fermi-Gleichung $\text{\textcircled{TFG}}_{\text{BT}}$ für den Minimierer zu zeigen.

Nehme an, daß $\rho \in \mathcal{T}_+$ der Minimierer von $\mathcal{E}_K^{\text{TF}}(\cdot, \vec{R})$ ist. Sei weiter $h \in C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ und $R := \text{supp } \rho$. Dann ist für hinreichend kleines ϵ die Funktion $\rho + \epsilon h\chi_R$ wieder in \mathcal{T}_+ . Da Ableitung von $f(\epsilon) := \mathcal{E}_K^{\text{TF}}(\rho + \epsilon h\chi_R, \vec{R})$ bei Null verschwindet, folgt die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\gamma\rho^{2/3} = e^2 \begin{cases} [V - \frac{1}{|\cdot|} * \rho]_+ & \rho(x) > 0 \\ 0 & \rho(x) = 0 \end{cases}$$

Da aber $\rho(*) \neq 0$ falls $V(x) - \frac{1}{|\cdot|} * \rho$ erhalten wir

$$\text{\textcircled{**}} \quad (41) \quad \gamma\rho^{2/3}(x) = e^2 [V(x) - \frac{1}{|\cdot|} * \rho]_+.$$

Es bleibt zu zeigen, daß $V(x) \geq \frac{1}{|\cdot|} * \rho(x)$?? gilt. Dazu bemerken wir zunächst, daß für jedes $\rho_0 \in \mathcal{T}_+$

$$\sup_y \left| \int \frac{\rho_0(x)}{|y-x|} dx \right| \leq 0(\|\rho_0\|_{5/3} + \|\rho_0\|_C)$$

gilt, was unmittelbar aus Lemma $\text{\textcircled{Lem}}_{\text{B}}$ folgt. Diese Ungleichung impliziert, daß $\phi - V$ beschränkt ist. Diese Differenz ist auch stetig; denn für $x_0 \notin \{R_1, \dots, R_K\}$ ist sie die Summe einer harmonischen Funktion und der Faltung des Coulombpotentials $|x|^{-1}$ mit einem $\tilde{\rho} \in L^\infty$, das kompakten Träger besitzt. Wir schreiben nun $\rho = \rho_1 + \rho_0$ mit einem ρ_1 , das kompakten Träger besitzt und einem ρ_0 , das sowohl in der $\|\cdot\|_C$ - als auch in $\|\cdot\|_{5/3}$ -Norm klein ist. Dann folgt, daß $(\phi - V)(x) \rightarrow 0$ für $|x| \rightarrow \infty$; denn $\int \rho_1(y)|x-y|^{-1} dy \rightarrow 0$ für $|x| \rightarrow \infty$, da $\rho_1 \in L^1(\mathbb{R}^3)$. Also verschwindet ϕ im Unendlichen. Weiterhin ist klar, daß $\phi(x) \rightarrow \infty$ für $x \rightarrow R_i$ gilt.

Sei nun

$$S = \{x \in \mathbb{R}^3 \mid \phi(x) < 0\}$$

die Ausnahmemenge, auf der die zu zeigende Behauptung falsch ist. Da ϕ mit Ausnahme der Kernorte stetig ist und sicher nicht die Kernorte R_1, \dots, R_K enthält, ist S offen. Da $\Delta\phi = 4\pi\rho$ (im Sinne von Distributionen) gilt und da $\rho = \phi_r^{3/2}$ gilt, ist ϕ harmonisch auf S und nimmt daher seinen Minimalwert auf $\partial S \cup \{\infty\}$ an. Da aber ϕ auf ∂S verschwindet, ist ϕ auf S sicher nicht negativ, d.h. S ist leer. \square

Wir bemerken, daß das schöne Argument, daß ϕ nichtnegativ ist von Teller stammt (Teller^[33]). Es wird im Beweis des Tellerschen Lemmas wiederverwandt.

vorTeller

LEMMA 4. *Es gilt*

$$E_K^{TF}(R_1, \dots, R_K, Z_1, \dots, Z_K) \rightarrow E_{K-1}^{TF}(R_1, \dots, R_{K-1}, Z_1, \dots, Z_{K-1})$$

für $Z_K \rightarrow 0$. Weiter gilt für $Z_\kappa > 0$

$$\frac{\partial E^{TF}}{\partial Z_K}(\vec{R}, \vec{Z}) = \lim_{x \rightarrow R_\kappa} \left[\phi(x, \vec{R}, \vec{Z}) - \frac{Z}{|x - R_\kappa|} \right].$$

BEWEIS. Die erste Behauptung folgt leicht aus den Schranken des Lemmas ^{Lem}3.

Für den Beweis der zweiten Behauptung verweisen wir auf den Originalartikel von Lieb und Simon ^{LiebSimon1977}[25]. Formal ließe sich jedoch leicht wie folgt argumentieren: Da \mathcal{E}_K^{TF} bezüglich der Variation nach ρ für den Minimierer stationär ist, haben wir

$$\frac{\partial E_K^{TF}(\vec{R}, \vec{Z})}{\partial Z_\kappa} = \frac{\partial}{\partial Z_\kappa} \mathcal{E}_K^{TF}(\rho, \vec{R}, \vec{Z}),$$

wobei wir –in Mißbrauch der Notation– \mathcal{E}_K^{TF} jetzt auch explizit als Funktion der Atomzahl schreiben. Nun ist aber

$$\frac{\partial \mathcal{E}_K^{TF}}{\partial Z_\kappa} = - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x - R_\kappa|} dx + \sum_{k \leq \kappa} \frac{Z_k}{|R_k - R_\kappa|}$$

was genau den behaupteten Grenzwert ergibt. \square

Tellerlemma

SATZ 10 (Tellersches Lemma). *Für fixes $x, R_1, \dots, R_K \in \mathbb{R}^3, R_1, \dots, R_k$ paarweise verschieden ist $\phi(x, \vec{R}, \vec{Z})$ eine monoton wachsende Funktion in den Z_κ .*

BEWEIS. Seien $0 \leq Z_\kappa \leq \bar{Z}_\kappa$ zwei nichtnegative Kernladungszahlen und S sei die Ausnahmemenge

$$S = \{x \in \mathbb{R}^3 | \phi(x, \vec{R}, Z_1, \dots, \bar{Z}_\kappa, \dots, Z_K) < \phi(x, \vec{R}, Z_1, \dots, Z_\kappa, \dots, Z_K)\}.$$

S ist –wie oben– offen und es gilt $R_\kappa \notin S$, wenn $\bar{Z}_\kappa > Z_\kappa$ gilt.

Sei

$$\psi(x) := \phi(x, \vec{R}, Z_1, \dots, \bar{Z}_\kappa, \dots, Z_K) - \phi(x, \vec{R}, Z_1, \dots, Z_\kappa, \dots, Z_K).$$

Auf S genügt ψ der Ungleichung

$$\Delta\psi = 4\pi(\rho(\cdot, \bar{Z}_\kappa) - \rho(\cdot, Z_\kappa)) = 4\pi(\phi(\cdot, \bar{Z}_\kappa)^{3/2} - \phi(\cdot, Z_\kappa)^{3/2}) < 0,$$

d.h. ψ ist superharmonisch und nimmt daher sein Minimum von $\partial S \cup \{\infty\}$. Dort verschwindet ψ aber, was bedeutet, daß ψ auf S nichtnegativ sein kann. Also ist S leer. \square

Teller

SATZ 11 (Tellerscher Satz). *In der Thomas-Fermi-Theorie dissoziieren Moleküle. In Formeln: Sei $\vec{R} \in \mathbb{R}^{3K}, \bar{Z} \in \mathbb{R}_+^K$ und $\vec{R} \in \mathbb{R}^{3L}, \vec{Z} \in \mathbb{R}^L$. Dann gilt*

Tellerun

$$(42) \quad E_{K+L}^{TF}(\vec{R}, \vec{R}, \vec{Z}, \vec{Z}) \geq E_K^{TF}(\vec{R}, \vec{Z}) + E_L^{TF}(\vec{R}, \vec{Z}).$$

BEWEIS. Sei ΔE die Differenz der linken und rechten Seite von ^{Tellerun}(42). Auf Grund der Stetigkeit in der Z_1, \dots, Z_K bei Null, müssen wir lediglich zeigen, daß die partiellen Ableitungen $\partial \Delta E / \partial Z_\kappa$ nichtnegativ für $Z_\kappa > 0$ sind. Aber nach Lemma ^{vorTeller}4 ist die Ableitung eine Differenz von ϕ , die auf Grund des Tellerschen Lemmas nichtnegativ ist. \square

Te

LEMMA 5 (Instabilität von Molekülen (Teller ^{Feller1962} [33])). Sei \mathcal{E}_{TF} das Thomas-Fermi-Funktional mit Ordnungszahlen $\vec{Z} \in \mathbb{R}^K$ und paarweise verschiedenen Kernorten $\vec{R} \in \mathbb{R}^{3K}$, sei $\int \rho = N$ und sei $E^{\text{TF}}(n, Z)$ das Infimum des atomaren Thomas-Fermi-Funktionals auf \mathcal{T} unter der Nebenbedingung $\int \rho \leq n$. Dann gilt

$$\mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho) > \inf\{E^{\text{TF}}(N_1, Z_1) + \dots + E^{\text{TF}}(N_K, Z_K) \mid N = N_1 + \dots + N_K\}$$

Physikalisch bedeutet der vorige Satz, daß die molekulare Thomas-Fermi-Energie irgendeiner Dichte immer größer ist als die Summe der entsprechenden – elektronisch saturierten – atomaren Thomas-Fermi-Energien; es gibt also keine Bindung in der Thomas-Fermi-Theorie.

Eine weitere interessante Eigenschaft des Thomas-Fermi-Funktionals ist es, daß der Minimierer ρ gerade eine Ladungszahl besitzt, die gleich der Summe der Kernladungszahlen ist, d. h.

