arXiv:2301.03431v1 [math.AP] 9 Jan 2023

对 Mittleman 狄拉克-福克模型方法的严格论证

LONG MENG

摘要。本文研究狄拉克-福克模型与电子-正电子哈特里–福克模型之间的关系。我们论证，当忽略真空极化，且精细结构常数 α 较小、光速 c 较大时，狄拉克-福克模型是量子电动力学的一种变分近似。作为推论，我们还证明，当 α 较小或 c 较大时，狄拉克-福克理论中关于原子和分子的无未填充壳层理论成立。证明基于狄拉克-福克模型的一些新性质。

1. 引言

重原子中的电子会受到显著的相对论效应影响。人们普遍认为，量子电动力学能够对此作出描述。本文探讨 Mittleman 提出的一个猜想[18]：当忽略真空极化，且精细结构常数 α 较小、光速 c 较大时，狄拉克-福克模型可以被解释为量子电动力学的一种平均场近似。更确切地说，我们证明，狄拉克-福克基态能量与源自电子-正电子哈特里–福克模型的一个极大-极小问题之间的误差界，其量级为$\mathcal{O}(\frac{\alpha^2}{c^4})$。

在计算化学中， [22] 首次提出的 DF 模型常被采用。它是哈特里–福克模型的一种变体，其中动能算符 $-\frac{1}{2}\Delta$ 被自由狄拉克算子 $\mathcal{D}$取代。尽管原则上它并不具有物理意义，但这一方法能给出更好的结果，与实验数据高度吻合（例如参见 [8, 14]）。与量子电动力学中的模型不同，DF 泛函没有下界。因此，基态能量的严格定义颇为微妙。基于临界点理论， [11, 19]中给出了 DF 方程解存在性的严格结果。随后， [12], 提出了一种基于波函数的基态能量定义：

$$E_{w,q} = \min_{\substack{\Phi\in G_q(H^{1/2}) \\ \Phi \text{ solution of } DF \text{ equations}}} \mathcal{E}(\gamma_\Phi). \tag{1}$$

这里 $\mathcal{E}$是由（4）定义的 DF 泛函， γ_Φ 是与 Φ 相关联的密度矩阵：$=(u_1, \cdots, u_q)\in G_q$ 由（2）定义，而 $\mathcal{D}_{\gamma_\Phi}$ 是由（3）定义的 DF 算子。空间 G_q 是表示 q 电子波函数的函数空间，并且是由下式定义的格拉斯曼流形

$$G_q(H^{1/2}) := \{G \text{ subspace of } H^{1/2}(\mathbb{R}^3;\mathbb{C}^4);\ \dim_{\mathbb{C}}(G) = q\}$$

其中 q 是电子的数量，狄拉克-福克方程的解具有以下形式

$$\mathcal{D}_{\gamma_\Phi} u_j = \epsilon_j u_j, \qquad \epsilon_j \in (0, c^2).$$

此外，DF 哈密顿算符没有下界这一缺陷也引发了对其物理推导的疑问：人们希望证明，DF 模型或其改进变体可以被解释为量子电动力学的近似（参见 [7, 18, 21] 及其中的参考文献）。然而，这一理论会导致发散问题：量子电动力学中出现的某些量（真空能量、真空电荷密度）并不容易赋予明确的意义。目前，人们正通过考察电子-正电子哈特里–福克模型（ep-HF），朝着严格论证的方向迈进。该模型是忽略真空极化的量子电动力学近似（例如参见 [10, 第4节5]）。事实上，真空极化的量级为 $\mathcal{O}(\frac{1}{c^3})$，与相对论效应（量级为 $\mathcal{O}(\frac{1}{c^2})$）相比很小。

2010 数学主题分类。 35Q40, 46N50,81V55.关键词和短语。 狄拉克–福克模型、电子-正电子哈特里–福克模型、Mittleman 猜想、基态能量。

按照 Mittleman 的思路， [18], 在忽略真空极化时，真实的物理基态能量 e_q 应通过在所有允许的单粒子电子子空间上取最大值，来得到 ep-HF 模型的基态能量（见公式（12））。所谓 *Mittleman* 猜想的一种表述认为，相应的基态能量等于 DF 模型的基态能量。从数学角度来看，人们已经研究了 Mittleman 猜想。当原子壳层已填满且电子-电子相互作用较弱时 [4,15] ，或者在氢的情形下 [6]„ 该猜想都非常适用。然而，其他所有情形仍未有定论。

本工作的主要结果（定理 2.11）无论如何都回答了这个问题：当 α 较小且 c 较大时，并且忽略真空极化时，DF基态能量是物理基态能量 e_q 的一个近似，两者之差的量级为 $\mathcal{O}(\frac{\alpha^2}{c^4})$。此外，即使考虑真空极化，DF 模型仍然是量子电动力学的良好近似（见注 2.8）。

我们的证明策略需要深入了解 DF 模型的某些性质。最近， Séré [20]在密度矩阵框架下重新定义了 DF基态能量（见公式（4）和（5））。DF 理论中的电子态位于密度矩阵的一个子集中 Γ_q^+，其中任意密度矩阵 γ均满足 $P_\gamma^+\gamma P_\gamma^+ = \gamma$，其中 $P_\gamma^+ = \mathbb{I}_{(0,\ +\infty)}(\mathcal{D}_\gamma)$。Séré 的证明基于一种新的回缩技术：他构造了一个回缩映射 θ，将密度矩阵的一个子集映射到 Γ_q^+。因此，非线性约束 $\gamma = P_\gamma^+\gamma P_\gamma^+$ 带来的困难转化为一个新泛函 $\mathcal{E}(\theta(\cdot))$结构的复杂性。在继续讨论之前，我们将在第 2 节回顾 DF 模型、ep-HF 模型以及 Mittleman 对基态能量的定义中的基本定义和结果。

有了回缩映射 θ ，我们证明，对于 ep-HF 中任意纯电子态 γ ，当 $\mathcal{E}(\theta(\gamma))$ 足够小时或 $\mathcal{E}(\gamma)$ 足够大时（即定理 3.1），泛函 α 是泛函 c 的近似。因此，当α 足够小或 c 足够大时，DF 模型预期具有与 ep-HF 模型相同的性质：

- 泛函 $\mathcal{E}(\theta(\cdot))$ 具有二阶展开（即命题 3.2）；
- DF 理论中不存在未填满壳层（即定理2.9）。

因此，当 α 足够小时或 c 足够大时（即推论 2.10），DF 模型在密度矩阵框架下的任意基态能量（即（5））等价于波函数框架下的基态能量（即（1）。

得益于 DF 基态能量这两种定义的等价性，第 4 节论证了 DF 模型的合理性：当 α 足够小时且 c 足够大时，在忽略真空极化的情况下，DF 基态能量是量子电动力学中基态能量的近似值

最后，我们将在第 $\mathcal{E}(\cdot)$ 节给出 $\mathcal{E}(\theta(\cdot))$ （即定理3.1）中 5与 [20] 之间误差界估计的技术证明。在附录中，我们回顾所使用的一些基本不等式，并证明与 ep-HF 模型相关的 DF 算子和 DF 型算子的特征函数的有界性。

2. 模型、Mittleman 猜想与主要结果

对于质量为 $m = 1$ 的粒子，自由狄拉克算子定义为

$$\mathcal{D} = -ic\sum_{k=1}^{3}\alpha_k\partial_k + c^2\beta$$

其中光速为 c， 4×4 个复矩阵 α_1、 α_2、 α_3 和 β 的标准形式为:

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{I}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{I}_2 \end{pmatrix}, \alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix},$$

其中 $\mathbb{I}_2$ 是 2×2 单位矩阵，而对于 $k \in \{1、2、3\}$， σ_k 是众所周知的 2×2 泡利矩阵

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

算子 $\mathcal{D}$ 作用于 4–旋量；也就是说，它作用于从 $\mathbb{R}^3$ 到 $\mathbb{C}^4$的函数。它在 $\mathcal{H} := L^2(\mathbb{R}^3$中是自伴的； $\mathbb{C}^4)$, 其定义域为 $H^1(\mathbb{R}^3;\ \mathbb{C}^4)$，二次型定义域为 $H^{1/2}(\mathbb{R}^3;\ \mathbb{C}^4)$（在下文中，若无歧义，分别记作 H^1 和 $H^{1/2}$）。其谱为 $\sigma(\mathcal{D}) = (-\infty, -c^2] \cup [+c^2, +\infty)$。沿用 [11, 19], 中的记号，我们分别用 Λ^+ 和 $\Lambda^- = \mathbb{I}_{\mathcal{H}} - \Lambda^+$ 表示两个正交投影算子

在 $\mathcal{H}$ 上，它们分别对应于 $\mathcal{D}$的正、负特征子空间；也就是说

$$\begin{cases}\mathcal{D}\Lambda^+ = \Lambda^+\mathcal{D} = \Lambda^+\sqrt{c^4 - c^2\Delta} = \sqrt{c^4 - c^2\Delta}\,\Lambda^+;\\ \mathcal{D}\Lambda^- = \Lambda^-\mathcal{D} = -\Lambda^-\sqrt{c^4 - c^2\Delta} = -\sqrt{c^4 - c^2\Delta}\,\Lambda^-.\end{cases}$$

全文中， $\mathcal{B}(W,Y)$ 表示从巴拿赫空间 W到巴拿赫空间 Y的有界线性映射空间，其范数为

$$\|A\|_{\mathcal{B}(W,Y)} := \sup_{u\in W,\,\|u\|_W=1} \|Au\|_Y.$$

记作 $\mathcal{B}(W) := \mathcal{B}(W,W)$。函数空间 $\sigma_1 := \sigma_1(\mathcal{H})$ 定义为

$$\sigma_1 := \{\gamma \in \mathcal{B}(\mathcal{H}); \mathrm{Tr}(|\gamma|) < +\infty\},$$

赋予范数

$$\|\gamma\|_{\sigma_1} := \mathrm{Tr}(|\gamma|).$$

我们还定义

$$X^s := \{\gamma \in \mathcal{B}(\mathcal{H}); \gamma = \gamma^*, (1-\Delta)^{s/4}\gamma(1-\Delta)^{s/4} \in \sigma_1\},$$

赋予范数

$$\|\gamma\|_{X^s} := \|(1-\Delta)^{s/4}\gamma(1-\Delta)^{s/4}\|_{\sigma_1}.$$

特别地，我们记 $X := X^1$ 和 $Y := X^2$。对于任意 $\gamma \in X$，我们还引入以下依赖于 c的范数:

$$\|\gamma\|_{X_c} := \||\mathcal{D}|^{1/2}\gamma|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1} = \|(c^4 - c^2\Delta)^{1/4}\gamma(c^4 - c^2\Delta)^{1/4}\|_{\sigma_1}.$$

对于每个密度矩阵 $\gamma \in X$，存在一组完备的特征函数 $(u_n)_{n\geqslant 1}$，它们属于 γ 中的 $\mathcal{H}$，对应于非递减的特征值序列 $(\lambda_n)_{n\geqslant 1}$ （按其重数计数），使得 γ 可以改写为

$$\gamma = \sum_{n\geqslant 1} \lambda_n |u_n\rangle\langle u_n|$$

其中， $|u\rangle\langle u|$ 表示投影到由函数 u张成的向量空间上的投影算子。 γ 的核 $\gamma(x,y)$为

$$\gamma(x,y) = \sum_{n\geqslant 1} \lambda_n u_n(x) \otimes u_n^*(y)$$

与 γ 相关联的单粒子密度为

$$\rho_\gamma(x) := \mathrm{Tr}_{\mathbb{C}^4}[\gamma(x,x)] = \sum_{n\geqslant 1} \lambda_n |u_n(x)|^2,$$

其中，记号 Tr_4 表示一个 4×4 矩阵的迹。与 q 个电子 $\Phi := (u_1, \cdots, u_q) \in G_q(H^{1/2})$ 的波函数对应的密度矩阵 γ_Φ 可写为

$$\gamma_\Phi := \sum_{n=1}^{q} |u_n\rangle\langle u_n|. \tag{2}$$

对于任意 $\gamma \in X$，自洽 DF 算子定义为

$$\mathcal{D}_\gamma := \mathcal{D} - V + \alpha W_\gamma \tag{3}$$

其中，对于任意 $\psi \in H^{1/2}$,

$$W_\gamma\psi(x) = (\rho_\gamma * W)\psi(x) - \int_{\mathbb{R}^3} W(x-y)\gamma(x,y)\psi(y)dy.$$

这里， V是原子核与电子之间的吸引势， W是电子之间的排斥势。我们考虑静电情形 $W = \frac{1}{|x|}$ 和 $V = -\mu * \frac{1}{|x|}$，其中非负核电荷分布 $\mu \in \mathcal{M}_+(\mathbb{R}^3)$ 满足 $\int_{\mathbb{R}^3} d\mu = Z$。

