die Eigenwerte $[N_1, N_0, N_{-1}] = [N, 0, 0]$ annehmen und daß nach (A 1.13), (A 1.12) und (A 1.9)

$$T_0 = \tfrac{1}{2}\sqrt{6}(N_0 - \tfrac{1}{3}N) \qquad \text{(A 5.12)}$$

ist[16]:

$$f_N = \langle N\,N \mid T_0 \mid N\,N \rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}}\,N\,. \qquad \text{(A 5.13)}$$

Aus (A 5.11) folgt damit

$$f_L = -\frac{L}{2\,L+3}\cdot\frac{2\,N+3}{\sqrt{6}} \quad (L = N, N-2, \ldots), \qquad \text{(A 5.14)}$$

[16] Aus Gl. (A 5.9) ($g_N = 0$ gesetzt) ergibt sich f_N nur bis auf das Vorzeichen.

womit (4.6) gezeigt ist.

$T_2 \mid L\,L\rangle$ ist proportional zu $\mid L+2\;L+2\rangle$, also

$$g_L \mid L+2\;L+2\rangle = T_2 \mid L\,L\rangle \quad (L = N-2, N-4, \ldots)\,. \qquad \text{(A 5.15)}$$

Wir legen die Phasen der Vektoren $\mid L\,L\rangle$ sukzessiv so fest, daß $g_L > 0$ ist. Dann berechnet man aus (A 5.9) und (A 5.14) leicht, daß

$$g_L^2 = \frac{3(L+1)(L+2)}{2(2\,L+3)(2\,L+5)}\cdot\frac{(2\,N+3)^2-(2\,L+3)^2}{6} \quad (L = N-2, N-4, \ldots) \qquad \text{(A 5.16)}$$

gilt, womit auch (4.7) bewiesen ist.

Über die Symmetrie-Eigenschaften der reduzierten Dichtematrizen und der natürlichen Spin-Orbitale und Spin-Geminale (der natürlichen Ein- und Zwei-Elektronen-Funktionen)

Von Werner Kutzelnigg

Laboratoire de Chimie Quantique, Université de Paris

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1058—1064 [1963]; eingegangen am 1. Juli 1963)

The density operator (density matrix) of a quantum mechanical system can be decomposed into operators which transform as irreducible representations of the symmetry group in coordinate and spin space. Each of these components has a physical meaning connected with the expectation values of certain operators. The reduced density matrices can be decomposed in a completely analogous way.

The symmetry properties of the total wave function give rise to degeneracies of the eigenvalues of the reduced density matrices. These degeneracies can be removed by requiring that the natural spin orbitals (NSO, defined as the eigenfunctions of the first order density matrix), as well as the natural spin geminals (NSG, the eigenfunctions of the second order density matrix) and their spinless counterparts transform as irreducible representations of the symmetry group and are eigenfunctions of S^2 and S_z.

In many important cases this requirement is compatible with the original definition of the NSO, the NSG etc. e. g., when there is no spatial degeneracy of the total wave function and when the Z-component of the total spin vanishes. When these conditions are not fulfilled an alternative definition of the NSO and the NSG is proposed.

Die von Löwdin[1] eingeführten natürlichen Spin-Orbitale (NSO) haben in den letzten Jahren eine besondere Bedeutung erlangt, einerseits, weil sie eine besonders anschauliche Interpretation komplizierter Mehrteilchenwellenfunktionen ermöglichen[2,3], zum anderen, weil sie die optimale Konvergenz eines Konfigurationen-Wechselwirkungsansatzes gewährleisten und deshalb die Lösung des quantenmechanischen Mehrteilchenproblems wesentlich vereinfachen können[4]. Es besteht eine enge Beziehung zwischen den *stark besetzten* NSO und den SCF-Orbitalen im Rahmen des Modells der unabhängigen Teilchen, derart, daß diese als erste Näherungen für die NSO dienen können[4]. Auf Grund der Löwdinschen Definition der NSO als Eigenfunktionen der Dichtematrix 1. Ordnung (ϱ_1) sind die NSO noch nicht eindeutig definiert, weil diese Dichtematrix entartet sein kann und es im allgemeinen auch ist. Diese Entartung ist wesentlich durch bestimmte Symmetrieforderungen an die Wellenfunktion bestimmt.