NI

LEMMA 6 (Nichtexistenz negativer Ionen). Sei $\rho \in \mathcal{T}$. Dann gilt

$$\mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho) \geq E_{\text{TF}}(N, \vec{Z}, \vec{R})$$

Obwohl dieser Satz für beliebige Anzahl von Kernen gilt, existiert im Einzentrenfalle ein einfacher Beweis, der hier vorgestellt werden soll. Er geht auf Rafael Benguria zurück.

$K=1$. Definiere $\rho_m := \langle \rho \rangle$ als das sphärische Mittel von ρ . Auf Grund der strikten Konvexität des Funktionals \mathcal{E}_{TF} , haben wir $\mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho_m) < \mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho)$, es sei denn, daß $\rho = \rho_m$ gilt, d.h. es sei denn ρ ist schon selbst kugelsymmetrisch. Insbesondere können wir uns damit bei der Minimierung stets auf kugelsymmetrische Dichten beschränken und wissen, daß der eindeutig bestimmte Minimierer stets kugelsymmetrisch ist.

Nehme nun $\rho \in \mathcal{T}$ und $N := \int \rho > Z$. Sei dann R der kleinste Radius, für den $\int_{|x| < R} \rho(x) dx = Z$ gilt und setze

$$(43) \quad \sigma(x) := \begin{cases} \rho(x) & |x| < R \\ 0 & |x| \geq R \end{cases}.$$

Wir setzen ferner $\sigma' = \rho - \sigma$. Offensichtlich ist

$$(44) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{TF}}(\sigma) - \mathcal{E}_{\text{TF}}(\rho) &< \int_{\mathbb{R}^3} \frac{-Z\sigma'}{|x|} dx + D(\sigma', \sigma') + 2D(\sigma', \sigma) \\ &= D(\sigma', \sigma') < 0 \end{aligned}$$

wobei wir die Kugelsymmetrie der Funktion σ und den Newtonschen Satz in der letzten Gleichung benutzten. \square

Kombinieren wir dieses Resultat mit dem Satz ^{Te} 5, so ergibt sich

un-ad

FOLGERUNG 1. Sei \mathcal{E}_{TF} das Thomas-Fermi-Funktional für ein Molekül aus Atomen mit beliebigen Ordnungszahlen $\vec{Z} \in \mathbb{R}^K$ und beliebigen, paarweise verschiedenen Kernorten. Ferner sei $\rho \in \mathcal{T}$. Dann gilt

$$(45) \quad \mathcal{T}(\rho) \geq E_{\text{TF}}(Z_1) + \dots + E_{\text{TF}}(Z_K).$$

Mit anderen Worten: Die Thomas-Fermi-Energie irgendein eines Moleküls mit irgendeiner Ladungsverteilung ρ wird stets durch die Summe der atomaren Thomas-Fermi-Energie nach unten beschränkt. Dieses Resultat zeigt, daß die Thomas-Fermi-Energie im wesentlichen additiv in den Atomen ist, eine fundamentale Tatsache für die statistische Mechanik, wo die die Extensivität der Energie eine fundamentale Aussage ist.

Weiter sehen wir, daß es nicht sinnvoll ist, negative Ionen mit der Thomas-Fermi-Theorie zu behandeln. Für positive Ionen ist das anders.

SSS4.1.3

1.3. Die Hartree-Fock-Theorie. Eine Einteilchendichtematrix eines fermionischen N -Teilchensystems ist ein selbstadjungierter Spurklassenoperator γ auf dem zu Grunde liegenden Einteilchenhilbertraum \mathfrak{H} mit $0 \leq \gamma \leq 1$ und $N := \text{Sp} \gamma$. Im folgenden betrachten wir Elektronen mit q Spinzuständen, d.h. $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q$, wo q eine natürliche Zahl ist. (Physikalisch ist $q = 2$.)

Wir bemerken ohne Beweis, daß jede fermionische Einteilchendichtematrix als Marginaldichtematrix einer N -Teilchendichtematrix geschrieben werden kann. Insbesondere rühren Einteilchendichtematrizes, die Projektionen sind, stets von Slaterdeterminanten her. Umgekehrt ist die Einteilchendichtematrix γ der Slaterdeterminante $\psi = (N!)^{-1/2} e_1 \wedge \dots \wedge e_N$ durch die Projektion $|e_1\rangle\langle e_1| + \dots + |e_N\rangle\langle e_N|$ auf den von e_1, \dots, e_N aufgespannten Unterraum gegeben, wie einfaches Nachrechnen zeigt.

Für $p \in [1, \infty)$ sei nun

$$\mathfrak{S}_p(\mathfrak{H}) = \{A \in \mathcal{B}(\mathfrak{H}) \mid \text{Sp} |A|^p < \infty\}$$

das Schattenideal der Ordnung p ; ferner sei $\mathfrak{S}_\infty(\mathfrak{H})$ der Raum der kompakten Operatoren auf \mathfrak{H} .

def:F

DEFINITION 5. Sei

$$F := \{\gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H}) \mid \sqrt{-\Delta + 1} \gamma \sqrt{-\Delta + 1} \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H}), \gamma = \gamma^*\}$$

versehen mit der Norm $\|\gamma\|_F := \|\sqrt{-\Delta + 1} \gamma \sqrt{-\Delta + 1}\|_1$.

Der Raum F ist mit seiner Norm ein Banachraum.

Es ist praktisch, die klassische Wechselwirkungsenergie zweier Ladungsverteilungen ρ und σ als

eq:hartree

$$(46) \quad D(\rho, \sigma) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} dx \int_{\mathbb{R}^3} dy \frac{\sigma(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

abzukürzen und die Austauschenergie

eq:austausch

$$(47) \quad Ex(\gamma, \delta) := \frac{1}{2} \int_{\Gamma} dx \int_{\Gamma} dy \frac{\gamma(x, y) \delta(y, x)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

zweier Einteilchendichtematrizes γ und δ einzuführen.

Wenn wir die Eigenwerte von $\gamma \in F$ mit λ_n bezeichnen, die Eigenvektoren mit ξ_n und den zu γ gehörigen Integralkern mit $\gamma(x, y)$, dann gilt

eq:kern

$$(48) \quad \gamma(x, y) := \sum_n \lambda_n \xi_n(x) \overline{\xi_n(y)}.$$

(Dabei ist es praktisch die Bezeichnung $x = (\mathbf{x}, s)$ für die Raum-Spin-Variablen, also für Elemente von $G := \mathbb{R}^3 \times \{1, \dots, q\}$ zu benutzen und mit dx als Produkt des Lebesguemaßes auf \mathbb{R}^3 mit dem Zählmaß auf $\{1, \dots, q\}$.) Die zu γ gehörige Einteilchendichte ist

density

$$(49) \quad \rho_\gamma(\mathbf{x}) := \sum_{\sigma=1}^q \sum_n \lambda_n |\xi_n(x)|^2,$$

das zugehörige elektrische Potential ist

direct

$$(50) \quad \varphi^{(\gamma)}(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d\mathbf{y}.$$

Schließlich ist der γ zugeordnete Austauschoperator X_γ durch seinen Integralkern

exchange

$$(51) \quad X_\gamma(x, y) := \frac{\gamma(x, y)}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

gegeben. Die Differenz

D-F-potential

$$(52) \quad W_\gamma := \varphi^{(\gamma)} - X_\gamma$$

dieser beiden Operatoren ist das von den Elektronen erzeugte mittlere Potential. Eine einfache Anwendung der Schwarzschen Ungleichung zeigt die Positivität von W_γ . Der Dirac-Fock-Operator zugehörige Hartree-Fock-Operator ist

$$\boxed{\text{hf-operator}} \quad (53) \quad H^{(\gamma)} := H_Z + \alpha W_\gamma.$$

$\boxed{\text{def:hf}}$ DEFINITION 6. *Das Funktional*

$$\boxed{\text{hf}} \quad (54) \quad \begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{HF}} : F &\rightarrow \mathbb{R} \\ \gamma &\mapsto \text{Sp}(H_Z \gamma) + D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) - Ex(\gamma, \gamma) \end{aligned}$$

Für spätere Zwecke führen wir die Abkürzung

$$\boxed{\text{eq:q}} \quad (55) \quad Q(\gamma, \delta) = (\rho_\gamma, \rho_\delta) - Ex(\gamma, \delta)$$

ein.

Wir bemerken, daß das Hartree-Fock-Funktional auf F wohl definiert ist; denn alle Summanden existieren einzeln. Zunächst einmal bemerken wir, daß es hinreicht, die Wohldefiniertheit nur für positive γ zu zeigen. Anderenfalls zerlegen wir nämlich $\gamma = \gamma_+ - \gamma_-$ in seinen positiven und seinen negativen Teil. Die Endlichkeit des linearen Terms $\text{Sp}(H_Z \gamma)$ ist offensichtlich; der Endlichkeit des Hartree-Terms folgt aus der Schwarzschen Ungleichung:

$$\begin{aligned} D(\rho_\gamma, \rho_\gamma) &= D(\rho_{\gamma_+}, \rho_{\gamma_+}) + D(\rho_{\gamma_+}, \rho_{\gamma_-}) + D(\rho_{\gamma_-}, \rho_{\gamma_+}) + D(\rho_{\gamma_-}, \rho_{\gamma_-}) \\ &\leq 2(D(\rho_{\gamma_+}, \rho_{\gamma_+}) + D(\rho_{\gamma_-}, \rho_{\gamma_-})). \end{aligned}$$

Das gleiche Argument gilt für den Austauschterm. Ferner ist der Austauschterm für positive γ durch den Hartreeterm beschränkt: Dieses folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß sich die Nichtdiagonalterme der Dichtematrix durch die Diagonalterme des Absolutbetrages majorisieren lassen: Nach Schwarz haben wir

$$\boxed{\text{aus<hartree}} \quad (56) \quad |\gamma(x, y)| = \left| \sum_n \lambda_n \xi_n(x) \overline{\xi_n(y)} \right| \\ \leq \sqrt{\sum_n |\lambda_n| |\xi_n(x)|^2} \sqrt{\sum_n |\lambda_n| |\xi_n(y)|^2} = \sqrt{\rho_{|\gamma|}(\mathbf{x}) \rho_{|\gamma|}(\mathbf{y})}.$$