DF 泛函是

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\gamma) :&= \mathrm{Tr}[(\mathcal{D}-V)\gamma] + \frac{\alpha}{2}\iint_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} \frac{\rho_\gamma(x)\rho_\gamma(y) - \mathrm{Tr}_{\mathbb{C}^4}(\gamma(x,y)\gamma(y,x))}{|x-y|}\,dxdy - c^2\mathrm{Tr}(\gamma)\\ &= \mathrm{Tr}(\mathcal{D}_\gamma\gamma) - \frac{\alpha}{2}\mathrm{Tr}(W_\gamma\gamma) - c^2\mathrm{Tr}(\gamma).\end{aligned} \tag{4}$$

注 2.1. 请注意，对于标准 *DF* 理论，在单位制 $\hbar = c = 1$下，所谓的精细结构常数为 $\alpha \approx \frac{1}{137}$，$Z$ 应替换为 αZ。这里我们更感兴趣的是 α 较小或 c 较大的情形。

为便于后续讨论，我们记 $\alpha_c := \frac{\alpha}{c}$ 和 $Z_c := \frac{Z}{c}$。

2.1. 狄拉克–福克基态能量。 令 q 为电子数，并令

$$\Gamma := \{\gamma \in X; 0 \leqslant \gamma \leqslant \mathbb{I}\mathcal{H}\}, \quad \Gamma_q =: \{\gamma \in \Gamma; \mathrm{Tr}(\gamma) \leqslant q\}.$$

Let

$$P_\gamma^+ = \mathbb{I}_{(0,+\infty)}(\mathcal{D}_\gamma), \quad P_\gamma^- = \mathbb{I}_{(-\infty,0)}(\mathcal{D}_\gamma).$$

在 DF 理论中，相关的电子态集合定义为

$$\Gamma_q^+ := \{\gamma \in \Gamma_q; P_\gamma^+ \gamma P_\gamma^+ = \gamma\}.$$

根据 [20], , DF 模型的基态能量可重新定义为

$$E_q := \min_{\gamma \in \Gamma_q^+} \mathcal{E}(\gamma). \tag{5}$$

以下结果保证了基态的存在。

定理 2.1 （DF 理论中基态的存在性；中的定理 1.2）。 设 $\alpha q \leqslant Z$。在下述假设 *2.2* 下，极小化问题 (5) 存在极小化子 $\gamma_* \in \Gamma_q^+$。此外，$\mathrm{Tr}(\gamma_*) = q$，且任一此类极小化子均可写为

$$\gamma_* = \mathbb{I}_{(0,\nu)}(\mathcal{D}_{\gamma_*}) + \delta \tag{6}$$

其中 $0 < \delta \leqslant \mathbb{I}_{\{\nu\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*})$ 对某个 $\nu \in (0, c^2]$成立。当 $\alpha q < Z$, $\nu \in (0, c^2)$时。

注 2.2。 事实上， $\delta = 0$ 是可能的。但为方便后续讨论，本文设 $\delta > 0$。若$\delta = 0$，则存在一个值 $\nu' < \nu$ 使得 $\gamma_* = \mathbb{I}_{(0,\nu']}(\mathcal{D}_{\gamma_*})$。

否则，$\mathbb{I}_{(0,\nu']}(\mathcal{D}_{\gamma_*}) < \gamma_*$ 对任意 $\nu' < \nu$均成立。于是，对任意 $0 < \nu' < \nu$，存在一个值 $\nu'' \in (\nu', \nu)$，使得 ν'' 是算子 $\mathcal{D}_{\gamma_*}$的特征值。这意味着 ν是谱的一个聚点，且 $\mathcal{D}_{\gamma_*}$ 在 $(0, \nu)$中有无穷多个正特征值。因此，$\mathrm{Tr}(\gamma_*) \geqslant \mathrm{Tr}[\mathbb{I}_{(0,\nu)}(\mathcal{D}_{\gamma_*})] = +\infty$ 这与$\mathrm{Tr}(\gamma_*) \leqslant q$这一事实矛盾。

As假设 2.2。 *[20,* 定理 *1.2* 和注释 *1.3]* 设 $\kappa(\alpha, c) := 2(\alpha_c q + Z_c)$。假设 t

(1) $\kappa(\alpha, c) < 1 - \frac{\pi}{4}\alpha_c q$; *(2)* 存

在 $R > 0$ 使得:

$$(1 - \kappa(\alpha, c) - \frac{\pi}{4}\alpha_c q)^{-1/2} q < R < \frac{2\sqrt{(1 - \kappa(\alpha, c))\lambda_0(\alpha, c)}}{\pi\alpha_c}$$

其中 $\lambda_0(\alpha, c) := (1 - \text{最大值}(\alpha_c q, Z_c))$。

定理 2.1 的证明基于一个回缩 $\theta(\gamma)$ 其定义为

$$\theta(\gamma) := \lim_{n \to +\infty} T^n(\gamma)$$

with

$$T^n(\gamma) = T(T^{n-1}(\gamma)), \quad T(\gamma) = P_\gamma^+ \gamma P_\gamma^+.$$

回缩 θ 的存在性基于以下内容。

引理 2.3 （回缩的存在性；命题 2.1 和命题 2.9，见 [20]）。 假设$\kappa(\alpha, c) < 1$且 $a(\alpha, c) := \frac{\pi\alpha_c}{4\sqrt{(1-\kappa(\alpha, c))\lambda_0(\alpha, c)}}$。给定 $R < \frac{1}{2a(\alpha, c)}$，~~设 $A(\alpha, c) :=$ 最大值$(\frac{1}{1-2a(\alpha, c)R}, \frac{2+a(\alpha, c)q}{2})$，并令~~

$$\mathcal{U}_R := \{\gamma \in \Gamma_q; \frac{1}{c}\||\gamma|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1} + \frac{A(\alpha, c)}{c^2}\|T(\gamma) - \gamma\|_{X_c} < R\}.$$

那么， T 将 $\mathcal{U}_R$ 映射到 $\mathcal{U}_R$，并且对于任意 $\gamma \in \mathcal{U}_R$， 序列 $(T^n(\gamma))_{n \geqslant 0}$ 收敛到极限 $\theta(\gamma) \in \Gamma_q^+$。此外，对于任意 $\gamma \in \mathcal{U}_R$,

$$\begin{aligned} \|T^{n+1}(\gamma) - T^n(\gamma)\|_{X_c} &\leqslant L(\alpha, c)\|T^n(\gamma) - T^{n-1}(\gamma)\|_{X_c}, \\ \|\theta(\gamma) - T^n(\gamma)\|_{X_c} &\leqslant \frac{L(\alpha, c)^n}{1 - L(\alpha, c)}\|T(\gamma) - \gamma\|_{X_c} \end{aligned} \tag{7}$$

其中 $L(\alpha, c) = 2a(\alpha, c)R$。

特别是， $T(\mathcal{U}_R) \subset \mathcal{U}_R$ 在 [20, 命题 2 中证明了这一性质。9]。

注 2.3。 固定 q, R, Z。若 α 较小或 c 较大，显然有 $a(\alpha, c) \ll 1$。因此，此时条件 $R < \frac{1}{2a(\alpha, c)}$ 自动满足。

因此，可以定义狄拉克–福克能量：

定义 2.4 (狄拉克–福克能量)。 设 $\kappa(\alpha, c)$, $a(\alpha, c)$, R 以及 $\mathcal{U}_R$ 如引理 2.3所述给定。对于任意$\gamma \in \mathcal{U}_R$， γ 的狄拉克–福克能量定义为

$$E(\gamma) = \mathcal{E}(\theta(\gamma)). \tag{8}$$

根据 [20, 推论 2.12], 任意极小化子 γ_* （5）均位于 $\mathcal{U}_R$ 只要假设2.2 在关于 α, c 和 R的假设 2.2 下成立。因此，在假设 2.2下，

$$E_q = \min_{\gamma \in \mathcal{U}_R} E(\gamma).$$

2.2. **电子–正电子哈特里–福克理论**。 所谓的电子–正电子哈特里–福克变分问题由 Bach 等人 和 Barbaroux 等人 [1, 2, 5]提出：对于任意给定的狄拉克海 $P_g^- := 1 - P_g^+ = \mathbb{I}_{(-\infty,\ 0)}(\mathcal{D}_g)$ 满足 $g \in X$，与该狄拉克海 P_g^-相关联的 ep-HF 理论中的电子态集合定义为

$$\Gamma_q^{(g)} := \{\gamma \in X;\ -P_g^- \leqslant \gamma \leqslant P_g^+,\ P_g^+ \gamma P_g^- = 0,\ 0 \leqslant \mathrm{Tr}(\gamma) \leqslant q\}.$$

根据 [5, 引理 3.7], , 对于任意 $g \in X$，与狄拉克海 P_g^-相关联的 ep-HF 基态能量可定义为

$$e_q^{(g)} := \min_{\gamma \in \Gamma_q^{(g)}} \mathcal{E}(\gamma). \tag{9}$$

ep-HF 理论中基态的存在性由 [5, 定理 3.9、定理 4.3 和定理 4.6]证明。

定理 2.5 （ep-HF 理论中基态的存在性）。 假设 $g \in X$， $q \in \mathbb{N}$， $\alpha q \leqslant Z < \frac{\sqrt{3}}{2} c$且

$$\pi \alpha_c (1/4 + \max\{\mathrm{Tr}(g), q\}) + 4\alpha_c \mathrm{Tr}(g) < \mu_{Z_c}. \tag{10}$$

这里 μ_{Z_c} 对任意 $Z_c \in [0, \frac{\sqrt{3}}{2})$ 是一个非负常数，定义见下文注2.4 。于是，问题 (9) 存在一个极小化子 $\gamma^{(g)} \in \Gamma_q^{(g)}$满足 $\mathrm{Tr}(\gamma^{(g)}) = q$。此外，不存在未填满的壳层，也就是说，存在某个 $0 < \nu < c^2$,

$$\gamma^{(g)} = \mathbb{I}_{(0,\nu]}(P_g^+ \mathcal{D}_{\gamma^{(g)}} P_g^+). \tag{11}$$

注 2.4. 在 *[5, 引理 A.2]*对于任意 $a \in (-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$， μ_a 是 $[0, C_a^2]$中 μ 的最大值，使得

$$\mu + \frac{C_a^2 a^2}{(C_a^2 - \mu)} \leqslant 1$$

with

$$C_a := \frac{1}{3}\left(-4|a| + \sqrt{9 + 4a^2}\right) > 0.$$

2.3. **Mittleman 基态能量与相对论效应**。 ep-HF 理论中的狄拉克海集合定义为

$$\mathcal{P} = \{P_g^-; g \in X\}.$$

根据 Mittleman [18], , 若忽略真空极化，则物理基态能量定义为

$$e_q := \sup_{P_g^- \in \mathcal{P}} e_q^{(g)}. \tag{12}$$

DF 模型的一个理论依据是 Mittleman 猜想。其一种表述如下。

猜想 2.6 (Mittleman 猜想)。 对于 α 较小且 c 较大时， $E_q = e_q$。

令 $\sigma_i(D - V)$ 为 i 对应的第 $D - V$ 个特征值（按重数计）。文献 [4, 6] 证明了，Mittleman 猜想 2.6 在 $q = 1$ 或 $\sigma_q(D - V) < \sigma_{q+1}(D - V)$ 时成立，但在其他任何情况下都可能不成立。因此，我们转而研究以下较弱的问题。

猜想 2.7（弱Mittleman猜想）。 *DF* 模型是 *ep-HF* 模型的一种近似。更确切地说，当 α 较小且 c 较大时， $e_q \leqslant E_q \leqslant e_q + o_{\alpha_c \to 0}(c^{-2})$。

在相对论性量子化学中，相对论效应的量级为 $\frac{1}{c^2}$；也就是说，相对论模型（例如狄拉克–福克模型）与相应的非相对论模型（例如哈特里-福克）之间的误差界，参见例如 [16, 17]。从数学上看，在 [13] 中，研究了约化狄拉克-福克模型与非相对论托马斯-费米模型之间的误差界，其中 q 足够大且 $\alpha q = \kappa$ 固定。更确切地说，

$$E_q^{\mathrm{rDF}} = e_{\mathrm{TF}} \alpha^2 q^{\frac{7}{3}} + \frac{Z^2}{2} + C_{\mathrm{rela}}(c) + o_{q \to \infty}(1)$$

with

$$C_{\mathrm{rela}}(c) := \sum_{n \geqslant 1} \{\sigma_n(\mathcal{D} - \frac{Z}{|x|} - c^2) - \sigma_n(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{|x|})\}.$$

项 e_{TF} 是托马斯-费米基态能量，项 $\frac{Z^2}{2}$ 是 Scott 修正，而 C_{rela} 是相应的相对论效应。容易看出，C_{rela} 的量级为 $\frac{1}{c^2}$。

猜想2.7 表明，DF 模型确实捕捉到了基态能量$\frac{1}{c^2}$ 中计入的所有量级为 e_q的相对论效应。

2.4. **主要结果**。 本文主要关注非相对论区域（即 $c \gg 1$）和弱电子-电子相互作用区域（即 $\alpha \ll 1$）。在非相对论极限（即 $c \to +\infty$）下，我们有 $\kappa(\alpha, c) \to 0$, $\lambda_0(\alpha, c) \to 1$ 并且，根据备注 2.4， $\mu_{Z_c} \to \mu_0 = 1$。因此，只要 2.2 假设以及条件（10）（对于任意 $g \in \Gamma_q$）就会自动满足，只要 c 足够大。