Wie Coleman[5] zeigen konnte, folgt aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion eines n-Fermionensystems in bezug auf Vertauschung der Elektronen eine zweifache (oder jedenfalls geradzahlige) Ent-

[1] P. O. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1509 [1955].
[2] H. Shull u. P. O. Löwdin, J. Chem. Phys. **30**, 617 [1959].
[3] H. Shull, J. Chem. Phys. **30**, 1405 [1959].
[4] W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta **1**, 327, 343 [1963].
[5] A. J. Coleman, Can. Math. Bull. **4**, 209 [1961].

artung jedes Eigenwertes der Dichtematrix 1. Ordnung. Eine weitere Ursache für die Entartung von ϱ_1 liegt in der räumlichen Symmetrie des betreffenden Problems. Diese soll hier besonders interessieren. Bekanntlich läßt sich zeigen, daß eine Wellenfunktion, die Lösung eines quantenmechanischen Problems ist, sich wie eine irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe des Systems transformiert bzw. immer so gewählt werden kann. Wir wollen abgekürzt davon sprechen, daß die Wellenfunktion eine *reine Symmetriefunktion* ist. (In der angelsächsischen Literatur ist die Bezeichnung *symmetry adapted function* üblich.) Die Frage liegt nahe, ob auch die natürlichen Spin-Orbitale reine Symmetriefunktionen sein können, und ferner, wieweit die durch die Symmetrie der Gesamtfunktion bedingte Entartung von ϱ_1 und damit die Mehrdeutigkeit in der Definition der NSO sich aufheben läßt, wenn man fordert, daß die NSO reine Symmetriefunktionen sein sollen.

Es ist von vornherein gar nicht selbstverständlich, daß diese Forderung mit der Definition der NSO vereinbar ist. Denn auch die Orbitale in der HARTREE–FOCKschen Theorie sind nicht ohne weiteres reine Symmetriefunktionen. Wie DELBRÜCK [6] für den sphärisch symmetrischen Fall und später ROOTHAAN [7] allgemeiner zeigte, sind die Spinorbitale, die das Minimum der Energie in einer Eindeterminantendarstellung geben, nur dann notwendigerweise reine Symmetriefunktionen (bzw. als solche wählbar), wenn eine sogen. *abgeschlossene Schale* vorliegt.

In der SCF-Theorie setzt man meist auch für nicht-abgeschlossene Schalen die Orbitale als reine Symmetriefunktionen an (*symmetry and equivalence restrictions* [8]), erhält aber dann eine etwas höhere Energie als die beste SCF-Energie. Dieses Verfahren ist dadurch gerechtfertigt, daß es den mathematischen Formalismus wesentlich vereinfacht. Eine ähnliche Vereinfachung ist auch zu erwarten, wenn man als NSO reine Symmetriefunktionen verwenden kann. Wir wollen sie daher grundsätzlich in dieser Weise wählen, sofern das mit ihrer klassischen Definition [1] vereinbar ist. In den Fällen, wo sich die erwähnte Forderung nicht erfüllen läßt, wäre ihre Definition so abzuändern, daß man sie als diejenige Basis von reinen Symmetriefunktionen auffaßt, die die optimale Konvergenz einer Entwicklung nach Konfigurationen gewährleisten.

Einen anderen Weg zur Verschärfung der Definition der NSO bei Entartung der Eigenwerte von ϱ_1 beging DAVIDSON [9]. Nach diesem Verfahren ergeben sich die NSO aber oft nicht als reine Symmetriefunktionen, ja (etwa für einen Triplett-Zustand) nicht einmal als Eigenfunktionen des Spinoperators S_z.