Damit folgt nicht nur die behauptete Majorisierung der Austauschenergie durch die Hartree-Energie sondern natürlich auch

$$\boxed{\text{eq:x<d}} \quad (57) \quad X_\gamma \leq \varphi^{(\gamma)}.$$

Wir betrachten nun die folgende Mengen von Einteilchendichtematrizes mit endlicher kinetischer Energie

$$\boxed{\text{set:1pdm}} \quad (58) \quad S := \{\gamma \in F \mid 0 \leq \gamma \leq 1\},$$

$$\boxed{\text{set:1pdmq}} \quad (59) \quad S_N := \{\gamma \in S \mid \text{Sp} \gamma \leq N\},$$

$$\boxed{\text{set:1pdmq}} \quad (60) \quad S_{\partial N} := \{\gamma \in S \mid \text{Sp} \gamma = N\}.$$

1.3.1. *Reduktion des Minimierungsproblems auf Dichtematrizes endlichen Ranges.*

$\boxed{\text{SSSS4.1.3.1}}$

LEMMA 7. *Sei $N \in \mathbb{R}_+$ und $\gamma \in S_{\partial N}$. Dann existiert eine Folge von Dichtematrizes endlichen Ranges $\gamma_K \in S_{\partial N}$ mit $\|\gamma_K - \gamma\|_F \rightarrow 0$ für $K \rightarrow \infty$.*

BEWEIS. Sei $\xi_k, k \in \mathbb{N}$ eine aus Eigenvektoren von γ bestehende Orthonormalbasis, die in $H^1(G)$ liegen.

Falls alle Eigenwerte von γ – bis auf endlich viele – lediglich 0 oder 1 sind, dann ist die Behauptung offensichtlich, weil γ dann notwendigerweise selbst endlichen Rang haben muß, da γ in der Spurklasse liegt. Wie können daher annehmen, daß es unendlich viele Eigenwerte $\lambda_n \in (0, 1)$ gibt.

Sei $\epsilon_K := N - \sum_{k=1}^K \lambda_k$. Dann bilden ϵ_K eine nichtnegative monoton fallende Folge, die gegen Null konvergiert. Wir setzen $\gamma_K := \sum_{k=1}^K \lambda_k |\xi_k\rangle\langle\xi_k| + \epsilon_K |\xi_n\rangle\langle\xi_n|$.

Weiter wählen wir nun $n \leq K$ und K so groß, daß $\lambda_n + \epsilon_K < 1$ gilt. Offensichtlich ist γ_K endlichen Ranges und liegt in $S_{\partial N}$.

Wir zeigen nun, daß die γ_K die behauptete Approximationseigenschaft besitzen. Es gilt

$$\gamma - \gamma_K = \sum_{k=K+1}^{\infty} \lambda_k |\xi_k\rangle\langle\xi_k| - \epsilon_K |\xi_n\rangle\langle\xi_n|.$$

Also

$$(202) \quad (61) \quad \|\gamma - \gamma_K\|_F \leq \sum_{k=K+1}^{\infty} \lambda_k \operatorname{Sp}((-\Delta + 1)\xi_k)\langle\xi_k|) + \epsilon_K \operatorname{Sp}((-\Delta + 1)\xi_n)\langle\xi_n|)$$

Da $(-\Delta + 1)\gamma \in \mathfrak{S}_1(\mathfrak{H})$ gilt, strebt der erste Summand gegen Null. Der zweite strebt gegen Null, da $\epsilon_K \rightarrow 0$ gegen Null geht. \square

Die folgende Tatsache folgt nun unmittelbar aus der Stetigkeit von \mathcal{E} in der F -norm und dem vorangehenden Dichtheitsresultat.

FOLGERUNG 2. Sei $N \geq 0$. Dann ist

$$(62) \quad \inf\{\mathcal{E}(\gamma) \mid \gamma \in S_{\partial N}\} = \inf\{\mathcal{E}(\rho) \mid 0 \leq \rho \in S_{\partial N}, \operatorname{Rang}(\rho) < \infty\}.$$

Schließlich zeigen wir, daß uns bei der Minimierung – im wesentlichen – stets auf Dichtematrizen $\gamma = P + |\varphi\rangle\langle\varphi|$ zurückziehen können, bei denen P eine Projektion ist und $P\varphi = 0$ mit $\|\varphi\| < 1$ zurückziehen können, wobei $\operatorname{Sp} P$ gleich dem ganzzahligen Anteil von N ist.

th:bach

SATZ 12 (Lieb^{1981V}, Lieb^{Bach1992}, [21, 19], Bach^[1]). Sei $\gamma \in S_{\partial N}$ ein Dichtematrix endlichen Ranges. Dann existiert eine Projektion P und ein $\varphi \in \mathfrak{H}$ mit $P\varphi = 0$ und $\|\varphi\| < 1$ so, daß

bach

$$(63) \quad \mathcal{E}(P + |\varphi\rangle\langle\varphi|) \leq \mathcal{E}(\gamma).$$

In (63) herrscht echte Ungleichheit, wenn γ nicht selber Summe einer Projektion und eines positiven Operators vom Range Eins ist.

BEWEIS. Wenn schon $\gamma = P + |\varphi\rangle\langle\varphi|$ gilt, ist (63) offenbar. Wir können also annehmen, daß es mindestens zwei verschiedene Eigenwerte von γ gibt, die nicht 0 oder 1 sind. Seien ψ und ϕ normierte Eigenvektoren zu diesen Eigenwerten. Für $\epsilon \in \mathbb{R}$ setzen wir

$$\gamma_\epsilon = \gamma + \epsilon(|\psi\rangle\langle\psi| - |\phi\rangle\langle\phi|).$$

Falls ϵ nahe genug bei Null liegt, gilt, daß $\gamma_\epsilon \in S_{\partial N}$ liegt. Wir berechnen

$$(64) \quad \mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma_\epsilon) - \mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma) = d_{\psi,\phi}\epsilon + \epsilon^2 Q(|\psi\rangle\langle\psi| - |\phi\rangle\langle\phi|, |\psi\rangle\langle\psi| - |\phi\rangle\langle\phi|)$$

wo $d := \operatorname{Sp}[H^{(\gamma)}(|\psi\rangle\langle\psi| - |\phi\rangle\langle\phi|)]$ ist. Falls $d_{\psi,\phi} \geq 0$ gilt, wählen wir ϵ negativ, anderenfalls positiv. Wir vergrößern dann $|\epsilon|$ soweit, daß die Bedingung $0 \leq \gamma_\epsilon \leq 1$ gerade noch erfüllt. Der entsprechende Wert von ϵ sei mit ϵ_0 bezeichnet.

Der in ϵ_0 lineare Term liefert somit einen nichpositiven Beitrag, der echt negativ ist, wenn $d_{\psi,\phi}$ nicht verschwindet. Der quadratische Term ist ebenfalls negativ; denn

$$\begin{aligned} & Q(|\psi\rangle\langle\psi| - |\phi\rangle\langle\phi|, |\psi\rangle\langle\psi| - |\phi\rangle\langle\phi|) \\ &= \frac{1}{2} \int dx \int dy \frac{(|\psi(x)|^2 - |\phi(x)|^2)(|\psi(y)|^2 - |\phi(y)|^2) - |\psi(x)\overline{\psi(y)} - \phi(x)\overline{\phi(y)}|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \\ &= \int dx \int dy \frac{-|\psi(x)|^2|\phi(y)|^2 + \Re(\psi(x)\overline{\psi(y)}\phi(x)\overline{\phi(y)})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} < 0 \end{aligned}$$

Die Dichtematrix γ_{ϵ_0} besitzt also eine echt kleinere Energie als die Ausgangsmatrix γ und hat darüber hinaus mindestens einen Eigenwert weniger der echt zwischen Null und Eins liegt. Iteration dieser Prozedur eliminiert alle Eigenwerte die echt zwischen Null und Eins liegen mit Ausnahme von höchstem einem, bei ganzzahliger Teilchenzahl N sogar alle. \square

untensch

LEMMA 8. *Das Hartree-Fock-Funktional \mathcal{E}_{HF} ist auf S_N nicht nur nach unten beschränkt sondern sogar koerziv in der F -Norm. Genauer gilt für jedes $\gamma \in S_N$*

eq:schranke

$$(65) \quad \mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma) \geq \frac{1}{2} \|\gamma\|_F - \frac{N}{4} \sum_{\kappa=1}^K Z_\kappa.$$

BEWEIS. Wir haben

$$(\nabla\phi, \nabla\phi) \geq c(\phi, |\cdot|^{-1}\phi) - c^2/4$$

Also gilt mit Wahl von ϕ als Eigenfunktion ξ_n von γ , nach Multiplikation mit den Eigenwerten λ_n und nach Summation

$$\text{Sp}(|\cdot|^{-1}\gamma) \geq c^{-1} \text{Sp}(-\Delta\gamma) + \frac{cN}{4}$$

Wir wählen nun $c = 2KZ_\kappa$ multiplizieren mit Z_κ und summieren über κ . Wir erhalten also

$$(66) \quad \sum_{\kappa=1}^K Z_\kappa \text{Sp}|\cdot|^{-1}\gamma \leq \frac{1}{2} \text{Sp}(-\Delta\gamma) + \frac{N}{4} \sum_{\kappa=1}^K Z_\kappa \leq \frac{1}{2} \|\gamma\|_F + \frac{N}{4} \sum_{\kappa=1}^K Z_\kappa$$

und damit haben wir auf Grund der Positivität von $Q[\gamma]$, daß

$$\mathcal{E}_{\text{HF}}(\gamma) \geq \frac{1}{2} \|\gamma\|_F - \frac{N}{4} \sum_{\kappa=1}^K Z_\kappa.$$

\square

Die Koerzitivität des Hartree-Fock-Funktional ist nun zusammen mit dem Satz von Banach und Alaoglu der Schlüssel zur Beantwortung der Frage nach der Existenz eines Minimierers.

minimiererN

SATZ 13. *Das Funktional \mathcal{E}_{HF} nimmt S_N sein Infimum an. Ist N ganzzahlig, so ist der Minimierer eine Projektion.*