类似地，在弱电子–电子相互作用极限下，若 $c > 2Z$，则有 $\kappa(\alpha, c) \to 2Z_c < 1$ 且 $\lambda_0(\alpha, c) \to 1 - Z_c > 0$ 当 $\alpha \to 0$时，并且 $\mu_{Z_c} > 0$。因此不难看出，只要 2.2 假设以及条件（10）（对于任意 $g \in \Gamma_q$）也会得到满足，只要 α 足够小。

因此，我们作出如下假设。

假设 2.8. 令 $Z \in \mathbb{R}^+$ 和 $q \in \mathbb{N}^+$ 为固定值。我们假设 α， $c \in \mathbb{R}^+$ 的选取满足 t $\alpha < \frac{Z}{q}$ an并且 $c > 2Z$ 及以下条件之一成立：

(1)（非相对论区域） c 足够大；*(2)*（弱电子-电子相互作用区间） α 足够小。

注释 2.5. 情形 $\alpha q = Z$ 如注释 *3.2*所述，目前尚无法处理。

注 2.6. 在假设 *2.8*下，容易看出存在一个常数 $C > 0$ ，它独立于α 和 c，使得 $C < 1 - \kappa(\alpha, c) \leqslant \lambda_0(\alpha, c) \leqslant 1$。此外，当 R 固定时，则有$R < \frac{1}{2a(\alpha, c)}$和$L(\alpha, c) < 1 - C$ 其中 $a(\alpha, c)$ 和 $L(\alpha, c)$ 在~~引理 2.3~~中给出。

回忆一下，$E_{w,q}$ 是基于式（1）中给出的波函数的 DF 基态能量，而 E_q是在式（5）所给密度矩阵框架下的 DF 基态能量。我们的第一个结果涉及这两种 DF 基态能量定义之间的关系。

定理 2.9（DF 理论中不存在未填满壳层）。 设 $q \in \mathbb{N}^+$。那么在假设*2.8*下，无未填满壳层性质成立：任意极小化子 γ_* *of* E_q 都满足 $\gamma_* = \mathbb{I}_{(0, \nu]}(\mathcal{D}_{\gamma_*})$。

因此，

推论 2.10. 在假设 *2.8*下， $E_q = E_{w,q}$。

定理 2.9 和推论2.10 的证明推迟到第3.2节末尾。根据 [4, 公式 (13)]， $e_q \leqslant E_{w,q}$ 对 α 充分小和 c 充分大时均成立。因此，

$$e_q \leqslant E_q. \tag{13}$$

根据定义，对任意 $g \in \mathcal{P}$, $e_q^{(g)} \leqslant e_q$。为证明 Mittleman 猜想，我们将在第 4节研究 E_q 与 $e_q^{(g)}$。

本文的另一个主要结果如下。

定理 2.11 (弱Mittleman猜想). 设 $Z \in \mathbb{R}^+$ 和 $q \in \mathbb{N}^+$。当 α 充分小时且c 充分大时，存在一个常数 $C > 0$ 使得

$$e_q \leqslant E_q \leqslant e_q + C\frac{\alpha^2}{c^4}, \tag{14}$$

其中 γ_* 使 E_q 取得最小值，而 $\gamma^{(\gamma*)}$ 使 $e^{(\gamma*)}$ 取得最小值。

证明见第 4 节。正如引言中所解释的，这个误差界远小于相对论效应，因此为 DF 模型提供了依据。

注 2.7。 实际上，根据 *[4, 定义 2]*， $\mathcal{H}$ 中的任意正交投影算子 ϵ都与 Λ^+相差至多 c，只要其足够大。因此，(13)和定理 *2.11* 在只假设 c 足够大的情况下仍然成立。

注 2.8 （含真空极化的 DF 模型论证）。 在完整量子电动力学理论中，真空极化等典型的量子电动力学效应量级为 $\mathcal{O}(\frac{1}{c^3})$ （例如参见 *[9, 第 5 章5]*）。因此，*Mittleman* 给出的基态能量 e_q 和 *DF*基态能量对完整量子电动力学模型的描述，其误差界量级为 $\mathcal{O}(\frac{1}{c^3})$。

3. Properties of the DF model

在研究 Mittleman 猜想之前，我们需要更深入地了解 DF 模型的性质。弱Mittleman猜想证明中的关键要素如下。

定理 3.1 (DF 泛函与狄拉克–福克能量之间的误差界)。 设 R， $Z \in \mathbb{R}^+$ 和$q \in \mathbb{N}^+$ 为固定值。设 $\kappa(\alpha, z) < 1$ 和 $L(\alpha, c) = 2a(\alpha, c)R < 1$ 如引理 *2.3*中所给定。则对于任意满足$\gamma \in \mathcal{U}_R$ 的 $P_g^+\gamma P_g^+ = \gamma$，其中 $g \in \Gamma_q$,

$$|E(\gamma) - \mathcal{E}(\gamma)| \leqslant \frac{5\pi^2(6+\pi)(R+q)}{4(1-\kappa(\alpha,c))^4\lambda_0^{5/2}(\alpha,c)(1-L(\alpha,c))^2}\frac{\alpha^2}{c^2}\|g-\gamma\|_X^2. \tag{15}$$

此外，若 g， $\gamma \in Y$，

$$|E(\gamma) - \mathcal{E}(\gamma)| \leqslant \frac{5(6+\pi)(R+q)}{(1-\kappa(\alpha,c))^4\lambda_0^{9/2}(\alpha,c)(1-L(\alpha,c))^2}\frac{\alpha^2}{c^4}\left(32\|g-\gamma\|_Y + c\|[W_{g-\gamma},\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right)^2. \tag{16}$$

证明推迟到第 5 节。

在继续之前，我们先简要说明该定理的含义：

(1) 对于 ep-HF 模型中的任意纯电子量子态（即任意满足 $P_g^-\gamma P_g^- = 0$ 的 $\gamma \in \Gamma_q^{(g)}$），$\gamma$ 的狄拉克–福克能量是相应 ep-HF 能量的近似。更确切地说，若对某个 $R > 0$ 有 $\gamma \in \mathcal{U}_R$，则

$$|E(\gamma) - \mathcal{E}(\gamma)| \leqslant C(\alpha, c)\alpha_c^2.$$

（2）DF 模型是与狄拉克海相关的 ep-HF 模型的近似 $P_{\gamma*}^-$。该结果将在第 4 节中证明。

因此，可以推断，正如引言中所述，ep-HF 模型的某些性质可以转移到 DF 模型。

3.1. DF 能量的二阶展开。容易看出，对于任意 γ 和 h 属于 $\Gamma_q^{(g)}$和 $t \in \mathbb{R}$ 且满足 $\gamma + th \in \Gamma_q^{(g)}$，我们有 ep-HF能量的如下展开式

$$\mathcal{E}^{(g)}(\gamma + th) = \mathcal{E}^{(g)}(\gamma) + t\mathrm{Tr}[(\mathcal{D}_\gamma - c^2)h] + \frac{\alpha t^2}{2}\mathrm{Tr}[W_h h].$$

这里 $\mathcal{E}^{(g)} = \mathcal{E}|_{\Gamma_q^{(\alpha)}}$表示 ep-HF 理论中电子态的能量。由定理2.11，我们得到 DF 能量的如下展开式。

命题 3.2 （DF 能量的二阶展开）。设 R、$Z \in \mathbb{R}^+$ 和 $q \in \mathbb{N}^+$ 为固定值。设 $\kappa(\alpha, z) = 2(\alpha_c q + Z_c) < 1$ 和 $R < \frac{1}{2a(\alpha,\ c)}$。~~给定任意~~ $\gamma \in \mathcal{U}_R \cap \Gamma_q^+$ 以及满足 $P_\gamma^+ h P_\gamma^+ = h$ 的任意 $h \in X$，则对于满足 $\gamma + th \in \mathcal{U}_R$ 的任意 $t \in \mathbb{R}$，我们有

$$E(\gamma + th) = E(\gamma) + t\mathrm{Tr}[(\mathcal{D}_\gamma - c^2)h] + \frac{\alpha t^2}{2}\mathrm{Tr}[W_h h] + t^2\alpha_c^2 Error_\gamma(h,t), \tag{17}$$

其中

$$|Error_\gamma(h,t)| \leqslant \frac{5\pi^2(6+\pi)(R+q)}{4(1-\kappa(\alpha,c))^4\lambda_0^{5/2}(\alpha,c)(1-L(\alpha,c))^2}\|h\|_X^2.$$

证明。 设 $Error_\gamma(h,t) := \frac{1}{\alpha_c^2 t^2}[E(\gamma+th)-\mathcal{E}(\gamma+th)]$。注意到 $\gamma \in \mathcal{U}_R \cap \Gamma_q^+$意味着 $\theta(\gamma)=\gamma$和 $E(\gamma)=\mathcal{E}(\gamma)$。于是

$$E(\gamma+th) = E(\gamma) + \mathcal{E}(\gamma+th) - \mathcal{E}(\gamma) + t^2\alpha_c^2 Error_\gamma(h,t).$$

另一方面，

$$\mathcal{E}(\gamma+th) - \mathcal{E}(\gamma) = t\mathrm{Tr}[(\mathcal{D}_\gamma - c^2)h] + \frac{\alpha t^2}{2}\mathrm{Tr}[W_h h].$$

因此（17）。 $Error_\gamma(h$ 的 $t)$ 有界性可直接由定理 3.1 推出，因为 $\gamma + th = P_\gamma^+(\gamma + th)P_\gamma^+$。□

注 3.1。 在 *[20,* 定理 *2.10]* 中证明了，回缩 θ 可微，且其微分在 $\mathcal{U}_R$上有界且一致连续。此外，

$$d\theta(\gamma)h = P_\gamma^+ h P_\gamma^+ + b_\gamma(h) + b_\gamma(h)^*, \tag{18}$$

其中 $b_\gamma(h) = P_\gamma^+ b_\gamma(h) P_\gamma^-$。因此，若 $h = P_\gamma^+ h P_\gamma^+$，

$$E(\gamma+th) - E(\gamma) = t\mathrm{Tr}[(D_\gamma - c^2)h] + te_\gamma(h,t)$$

其中 $e_\gamma(h,\ t)$ 关于 $t \in [0,\ t_0]$ 一致等度连续，其中 t_0 足够小。与 *[20],*相比，我们可以得到狄拉克–福克能量 $E(\cdot)$ 关于 t的二阶可微性。

实际上，根据 (18)，若满足 $h \in X$ 使得 $h = P_\gamma^+ h P_\gamma^+$，则可以证明

$$\|P_\gamma^+ d^2\theta(\gamma)[h,h]P_\gamma^+\|_X + \|P_\gamma^- d^2\theta(\gamma)[h,h]P_\gamma^-\|_X < C(\alpha,c)\alpha_c^2\|h\|_X^2,$$

由此我们还可以推出命题 *3.2* 对 $t \in [0,\ t_0]$ 当某个 t_0 足够小时成立。

3.2. **狄拉克-福克理论中不存在未填满壳层**。 在 [5, 定理 4。6], 中已证明，ep-HF 模型不存在未填满壳层。证明基于 ep-HF 泛函的二阶展开。这里我们将利用命题 3.2 研究 DF 理论在 α 足够小或 c 足够大时是否具有同样的性质：接下来我们转向

定理 *2.9* 的证明。 为了证明无未填满壳层性质，我们只考虑非相对论区域： $\alpha q < Z$，且 $c > 2Z$ 足够大。弱电子-电子相互作用区间也可以用同样的方法处理，只需在证明中将 [12,定理 3] 替换为 [11, 引理 2。1] 即可。

为清晰起见，我们在依赖于 c 的量上加上上标 c 。我们采用反证法，假设存在一个序列 $c_n \to +\infty$ ，使得 $\gamma_*^{c_n} \neq \mathbb{I}_{(0,\ \nu^{c_n}]}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})$。

证明思路与 [3,5] 中的基本相同：我们将找到一个密度矩阵序列 $(h^{c_n})_n$ ，使得在取子列后，对于 $t \in (0,$ 当 $t_0 > 0$ 足够小时， $t_0]$

$$0 \leqslant E^{c_n}(\gamma_*^{c_n} + th^{c_n}) - E_q^{c_n} < 0.$$

然而，与 [3,5], 相比，依赖于 c_n 使证明变得复杂。随着光速 c_n变化，极小化子 $\gamma_*^{c_n}$也会随之变化。为得出矛盾，我们首先需要验证对于任意 $t \in (0,\ t_0]$，序列 $(h^{c_n})_n$ 和 $(\gamma_*^{c_n} + th^{c_n})_n$ 的存在性。为此，我们需要对 $\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}$进行谱分析。因此，证明分为三个步骤。步骤 1 总结 DF 算子 $\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}$的谱性质。步骤 2 构造序列 $(h^{c_n})_n$。为了使用命题3.2，我们将找到一个常数 $R > 0$ ，使得在假设 2.8下，$\gamma_*^{c_n} \in \mathcal{U}_R$ 且 $\gamma_*^{c_n} + th^{c_n} \in \mathcal{U}_R$。最后，在步骤 3 中，我们得出矛盾。