Die Eigenschaften der Dichtematrizen zweiter Ordnung ϱ_2 und ihrer Eigenfunktionen ähneln sehr denen von ϱ_1. Wegen der großen Bedeutung von ϱ_2 zur Beschreibung eines quantenmechanischen Systems sollen diese hier auch diskutiert werden.

Entwicklung der Dichteoperatoren nach irreduziblen Darstellungen

Die Wellenfunktionen ψ_i $(i=1, 2, \ldots, K)$ eines quantenmechanischen Systems mögen die Basis einer K-dimensionalen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Systems bilden. Dann transformieren sich die ψ_i bei Anwendung eines Symmetrieoperators R^a gemäß

$$R^a \psi_i = \sum_k \Gamma^a_{ik} \psi_k . \qquad (1)$$

Die Dichtematrix oder der Dichteoperator [10] des Systems ist durch (2) gegeben [11]:

$$\varrho^i(1, 2, \ldots, n;\ 1', 2', \ldots, n') = \psi_i(1, 2, \ldots, n) \cdot \psi_i^*(1', 2', \ldots, n') . \qquad (2)$$

Entsprechend sind die Übergangsdichteoperatoren $\varrho^{ik} = \psi_i \psi_k^*$ definiert. Die K^2 Operatoren ϱ^i und ϱ^{ik} bilden offenbar eine Darstellung der Symmetriegruppe, wenn man unter der Anwendung eines Symmetrieoperators auf ϱ dessen Anwendung auf die ungestrichenen und die gestrichenen Koordinaten gleichzeitig versteht:

$$R^a \varrho^i = \sum_{j,k=1}^{K} \Gamma^a_{ij} \Gamma^{a*}_{ik} \varrho^{jk} . \qquad (3)$$

[6] M. DELBRÜCK, Proc. Roy. Soc., Lond. A **123**, 686 [1930].
[7] C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].
[8] R. K. NESBET, Proc. Roy. Soc., Lond. A **230**, 312 [1955].
[9] E. R. DAVIDSON, J. Chem. Phys. **37**, 577 [1962].
[10] Nach RUEDENBERG [12] (vgl. auch MCWEENY [11]) ist die Bezeichnungsweise „Dichteoperator" vorzuziehen, sofern man sich nicht auf eine Basis festlegt, in bezug auf die der Dichteoperator die Gestalt einer Matrix im herkömmlichen Sinn hat.
[11] R. MCWEENY, Rev. Mod. Phys. **32**, 335 [1960].
[12] K. RUEDENBERG, Rev. Mod. Phys. **34**, 326 [1962].

Diese Darstellung ist im allgemeinen reduzierbar. Ein Dichteoperator ϱ^i läßt sich in seine irreduziblen Komponenten $\varrho^{(k)}$ zerlegen [13], wobei die Koeffizienten γ_{ik} die üblichen Koeffizienten für die Zerlegung des direkten Produktes zweier Darstellungen sind:

$$\varrho^i = \sum_k \gamma_{ik}\, \varrho^{(k)}. \tag{4}$$

Die Entwicklung (4) enthält die invariante (totalsymmetrische) Darstellung $\varrho^{(0)}$, wobei γ_{i0} von i unabhängig ist. Durch Umkehrung von (4) lassen sich die $\varrho^{(k)}$ als Linearkombinationen der ϱ^i und ϱ^{ik} formulieren.

Jeder Dichteoperator ist antisymmetrisch in bezug auf eine Permutation der gestrichenen oder der ungestrichenen Koordinaten. Die $\varrho^{(k)}$ sind also jedenfalls invariant gegenüber einer gleichzeitigen Permutation der gestrichenen und ungestrichenen Koordinaten.