BEWEIS. Sei γ_n eine minimierende Folge des Funktional \mathcal{E}_{HF} auf S_N . Auf Grund des Satzes von Banach können wir annehmen, daß der Rang der γ_n durch die kleinste ganze Zahl größer gleich N nach oben beschränkt ist. Für spätere Zwecke führen wir auch die Folgen

$$\tilde{\gamma}_n = (-\Delta + 1)^{1/2} \gamma_n (-\Delta + 1)^{1/2}$$

und

$$\hat{\gamma}_n = (-\Delta)^{1/2} (-\Delta + 1)^{-1/2} \tilde{\gamma}_n (-\Delta + 1)^{-1/2} (-\Delta)^{1/2}$$

ein. Wegen der Koerzitivität von \mathcal{E}_{HF} existiert eine Konstante M so, daß

$$(67) \quad \|\hat{\gamma}_n\| \leq \|\tilde{\gamma}_n\|_1 \leq \|\gamma_n\|_1 \leq M$$

für alle n gilt. Damit gilt aber sogar für alle $p \geq 1$ und alle n , daß

besch

$$(68) \quad \tilde{\gamma}_n, \hat{\gamma}_n \leq M^{1/p}$$

gilt. Da die Räume $\mathfrak{S}_p(\mathfrak{H})$ reflexiv sind, sind Kugeln in diesen Räumen schwach kompakt, d.h. wir können wählen nun eine Teilfolge von Indizes – in Mißbrauch der Notation wiederum mit n indiziert – so auswählen, daß sowohl $\tilde{\gamma}_n$ als auch $\hat{\gamma}_n$ schwach in \mathfrak{S}_2 als auch schwach in $\mathfrak{S}_{4/3}$ konvergieren.

Weiterhin sei

$$\gamma^{(n)}(x, y) = \xi_1^{(n)}(x)\overline{\xi_1^{(n)}(y)} + \dots + \xi_N^{(n)}(x)\overline{\xi_N^{(n)}(y)}$$

mit paarweise L^2 -orthogonalen $\xi_1^{(n)}, \dots, \xi_N^{(n)} \in H^1(\Gamma)$. Da diese Funktionen ebenfalls beschränkt in $H^1(\Gamma)$ sind, können wir unter weiterer Teilfolgenbildung schwache Konvergenz annehmen. Nach Sobolew können wir dann sogar lokal starke Konvergenz in L^2 und damit punktweise Konvergenz gegen Grenzelemente $\xi_1, \dots, \xi_N \in H^1(\Gamma)$ finden. Wir setzen

$$\gamma'(x, y) := \xi_1(x)\overline{\xi_1(y)} + \dots + \xi_N(x)\overline{\xi_N(y)}.$$

Wir zeigen nun, daß alle diese Limiten übereinstimmen. Zunächst einmal ist zu zeigen, daß für $p, q \in (0, \infty)$ die schwachen Grenzwerte $\delta^{(p)}$ in \mathfrak{S}_p und in \mathfrak{S}_q einer Folge

$$\delta_n \in \mathfrak{S}_p(\mathfrak{H}) \cap \mathfrak{S}_q(\mathfrak{H})$$

übereinstimmen: Die dualen Indizes zu p und q seien mit p' und q' bezeichnet. Dann haben wir für jedes $B \in \mathfrak{S}_{p'} \cap \mathfrak{S}_{q'}$, daß

$$\mathrm{Sp}(B\delta^{(p)}) = \mathrm{Sp}(B\delta_n) = \mathrm{Sp}(B\delta^{(q)})$$

gilt, also $\mathrm{Sp}(B(\gamma^{(q)} - \gamma^{(p)})) = 0$. Damit folgt insbesondere, daß $\delta^{(p)} = \delta^{(q)}$ ist, also der obere Index entfallen kann und $\delta \in \mathfrak{S}_p(\mathfrak{H}) \cap \mathfrak{S}_q(\mathfrak{H})$ ist.

Als nächstes untersuchen wir die Beziehung zwischen γ und γ' . Zunächst einmal gilt, daß für $f \in H^1(\Gamma)$

$$((-\Delta + 1)^{1/2}f, (-\Delta + 1)^{1/2}\xi_\nu^{(n)}) \rightarrow ((-\Delta + 1)^{1/2}f, (-\Delta + 1)^{1/2}\xi_\nu)$$

also

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}(|f\rangle\langle g| \sum_{\nu=1}^N |(-\Delta + 1)^{1/2}\xi_\nu^{(n)}\rangle\langle(-\Delta + 1)^{1/2}\xi_\nu^{(n)}|) \\ \rightarrow \mathrm{Sp}(|f\rangle\langle g| \sum_{\nu=1}^N |(-\Delta + 1)^{1/2}\xi_\nu\rangle\langle(-\Delta + 1)^{1/2}\xi_\nu|) = \mathrm{Sp}(|f\rangle\langle g|\tilde{\gamma}_n) \end{aligned}$$

auf Grund der schwachen Konvergenz von $\tilde{\gamma}$.

xxxxxx

Andererseits haben wir auch auch punktweise, daß ... □

SSS4.1.4

1.4. Stabilität der Materie. Wir sind daran interessiert, den Grundzustand und die Grundzustandsenergie des Operators $H_{N,\mathfrak{R},3}$ zu bestimmen. Insbesondere wollen wir die *Stabilität der Materie* zeigen, d.h. wir wollen zeigen das die Energie pro Teilchen gleichmäßig in der Teilchenzahl und dem Zustand (in unserem Falle, der Zustand der Elektronen im Hilbertraum und der Positionen der Kerne) nach unten beschränkt ist, d.h. es gibt eine – eventuell von den Kernladungszahlen Z_1, \dots, Z_K abhängige Konstante e_0 so, daß für alle Zustände ψ endlicher kinetischer Energie und für alle paarweise verschiedenen Kernpositionen $R_1, \dots, R_K \in \mathbb{R}^3$

eq:stabil

$$(69) \quad \frac{(\psi, H_{N,\mathfrak{R},\vec{Z}}\psi)}{N + K} \geq e_0$$

gilt.

Unsere Strategie wird es sein, das Problem auf ein einfacheres – wenn auch nichtlineares – Problem, nämlich eines in nur drei Variablen, zurückzuführen. Statt die Energie als Funktion des Zustandes ψ zu bestimmen, zeigen wir, daß es hinreichend ein Näherungsfunktional als Funktion der Elektronendichte zu bestimmen.

Die Elektronendichte im Zustand ψ ist definiert als

$$\begin{aligned} \rho_\psi(x) := & \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N=1}^q \left\{ \int dx_2 \dots \int dx_N |\psi(x, x_2, \dots, x_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 \right. \\ & + \dots \\ & \left. + \int dx_1 \dots \int dx_{N-1} |\psi(x_1, x_2, \dots, x; \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (70)$$

Um die Energie als Funktion des Zustandes durch die Energie als Funktion der Elektronendichte abzuschätzen benötigen wir zwei Ungleichungen:

LO LEMMA 9 (Lieb-Oxford-Ungleichung ^[LiebOxford1981][24]). Für alle $\psi \in \otimes_{\nu=1}^N (H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$ gilt

$$\sum_{1 \leq \mu < \nu \leq N} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N=1}^q \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{|\psi(x, \sigma)|^2}{|x_\mu - x_\nu|} dx \geq D(\rho_\psi, \rho_\psi) - 1, 68 \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi^{4/3} dx, \quad (71)$$

wobei

$$D(f, g) := \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} dx \int_{\mathbb{R}^3} dy \frac{\overline{f(x)}g(y)}{|x-y|} \quad (72)$$

das Coulombskalarprodukt ist.

Bemerkung: Für $\sqrt{D(\rho, \rho)}$ schreiben wir auch:

LT LEMMA 10 (Lieb-Thirring-Ungleichung ^[LiebThirring1976][27]). Es gibt eine positive Konstante K_q so, daß für alle normierte $\psi \in \wedge_{\nu=1}^N (H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$

$$(\psi, T\psi) \geq K_q \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi^{5/3}(x) dx,$$

gilt.

Es ist uns nunmehr ein Leichtes, den Stabilitätsbeweis zu erbringen.

BEWEIS. Wir verwenden zunächst die Lieb-Thirring-Ungleichung (Lemma ^{LT}[10]) und mit der Lieb-Oxford-Ungleichung (Lemma 9) erhalten wir folgende Abschätzung des Erwartungswertes der Energie durch ein Dichtefunktional für

$$\psi \in \bigwedge_{\nu=1}^N (H^1(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$$

$$(\psi, H_{N, \vec{R}, \vec{Z}, \psi}) \geq \mathcal{E}_{K, K_{LT}}^{TF}(\rho_\psi, \vec{R}) - 1, 68 \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi^{4/3}(x) dx, \quad (73)$$

wobei der Index K_{LT} anzeigen soll, daß es sich um das Thomas-Fermi-Funktional mit der Konstante $\frac{3}{5}K_{LT}$ vor dem $\int \rho_\psi^{5/3}$ -Term handeln soll. Der letzte Ausdruck $\int \rho_\psi^{4/3}(x) dx$ kann wie folgt abgeschätzt werden

$$\int \rho_\psi^{4/3}(x) dx = \int \rho_\psi^{1/2} \rho_\psi^{5/6} \leq \left(\int \rho_\psi \right)^{1/2} \left(\int \rho_\psi^{5/3} \right)^{1/2} \leq \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{2\epsilon} N + \frac{3}{5} \frac{\epsilon}{2} \int \rho_\psi^{5/3}.$$