步骤 1. 对 $\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}$ 进行谱分析。这里我们使用以下结果。

引理 3.3. *[20,* 引理 *3.4]* 在假设 *2.8*下，存在常数 $\tau < 0$ 与 c_n无关，且存在整数 $M > q$ 与 c_n 无关，使得对于任意 $\gamma \in \Gamma_q$，平均场算子 $\mathcal{D}_\gamma^{c_n}$至少有 q个特征值（按重数计）位于区间 $[0,\ c^2-\tau]$ 且在 M中至多有 [0个特征值， $1-\frac{\tau}{2}$]。

由此引理可得，

$$\mathrm{Rank}(\gamma_*^{c_n}) \leqslant \mathrm{Rank}(\mathbb{I}_{(0,1-\frac{\tau}{2}]}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})) \leqslant M. \tag{19}$$

于是 $\gamma_*^{c_n}$可写为

$$\gamma_*^{c_n} = \sum_{k=1}^{M} \mu_k^c \left|\psi_k^c\right\rangle \left\langle\psi_k^c\right|, \quad 0 \leqslant \mu_k^{c_n} \leqslant 1,$$

其中，$\psi_1^{c_n}$、$\cdots$、$\psi_M^{c_n}$是算子 $\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}$的前 M 个特征函数，其对应的特征值 $\nu_k^{c_n}$满足 $\nu_1^{c_n} \leqslant \nu_2^{c_n} \cdots \leqslant \nu_M^{c_n}$。

步骤 2. 构造 h^{c_n}。回想一下 $\gamma_*^{c_n} = \mathbb{1}_{(0,\ \nu^{c_n})}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}) + \delta^{c_n}$ 其中 $0 < \delta^{c_n} \leqslant \mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})$。由于 $\gamma_*^{c_n} \neq \mathbb{1}_{(0,\ \nu^{c_n}]}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})$，因此 $0 < \delta^{c_n} < \mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})$。由此，根据（19）以及以下事实$\mathrm{Tr}(\delta^{c_n}) \in \mathbb{N}$ 可得

$$2 \leqslant \mathrm{Rank}(\mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})) \leqslant M,$$

and

$$1 \leqslant \mathrm{Tr}(\delta^{c_n}) \leqslant \mathrm{Tr}(\mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})) - 1 = \mathrm{Rank}(\mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})) - 1.$$

因此，对于某个指标 $0 \leqslant a^{c_n}$、$b^{c_n} \leqslant M$ 和 $a^{c_n} \neq b^{c_n}$，存在 δ^{c_n} 的两个特征值 $\mu_{a^{c_n}}^{c_n}$ 和 $\mu_{b^{c_n}}^{c_n}$，其对应的特征函数为 $\psi_{a^{c_n}}^{c_n}$、$\psi_{b^{c_n}}^{c_n} \in \ker(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n} - \nu^{c_n})$，使得

$$0 \leqslant \mu_{a^{c_n}}^{c_n} \leqslant \frac{\mathrm{Tr}(\delta^{c_n})}{\mathrm{Rank}(\mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}))} \leqslant \frac{M-1}{M} \quad \text{and} \quad \frac{1}{M} \leqslant \frac{\mathrm{Tr}(\delta^{c_n})}{\mathrm{Rank}(\mathbb{1}_{\{\nu^{c_n}\}}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}))} \leqslant \mu_{b^{c_n}}^{c_n} \leqslant 1. \tag{20}$$

这里我们利用这样一个事实：对于任意非负数 f_1、$\cdots$、f_J，总存在常数 f_{j_1}和f_{j_2}，使得 j_1、$j_2 \in \{1$、$\cdots$、$J\}$ 满足

$$f_{j_1} \leqslant \frac{1}{J}\sum_{j=1}^{J} f_j \leqslant f_{j_2}.$$

令 $h^{c_n} = |\psi_{a^{c_n}}^{c_n}\rangle\langle\psi_{a^{c_n}}^{c_n}| - |\psi_{b^{c_n}}^{c_n}\rangle\langle\psi_{b^{c_n}}^{c_n}|$，并取 $t_0 = \frac{1}{M}$。那么，对于 $t \in (0,\ \frac{1}{M}]$，我们有 $\gamma_*^{c_n} + th^{c_n} \in \Gamma_q$。我们将固定一个常数 $R > 0$，使其与 c_n 无关，并满足 $\gamma_*^{c_n} \in \mathcal{U}_R^{c_n}$以及 $\gamma_*^{c_n} + th^{c_n} \in \mathcal{U}_R^{c_n}$。根据引理 B.1，

$$\|\gamma_*^{c_n}\|_X \leqslant K^2 q.$$

容易看出，当 $R > Kq$ 时，由于 $T_{c_n}(\gamma_*^{c_n}) = \gamma_*^{c_n}$，我们有 $\gamma_*^{c_n} \in \mathcal{U}_R^{c_n}$，并且

$$\frac{1}{c_n}\|\gamma_*^{c_n}|\mathcal{D}^{c_n}|^{1/2}\|_{\sigma_1} \leqslant \|\gamma_*^{c_n}(1-\Delta)^{1/4}\|_{\sigma_1} \leqslant q^{1/2}\|\gamma_*^{c_n}\|_X^{1/2} \leqslant qK < R.$$

我们将求出常数 R 使得 $\gamma_*^{c_n} + th^{c_n} \in \mathcal{U}_R^{c_n}$。为简单起见，令 $\gamma_t^{c_n} := \gamma_*^{c_n} + th^{c_n}$。由于 $0 \leqslant \gamma_t^{c_n} \leqslant \mathbb{1}_{(0,\ c_n^2)}(\mathcal{D}_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n})$ 且 $\gamma_t^{c_n} \in \Gamma_q$，再次由引理 B.1 可得，

$$\frac{1}{c_n}\|\gamma_t^{c_n}|\mathcal{D}^{c_n}|^{1/2}\|_{\sigma_1} \leqslant Kq.$$

于是，由下文的引理 5.4 以及假设 2.8，存在一个常数 C 使得

$$\begin{aligned}\frac{A(\alpha,c_n)}{c^2}\|T_{c_n}(\gamma_t^{c_n}) - \gamma_t^{c_n}\|_{X_{c_n}} &\leqslant CA(\alpha,c_n)R\frac{\alpha_{c_n}}{c_n^2}t\|h^{c_n}\|_X \\ &\leqslant CqK^2A(\alpha,c_n)R\frac{\alpha_{c_n}}{c_n^2}.\end{aligned}$$

我们取 $R = 2(1+K^2)q$。于是，当 c_n 充分大时，根据注 2.6，$\frac{\pi}{4}\alpha_{c_n} \leqslant a(\alpha,\ c_n) \leqslant C\alpha_{c_n}$，且 $A(\alpha, c_n) \leqslant 2$。因此，当 c_n 充分大时，我们可得

$$\frac{A(\alpha,c_n)}{c^2}\|T_{c_n}(\gamma_t^{c_n}) - \gamma_t^{c_n}\|_{X_{c_n}} \leqslant \frac{Cq\alpha}{c_n^3}R \leqslant \frac{R}{2}.$$

因此，

$$\frac{1}{c_n}\|\gamma_t^{c_n}|\mathcal{D}^{c_n}|^{1/2}\|_{\sigma_1} + \frac{A(\alpha,c_n)}{c_n^2}\|T_{c_n}(\gamma_t^{c_n}) - \gamma_t^{c_n}\|_{X_{c_n}} \leqslant \frac{R}{2} + \frac{(1+K^2)q}{2} < R.$$

Th对我们而言，存在一个常数 $R > 0$ 与 c_n 无关，使得在假设 2.8下，$\gamma^{(\gamma_*)} \in \mathcal{U}_R^{c_n}$.

第 3 步：导出矛盾。 记 $\psi_j^{c_n} := (f_{j,\alpha}^n)_{q\leqslant\alpha\leqslant 4}$ 对任意 $1\leqslant j\leqslant M$。由命题3.2，可得

$$\begin{aligned}
0 \leqslant & E^{c_n}(\gamma_*^{c_n}+th^{c_n})-E_q^{c_n}=E^{c_n}(\gamma_*^{c_n}+th^{c_n})-E^{c_n}(\gamma_*^{c_n}) \\
&=(\nu^{c_n}-\nu^{c_n})t+\frac{\alpha t^2}{2}\mathrm{Tr}[W_{h^{c_n}}h^{c_n}]+t^2\alpha_{c_n}^2 Error_{\gamma_*^{c_n}}^{c_n}(h^{c_n}) \\
&\leqslant C(\alpha,c)t^2(R+q)\alpha_{c_n}^2-\frac{\alpha t^2}{2}\int\limits_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3}\sum_{\alpha,\beta}\frac{\left|\det\begin{pmatrix}f_{a^{c_n},\alpha}^n(x) & f_{b^{c_n},\beta}^n(x)\\ f_{a^{c_n},\beta}^n(y) & f_{b^{c_n},\beta}^n(y)\end{pmatrix}\right|^2}{|x-y|}dxdy \\
&\leqslant C\frac{\alpha^2t^2}{{c_n}^2}-\frac{\alpha t^2}{2}\min_{1\leqslant j<k\leqslant M}\int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3}\sum_{\alpha,\beta}\frac{\left|\det\begin{pmatrix}f_{j,\alpha}^n(x) & f_{k,\beta}^n(x)\\ f_{j,\beta}^n(y) & f_{k,\beta}^n(y)\end{pmatrix}\right|^2}{|x-y|}dxdy. \qquad (21)
\end{aligned}$$

根据 $\sigma_k^{c_n}$ 的性质，我们还有 $\lim_{n\to+\infty}{\nu^{c_n}}^2-{c_n}^2\leqslant\lim_{n\to+\infty}{\sigma_M^{c_n}}^2-{c_n}^2<0$。此时，仿照 [12，定理 3]，的论证，取子列后，存在一列函数 $(\psi_k)_{1\leqslant k\leqslant M}$，使得 $((\psi_k^{c_n})_{1\leqslant k\leqslant M})_n\to(\psi_k)_{1\leqslant k\leqslant M}$ 于 $H^1(\mathbb{R}^3$ 中；$\mathbb{C}^4)$。由于 $\frac{1}{|x|}$ 的正定性，取子列后，当 c' 足够大时，存在一个常数 C'，使得

$$\inf_{c_n>c'}\min_{1\leqslant i<j\leqslant M}\int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3}\sum_{\alpha,\beta}\frac{\left|\det\begin{pmatrix}f_{j,\alpha}^n(x) & f_{k,\beta}^n(x)\\ f_{j,\beta}^n(y) & f_{k,\beta}^n(y)\end{pmatrix}\right|^2}{|x-y|}dxdy\geqslant C'>0. \qquad (22)$$

将（22）代入（21），取子列后，当 c_n 足够大时，

$$0\leqslant C\frac{\alpha^2t^2}{c_n^2}-C'\frac{\alpha t^2}{2}<0,$$

由此得到矛盾。因此，对于任意足够大的 c（即 $c>c'$），极小化子可改写为

$$\gamma_*^c=\mathbb{I}_{(0,\nu^c]}(\mathcal{D}_{\gamma_*^c}^c).$$

证明至此结束。 □

注释 3.2。 遗憾的是，由于引理 *3.3*，我们无法达到情形 $\alpha q=Z$。根据定理 *2.1*，当 $\alpha q=Z$ 时，可能出现情形 $\nu=c^2$。在这种情况下，如果定理 *2.9* 仍然成立（即，$\gamma_*^c=\mathbb{I}_{(0,\,c^2]}(\mathcal{D}_{\gamma_*^c}^c)$），那么 $\mathrm{Tr}(\gamma_*^c)=+\infty$，这是不可能的。然而，一旦我们证明了当 $\alpha q=Z$ 时 $\nu<c^2$ 严格成立，就可以得到无未填满壳层性质。

现在我们利用无未填满壳层性质证明以下结论。

推论的证明 *2.10*。设 γ_* 是 E_q 的一个极小化子。事实上，$\gamma_*=\mathbb{I}_{(0,\,\nu]}(\mathcal{D}_{\gamma_*})$ 是一个投影算子，且 $\mathrm{Tr}(\gamma_*)=q$。于是，极小化子 γ_* 可以改写为

$$\gamma_*:=\sum_{n=1}^{q}|u_n\rangle\langle u_n|.$$

那么，$\Phi_*=(u_1、\cdots、u_n)\in G_q(H^{1/2})$ 和 Φ_* 满足 DF 方程。因此，$E_q=\mathcal{E}(\gamma_*)\leqslant E_{w,\,q}$。