Wenn ψ_i eindimensionale irreduzible Darstellung ist, so ist ϱ^i totalsymmetrische Darstellung, weil $\Gamma_{ii}\,\Gamma_{ii}^* = 1$; in der Entwicklung (4) tritt nur $\varrho^{(0)}$ auf. Wenn ψ_i einer mehrdimensionalen Darstellung angehört, läßt es sich immer so wählen, daß es eindimensionale Darstellung in bezug auf eine Untergruppe der Gesamtgruppe ist. Gegenüber den Operatoren dieser Untergruppe ist dann ϱ^i invariant. Dadurch wird die Zahl der Terme in (4) stark eingeschränkt.

Man sieht leicht, daß allgemein (vgl. [14–16])

$$\mathrm{Spur}(\varrho^i) = \gamma_{i0}\, \mathrm{Spur}(\varrho^{(0)})\,;$$
$$\mathrm{Spur}(\varrho^{(k)}) = 0 \quad \text{für } k \neq 0\,, \tag{5}$$

wenn man unter der Operation „Spur" versteht, daß die gestrichenen Koordinaten gleich den ungestrichenen gesetzt werden und man anschließend über diese integriert. Nur die Spur eines totalsymmetrischen Operators ist von 0 verschieden.

Es sei nun ein Operator Ω^k gegeben, der sich wie die k-te irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe transformiert. Für dessen Erwartungswert gilt:

$$\langle \Omega^k \rangle = \mathrm{Spur}(\Omega^k\, \varrho^i) = \gamma_{ik}\, \mathrm{Spur}(\Omega^k\, \varrho^{(k)})\,. \tag{6}$$

(Eventuell hat man über die verschiedenen Komponenten der gleichen Darstellung zu summieren.) Nur die Komponente $\Omega^k\, \varrho^{(k)}$ enthält die totalsymmetrische Darstellung und trägt infolgedessen zum Erwartungswert bei [15].

Insbesondere ist der Erwartungswert eines beliebigen totalsymmetrischen Operators (etwa des HAMILTON-Operators) bereits durch $\varrho^{(0)}$ bestimmt.

Für die Theorie der Atome wichtig ist der Fall sphärischer Symmetrie. Die γ_{ik} in (4) sind hier durch die CLEBSCH–GORDON-Koeffizienten [17] gegeben. Bereits die Dichtematrizen ϱ^m für festes l – ohne die Übergangsdichtematrizen – bilden eine (reduzible) Darstellung. Die irreduziblen Darstellungen $\varrho^{(k)}$ – von denen nur die bei einer Rotation um die z-Achse invarianten Komponenten auftreten – hängen dann mit den ϱ^m gemäß (7) zusammen:

$$\varrho^m = \sum_k (l\,m\,l - m \,|\, l\,l\,k\,0)\; \varrho^{(k)},$$
$$\varrho^{(k)} = \sum_m (l\,m\,l - m \,|\, l\,l\,k\,0)\; \varrho^m. \tag{7}$$

Daraus kann man einige einfache Regeln ableiten:

1. Der Koeffizient von $\varrho^{(0)}$ ist unabhängig von m durch $(l\,m\,l - m \,|\, l\,l\,0\,0) = (-1)^{l-m} \cdot (2\,l+1)^{-1/2}$ gegeben.

2. Der Koeffizient von $\varrho^{(1)}$ ist proportional m, da $(l\,m\,l - m \,|\, l\,l\,1\,0) = (-1)^{l-m} \cdot m \cdot [3/l(l+1)(2\,l+1)]^{1/2}$.

3. Wenn $m = 0$, so verschwinden alle $\varrho^{(k)}$ mit ungeradem k, da $(l\,0\,l\,0 \,|\, l\,l\,k\,0) = 0$ für k ungerade.