D.h. wir erhalten aus ^[stab1](73)

$$(\psi, H_{N, \vec{R}, \vec{Z}, \psi}) \geq \mathcal{E}_{K, k'}^{TF}(\rho_\psi) - \frac{5}{6} \frac{1}{\epsilon} N, \quad (74)$$

wo $k' = K_{LT-\epsilon/2}$. Mit Hilfe des Tellerschen Satzes [Teller](#) ergibt sich damit

$$\boxed{\text{stab3}} \quad (75) \quad (\psi, H_{N, \bar{R}, \bar{Z}} \psi) \geq E_{1, k'}^{TF}(0, Z_1) + \dots + E_{1, k'}^{TF}(0, Z_K) - \frac{5}{6} \frac{N}{\epsilon}$$

$$(76) \quad = (Z_1 + \dots, Z_N) \cdot E_{1, k'}^{TF}(0, 1) - \frac{5}{6} \frac{N}{\epsilon},$$

wo wir im letzten Schritt die Homogenität des Thomas-Fermi-Funktional benutzt haben: Die Substitution

$$\rho \mapsto \rho_Z \quad \text{mit} \quad \rho_Z(x) = Z^2 \rho(Z^{1/3}x) \quad \text{liefert}$$

$$\int \frac{3}{5} \gamma \rho^{5/3} - \frac{Z}{|x|} \rho dx + D(\rho, \rho) = Z^{7/3} \left[\int \frac{3}{5} \gamma \rho^{5/3} - \frac{1}{|x|} \rho dx + D(\rho, \rho) \right].$$

□

Bemerkung: Schließlich können wir auch noch die γ -Abhängigkeit des Thomas-Fermi-Funktional herauskalieren, indem wir

$$\rho \mapsto \rho_\gamma \quad \text{mit} \quad \rho_\gamma(x) = \gamma^{-\frac{12}{5}} \rho(\gamma^{-3/5}x)$$

Damit wird [stab3](#) [\(75\)](#) zu

$$\boxed{\text{stab4}} \quad (77) \quad (\psi, H_{N, \bar{R}, \bar{Z}} \psi) \geq (Z_1 + \dots + Z_K) E_{1, 1}^{TF}(0, 1) k'^{-6/5} - \frac{5}{6} \frac{N}{\epsilon}$$

$$(78) \quad = (Z_1 + \dots + Z_K) \frac{1}{(K_{LT} - \frac{\epsilon}{2})^{6/5}} E_{1, 1}^{TF}(0, 1) - \frac{5}{6} \frac{N}{\epsilon}.$$

In diesem Ausdruck kann nun sogar noch nach ϵ optimiert werden.

Um das Thomas-Fermi-Funktional, das sich mit Hilfe der beiden obigen Ungleichungen ergibt, zu untersuchen, benötigen wir als wesentliches Hilfsmittel einen Satz von Teller.

Mit diesen vier Lemmata können wir nun die Stabilität der Materie zeigen.

NRS

SATZ 14. Sei $0 \leq Z_1, \dots, Z_K \leq Z, \mathfrak{R}_1, \dots, \mathfrak{R}_K \in \mathbb{R}^3$ paarweise verschieden. Dann gibt es eine Konstante C so, daß

$$H_{N, \mathfrak{R}, \bar{Z}} \geq -C(N + K)$$

gilt.

Dieser Satz stammt von Dyson und Lenard [DysonLenard1967I, DysonLenard1967II](#) [\[5, 6\]](#). Der hier dargestellte Beweis geht im wesentlichen auf Lieb und Thirring [LiebThirring1975](#) [\[26\]](#) zurück; ein dritter Beweis stammt von Federbush [Federbush1975, Federbush1975II](#) [\[8, 9\]](#).

BEWEIS. Sei $\psi \in \wedge_{\nu=1}^N ((\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$. Dann gilt

$$\begin{aligned} E(\psi) = (\psi, H_{N, \mathfrak{R}, \bar{Z}} \psi) &\geq \int_{\mathbb{R}^3} K_q \rho_\psi^{\frac{5}{3}}(x) - \sum_{\kappa=1}^K \frac{Z_\kappa e^2}{|x - \mathfrak{R}_\kappa|} \rho_\psi(x) dx \\ &+ e^2 D(\rho_\psi, \rho_\psi) + \sum_{1 \leq \kappa < \Lambda \leq K} \frac{Z_\kappa Z_\Lambda e^2}{|R_\kappa - R_\Lambda|} - 1, 68 \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi^{\frac{4}{3}}(x) dx. \end{aligned}$$

Nun gilt nach Schwarz

$$\int \rho^{\frac{4}{3}} = \int \rho^{\frac{5}{6}} \rho^{\frac{1}{2}} \leq \sqrt{\epsilon} \left(\int \rho^{\frac{5}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta}{\sqrt{\epsilon}} \left(\int p \right)^{\frac{1}{2}} \leq \frac{1}{2} \epsilon \int \rho^{\frac{5}{3}} + \frac{1}{2\epsilon} N.$$

D. h. wir erhalten

$$\begin{aligned}
E(\psi) &\geq (K_q - \frac{\epsilon}{2}) \int \rho_\psi^{\frac{5}{3}} - \sum_{\kappa=1}^K Z_\kappa e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x - R_\kappa|} \rho_\psi(x) dx \\
&+ e^2 D(\rho_\psi, \rho_\psi) + \sum_{1 \leq \kappa < \Delta \leq K} \frac{Z_\kappa Z_\Delta e^2}{|R_\kappa - R_\Delta|} - \frac{1}{e\epsilon} N \\
&= E_{TF}(\rho_\psi) - \frac{1}{2\epsilon} N \\
&\geq \inf\{\sum_{\kappa=1}^K E_{TF}(n_\kappa, Z_\kappa) | n_1, \dots, n_K \geq 0, \sum_{\kappa=1}^K n_\kappa = N\} - \frac{1}{2\epsilon} N \\
&\geq E_{TF}(Z_1, Z_1) + \dots + E_{TF}(Z_K, Z_K) - \frac{1}{2\epsilon} N \\
&\geq (\min\{E_{TF}(Z_1, Z_1), \dots, E_{TF}(Z_K, Z_K)\} - \frac{1}{2\epsilon}) (N + K).
\end{aligned}$$

□

Wir bereiten nun den Beweis von Lemma $\frac{\text{NI}}{6}$ vor. Es gilt

fallend

LEMMA 11 (Monotonie in der Ladung). *Die Funktion*

$$E_{TF}(N, \vec{\mathfrak{R}}, \vec{Z})$$

ist für festes $\vec{\mathfrak{R}}$ und \vec{Z} monoton fallend.

BEWEIS. Das Lemma folgt, wenn wir zeigen können, daß

$$\begin{aligned}
&\boxed{\text{KG}} \inf \{E_{TF}(\rho) | \rho \geq 0, \int_{\mathfrak{R}^3} p \leq N, \rho \in L^{\frac{5}{3}}(\mathbb{R}^3)\} \\
&= \inf \{E_{TF}(p) | \rho \geq 0, \int_{\mathfrak{R}^3} p = N, \rho \in L^{\frac{5}{3}}(\mathbb{R}^3)\}.
\end{aligned}$$

Die linke Seite ist offensichtlich kleiner oder gleich der rechten; denn das Infimum wird bei gleicher Funktion über eine größere Menge genommen. Es genügt also zu zeigen, daß die linke Seite größer oder gleich der rechten ist. Sei nun ρ_n eine minimierende Folge für die linke Seite in $\boxed{\text{KG}}$; es gelte also

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_{TF}(\rho_n) = \inf\{E_{TF}(p) | \rho \geq 0, \int_{\mathbb{R}^3} \leq N, \rho \in L^{\frac{5}{3}}(\mathbb{R}^3)\}.$$

Seien weiterhin $g_n \in C_0^\infty(\mathbb{R}^3)$ eine kugelsymmetrische Funktion mit $g_n \leq 1$ und $\int g_n = N - \int \rho_n$. Wir setzen $g_{n,\lambda}(x) = \lambda^3 g_n(\lambda x)$. Offenbar gilt $\int g_{n,\lambda} = \int g_n$ und $\int g_n^{\frac{5}{3}} \leq \int g_n \leq N$.

Da $E_{TF}(p)$ koerziv in $\|\rho\|_{\frac{5}{3}}$ ist, ist $\|\rho_n\|_{\frac{5}{3}}$ eine beschränkte Folge. Wir haben dann für die kinetische Energie

$$\begin{aligned}
\left(\int (\rho_n + g_{n,\lambda})^{\frac{5}{3}}\right)^{\frac{3}{5}} &\leq \|\rho_n\|_{\frac{5}{3}} + \left(\int dx \lambda^{\frac{5}{3}} g_n(\lambda x)^{\frac{5}{3}}\right)^{\frac{3}{5}} \\
&= \|\rho_n\|_{\frac{5}{3}} + \lambda^{\frac{2}{5}} \int g_n(x) dx \leq \|\rho_n\|_{\frac{5}{3}} + \lambda^{\frac{2}{5}} N.
\end{aligned}$$

Für das äußere Potential haben wir

Newton

$$\begin{aligned}
(79) \quad \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{|x - \mathfrak{R}_\kappa|} (\rho_n(x) + g_{n,\lambda}(x)) &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_n(x)}{|x - \mathfrak{R}_\kappa|} dx + \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \frac{g_n(x)}{|x - \lambda \mathfrak{R}_\kappa|} dx \\
&\leq \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_n(x)}{|x - \mathfrak{R}_\kappa|} dx + \lambda \int_{\mathbb{R}^3} \frac{g_n(x)}{|x|} dx,
\end{aligned}$$

wo wir im letzten Schritt benutzt haben, daß

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi(|x|)}{|y - x|} dx = \int_0^\infty \frac{\phi(r)}{\max\{|y|, r\}} 4\pi r^2 dr$$

gilt. Nun gilt

$$\begin{aligned}
\int_{\mathbb{R}^3} \frac{g_n(x)}{|x|} dx &\leq \int_{|x| \leq 1} \frac{g_n(x)}{|x|} dx + \int_{|x| \geq 1} \frac{g_n(x)}{|x|} dx \\
&\leq \|g_n\|_{\frac{5}{3}} \int_{|x| \leq 1} |x|^{-\frac{5}{2}} dx + N \leq C_P
\end{aligned}$$

gleichmäßig in N . Also haben wir

$$\int \frac{1}{|x - \mathfrak{R}_\kappa|} (\rho_n(x) + g_{n,\lambda}(x)) \leq \int \frac{1}{|x - \mathfrak{R}_\kappa|} \rho_n(x) dx + C_P \lambda.$$

Schließlich haben wir

$$D(\rho_n + g_{n,\lambda}, \rho_n + g_{n,\lambda})^{\frac{1}{2}} \leq D(\rho_n, \rho_n)^{\frac{1}{2}} + D(g_{n,\lambda}, g_{n,\lambda})^{\frac{1}{2}} \leq D(\rho_n, \rho_n)^{\frac{1}{2}} + \lambda^{\frac{1}{2}} D(g_n, g_n)^{\frac{1}{2}}$$

und

$$\begin{aligned} 2D(g_n, g_n) &= \int dx \int_{|x-y| \leq 1} dy \frac{q_n(x)q_n(y)}{|x-y|} + \int dx \int_{|x-y| \geq 1} dy \frac{q_n(x)q_n(y)}{|x-y|} \\ &\leq N^2 + \text{const.} \|g_n\|_{\frac{5}{3}}^2 \leq C_N \end{aligned}$$

gleichmäßig in.