另一方面，设 $\Phi_*:=(u_1,\cdots,u_q)$ 是 $E_{w,\,q}$ 的一个极小化子。那么 Φ_* 是 DF 方程的一个解。因此 $P_{\gamma_{\Phi_*}}^+\gamma_{\Phi_*}P_{\gamma_{\Phi_*}}^+=\gamma_{\Phi_*}$。于是 $\gamma_{\Phi_*}\in\Gamma_q^+$，且 $E_{w,\,q}=\mathcal{E}(\gamma_{\Phi_*})\leqslant E_q$。由此可知，在假设 2.8下，$E_q=E_{w,\,q}$ □

4. DF 模型是 ep-HF 模型的一种近似

现在可以证明定理 2.11。这是由（13）和以下命题直接推出的。

命题 4.1（DF 模型是 ep-HF 模型的一种近似）。设 $\gamma_*\in\Gamma_q^+$ 是 E_q 的极小化子，且 $\gamma^{(\gamma_*)}$ 是 $e^{(\gamma_*)}$ 的极小化子。在假设 *2.8*下，存在一个常数 $C>0$ 使得

$$e_q^{(\gamma_*)}\leqslant E_q\leqslant e^{(\gamma_*)}+C\frac{\alpha^2}{c^4}. \qquad (23)$$

证明。B 根据 E_q、$e_q^{(\gamma*)}$ 的定义以及 $\gamma_* \in \Gamma_q^{(\gamma*)}$，很容易看出，对于任意 $\gamma^{(\gamma*)} \in \mathcal{S}(\gamma_*)$ ，

$$e_q^{(\gamma*)} = \mathcal{E}(\gamma^{(\gamma*)}) \leqslant \mathcal{E}(\gamma_*) = E_q.$$

因此，我们只需证明（23）中的第二个不等式。

我们将找到一个常数 $R > 0$，使其独立于 α 和 c，并且当 α 充分小时且c 充分大时，$\gamma^{(\gamma*)} \in \mathcal{U}_R$。一旦选定 $R > 0$，第二个不等式便可由定理 3.1推出：由于 $P_{\gamma_*}^+ \gamma^{(\gamma*)} P_{\gamma_*}^+ = \gamma^{(\gamma*)}$,

$$|E(\gamma^{(\gamma*)}) - \mathcal{E}(\gamma^{(g)})| \leqslant C\frac{\alpha^2}{c^4}\left(\|\gamma_* - \gamma^{(\gamma*)}\|_Y + c\|[W_{\gamma_* - \gamma^{(\gamma*)}}, \beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right)^2.$$

根据引理 B.1 和引理 B.2，我们有

$$\|\gamma^{(\gamma*)} - \gamma_*\|_Y \leqslant \|\gamma^{(\gamma*)}\|_Y + \|\gamma_*\|_Y \leqslant 2K^2 q.$$

On 另一方面，注意，对于任意函数 $u \in \mathcal{H}$,

$$[W_{\gamma_* - \gamma^{(\gamma*)}}, \beta]u = -\int_{\mathbb{R}^3} \frac{[(\gamma_* - \gamma^{(\gamma*)})(x,y), \beta]u(y)}{|x-y|} dy \tag{24}$$

我们将 γ_* 改写为

$$\gamma_* = \sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j |\psi_j\rangle \langle\psi_j|$$

其中，$\mu_j \geqslant 0$、$\sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j = q$ 和 ψ_j 是 $\mathcal{D}_{\gamma_*}$ 的归一化特征函数，其特征值为$0 \leqslant \lambda_j \leqslant c^2$。我们将 ψ_j 分成上分量和下分量的块:

$$\psi_j = \begin{pmatrix} \psi_j^{(1)} \\ \psi_j^{(2)} \end{pmatrix}, \quad \text{with} \quad \psi_j^{(1)},\ \psi_j^{(2)} : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{C}^2. \tag{25}$$

于是,

$$\gamma_*(x,y) = \sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j \begin{pmatrix} \psi_j^{(1)}(x) \otimes \psi_j^{(1),*}(y) & \psi_j^{(1)}(x) \otimes \psi_j^{(2),*}(y) \\ \psi_j^{(2)}(x) \otimes \psi_j^{(1),*}(y) & \psi_j^{(2)}(x) \otimes \psi_j^{(2),*}(y) \end{pmatrix}.$$

注意到

$$[\gamma_*(x,y), \beta] = 2\sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j \begin{pmatrix} 0 & -\psi_j^{(1)}(x) \otimes \psi_j^{(2),*}(y) \\ \psi_j^{(2)}(x) \otimes \psi_j^{(1),*}(y) & 0 \end{pmatrix}.$$

根据（58），容易看出

$$c\|[W_{\gamma_*}, \beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant 8c\sum_{j=1}^{\infty} \mu_j \|\psi_j^{(1)}\|_{H^1} \|\psi_j^{(2)}\|_{\mathcal{H}} \leqslant 8KK'q.$$

类似地，根据（62），我们还有

$$c\|[W_{\gamma^{(\gamma*)}}, \beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant 8KK'q.$$

因此,

$$E_q \leqslant E(\gamma^{(\gamma*)}) - \mathcal{E}(\gamma^{(\gamma*)} + \mathcal{E}(\gamma^{(\gamma*)}) \leqslant e_q^{(\gamma*)} + |E(\gamma^{(\gamma*)}) - \mathcal{E}(\gamma^{(\gamma*)})| \leqslant e_q^{(\gamma*)} + C\frac{\alpha^2}{c^4}.$$

于是（23）。

求常数 $R > 0$ 的方法与定理 2.9 的证明中相同。利用引理 B.2，不难看出

$$\frac{1}{c}\|\gamma^{(\gamma*)}|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1} \leqslant \|\gamma(1-\Delta)^{1/4}\|_{\sigma_1} \leqslant q^{1/2}\|\gamma\|_X^{1/2} \leqslant Kq.$$

由下文的引理 5.4，我们有

$$\frac{A(\alpha,c)}{c^2}\|T(\gamma^{(\gamma*)}) - \gamma^{(\gamma*)}\|_{X_c} \leqslant CK^2 R\frac{\alpha}{c^3}q.$$

我们选取 $R = 2(1+K^2)q$。因此，在假设 2.8 下，我们有

$$\frac{A(\alpha,c)}{c^2}\|T(\gamma^{(\gamma*)}) - \gamma^{(\gamma*)}\|_{X_c} \leqslant \frac{Cq\alpha}{c^3}R \leqslant \frac{R}{2}.$$

因此，

$$\frac{1}{c}\|\gamma|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}+\frac{A(\alpha,c)}{c^2}\|T(\gamma^{(\gamma_*)})-\gamma^{(\gamma_*)}\|_{X_c}\leqslant\frac{R}{2}+\frac{(1+K^2)q}{2}<R,$$

这意味着存在一个常数 $R>0$，使得当 α 充分小时且 c 充分大时，$\gamma^{(g)}\in\mathcal{U}_R$。□

现在我们转向

定理 *2.11* 的证明。注意到 $e_q^{(\gamma_*)}\leqslant e_q$。因此，由于命题 4.1，我们得出

$$E_q\leqslant e_q+C\frac{\alpha^2}{c^4}.$$

这给出了（14）中的第二个不等式。结合（13），我们得到该定理。 □

5. DF 泛函和能量的误差界

本节致力于证明定理 3.1，证明分为两部分：对 (15) 的估计和对 (16) 的估计。为方便后续讨论，在无歧义时，记 $L:=L(\alpha,\ c)$，$\kappa:=\kappa(\alpha,\ c)$ 以及$\lambda_0:=\lambda_0(\alpha,\ c)$。

我们首先考虑任意 $\gamma\in\mathcal{U}_R$ 的误差界。

引理 5.1。设 $R,\ Z\in\mathbb{R}^+$ 和 $q\in\mathbb{N}^+$ 为固定值。假设 $\kappa<1$ 和 $L<1$ 如引理 *2.3* 中所述。令 $C_{\kappa,\ L}:=\frac{5\pi^2}{4(1-\kappa)^2\lambda_0^{3/2}(1-L)^2}$。则对任意 $\gamma\in\mathcal{U}_R$，

$$|E(\gamma)-\mathcal{E}(\gamma)|\leqslant C_{\kappa,L}(3R\alpha_c+3q\alpha_c+1)\frac{\alpha_c}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2+3\|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c}\tag{26}$$

这可直接由以下结果得出。

引理 5.2。设 $C_{\kappa,\ L}$ 为引理 *5.1*中给出的量。与引理 *5.1*中的假设相同，对于任意$\gamma\in\mathcal{U}_R$，有

$$\|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-T(\gamma))P_\gamma^+\|_{X_c}\leqslant C_{\kappa,L}\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2\tag{27}$$

and

$$\|P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^-\|_{X_c}\leqslant C_{\kappa,L}\frac{q\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2.\tag{28}$$

我们首先用它来证明引理 5.1。

引理 *5.1* 的证明。注意

$$E(\gamma)-\mathcal{E}(\gamma)=\mathrm{Tr}[\mathcal{D}_\gamma(\theta(\gamma)-\gamma)]+\frac{\alpha}{2}\mathrm{Tr}[W_{\theta(\gamma)-\gamma}(\theta(\gamma)-\gamma)]-c^2\mathrm{Tr}(\theta(\gamma)-\gamma).\tag{29}$$

要完成证明，只需分别计算右端的各项。

关于 $\mathrm{Tr}[\mathcal{D}_\gamma(\theta(\gamma)-\gamma)]$ 的估计。我们考虑等式（29）右端的第一项。由于$T(\gamma)=P_\gamma^+\gamma P_\gamma^+$，我们有

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}[\mathcal{D}_\gamma(\theta(\gamma)-\gamma)]&=\mathrm{Tr}[(P_\gamma^++P_\gamma^-)\mathcal{D}_\gamma(\theta(\gamma)-\gamma)(P_\gamma^++P_\gamma^-)]\\&=\mathrm{Tr}[|\mathcal{D}_\gamma|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-T(\gamma))P_\gamma^+]-\mathrm{Tr}[|\mathcal{D}_\gamma|P_\gamma^-(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^-].\end{aligned}$$

由（51）以及 $0\leqslant\kappa\leqslant1$ 这一事实可得

$$\begin{aligned}\left|\mathrm{Tr}[|\mathcal{D}_\gamma|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^+]\right|&\leqslant\||\mathcal{D}_\gamma|^{1/2}P_\gamma^+(\theta(\gamma)-T(\gamma))P_\gamma^+\mathcal{D}_\gamma|^{1/2}\|_{\sigma_1}\\&\leqslant2\|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^+\|_{X_c}\leqslant2C_{\kappa,L}\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2.\end{aligned}$$

另一方面，根据（51）、（39），我们有

$$\begin{aligned}\left|\mathrm{Tr}[|\mathcal{D}_\gamma|P_\gamma^-(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^-]\right|&\leqslant\||\mathcal{D}_\gamma|^{1/2}P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^-\mathcal{D}_\gamma|^{1/2}\|_{\sigma_1}+\||\mathcal{D}_\gamma|^{1/2}P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\mathcal{D}_\gamma|^{1/2}\|_{\sigma_1}\\&\leqslant2\left(\|P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^-\|_{X_c}+\|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c}\right)\\&\leqslant2\left(C_{\kappa,L}\frac{q\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2+\|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c}\right).\end{aligned}$$

于是我们得出

$$|\mathrm{Tr}[\mathcal{D}_\gamma(\theta(\gamma)-\gamma)]| \leqslant 2C_{\kappa,L}(R+q)\frac{\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2 + 2\|P_\gamma^- \gamma P_\gamma^-\|_{X_c}. \tag{30}$$

对 $c^2\mathrm{Tr}(\theta(\gamma)-\gamma)$ 的估计。 $c^2\mathrm{Tr}(\theta(\gamma)-\gamma)$ 项也可用类似方法处理。实际上 y,

$$\begin{aligned} c^2\,|\mathrm{Tr}[(\theta(\gamma)-\gamma)| &\leqslant c^2\left|\mathrm{Tr}[|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^+] + \mathrm{Tr}[P_\gamma^-(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^-]\right| \\ &\leqslant \|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-\gamma)P_\gamma^+\|_{X_c} + \|P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^-\|_{X_c} + \|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c}. \end{aligned}$$

接着按照处理 $\mathrm{Tr}[\mathcal{D}_\gamma(\theta(\gamma)-\gamma)]$ 项的方法，我们得到

$$c^2\,|\mathrm{Tr}[(\theta(\gamma)-\gamma)| \leqslant C_{\kappa,L}(R+q)\frac{\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2 + \|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c}. \tag{31}$$

对 $\alpha\mathrm{Tr}[W_{\theta(\gamma)-\gamma}(\theta(\gamma)-\gamma)]$ 的估计。 利用（7）和（48），我们推出

$$\alpha\left|\mathrm{Tr}[W_{\theta(\gamma)-\gamma}(\theta(\gamma)-\gamma)]\right| \leqslant \frac{\pi}{2c^2}\alpha_c\|\theta(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2 \leqslant \frac{\pi}{2(1-L)^2}\frac{\alpha_c}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2 \leqslant C_{\kappa,L}\frac{\alpha_c}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2. \tag{32}$$