4. Die Koeffizienten im Ausdruck für ϱ^{-m} ergeben sich aus denen für ϱ^m durch Multiplikation mit $(-1)^k$.

Die Gln. (7) gelten auch in bezug auf die Rotationsgruppe der Spinkoordinaten, unabhängig von der räumlichen Symmetrie (unter der Voraussetzung natürlich, daß keine nennenswerte Spin-Bahn-Kopplung besteht). Man hat dann nur m durch M und l durch S zu ersetzen. Der Index k sei dabei in eckige Klammern gesetzt. Die Komponenten $\varrho^{[k]}$ sind im allgemeinen nicht einfache Produkte eines Raumfaktors mit einem Spinfaktor, sondern Linearkombinationen verschiedener Produkte, gemäß den verschiedenen möglichen irreduziblen Tensoroperatoren im Spinraum gleicher Dimension für gleiches S und M_s. Alle in bezug auf eine Rotation im Spin-

[13] Die Summierung geht sowohl über die verschiedenen Darstellungen, als — bei mehrdimensionalen Darstellungen — auch über die einzelnen Komponenten. Vielfach (bei geeigneter Wahl von ψ_i) tritt aber nur eine Komponente jeder Darstellung auf.

[14] U. FANO u. G. RACAH, Irreducible Tensorial Sets, Academic Press Inc., New York 1959.

[15] U. FANO, Rev. Mod. Phys. **29**, 74 [1957].

[16] W. A. BINGEL, J. Chem. Phys. **32**, 1522 [1960].

[17] A. R. EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press 1957.

raum invarianten Eigenschaften hängen nur von $\varrho^{[0]}$ ab, insbesondere diejenigen Eigenschaften, die vom Spin ganz unabhängig sind, sowie diejenigen, die sich wie der Gesamtspin transformieren.

Schließlich ist noch eine Zerlegung von ϱ in irreduzible Darstellungen der Permutationsgruppe nur der Raumkoordinaten oder nur der Spinkoordinaten denkbar, wobei jede dieser Darstellungen in bestimmter Weise in Zusammenhang mit den Erwartungswerten von Operatoren interpretiert werden kann.

Die analoge Zerlegung der reduzierten Dichtematrizen

Die reduzierten Dichtematrizen lassen sich als Erwartungswerte von Distributions-Operatoren formulieren (vgl. dazu [18]). (Da Mißverständnisse kaum möglich sind, wird für den Operator selbst sowie seinen Integralkern das gleiche Symbol verwendet. Die Integration hat – vor der Spurbildung über die ungestrichenen Koordinaten x_i zu erfolgen):

$$\varrho_1(x,x') = \langle \mathfrak{D}_1(x,x') \rangle = \mathrm{Spur}(\mathfrak{D}_1 \cdot \varrho(x_1,x_2,\dots,x_n; x_1',x_2',\dots,x_n')), \quad (8)$$

$$\varrho_2(x_{\mathrm{I}},x_{\mathrm{II}};x_{\mathrm{I}'},x_{\mathrm{II}'}) = \mathrm{Spur}(\mathfrak{D}_2 \cdot \varrho(x_1,x_2,\dots,x_n; x_1',x_2',\dots,x_n')), \quad (9)$$

$$\mathfrak{D}_1(x,x') = \sum_i \delta(x-x_i)\,\delta(x'-x_i'), \quad (10)$$

$$\mathfrak{D}_2(x_{\mathrm{I}},x_{\mathrm{II}};x_{\mathrm{I}'},x_{\mathrm{II}'}) = \sum_{i,j}{}' \delta(x_{\mathrm{I}}-x_i)\,\delta(x_{\mathrm{II}}-x_j)\,\delta(x_{\mathrm{I}}'-x_i')\,\delta(x_{\mathrm{II}}'-x_j'). \quad (11)$$

Wenn ϱ invariant gegenüber einer gleichzeitigen Permutation der ungestrichenen und der gestrichenen Koordinaten ist, so kann man statt (10) und (11) die einfacheren Ausdrücke (12) und (13) wählen [18]:

$$\mathfrak{D}_1 = N \cdot \delta(x-x_1)\,\delta(x'-x_1'), \quad (12)$$

$$\mathfrak{D}_2 = N(N-1) \cdot \delta(x_{\mathrm{I}}-x_1)\,\delta(x_{\mathrm{II}}-x_2) \cdot \delta(x_{\mathrm{I}}'-x_1')\,\delta(x_{\mathrm{II}}'-x_2'). \quad (13)$$