Also haben wir insgesamt, wenn wir z. B. $\lambda = \frac{1}{n}$ wählen

$$\mathcal{E}_{TF}(\rho_n + g_n) = \mathcal{E}_{TF}(\rho_n) + 0(1)$$

für $n \rightarrow \infty$, mit anderen Worten die gewünschte Gleichheit der Infima ist gezeigt.

Weiterhin führen wir die kugelsymmetrische Umordnung ein. Für jede Menge $A \subset \mathbb{R}^n$ endlichen Maßes setzen wir

$$A^* := K_R(0),$$

wo $K_R(0)$ die im Ursprung zentrierte Kugel des Radius R ist, die das gleiche Volumen (Maß) wie A hat.

Sei $f \geq 0$ und f verschwinde bei Unendlichen, d. h. $\forall t > 0 \int_{f(x) > t} dx < \infty$. Wir setzen dann

$$\boxed{\text{Um}} \quad (80) \quad f^*(x) = \int_0^\infty \chi_{\{y \in \mathbb{R}^n \mid f(y) > r\}}(x) dt.$$

□

RA SATZ 15. *Seien $f, g \geq 0$ und gegen Null gehend bei Unendlich. Dann gilt*

$$\boxed{\text{ra}} \quad (81) \quad \int_{\mathbb{R}^n} f(x)g(x) dx \leq \int_{\mathbb{R}^d} f^*(x)g^* dx.$$

Man findet diesen Satz z. B. bei Lieb und Loss ^{LiebLoss1996} [22].

Wir kommen nun zum Beweis der Nichtexistenz negativer Ionen im atomaren Fall, d.h. wir wollen zeigen, daß für $N \geq Z$ die Ungleichung $E_{TF}(N, Z) \geq E_{TF}(Z, Z)$.

Wir bemerken dazu folgendes:

- Es folgt dann sofort $E_{TF}(N, Z) = E_{TF}(Z, Z)$ für $N \geq Z$, da die Energie monoton fallend in der Teilchenzahl ist.
- Weiterhin folgt dann weiter, daß für alle $N \geq 0$

$$\boxed{\text{eq:min}} \quad (82) \quad E_{TF}(N, Z) \geq E_{TF}(Z, Z)$$

gilt.

Sie also $N \geq Z$. Dann konstruieren wir einfach zu jedem $\rho \in L^{\frac{5}{3}}(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3)$, $\int_{\mathbb{R}^3} \rho \geq N$, $\rho \geq 0$ ein $\rho_<$, für das

$$\mathcal{E}_{TF}(\rho) \geq \mathcal{E}_{TF}(\rho_<)$$

gilt. Wir wählen $\rho_< := r h o^* \chi_{K_R(0)}$, wo R der kleinste Radius der Kugeln ist, für die $\int |x| \leq R \rho^*(x) dx = Z$ gilt.

Wir haben

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho^{\frac{5}{3}} = \int_{\mathbb{R}^3} \rho^*{}^{\frac{5}{3}} \geq \int_{\mathbb{R}^3} \rho_<{}^{\frac{5}{3}}.$$

Weiterhin definieren wir R durch

$$\int_{\mathbb{R}^3} -\frac{Z}{|x|} \rho_{<}(x) dx + D(\rho_{<}, \rho_{<}) = \int_{\mathbb{R}^3} -\frac{Z}{|x|} \rho(x) dx + D(\rho, \rho) + R.$$

Wir wollen zeigen, daß R nicht positiv ist. Es folgt

$$\begin{aligned} R &= \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Z}{|x|} (\rho - \rho_{<}) + D(\rho_{<}, \rho_{<}) - D(\rho, \rho) \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{Z}{|x|} - \rho_{<} + \frac{1}{\cdot} \right) \rho(x) dx \\ &\quad + \int_{\mathbb{R}^3} \left(-\frac{Z}{|x|} + \rho_{<} * \frac{1}{\cdot} \right) \rho_{<}(x) dx + 2D(\rho_{<}, \rho) - D(\rho, \rho) - D(\rho_{<}, \rho_{<}) \\ &\leq \int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{Z}{|x|} - \rho_{<} * \frac{1}{|\cdot|} \right) \rho^*(x) dx - D(\rho - \rho_{<}, \rho - \rho_{<}) \\ &\quad + \int_{\mathbb{R}^3} \left(-\frac{Z}{|x|} + \rho_{<} * \frac{1}{|\cdot|} \right) \rho_{<}(x) dx \leq 0, \end{aligned}$$

wo wir aufgrund der Tatsache, daß $\frac{Z}{|x|} - \rho_{<} * \frac{1}{|\cdot|}$ die Umordnungsungleichung (81) anwenden konnten. Nachdem die Nichtexistenz negativer Ionen damit gezeigt ist, kommen wir zum Tellerschen Resultat. Auch hierzu benötigen wir einige Vorbereitungen. Zunächst zeigen wir die Existenz eines minimierenden Elementes des Thomas-Fermi-Funktional.

1.5. Das asymptotische Verhalten der Grundzustandsenergie großer Atome.

SSS.4.1.5

SS4.2

2. Relativistische Coulombsysteme

Wir behandeln im Folgenden lediglich die Erweiterung des naiven relativistischen Hamiltonoperator aus Abschnitt I. Er lautet

$$(4.2.1) \quad (83) \quad H = \sum_{\nu=1}^N (-c^2 \hbar^2 \Delta_{\nu} + m^2 c^4)^{1/2} + e^2 V_C = T + e^2 V_C,$$

wo V_C eine in (25) definierte Coulombwechselwirkung aller beteiligten Kerne und Elektronen ist. Wie in Abschnitt I können wir $c = \hbar = 1$ annehmen und nur den Fall $m = 0$ betrachten, denn der masselose Hamiltonoperator liefert genau dann Stabilität der Materie, wenn es der massive tut. Wir werden also im Folgenden diesem Fall ausgehen.

Die Strategie zur Behandlung eines Mehrteilchenstabilitätsproblems ist die gleiche wie im Einteilchenfall: Man schätze die Energie durch ein Dichtefunktional nach unten ab und behandle dann dieses Dichtefunktional. Allerdings werden wir auf eine Schwierigkeit stoßen, die durch die Homogenität des Problems bedingt ist. Mit dieser Schwierigkeit hat zu tun, daß wir nicht nur eine obere Schranke an die beteiligten Kernladungszahlen sondern auch an die Elementarladung e bzw. $\alpha = e^2$, die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, erhalten.

Zunächst listen wir die benötigten Hilfsmittel, sprich Ungleichungen auf:

Daubechies-Ungleichung: Die Daubechiesche Ungleichung ist das Analogon der Lieb-Thirring-Ungleichung für den relativistischen Fall. Sie lautet für alle $\psi \in \bigwedge_{n_u=1} (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$ gilt

$$(84) \quad (\psi, T\psi) \geq 1,63q^{-1/3} \int \rho_{\psi}(x)^{4/3} dx$$

Daubechies

Conlon-Ungleichung: Diese Schranke verallgemeinert eine Schranke von Hoffmann-Ostenhof und Hoffmann-Ostenhof [16] und stammt von Conlon [3]. Für alle $\psi \in \bigotimes_{\nu=1}^N (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$ gilt

$$(85) \quad (\psi, T\psi) \geq (\sqrt{\rho_\psi}, \sqrt{-\Delta}\sqrt{\rho_\psi}).$$

Elektrostatische Ungleichung von Lieb und Yau [28]: Seien $\vec{R} \in \mathbb{R}^{3K}$ paarweise verschiedene Punkte und

$$\Gamma_\kappa = \{x \in \mathbb{R}^3 \mid \forall \lambda \in \{1, \dots, K\} |x - R_\kappa| \leq |x - R_\lambda|\}$$

die κ -te Woronoizelle dieser Punkte, also die Menge derjenigen Punkte im Raume, für die R_κ der am nächsten gelegene Punkt aus $\{R_1, \dots, R_K\}$ ist. Mit D_κ bezeichnen wir den Radius des größten Kreises, der in Γ_κ gelegen ist und in R_κ zentriert ist.

Weiter sei

$$\phi(x) = \sum_{\kappa=1}^K \sum_{\substack{\lambda=1 \\ \lambda \neq \kappa}}^K \frac{Z}{|x - R_\kappa|} \chi_{\Gamma_\kappa}(x)$$

Dann gilt für jede Ladungsverteilung ν auf \mathbb{R}^3

$$(86) \quad \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\nu(x)d\nu(y)}{|x-y|} + \sum_{1 \leq \lambda \leq \kappa \leq K} \frac{Z^2}{|R_\kappa - R_\lambda|} \geq \int_{\mathbb{R}^3} \phi(x)d\nu(x) + \frac{z^2}{8} \sum_{\kappa=1}^K \frac{1}{D_\kappa}.$$

Lokalisierte Hardyungleichung [28]: Sie lautet

$$(87) \quad (f, \sqrt{-\Delta}f) \geq \sum_{\kappa=1}^K \int_{B_{D_\kappa}(R_\kappa)} |f(x)|^2 \left\{ \frac{2}{\pi} \frac{1}{|x - R_\kappa|} - \frac{Y(|x - R_\kappa|)}{D_\kappa} \right\},$$

wo Y die folgende Funktion auf $(0, 1)$ ist

$$Y(r) = \frac{2}{\pi(i+r)} + \frac{1+3r^2}{\pi r(1+r^2)} \log(1+r) - \frac{1-r^2}{\pi r(1+r^2)} \log(1-r) - \frac{4r}{\pi(1+r^2)} \log r.$$

Hier wird R_1, \dots, R_K und D_1, \dots, D_K wie in der obigen elektrostatistischen Ungleichung definiert.