结论。 综合（29）—（32），我们得出

$$|E(\gamma)-\mathcal{E}(\gamma)| \leqslant C_{\kappa,L}(3R\alpha_c + 3q\alpha_c + 1)\frac{\alpha_c}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2 + 3\|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c}.$$

这就得到了（15）。 □

还需证明引理 5.2。在继续之前，我们需要以下结论。

命题 5.3. 设 γ， $\gamma' \in \Gamma_q$ 和 $h \in X$。则

$$P_\gamma^+(dP_\gamma^+h)P_\gamma^+ = 0, \quad P_\gamma^-(dP_\gamma^+h)P_\gamma^- = 0 \tag{33}$$

其中 dP_γ^+h 是盖托导数，其定义为

$$dP_\gamma^+h := \lim_{t\to 0}\frac{P_{\gamma+th}^+ - P_\gamma^+}{t}.$$

此外，我们有

$$\||\mathcal{D}|^{1/2}[P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+ - dP_{\gamma'}^+(\gamma-\gamma')]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant \frac{\pi^2\alpha_c^2}{8c^3}(1-\kappa)^{-1/2}\lambda_0^{-3/2}\|\gamma-\gamma'\|_{X_c}^2. \tag{34}$$

证明。 由于 $P_{\gamma+th}^+ = (P_{\gamma+th}^+)^2$，对于任意 $h \in X$，我们有

$$dP_\gamma^+h = P_\gamma^+(dP_\gamma^+h) + (dP_\gamma^+h)P_\gamma^+.$$

因此，

$$P_\gamma^-(dP_\gamma^+h)P_\gamma^- = 0,$$

and

$$P_\gamma^+(dP_\gamma^+h)P_\gamma^+ = 2P_\gamma^+(dP_\gamma^+h)P_\gamma^+,$$

因此（33）。

现在我们来证明（34）。我们回顾一下

$$P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+ = \frac{\alpha}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}W_{\gamma'-\gamma}(\mathcal{D}_{\gamma'} - iz)^{-1}dz$$

and

$$dP_\gamma^+(\gamma-\gamma') = \frac{\alpha}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}W_{\gamma'-\gamma}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}dz.$$

那么，

$$P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+ - dP_\gamma^+(\gamma-\gamma') = -\frac{\alpha^2}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}W_{\gamma'-\gamma}(\mathcal{D}_{\gamma'} - iz)^{-1}W_{\gamma'-\gamma}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}dz.$$

由引理A.1 可知，对任意 ϕ， $\psi\in\mathcal{H}$，我们可推得

$$\begin{aligned}&\Big(\phi,|\mathcal{D}|^{1/2}[P_\gamma^+-P_{\gamma'}^+-dP_\gamma^+(\gamma-\gamma')]\psi\Big)\\&\quad\leqslant\frac{\alpha^2}{2\pi}\|W_{\gamma'-\gamma}\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}^2\||\mathcal{D}_{\gamma'}|^{-1}\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\bigg(\int_{-\infty}^{+\infty}\|(\mathcal{D}_\gamma-iz)^{-1}|\mathcal{D}|^{1/2}\phi\|_{\mathcal{H}}^2dz\bigg)^{1/2}\bigg(\int_{-\infty}^{+\infty}\|(\mathcal{D}_\gamma-iz)^{-1}\psi\|_{\mathcal{H}}^2dz\bigg)^{1/2}\\&\quad\leqslant\frac{\pi^2\alpha_c^2}{8c^2}\lambda_0^{-1}\|\gamma-\gamma'\|_{X_c}^2\||\mathcal{D}_\gamma|^{-1/2}|\mathcal{D}|^{1/2}\phi\|_{\mathcal{H}}\||\mathcal{D}_\gamma|^{-1/2}\psi\|_{\mathcal{H}}\\&\quad\leqslant\frac{\pi^2\alpha_c^2}{8c^3}(1-\kappa)^{-1/2}\lambda_0^{-3/2}\|\gamma-\gamma'\|_{X_c}^2\|\phi\|_{\mathcal{H}}\|\psi\|_{\mathcal{H}}.\end{aligned}\tag{35}$$

这证明了 (34)。 □

现在我们转而讨论

引理 *5.2* 的证明。 我们先证明 (27)。事实上，只需证明

$$\|P_\gamma^+(T^n(\gamma)-T^{n-1}(\gamma))P_\gamma^+\|_{X_c}\leqslant C_{\kappa,L}(1-L)\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}\|T^{n-1}(\gamma)-T^{n-2}(\gamma)\|_{X_c}.\tag{36}$$

于是，由于 (7),

$$\|P_\gamma^+(\theta(\gamma)-T(\gamma))P_\gamma^+\|_{X_c}\leqslant\sum_{n=2}^{+\infty}\|P_\gamma^+(T^n(\gamma)-T^{n-1}(\gamma))P_\gamma^+\|_{X_c}\leqslant C_{\kappa,L}\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2.$$

我们转而证明 (36)。设 $\gamma_n=T^n(\gamma)$ 且 $\gamma_0=\gamma$。那么对于 $n\geqslant 2$， $\gamma_n=P_{\gamma_{n-1}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+$ 且 $\gamma_{n-1}=P_{\gamma_{n-2}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-2}}^+$。因此，对于 $n\geqslant 2$

$$\begin{aligned}P_\gamma^+(\gamma_n-\gamma_{n-1})P_\gamma^+=&P_\gamma^+(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)P_{\gamma_{n-2}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+P_\gamma^+\\&+P_\gamma^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-2}}^+(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)P_\gamma^+.\end{aligned}\tag{37}$$

对于（37）右端的第一项，我们有

$$P_\gamma^+(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)P_{\gamma_{n-2}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+P_\gamma^+=I_1+I_2$$

其中，由于（33），

$$\begin{aligned}I_1&:=P_{\gamma_{n-2}}^+(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+-dP_{\gamma_{n-2}}^+(\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}))P_{\gamma_{n-2}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+P_\gamma^+,\\I_2&:=(P_\gamma^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)P_{\gamma_{n-2}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+P_\gamma^+.\end{aligned}$$

由（34）和（52），可得

$$\begin{aligned}\|I_1\|_{X_c}&\leqslant\frac{(1+\kappa)^{1/2}}{(1-\kappa)^{1/2}}\|\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+P_\gamma^+|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+-dP_{\gamma_{n-2}}^+(\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}))\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\\&\leqslant\frac{\pi^2(1+\kappa)^{3/2}}{8(1-\kappa)^2\lambda_0^{3/2}}\frac{\alpha_c^2}{c^3}\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_{X_c}^2\|\gamma_{n-1}|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}.\end{aligned}$$

根据引理 2.3， $\gamma_{n-1}\in\mathcal{U}_R$ 由于 $\gamma\in\mathcal{U}_R$ 且 T 将 $\mathcal{U}_R$ 映射到 $\mathcal{U}_R$，并且对于任意 $n\geqslant 2$,

$$\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_{X_c}\leqslant\|\gamma-T(\gamma)\|_{X_c},\quad\|\gamma_{n-1}|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}\leqslant cR.$$

因此，由于 $\kappa<1$,

$$\|I_1\|_{X_c}\leqslant C'_{\kappa,L}\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_X$$

其中 $C'_{\kappa,\ L}:=\frac{\pi^2}{2(1-\kappa)^2\lambda_0^{3/2}}$。根据（7），我们有 $\|\gamma_n-\gamma\|_X\leqslant\frac{1}{1-L}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}$。因此，由（52）和（54），

$$\begin{aligned}\|I_2\|_{X_c}&\leqslant\frac{(1+\kappa)}{(1-\kappa)}\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_\gamma^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\||\mathcal{D}|^{-1/2}\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_{\gamma_{n-1}}^+-P_{\gamma_{n-2}}^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\|\gamma_{n-1}|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}\\&\leqslant\frac{\pi^2(1+\kappa)}{16(1-\kappa)^2\lambda_0^{3/2}}\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|\gamma_{n-2}-\gamma\|_{X_c}\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_{X_c}\\&\leqslant C''_{\kappa,L}\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_{X_c}\end{aligned}$$

其中 $C''_{\kappa,\ L} := \frac{\pi^2}{8(1-\kappa)^2\lambda_0^{3/2}(1-L)}$。因此，

$$\|P_\gamma^+(P_{\gamma_{n-1}}^+ - P_{\gamma_{n-2}}^+)P_{\gamma_{n-2}}^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-1}}^+P_\gamma^+\|_{X_c} \leqslant (C'_{\kappa,L} + C''_{\kappa,L})\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_{X_c}.$$

项 $P_\gamma^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-2}}^+(P_{\gamma_{n-1}}^+ - P_{\gamma_{n-2}}^+)P_\gamma^+$在（37）中也可用类似方法处理：

$$\|P_\gamma^+\gamma_{n-1}P_{\gamma_{n-2}}^+(P_{\gamma_{n-1}}^+ - P_{\gamma_{n-2}}^+)P_\gamma^+\|_{X_c} \leqslant (C'_{\kappa,L} + C''_{\kappa,L})\frac{R\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}\|\gamma_{n-1}-\gamma_{n-2}\|_{X_c}.$$

因此（36）。由 $C_{\kappa,\ L} := \frac{5\pi^2}{4(1-\kappa)^2\lambda_0^{3/2}(1-L)^2} \geqslant 2(1-L)^{-1}(C'_{\kappa,L} + C''_{\kappa,L})$ 可得（27）.

现在考虑项 $P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^-$。由于 $\theta(\gamma) = P_{\theta(\gamma)}^+\theta(\gamma)P_{\theta(\gamma)}^+$，我们有

$$P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^- = P_\gamma^-(P_{\theta(\gamma)}^+ - P_\gamma^+)\theta(\gamma)(P_{\theta(\gamma)}^+ - P_\gamma^+)P_\gamma^-.$$

由（7）、（52）和（54），

$$\begin{aligned}\|P_\gamma^-\theta(\gamma)P_\gamma^-\|_{X_c} &\leqslant \frac{1+\kappa}{1-\kappa}\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_{\theta(\gamma)}^+ - P_\gamma^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}^2\|\theta(\gamma)\|_{\sigma_1}\\ &\leqslant \frac{\pi^2(1+\kappa)}{16(1-\kappa)^2\lambda_0(1-L)^2}\frac{q\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2 \leqslant C_{\kappa,L}\frac{q\alpha_c^2}{c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}^2.\end{aligned}$$

证明至此结束。 □

5.1. **关于 (15) 的估计。** 现在我们考察项 $T(\gamma)-\gamma$和 $P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-$。

引理 5.4。 设 $g \in \Gamma_q$和 $\gamma \in \mathcal{U}_R$。若 $P_g^+\gamma P_g^+ = \gamma$，则有

$$\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c} \leqslant \frac{\sqrt{2}\pi}{2(1-\kappa)\lambda_0^{1/2}}R\alpha\|\gamma-g\|_X \tag{38}$$

and

$$\|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c} \leqslant \frac{\pi^2}{8(1-\kappa)^2\lambda_0}q\alpha_c^2\|g-\gamma\|_X^2. \tag{39}$$

证明。事实上，我们有

$$T(\gamma)-\gamma = (P_\gamma^+ - P_g^+)\gamma P_\gamma^+ + P_g^+\gamma(P_\gamma^+ - P_g^+).$$

再次利用 (52) 和 (54)，由于 $\kappa < 1$,

$$\begin{aligned}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c} &\leqslant \frac{2(1+\kappa)^{1/2}}{(1-\kappa)^{-1/2}}\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_\gamma^+ - P_g^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\|\gamma|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}\\ &\leqslant \frac{\sqrt{2}\pi}{2(1-\kappa)\lambda_0^{1/2}}R\alpha\|\gamma-g\|_X.\end{aligned}$$

关于第二项，我们有

$$P_\gamma^-\gamma P_\gamma^- = P_\gamma^-(P_g^+ - P_\gamma^+)\gamma(P_g^+ - P_\gamma^+)P_\gamma^-.$$

Then

$$\begin{aligned}\|P_\gamma^-(T(\gamma)-\gamma)P_\gamma^-\|_{X_c} &\leqslant \frac{1+\kappa}{1-\kappa}\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_g^+ - P_\gamma^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}^2\|\gamma\|_{\sigma_1}\\ &\leqslant \frac{\pi^2}{8(1-\kappa)^2\lambda_0}q\alpha_c^2\|g-\gamma\|_X^2.\end{aligned}$$

至此证明完毕。 □

将此引理代入引理 5.1，即可立即得到

$$\begin{aligned}|E(\gamma)-\mathcal{E}(\gamma)| &\leqslant C_{\kappa,L}\frac{(48+8\pi)R + (48+3\pi^2C_{\kappa,L}^{-1})q}{8(1-\kappa)^2\lambda_0}\alpha_c^2\|g-\gamma\|_X^2\\ &\leqslant C_{\kappa,L}\frac{(6+\pi)(R+q)\alpha_c^2}{(1-\kappa)^2\lambda_0}\|g-\gamma\|_X^2 \leqslant \frac{5\pi^2(6+\pi)}{4(1-\kappa)^4\lambda_0^{5/2}(1-L)^2}(R+q)\alpha_c^2\|g-\gamma\|_X^2.\end{aligned}$$