Benutzen wir die Zerlegung (4) von ϱ^i nach irreduziblen Darstellungen, so ergibt sich:

$$\varrho_1{}^i = \sum_k \gamma_{ik}\,\mathrm{Spur}(\mathfrak{D}_1\,\varrho^{(k)}) = \sum_k \gamma_{ik}\,\varrho_1{}^{(k)}. \quad (14)$$

[18] R. McWeeny u. Y. Mizuno, Proc. Roy. Soc., Lond. A **259**, 554 [1961]. (Die Verwendung der Koordinaten x_1 und x_1' ist dort umgekehrt wie hier.)

Ein analoger Ausdruck ergibt sich für $\varrho_2{}^i$. Es soll nun gezeigt werden, daß die $\varrho_1{}^{(k)}$, die durch (14) definiert sind, sich wie die k-te irreduzible Darstellung [13], also analog wie die $\varrho^{(k)}$ transformieren. Zu diesem Zweck entwickeln wir den Operator (12) nach einem vollständigen orthonormalen Satz von Funktionen $f(x,x')$, die sich wie irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe (bei gleichzeitiger Anwendung auf x und x') transformieren. Eine solche Entwicklung ist immer möglich.

$$\mathfrak{D}_1(x,x') = \sum_\nu f_\nu(x,x') \cdot f_\nu{}^*(x_1,x_1'). \quad (15)$$

Die Teilsummen von (15) über Funktionen $f_\nu{}^k$ der gleichen Symmetrierasse wollen wir als $\mathfrak{D}_1{}^k$ bezeichnen. Dann gilt:

$$\varrho_1{}^{(k)} = \mathrm{Spur}(\mathfrak{D}_1\,\varrho^{(k)}) = \mathrm{Spur}(\mathfrak{D}_1{}^k\,\varrho^{(k)}) = \sum_\nu f_\nu{}^k(x,x') \cdot \mathrm{Spur}[f_\nu{}^{*k}(x_1,x_1')\,\varrho^{(k)}]. \quad (16)$$

Jeder Summand in der Summe über ν transformiert sich im x,x'-Raum wie eine irreduzible Darstellung, folglich auch $\varrho_1{}^{(k)}$.

Ein entsprechender Beweis gilt für die Zerlegung von ϱ_2.

Insbesondere ergibt sich, daß, wenn ϱ^i totalsymmetrische Darstellung ist, auch die reduzierten Dichtematrizen invariant gegenüber jeder Symmetrieoperation sind. Im Falle eines Singletts sind ϱ_1 und ϱ_2 invariant bezüglich einer Rotation im Spinraum, folglich treten in ihren Entwicklungen nach irreduziblen Tensoroperatoren im Spinraum nur eindimensionale Operatoren auf.

Die Spinabhängigkeit der natürlichen Spin-Orbitale

Der vollständige Satz irreduzibler Tensor-Operatoren im Einteilchenspinraum [im Sinne der Zerlegung (15)], die invariant gegenüber einer Rotation um die Spin-z-Achse sind, besteht nur aus folgenden beiden (auf 1 normierten) Operatoren: Y und Z.

$$2^{-1/2}[\alpha(s)\,\alpha^*(s') + \beta(s)\,\beta^*(s')] = Y = 2^{-1/2} \cdot I,$$

$$2^{-1/2}[\alpha(s)\,\alpha^*(s') - \beta(s)\,\beta^*(s')] = Z = 2^{+1/2} \cdot S_z. \quad (17)$$