Ferner werden wir die schon bekannte Lieb-Oxford-Ungleichung (71) benötigen.

Sei nun $\beta \in (0, 1)$ eine noch zu wählende Zahl. Dann erhalten wir mit Hilfe der obigen Ungleichungen für alle $\psi \in \bigwedge_{\nu=1}^N (H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^q)$

$$(88) \quad (\psi, H\psi) \geq \mathcal{E}^{TFW}(\rho) \beta (\sqrt{\rho_\psi}, \sqrt{-\Delta}\sqrt{\rho_\psi}) + (1-\beta) 1, 63q^{-1/3} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi(x)^{4/3} dx - \alpha \int_{\mathbb{R}^3} V(x) \rho_\psi(x) dx + \alpha D(\rho_\psi, \rho_\psi) + \alpha A - 1, 68\alpha \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi^{4/3}(x) dx,$$

wo

$$V(x) = \sum_{\kappa=1}^K \frac{Z}{|x - R_\kappa|}$$

und

$$A = \sum_{\substack{\kappa, \lambda=1 \\ \kappa \neq \lambda}}^K \frac{Z^2}{|R_\kappa - R_\lambda|}$$

ist. Wir bemerken, daß es wesentlich ist, β nicht gleich Null zu wählen, da dann das Infimum über ρ von \mathcal{E}^{TFW} zum Wert minus Unendlich führen würde, wie man

leicht nachrechnet, wenn man $\rho \sim \frac{1}{|x|^3}$ in der Nähe der Kerne wählt. Die Wahl $\beta = 1$ würde lediglich für $\int \rho$ klein genug eine Schranke nach unten liefern.

Sei nun

$$C := \{\rho | \sqrt{\rho} \in H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \quad \text{und} \quad \rho \geq 0\}.$$

Wir wollen nun zeigen, daß

$$\mathcal{E}^{TFW}(\rho) \geq 0$$

für alle $\rho \in C$ und alle paarweise verschiedenen $R_1, \dots, R_K \in \mathbb{R}^3$. Wir benutzen die Gradiententerme \mathcal{E}^{TFW} , um die Anziehung der Kerne zu entschärfen. Die Lokalisierung der kinetischen Energie erlaubt dies. Wenn wir $\beta = \frac{\pi}{2}\alpha Z$ setzen, erhalten wir

$$\begin{aligned} (89) \quad \mathcal{E}^{TFW}(\rho) &\geq \mathcal{E}^{TF}(\rho) \\ &= \left[\left(1 - \frac{\pi}{2}\alpha Z\right) 1,63q^{-1} - 1,68\alpha \right] \int_{\mathbb{R}^3} \rho_{\psi}^{4/3}(x) dx \\ &\quad - \alpha \int V(x)\rho(x) - \sum_{\kappa=1}^K \frac{1 - \frac{\pi}{2}\alpha z}{D_{\kappa}} \int_{B_{D_{\kappa}}(R_{\kappa})} Y\left(\frac{|x - R_{\kappa}|}{D_{\kappa}}\right) \rho(x) dx \\ &\quad + \alpha D(\rho, \rho) + A. \end{aligned}$$

Dieses Funktional enthält keine Coulombsingularitäten mehr, d.h. es ist nicht mehr offensichtlich nach unten unbeschränkt. Um die Positivität von \mathcal{E}^{TF} tatsächlich zu zeigen, ist die grundsätzliche Idee, das duale Funktional zu \mathcal{E}^{TF} zu betrachten, also das Funktional, dessen Maximalwert gerade der Minimalwert von \mathcal{E}^{TF} ist. Allerdings brauchen wir diesen Weg nicht wirklich bis zum Ende gehen. Insbesondere muß das duale Variationsprinzip nicht explizit hergeleitet werden.

Wir zerlegen \mathcal{E}^{TF} in zwei Teile

$$\mathcal{E}^{TF}(\rho) = \mathcal{E}_1(\rho) + \alpha \mathcal{E}_2(\rho)$$

wo

$$\mathcal{E}_1(\rho) := \frac{3}{4}\gamma \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{4/3}(x) dx - \alpha \int_{\mathbb{R}^3} W(x)\rho(x) dx + \alpha \int_{\mathbb{R}^3} \phi(x)\rho(x) dx$$

mit $\gamma = \frac{4}{3}[(1 - \frac{\pi}{2}\alpha Z)1,63q^{-1/3} - 1,68\alpha]$ und wo

$$\mathcal{E}_2(\rho) := D(\rho, \rho) - \int_{\mathbb{R}^3} \phi(x)\rho(x) dx + A$$

Das Potential W ist hier zellenweise definiert. In der Zelle Γ_{κ} ist es

$$W(x) := \phi(x) + \begin{cases} \frac{Z}{|x - R_{\kappa}|} & |x - R_{\kappa}| > D_{\kappa} \\ \frac{\pi Z}{2D_{\kappa}} Y\left\{\frac{x - R_{\kappa}}{D_{\kappa}}\right\} & |x - R_{\kappa}| \leq D_{\kappa} \end{cases}.$$

Wir beschränken nun \mathcal{E}_1 und \mathcal{E}_2 getrennt. Für \mathcal{E}_1 erhalten wir unter Beachtung der Euler-Lagrange-Gleichung

$$\begin{aligned}
(90) \quad \mathcal{E}_1(\rho) &\geq -\frac{\alpha^4}{4\gamma^3} \int_{\mathbb{R}^3} (W(x) - \phi(x))_+^4 dx \\
&= -\frac{(\alpha Z)^4}{4\gamma^3} \sum_{\kappa=1}^K \left[\left(\frac{\pi}{2}\right)^4 \int_{B_{D_\kappa}(R_\kappa)} D_\kappa^{-4} Y \left(\frac{|x - R_\kappa|}{D_\kappa} \right)^4 dx + \int_{\Gamma_\kappa \setminus B_{D_\kappa}(R_\kappa)} \frac{dx}{|x - R_\kappa|^4} \right] \\
&\geq -\frac{(\alpha Z)^4}{4\gamma^3} \left[\left(\frac{\pi}{2}\right)^4 4\pi \int_0^1 Y(r)^4 r^2 dr + 3\pi \right] \sum_{\kappa=1}^K \frac{1}{D_\kappa} \\
&> -\frac{(\alpha Z)^4}{4\gamma^3} [7,6245 \left(\frac{\pi}{2}\right)^4 + 3\pi] \sum_{\kappa=1}^K \frac{1}{D_\kappa}.
\end{aligned}$$

Figur: Woronoizelle Γ_κ mit Punkt R_κ und Kugel $B_{D_\kappa}(R_\kappa)$.

Die zweite Ungleichung in dieser Kette entsteht dadurch, daß die Integration des zweiten Integrals nicht nur auf $\Gamma_\kappa \setminus B_{D_\kappa}(R_\kappa)$ beschränkt wird, sondern sich auf den ganzen Halbraum erstreckt, indem R_κ liegt, und der von zu R_κ nächstgelegenen Hyperebene H_κ beschränkt wird. (Die Kugel $B_{D_\kappa}(R_\kappa)$ bleibt natürlich ausgenommen.) Die letzte Ungleichung entsteht durch die numerische Berechnung des Integrals $\int_0^1 Y(r)^4 r^2 dr$. Das Funktional \mathcal{E}_2 kann mittels der elektrostatischen Ungleichung (86) abgeschätzt werden. Setzt man $d\nu(x) = \rho(x)dx$, erhält man mittels dieser Ungleichung

$$\mathcal{E}_2(\rho) \geq \frac{Z^2}{8} \sum_{\kappa=1}^K \frac{1}{D_\kappa}.$$

Wir brauchen jetzt die Ausdrücke nur noch zu sammeln und erhalten

$$(\psi, H\psi) \geq \left\{ -\frac{(\alpha Z)^4}{4\gamma^3} [7,6245 \left(\frac{\pi}{2}\right)^4 + 3\pi] + \frac{Z^2}{8} \alpha \right\} \sum_{\kappa=1}^K \frac{1}{D_\kappa}.$$

Offensichtlich ist die rechte Seite positiv, wenn die geschweifte Klammer positiv ist. Dieses liefert der folgende Satz

SATZ 16 (Lieb, Loss und Siedentop^{Liebetal1996}[23]). Seien $\alpha, Z \in \mathbb{R}_+$, $q \in \mathbb{N}$ so, daß sie die Ungleichung

$$\frac{\pi}{2} Z + 2,2159q^{1/3} Z^{2/3} + 1,0307q^{1/3} \leq 1/2$$

erfüllen. Dann ist die durch H beschriebene Materie stabil.

