

Löwdin-féle párosítási tétel

(1)

Az α és β spinű VHF spinpályák a spinfüggvények ortogonalitása miatt automatikusan ortogonálisak egymásra. Adott esetben érdekes lehet vizsgálni a térbeli részek közötti kapcsolatot.

Legyen a rendszerben n_α α spinű és n_β β spinű elektron betöltött pályák, és legyen $n_\alpha \geq n_\beta$ - ellenkező esetben $a \leftrightarrow b$ mindeleműt.

Löwdin javasolta, Amos és Hall algebrai bizonyította az ún. "párosítási tételt" ("pairing theorem"), amely szerint az $|a_i\rangle$ és $|b_j\rangle$ pályákat külső-külső unitér kanonikus transzformációval elérhetjük el lehet érnünk, hogy csak páronként legyen $\neq 0$ átfedésük:

$$\langle a_i | b_j \rangle = \lambda_i \delta_{ij}.$$

Nagyon egyszerű bizonyítás:

Képezzük a $|b_j\rangle$ pályák alterére való projekciós operátort

$$\hat{P}^b = \sum_{j=1}^{n_\beta} |b_j\rangle \langle b_j|,$$

és definiáljuk az $n_\alpha \times n_\alpha$ méretű Q mátrix elemeit

$$Q_{ij} = \langle a_i | \hat{P}^b | a_j \rangle.$$

Mivel \hat{P} hermitikus operátor, Q hermitikus mátrix,

tehát diagonalizálható az \underline{U} unitér mátrixsal:

$$\underline{U}^+ \underline{Q} \underline{U} = \text{diag} \{ \lambda_i \}.$$

Vessük alá az $|a_i\rangle$ pályákat az \underline{U} unitér transzformációnak:

$$|a'_i\rangle = \sum_k U_{ki} |a_k\rangle.$$

Az új pályákkal képzett \underline{Q}' mátrix diagonális:

$$\begin{aligned} Q'_{ij} &= \langle a'_i | \hat{P}^B | a'_j \rangle = \langle \sum_k U_{ki} a_k | \hat{P}^B | \sum_e U_{ej} a_e \rangle = \\ &= \sum_{k,e} U_{ki}^* \langle a_k | \hat{P}^B | a_e \rangle U_{ej} = \sum_{k,e} U_{ki}^* Q_{ke} U_{ej} = (\underline{U}^+ \underline{Q} \underline{U})_{ij} = \eta_i \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Tehát $\langle a'_i | \hat{P}^B | a'_j \rangle = \eta_i \delta_{ij}$. Mivel $\hat{P}^{B+} = \hat{P}^B$ és $(\hat{P}^B)^2 = \hat{P}^B$ (projekciós operátor), így tehát

$$\langle a'_i | (\hat{P}^B)^2 | a'_j \rangle = \langle \hat{P}^B a'_i | \hat{P}^B a'_j \rangle = \eta_i \delta_{ij}.$$

Tehát η_i a $\hat{P}^B |a'_i\rangle$ függvény normá-négyzete, vagyis $\eta_i \geq 0$, és ^{mint} látható $\eta_i = \lambda_i^2$. A $\hat{P}^B |a'_i\rangle$ függvények egy ortogonalizált (de még nem normált) rendszeret alkotnak a $|b_i\rangle$ pályák altérében, tehát köztük is van legalább egy nem $\equiv 0$. Következésképp a \underline{Q} mátrixnak $n_a - n_b$ zérus sajátértéke kell legyen (esetleg minnulla-ohozál még több). Az ezekhez tartozó $|a'_i\rangle$ pályák ortogonalizáltak a teljes $|b_j\rangle$ altérre - ezekhez nem kell többet foglalkozni.

(3)

Képezzük az $\lambda_j |b_j'\rangle$ pályákat a $\hat{p}^B |a_j\rangle$ pályák normálásával (mint láttuk, ezek ortogonálisak, a $\hat{p}^B |a_j\rangle$ normánégyzete λ_j^2):

$$|b_j'\rangle = \frac{1}{\lambda_j} \hat{p}^B |a_j'\rangle$$

Ezek a pályák teljesen hasonlóak a $|b_i\rangle$ pályák alterében, ortonomizáltak:

$$\begin{aligned} \langle b_i' | b_j' \rangle &= \langle \frac{1}{\lambda_i} \hat{p}^B a_i' | \frac{1}{\lambda_j} \hat{p}^B a_j' \rangle = \frac{1}{\lambda_i \lambda_j} \langle \hat{p}^B a_i' | \hat{p}^B a_j' \rangle = \\ &= \frac{1}{\lambda_i \lambda_j} \langle a_i' | \hat{p}^B | a_j' \rangle = \frac{1}{\lambda_i \lambda_j} \lambda_i^2 \delta_{ij} = \delta_{ij} \end{aligned}$$

és párosítottak az $|a_i'\rangle$ pályákkal:

$$\begin{aligned} \langle a_i' | b_j' \rangle &= \langle a_i' | \frac{1}{\lambda_j} \hat{p}^B a_j' \rangle = \frac{1}{\lambda_j} \langle a_i' | \hat{p}^B | a_j' \rangle = \\ &= \frac{1}{\lambda_j} \lambda_i^2 \delta_{ij} = \lambda_i \delta_{ij} \quad \text{Q.E.D.} \end{aligned}$$