这里我们利用以下事实：$R < \frac{1}{2a(\alpha,\ c)} \leqslant \frac{2}{\pi\alpha_c}$ 以及C_κ^{-1}，$_L \leqslant \frac{4}{5\pi^2}$。由此得到（15）。

5.2. **关于（(16)的估计。** 在上述对（15）的证明中，最重要的要素之一是方程（54），即

$$\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant a(\alpha,c)\|\gamma-\gamma'\|_X \leqslant \frac{a(\alpha,c)}{c}\|\gamma-\gamma'\|_{X_c}.$$

为了更好地估计狄拉克–福克能量和 DF 泛函的误差界，我们在条件 $g,\gamma\in Y$ 下对 $\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}$ 进行更细致的估计。

继续之前，我们需要以下结果。

引理 5.5. 设 $h\in Y$ 和 $\gamma\in\Gamma_q$，则对任意 $u\in\mathcal{H}$，

$$\|[W_h,\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]u\|_{\mathcal{H}} \leqslant 16c(1+\kappa)\|h\|_Y\|u\|_{\mathcal{H}}. \tag{40}$$

证明。 由于 $h\in Y$，项 $(1-\Delta)^{1/2}h(1-\Delta)^{1/2}$ 可写为

$$(1-\Delta)^{1/2}h(1-\Delta)^{1/2} = \sum_{k=1}^{\infty}\mu_k\left|\phi_k\right\rangle\left\langle\phi_k\right|$$

其中 $(\phi_k)_{k\geqslant 1}$ 是 $\mathcal{H}$ 上的正交归一基，$\mu_k\in\mathbb{R}$ 和 $\sum_{j=1}^{\infty}|\mu_n| = \|h\|_Y$。然后

$$h = \sum_{k=1}^{\infty}\mu_k\left|\widetilde{\phi}_k\right\rangle\left\langle\widetilde{\phi}_k\right|,$$

其中 $\widetilde{\phi}_k = (1-\Delta)^{-1/2}\phi_k$。只需证明对于任意 $k\geqslant 1$，$\|[W_{|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma]u\|_{\mathcal{H}} \leqslant 10(1+2\kappa)\|u\|_{\mathcal{H}}$。我们记 $W_\gamma = W_{1,\ \gamma} + W_{2,\ \gamma}$，其中对于任意 $u\in\mathcal{H}$，

$$W_{1,\gamma}u = \rho_\gamma * Wu = \int_{\mathbb{R}^3}\frac{\rho_\gamma(x-y)u(x)}{|y|}dy,\quad W_{2,\gamma}u = \int_{\mathbb{R}^3}\frac{\gamma(x,y)u(y)}{|x-y|}dy.$$

于是 $[W_{|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta] = [W_{1,\ |\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta] + [W_{2,\ |\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]$。我们分别研究它们。对于项 $[W_{1,\ |\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma]$，有

$$[W_{1,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]u = ic[\sum_{j=1}^{3}\alpha_j\partial_j, W_{1,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|}]u + \alpha[W_{1,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},W_{2,\gamma}]u.$$

由 Hardy 不等式，

$$\begin{aligned}\|[\sum_{j=1}^{3}\alpha_j\partial_j, W_{1,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|}]u\|_{\mathcal{H}} &= \|\int\frac{[\sum_{j=1}^{3}\alpha_j\partial_j|\widetilde{\phi}_k|^2](x-y)u(x)}{|y|}dy\|_{\mathcal{H}}\\ &\leqslant 2\|\nabla\widetilde{\phi}_k\|_{\mathcal{H}}\left\|\left(\int|y|^{-2}|\widetilde{\phi}_k|^2(\cdot-y)dy\right)^{1/2}u\right\|_{\mathcal{H}} \leqslant 4\|\nabla\widetilde{\phi}_k\|_{\mathcal{H}}^2\|u\|_{\mathcal{H}} \leqslant 4\|u\|_{\mathcal{H}}.\end{aligned}$$

另一方面，我们还有

$$\begin{aligned}\left|\left\langle v,[W_{1,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},W_{2,\gamma}]u\right\rangle\right| &= \left|\iiiint_{\mathbb{R}^{3\times 3}}\int_{t\in[0,1]}\frac{\nabla|\widetilde{\phi}_k|^2(y+t(x-y)-z)\cdot(x-y)}{|z|}\frac{v^*(x)\gamma(x,y)u(y)}{|x-y|}\,dtdxdydz\right|\\ &\leqslant 4\|\nabla\widetilde{\phi}_k\|_{\mathcal{H}}^2\iint_{\mathbb{R}^{3\times 2}}(|v|(x)\rho_\gamma^{1/2}(y))(|u|(y)\rho_\gamma^{1/2}(x))dxdy \leqslant 4q\|u\|_{\mathcal{H}}\|v\|_{\mathcal{H}}.\end{aligned}$$

因此，

$$\|[W_{1,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]u\|_{\mathcal{H}} \leqslant 4c(1+\alpha_c q)\|u\|_{\mathcal{H}} \leqslant 4c(1+\kappa)\|u\|_{\mathcal{H}}. \tag{41}$$

现在我们转而处理项 $[W_{2,\ |\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\ \mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]$。由于 $\|A\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} = \|A^*\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}$ 并利用（49）和 Hardy 不等式，有

$$\|[W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant 2c(1+\kappa)\|\nabla W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|}\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} + c^2\|[W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|},\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}.$$

注意到

$$\nabla(W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|}u) = \int\frac{(x-y)\widetilde{\phi}_k(x)\widetilde{\phi}_k^*(y)u(y)}{|x-y|^3}dy - \int\frac{\nabla\widetilde{\phi}_k(x)\widetilde{\phi}_k^*(y)u(y)}{|x-y|}dy.$$

于是我们有

$$\left|\int \frac{v^*(x)\nabla\widetilde{\phi}_k(x)\widetilde{\phi}_k^*(y)u(y)}{|x-y|}dxdy\right| \leqslant \left(\int |\nabla\widetilde{\phi}_k(x)|^2|u(y)|^2dxdy\right)^{1/2}\left(\int \frac{|\widetilde{\phi}_k(y)|^2|v(x)|^2}{|x-y|^2}dxdy\right)^{1/2}$$
$$\leqslant 2\|u\|_{\mathcal{H}}\|v\|_{\mathcal{H}}$$

and

$$\left|\int \frac{(x-y)v^*(x)\widetilde{\phi}_k(x)\widetilde{\phi}_k^*(y)u(y)}{|x-y|^3}dxdy\right|$$
$$\leqslant \left(\int \frac{|\widetilde{\phi}_k(x)|^2|u(y)|^2}{|x-y|^2}dxdy\right)^{1/2}\left(\int \frac{|\widetilde{\phi}_k(y)|^2|v(x)|^2}{|x-y|^2}dxdy\right)^{1/2} \leqslant 4\|u\|_{\mathcal{H}}\|v\|_{\mathcal{H}}.$$

因此,

$$\|\nabla(W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|}u)\|_{\mathcal{H}} = \|(\nabla W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|})u\|_{\mathcal{H}} \leqslant 6\|u\|_{\mathcal{H}}$$

由此可推得

$$\|[W_{2,|\widetilde{\phi}_k\rangle\langle\widetilde{\phi}_k|}, \mathcal{D}_\gamma - c^2\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant 12c(1+\kappa). \tag{42}$$

由此以及（41）可得（40）。 □

引理 5.6。 假设 $\kappa < 1$。那么对于任意 γ， $\gamma' \in \Gamma_q$,

$$\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant \frac{\alpha_c}{2c(1-\kappa)^{1/2}\lambda_0^{3/2}}\left(16(1+\kappa)\|g-\gamma\|_Y + c\|[W_{g-\gamma},\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right). \tag{43}$$

证明。 首先，我们回顾

$$dP_\gamma^+ h = \frac{\alpha}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}W_h(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}dz.$$

由于 $\sigma(|D_\gamma|) > 0$，根据以下恒等式

$$\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-2}dz = 0,$$

我们推得

$$dP_\gamma^+ h = \frac{\alpha}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}[W_h,(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}]dz$$
$$= \frac{\alpha}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}(\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}[W_h,\mathcal{D}_\gamma](\mathcal{D}_\gamma - iz)^{-1}dz \tag{44}$$

仿照（35）中的做法，并利用（44），可得

$$\||\mathcal{D}|^{1/2}dP_\gamma^+ h\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})} \leqslant \frac{\alpha_c}{2c^2(1-\kappa)^{1/2}\lambda_0^{3/2}}\|[W_h,\mathcal{D}_\gamma]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}$$
$$\leqslant \frac{\alpha_c}{2c(1-\kappa)^{1/2}\lambda_0^{3/2}}\left(16(1+\kappa)\|h\|_Y + c\|[W_h,\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right). \tag{45}$$

为完成证明，不难看出

$$P_\gamma^+ - P_{\gamma'}^+ = \int_0^1 dP_{\gamma'+t(\gamma-\gamma')}^+(\gamma-\gamma')dt.$$

由此及（45）可得（43）。 □

在引理 5.4 的证明中，用方程（54）替换为方程（43），得到

Lem命题 5.7. 假设 $\kappa < 1$。令 $g \in \Gamma_q$、 $\gamma \in \mathcal{U}_R$ 和 g， $\gamma \in Y$。那么若 $P_g^+\gamma P_g^+ = \gamma$，我们有

$$\|T(\gamma) - \gamma\|_{X_c} \leqslant \frac{\sqrt{2}\alpha_c R}{(1-\kappa)\lambda_0^{3/2}}\left(32\|g-\gamma\|_Y + c\|[W_{g-\gamma},\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right) \tag{46}$$

and

$$\|P_\gamma^-\gamma P_\gamma^-\|_{X_c} \leqslant \frac{\alpha_c^2 q}{2c^2(1-\kappa)^2\lambda_0^3}\left(32\|g-\gamma\|_Y + c\|[W_{g-\gamma},\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right)^2. \tag{47}$$

将这两个不等式代入引理 5.1，可得

$$|E(\gamma)-\mathcal{E}(\gamma)|\leqslant\frac{5(6+\pi)}{(1-\kappa)^4\lambda_0^{9/2}(1-L)^2}(R+q)\frac{\alpha^2}{c^4}\left(32\|g-\gamma\|_Y+c\|[W_{g-\gamma},\beta]\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\right)^2.$$

这给出（16）。

附录 A。一些技术估计

在本　节中，我们列出本文所采用的一些基本估计，这些估计取自[20]。区别仅在于　　s 仅仅因为对 Z、α 和 c 使用单位变换。

引理 A.1. *[20, 引理 2.6]* 设 $\gamma\in X$。

(1)

$$\|W_\gamma\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\leqslant\frac{\pi}{2}\|\gamma\|_X\leqslant\frac{\pi}{2c}\|\gamma\|_{X_c}\tag{48}$$

(2)

$$\|W_\gamma u\|_{\mathcal{H}}\leqslant 2\|\gamma\|_{\sigma_1}\|\nabla u\|_{\mathcal{H}}\leqslant\frac{2\|\gamma\|_{\sigma_1}}{c}\||\mathcal{D}|^{1/2}u\|_{\mathcal{H}}.\tag{49}$$

(3) 设 $\gamma\in\Gamma_q$ 和 $\kappa(\alpha,c)<1$。那么

$$(1-\kappa(\alpha,c))^2|\mathcal{D}|^2\leqslant|\mathcal{D}_\gamma|^2\leqslant(1+\kappa(\alpha,c))^2|\mathcal{D}|^2.\tag{50}$$

因此，

$$(1-\kappa(\alpha,c))|\mathcal{D}|\leqslant|\mathcal{D}_\gamma|\leqslant(1+\kappa(\alpha,c))|\mathcal{D}|.\tag{51}$$

(4) 设 $\gamma\in\Gamma_q$，我们有

$$\||\mathcal{D}|^{1/2}P_\gamma^{\pm}u\|_{\mathcal{H}}\leqslant\frac{(1+\kappa(\alpha,c))^{1/2}}{(1-\kappa(\alpha,c))^{1/2}}\||\mathcal{D}|^{1/2}u\|_{\mathcal{H}}.\tag{52}$$

(5) 设 $\gamma\in\Gamma_q$ 且 最大值$(q,Z)<\frac{2}{\pi/2+2/\pi}$，那么

$$\inf|\sigma(\mathcal{D}_\gamma)|\geqslant c^2\lambda_0(\alpha,c)=c^2(1-\max(\alpha_c q,Z_c)).\tag{53}$$

回想一下，$T(\gamma)=P_\gamma^+\gamma P_\gamma^+$。

引理 A.2. *[20, 方程 (2.13) 和 (2.15)]* 假设 $\kappa(\alpha,\ c)<1$。令 $a(\alpha,\ c)=\frac{\pi}{4}\alpha_c(1-\kappa(\alpha,c))^{-1/2}\lambda_0(\alpha,c)^{-1/2}$。则