A

Nützliche Ungleichungen

sobolewu

Sobolewungleichung: (Siehe z.B. Lieb und Loss ^{LiebLoss1996}[22]) Sei ϕ eine Funktion, deren Gradient (im distributionellen Sinne) quadratintegrabel ist und die im Unendlichen verschwindet, also für die gilt, daß $|\{x \in \mathbb{R}^3 \mid |\psi(x)| > \epsilon\}|$ für alle positiven ϵ endlich ist. Weiter sei $n \geq 3$ und $q = 2n/(n-2)$. Dann gilt

esobolew

(91)

$$\|\nabla\phi\|_2 \geq S_n^{1/2} \|\phi\|_q,$$

$$\text{wo } S_n = \frac{n(n-2)}{4} |\mathbb{S}^n|^{2/n} = \frac{n(n-2)}{4} 2^{2/n} \frac{\pi^{1+\frac{1}{n}}}{\Gamma(\frac{n+1}{2})^{2/n}}.$$

Beschränkung von Integral- durch Multiplikations-Operatoren

B

Wir leiten nun ein Variationsprinzip her, daß uns erlaubt, die Grundzustandsenergie gewisser Hamiltonoperatoren nach unten abzuschätzen. Wir tun das am Beispiel des Herbstoperators mit Coulombpotential wie wir ihn in (8) definiert haben; aber es ist offensichtlich, daß die Methode auf eine weite Klasse von Operatoren ausgedehnt werden kann. Es gilt das folgende auf Duffin [4] zurückgehende Maximalprinzip für den untersten Eigenwert.

uS **SATZ 17.** Sei $H := (-\Delta + 1)^{1/2} - Z\alpha/|\cdot|$ der Herbstoperator und E sein kleinster Spektralpunkt. Dann gilt

mp (92)
$$E = \sup_{\substack{f \in L^2(\mathbb{R}^3) \\ f > 0}} \inf_{\xi \in \mathbb{R}^3} \left(\sqrt{\xi^2 + 1} - \frac{Z\alpha}{2\pi^2} \int d\xi' \frac{f(\xi)^2}{f(\xi')^2} \frac{1}{|\xi - \xi'|^2} \right)$$

Wir bemerken, daß E im Falle des Herbstoperators die Grundzustandsenergie (Eigenwert) ist. Raynal u.a. [29] haben ähnliche Überlegungen durchgeführt, um E nach unten abzuschätzen. Unser Beweis und Resultat ist eine leichte Verallgemeinerung.

BEWEIS. Da die kinetische Energie im Fourierraum diagonal ist, benutzen wir diese Darstellung des Herbstoperators, d.h. die Energie $cE[\psi]$ ist durch (10) gegeben. Da die kinetische Energie invariant unter der Substitution $\psi \rightarrow |\psi|$ ist und die potentielle Energie nur kleiner werden kann, denn die Fouriertransformation des Coulombpotentials – und damit der Integralkern der potentiellen Energie – ist positiv, gilt stets $\mathcal{E}[\psi] \geq \mathcal{E}[|\psi|]$. D.h. bei der Minimierung der Energie können wir uns auf nichtnegative Funktionen beschränken. Tatsächlich können wir sogar annehmen, daß die Funktionen positiv sind. Denn wenn $\{\psi_n\}_{n=1}^\infty$ eine minimierende Folge nichtnegativer Funktionen ist, dann ist $\{\varphi_n\}_{n=1}^\infty$ eine positive Folge minimierender Funktionen.

Um diese Behauptung zu zeigen,

Sei nun f eine beliebige positive meßbare Funktion. Dann gilt unter Verwendung von (12)

(93)
$$E = \inf_{\substack{\varphi \in H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \\ \|\varphi\|=1}} \mathcal{E}[\varphi]$$

Duffin2 (94)
$$\geq \inf_{\substack{\varphi \in H^{1/2}(\mathbb{R}^3) \\ \|\varphi\|=1}} \int d\xi |\varphi(\xi)|^2 \left(\sqrt{\xi^2 + 1} - \frac{Z\alpha}{2\pi^2} \int d\xi d\xi' \frac{f(\xi)^2}{f(\xi')^2} \frac{1}{|\xi - \xi'|^2} \right)$$

Duffin3 (95)
$$= \inf_{\xi \in \mathbb{R}^3} \left(\sqrt{\xi^2 + 1} - \frac{Z\alpha}{2\pi^2} \int d\xi' \frac{f(\xi)^2}{f(\xi')^2} \frac{1}{|\xi - \xi'|^2} \right)$$

Wir wählen nun $f := \varphi_n^{1/2}$. Dann konvergiert (94) gegen E und (95) gegen die gewünschten Ausdruck in der Behauptung. D.h. die Ungleichung von der ersten zur zweiten Zeile wird tatsächlich saturiert, q.e.d..

xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx Hier fehlen die Details xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx □

Dieser Satz zeigt, daß die Abschätzung, die wir zum Beweis des Satzes ^{Herbst} 5 durchgeführt haben, durch geeignete Wahl der Funktion f zu einer beliebig scharfen Schranke verbessert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Volker Bach. Error bound for the Hartree-Fock energy of atoms and molecules. *Comm. Math. Phys.*, 147:527–548, 1992.
- [2] G. E. Brown and D. G. Ravenhall. On the interaction of two electrons. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A.*, 208:552–559, 1951.
- [3] Joseph G. Conlon. The ground state energy of a classical gas. *Comm. Math. Phys.*, 94(4):439–458, 1984.
- [4] R. J. Duffin. Lower bounds for eigenvalues. *Physical Rev. (2)*, 71:827–828, 1947.
- [5] Freeman J. Dyson and Andrew Lenard. Stability of matter I. *J. Math. Phys.*, 8:423–434, 1967.
- [6] Freeman J. Dyson and Andrew Lenard. Stability of matter II. *J. Math. Phys.*, 9:698–711, 1967.
- [7] William Desmond Evans, Peter Perry, and Heinz Siedentop. The spectrum of relativistic one-electron atoms according to Bethe and Salpeter. *Comm. Math. Phys.*, 178(3):733–746, July 1996.
- [8] Paul Federbush. A new approach to the stability of matter problem. I. *J. Math. Phys.*, 16:347–351, 1975.
- [9] Paul Federbush. A new approach to the stability of matter problem. II. *J. Math. Phys.*, 16:706–709, 1975.
- [10] E. Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune propriet a dell’atomo. *Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, 6(12):602–607, 1927.
- [11] E. Fermi. Eine statistische Begründung zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendungen auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.*, 48:73–79, 1928.
- [12] P. Gomb s. *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*. Springer-Verlag, Wien, 1 edition, 1949.
- [13] P. Gomb s. Statistische Behandlung des Atoms. In S. Flügge, editor, *Handbuch der Physik. Atome II*, volume 36, pages 109–231. Springer-Verlag, Berlin, 1956.
- [14] Walter Greiner. *Relativistic Quantum Mechanics*, volume 3 of *Theoretical Physics – Text and Exercise Books*. Springer, Berlin, 1 edition, 1990.
- [15] Ira W. Herbst. Spectral theory of the operator $(p^2 + m^2)^{1/2} - Ze^2/r$. *Comm. Math. Phys.*, 53:285–294, 1977.
- [16] Maria Hoffmann-Ostenhof and Thomas Hoffmann-Ostenhof. “Schrödinger inequalities” and asymptotic behavior of the electron density of atoms and molecules. *Phys. Rev. A (3)*, 16(5):1782–1785, 1977.
- [17] Tosio Kato. *Perturbation Theory for Linear Operators*, volume 132 of *Grundlehren der mathematischen Wissenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1966.
- [18] W. Lenz. Über die Anwendbarkeit der statistischen Methode auf Ionengitter. *Z. Phys.*, 77:713–721, 1932.
- [19] Elliott H. Lieb. Erratum: “Variational principle for many-fermion systems” [Phys. Rev. Lett. 46 (1981), no. 7, 457–459; MR 81m:81083]. *Phys. Rev. Lett.*, 47(1):69, 1981.
- [20] Elliott H. Lieb. Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 53(4):603–641, October 1981.
- [21] Elliott H. Lieb. Variational principle for many-fermion systems. *Phys. Rev. Lett.*, 46(7):457–459, 1981.
- [22] Elliott H. Lieb and Michael Loss. *Analysis*. Number 14 in Graduate Studies in Mathematics. American Mathematical Society, Providence, 1 edition, 1996.
- [23] Elliott H. Lieb, Michael Loss, and Heinz Siedentop. Stability of relativistic matter via Thomas-Fermi theory. *Helv. Phys. Acta*, 69(5/6):974–984, December 1996.
- [24] Elliott H. Lieb and Stephen Oxford. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *Intern. J. Quantum Chem.*, 19:427–439, 1981.

- [25] Elliott H. Lieb and Barry Simon. The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids. *Adv. Math.*, 23:22–116, 1977.
- [26] Elliott H. Lieb and Walter E. Thirring. Bound for the kinetic energy of Fermions which proves the stability of matter. *Phys. Rev. Lett.*, 35(11):687–689, September 1975. Erratum: *Phys. Rev. Lett.*, 35(16):1116, October 1975.
- [27] Elliott H. Lieb and Walter E. Thirring. Inequalities for the moments of the eigenvalues of the Schrödinger Hamiltonian and their relation to Sobolev inequalities. In Elliott H. Lieb, Barry Simon, and Arthur S. Wightman, editors, *Studies in Mathematical Physics: Essays in Honor of Valentine Bargmann*. Princeton University Press, Princeton, 1976.
- [28] Elliott H. Lieb and Horng-Tzer Yau. The stability and instability of relativistic matter. *Comm. Math. Phys.*, 118:177–213, 1988.
- [29] J. C. Raynal, S. M. Roy, V. Singh, A. Martin, and J. Stubbe. The “Herbst Hamiltonian” and the mass of boson stars. *Phys. Lett. B*, 320(1–2):105–109, January 1994.
- [30] Michael Reed and Barry Simon. *Methods of modern mathematical physics. I. Functional analysis*. Academic Press, New York, 1972.
- [31] Barry Simon. *Functional Integration and Quantum Physics*. Academic Press Inc. [Harcourt Brace Jovanovich Publishers], New York, 1979.
- [32] Irene A. Stegun. Legendre functions. In Milton Abramowitz and Irene A. Stegun, editors, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, chapter 8, pages 331–353. Dover Publications, New York, 1965.
- [33] Edward Teller. On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Rev. Mod. Phys.*, 34(4):627–631, October 1962.
- [34] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23:542–548, 1927.
- [35] Ricardo Weder. Spectral analysis of pseudodifferential operators. *J. Funct. Anal.*, 20:319–337, 1975.
- [36] E. T. Whittaker and G. N. Watson. *A Course of Modern Analysis; An Introduction to the General Theory of Infinite Processes and of Analytic Functions, with an Account of the Principal Transcendental Functions*. Cambridge University Press, Cambridge, 4 edition, 1927.