(1) 对任意 $\gamma,\ \gamma'\in\Gamma_q$,

$$\||\mathcal{D}|^{1/2}(P_\gamma^+-P_{\gamma'}^+)\|_{\mathcal{B}(\mathcal{H})}\leqslant a(\alpha,c)\|\gamma-\gamma'\|_X\leqslant\frac{a(\alpha,c)}{c}\|\gamma-\gamma'\|_{X_c}.\tag{54}$$

(2) 对任意 $\gamma\in\Gamma_q$，我们有 $T(\gamma)\in\Gamma_q$ 并且

$$\|T^2(\gamma)-T(\gamma)\|_{X_c}\leqslant 2a(\alpha,c)\left(\frac{1}{c}\|T(\gamma)|\mathcal{D}|^{1/2}\|_{\sigma_1}+\frac{a(\alpha,c)q}{2c^2}\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}\right)\|T(\gamma)-\gamma\|_{X_c}.\tag{55}$$

附录 B. 特征函数的有界性。

本文还需要对 DF 算子$\mathcal{D}_\gamma$ 和 ep-HF 算子 $P_g^+\mathcal{D}_\gamma P_g^+$的特征函数的 H^1 范数作先验估计。对于任意波函数 $\psi:\ \mathbb{R}^3\to\mathbb{C}^4$，我们将其分解为由上分量和下分量组成的块：

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi^{(1)}\\ \psi^{(2)}\end{pmatrix},\quad\text{with}\quad\psi^{(1)},\ \psi^{(2)}:\ \mathbb{R}^3\to\mathbb{C}^2.\tag{56}$$

对于任意密度矩阵 $\gamma\in X$，我们也将其核 $\gamma(x,y)$ 按如下分块：

$$\gamma(\cdot,\cdot)=\begin{pmatrix}\gamma_{1,1}&\gamma_{1,2}\\ \gamma_{2,1}&\gamma_{2,2}\end{pmatrix},\quad\text{with}\quad\gamma_{i,j}:\ \mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3\to\mathcal{M}_2(\mathbb{C}),\quad i,j=1,2.\tag{57}$$

我们有如下结论。

引理 B.1。 设 $\gamma \in \Gamma_q$。设 ψ 是算子 $\mathcal{D}_\gamma$ 对应特征值 $-c^2 \leqslant \lambda \leqslant c^2$的归一化特征函数。在假设 2.8下，存在常数 K 和 K'，它们与 α 和 c 无关，使得

$$\|\psi\|_{H^1} \leqslant K, \quad \|\psi^{(2)}\|_{\mathcal{H}} \leqslant \frac{K'}{c}. \tag{58}$$

此外，对于任意满足 $\gamma' \in \Gamma_q\, 0 \leqslant \gamma' \leqslant \mathbb{1}_{(0,\ c^2)}(\mathcal{D}_\gamma)$ 的

$$\|\gamma'\|_Y \leqslant K^2 q.$$

证明。 证明与 [12, 引理 7 和定理 3] 中的证明基本相同。由于

$$\mathcal{D}_\gamma \psi = \lambda \psi, \tag{59}$$

我们有

$$\|\mathcal{D}\psi\|_{\mathcal{H}} = \|(\lambda + \alpha V - \alpha W_\gamma)\psi\|_{\mathcal{H}}.$$

因此，根据 Hardy 不等式和 $|\lambda| \leqslant c^2$,

$$c^4\|\psi\|_{\mathcal{H}}^2 + c^2\|\nabla\psi\|_{\mathcal{H}}^2 \leqslant c^4\|\psi\|_{\mathcal{H}}^2 + 4\alpha(Z+q)c^2\|\nabla\psi\|_{\mathcal{H}}\|\psi\|_{\mathcal{H}} + 4\alpha^2(Z+q)^2\|\nabla\psi\|_{\mathcal{H}}^2.$$

因此,

$$\|\nabla\psi\|_{\mathcal{H}} \leqslant \left(\frac{4\alpha(Z+q)}{1-\kappa(\alpha,c)^2}\right)^{1/2}\|\psi\|_{\mathcal{H}}.$$

由于 $\|\psi\|_{\mathcal{H}} = 1$ 并且根据注 2.6，我们知道存在一个常数 $K > 0$ 使得 t

$$\|\psi\|_{H^1} \leqslant K.$$

令 $\mathcal{L} := -i(\sigma \cdot \nabla)$。那么（59）可改写为

$$c\mathcal{L}\psi^{(2)} - V\psi^{(1)} + \left(\rho_\gamma * \frac{1}{|x|}\right)\psi^{(1)} - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma_{1,1}(x,y)\psi^{(1)}(y) + \gamma_{1,2}(x,y)\psi^{(2)}(y)}{|x-y|}dy = (\lambda - c^2)\psi^{(1)},$$

$$c\mathcal{L}\psi^{(1)} - V\psi^{(2)} + \left(\rho_\gamma * \frac{1}{|x|}\right)\psi^{(2)} - \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\gamma_{2,1}(x,y)\psi^{(1)}(y) + \gamma_{2,2}(x,y)\psi^{(2)}(y)}{|x-y|}dy = (\lambda + c^2)\psi^{(2)}. \tag{60}$$

将（ $\lambda + c^2$ 60）的第二个方程除以，得到

$$\|\psi^{(2)}\|_{\mathcal{H}} \leqslant \frac{c}{\lambda + c^2}\|\mathcal{L}\psi^{(1)}\|_{\mathcal{H}} + \frac{C}{\lambda + c^2}\|\psi\|_{H^1} \leqslant \frac{K'}{c} \tag{61}$$

对于第二个估计，根据（6），我们将 γ' 改写为

$$\gamma' = \sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j \left|\psi_j\right\rangle \left\langle\psi_j\right|$$

其中， $\mu_j \geqslant 0$、 $\sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j = q$ 和 ψ_j 是 $\mathcal{D}_\gamma$ 的归一化特征函数，其特征值为 $0 \leqslant \lambda_j \leqslant c^2$。因此，

$$\|\gamma'\|_Y \leqslant \sum_{j=1}^{+\infty} \mu_j \|\psi_j\|_{H^1}^2 \leqslant K^2 q.$$

证明至此结束。 □

下面我们来证明 DF 型算子 $P_g^+ \mathcal{D}_\gamma P_g^+$ 的特征函数的有界性。

引理 B.2. 设 $\gamma, g \in \Gamma_q$。设 ψ是算子 $P_g^+\mathcal{D}_\gamma P_g^+$对应于特征值$-c^2 \leqslant \lambda \leqslant c^2$的归一化特征函数。在假设 2.8下，存在常数 K 和 K'，它们与 α 和 c 无关，使得

$$\|\psi\|_{H^1} \leqslant K, \quad \|\psi^{(2)}\|_{\mathcal{H}} \leqslant \frac{K'}{c}. \tag{62}$$

此外，设 $\gamma' \in \Gamma_q^{(g)}$ 满足 $0 \leqslant \gamma' \leqslant \mathbb{1}_{(0,c^2)}(P_g^+\mathcal{D}_\gamma P_g^+)$，则

$$\|\gamma'\|_Y \leqslant K^2 q.$$

证明。 容易看出 $P_g^+\psi = \psi$。由于 $P_g^+\mathcal{D}_\gamma P_g^+ = \mathcal{D}_g P_g^+ + P_g^+ W_{\gamma-g} P_g^+$，我们有

$$P_g^+\mathcal{D}_\gamma P_g^+\psi = \mathcal{D}_g\psi + P_g^+ W_{\gamma-g}\psi = \lambda\psi. \tag{63}$$

由引理 A.1,

$$\|P_g^+ W_{\gamma-g}\psi\|_{\mathcal{H}} \leqslant \|W_{\gamma-g}\psi\|_{\mathcal{H}} \leqslant 4q\|\nabla\psi\|_{\mathcal{H}}.$$

那么,

$$\|\mathcal{D}\psi\|_{\mathcal{H}} = \|(\lambda + \alpha V - \alpha W_\gamma - P_g^+ W_{\gamma-g})\psi\|_{\mathcal{H}}.$$

按照引理B.1 中对（63）的证明方法，我们知道，在假设2.8成立时，存在一个常数 $K > 0$ 使得

$$\|\psi\|_{H^1} \leqslant K, \quad \|\psi^{(2)}\|_{\mathcal{H}} \leqslant \frac{K'}{c}, \quad \text{and} \quad \|\gamma'\|_Y \leqslant K^2 q.$$

□

致谢。 L.M 感谢欧盟地平线 2020 研究与创新计划下欧洲研究委员会 (ERC) 的资助（资助协议编号：810367）。作者还要感谢 Isabelle Catto 和 Eric Séré 提供的一些有益讨论。

参考文献

[1] Volker Bach、Jean-Marie Barbaroux、Bernard Helffer 和 Heinz Siedentop。相对论性电子-正电子场的 Hartree-Fock 泛函的物质稳定性。《Doc. Math.》，3：353–364，1998。[2] Volker Bach、Jean-Marie Barbaroux、Bernard Helffer 和 Heinz Siedentop。论相对论性电子-正电子场的稳定性。《Comm. Math. Phys.》，201(2)：445–460，1999。[3] Volker Bach、Elliott H. Lieb、Michael Loss 和 Jan Philip Solovej。非限制性 Hartree-Fock 理论中不存在未填满壳层。《Phys. Rev. Lett.》，72：2981–2983，1994。[4] Jean-Marie Barbaroux、Maria J. Esteban 和 Eric Séré。Dirac-Fock 与电子-正电子 Hartree-Fock 之间的一些联系。《Ann. Henri Poincaré》，6(1)：85–102，2005。[5] Jean-Marie Barbaroux、Walter Farkas、Bernard Helffer 和 Heinz Siedentop。论电子-正电子场的 Hartree-Fock 方程。《Comm. Math. Phys.》，255(1)：131–159，2005。[6] Jean-Marie Barbaroux、Bernard Helffer 和 Heinz Siedentop。关于电子-正电子场的 Mittleman 极大-极小变分方法的评述。《J. Phys. A》，39(1)：85–98，2006。[7] Patrick Chaix 和 Daniel Iracane。从量子电动力学到平均场理论。I. Bogoliubov-Dirac-Fock 形式主义。《Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics》，22(23)：3791–3814，1989。[8] Jean-Paul Desclaux。原子中 z $=1$ 至 z $=120$ 的相对论性 Dirac-Fock 期望值。《Atomic Data and Nuclear Data Tables》，12(4)：311–406，1973。[9] Kenneth G. Dyall 和 Knut Faegri。《相对论性量子化学导论》。牛津大学出版社，2007 年 7 月。[10] Maria J. Esteban 、 Mathieu Lewin 和 Eric Séré。相对论性量子力学中的变分方法。《Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.)》，45(4)：535–593，2008。[11] Maria J. Esteban 和 Eric Séré。原子和分子的 Dirac-Fock 方程解。《Comm. Math. Phys.》，203(3)：499–530，1999。[12] Maria J. Esteban 和 Eric Séré。Dirac-Fock 方程的非相对论极限。《Ann. Henri Poincaré》，2(5)：941– 961，2001。[13] Søren Fournais、Mathieu Lewin 和 Arnaud Triay。Dirac-Fock 理论中的 Scott 修正。《Comm. Math. Phys.》，378(1)：569–600，2020。[14] Olivier Gorceix、Paul Indelicato 和 Jean-Paul Desclaux。双电子离子的多组态 Dirac-Fock 研究。I. 电子-电子相互作用。《Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Atomic Physics》，20(4)：639–649，1987。[15] Matthias Huber 和 Heinz Siedentop。Dirac-Fock 方程的解与电子-正电子场能量。《Arch. Ration. Mech. Anal.》，184(1)：1–22，2007。[16] Werner Kutzelnigg 和 Edgar Ottschofski。通过定态直接微扰理论实现的相对论性 Hartree-Fock。II. 稀有气体原子的基态。《The Journal of Chemical Physics》，102(4)：1752–1757，1995。[17] Werner Kutzelnigg、Edgar Ottschofski 和 Robert Franke。通过定态直接微扰理论实现的相对论性 Hartree-Fock。I. 一般理论。《The Journal of Chemical Physics》，102(4)：1740–1751，1995。[18] Marvin H. Mittleman。原子相对论效应理论：组态空间哈密顿量。《Phys. Rev. A》，24：1167–1175，1981。[19] Eric Paturel。无投影算子的 Dirac-Fock 方程解。《Ann. Henri Poincaré》，1(6)：1123–1157，2000。[20] Eric Séré。Dirac-Fock 基态的新定义。预印本 arXiv:2211.10196，2022。[21] Joseph Sucher。多电子原子的相对论理论基础。《Phys. Rev. A (3 362, 1980 22 2 348), ( ): – . 》[22] Bertha Swirles。相对论性自洽场。《 Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical a nd Physical Sciences》，152(877)：625–649，1935。

LONG MENG：CERMICS，巴黎高科桥梁学校，帕斯卡尔大道6号和8号，77455 马恩拉瓦莱，法国电子邮箱地址：long.meng@enpc.fr