Entsprechend besteht ϱ_1 nur aus zwei Termen [gemäß (14), (16)]:

$$\varrho_1 = P_Y \cdot Y + P_Z \cdot Z = P_1 \cdot I + 2\,Q_1 \cdot S_z = (P_1+Q_1)\,\alpha(s)\,\alpha^*(s') + (P_1-Q_1)\,\beta(s)\,\beta(s'). \quad (18)$$

$I=2^{1/2}\cdot Y$ bedeutet dabei die Identität im Spinraum, S_z die Z-Komponente des Spinoperators, P_1 die spinfreie Dichtematrix 1. Ordnung und Q_1 die Spindichtematrix [18], die sich berechnen gemäß (19), wenn $\mathfrak{O}(r,r')$ den Operator (8) bzw. (10) angewandt nur auf die Raumkoordinaten bedeutet:

$$\begin{aligned} P_1 &= 2^{-1/2} P_Y = \mathrm{Spur}[\mathfrak{O}(r,r')\, Y^*(s_1,s_1')\,\varrho]\, 2^{-1/2} \\ &= \tfrac{1}{2}(SMS\bar{M}/SS00)\, \mathrm{Spur}[\mathfrak{O}(r,r')\,\varrho^{[0]}], \\ Q_1 &= 2^{-1/2} P_Z = \mathrm{Spur}[\mathfrak{O}(r,r')\, Z^*(s_1,s_1')\,\varrho]\, 2^{-1/2} \\ &= (SMS\bar{M}/SS10)\, \mathrm{Spur}[\mathfrak{O}(r,r')\, S_z(s_1)\; \varrho^{[1]}]. \end{aligned} \quad (19)$$

Die Faktorisierung (18) von ϱ_1 wurde bereits von McWeeny und Mizuno [18] und unabhängig davon von Bingel [16] abgeleitet. Bingel zog daraus auch bereits den Schluß, daß die natürlichen Spin-Orbitale (NSO) χ_i, die als Eigenfunktionen von ϱ_1 gemäß (1) definiert sind [1] und nach denen sich ϱ_1 entwickeln läßt (21), Eigenfunktionen des Operators S_z sind, d. h. gleich einem Raumfaktor, multipliziert mit α oder β. Es liegt nahe [11], die Eigenfunktionen des spinfreien Operators P_1 [analog (20), (21)]

$$\int \varrho_1(x,x')\; \chi_i(x')\; \mathrm{d}(x') = \nu_i\, \chi_i(x), \quad (20)$$

$$\varrho_1(x,x') = \sum_i \nu_i\, \chi_i(x)\; \chi_i^*(x') \quad (21)$$

als „natürliche Orbitale" (NO) zu bezeichnen. A priori sind diese nicht mit den Raumfaktoren der NSO identisch. Die NO sind jedenfalls dann gleich den Raumfaktoren der NSO, wenn $M=0$ ist. Dann verschwindet nämlich $(SMS\bar{M}/SS10)$ und damit Q_1. Jedes NSO tritt dann sowohl mit α-Spin als auch mit β-Spin mit der gleichen Besetzungszahl auf. Jeder Eigenwert von ϱ_1 ist zweifach entartet.

Es empfiehlt sich, auch für $M \neq 0$ die NO, multipliziert mit α und β, als natürliche Spinorbitale zu definieren. Selbst wenn diese Funktionen ϱ_1 nicht diagonalisieren, treten mit spinfreien Operatoren, etwa dem Hamilton-Operator, keine Nicht-Diagonalelemente auf. Es wäre zudem nicht zu vertreten, für die verschiedenen Komponenten eines Spin-Multipletts verschiedene Basisfunktionen zu verwenden, zumal man die ψ-Funktionen dieser Komponenten untereinander durch Anwendung der sogen. „step-up" und „step-down"-Operatoren umwandeln kann.

Die Spinabhängigkeit der natürlichen Spin-Geminale und die Permutationssymmetrie der natürlichen Geminale

Unter den natürlichen Spin-Geminalen (NSG) oder natürlichen Zweielektronenfunktionen sollen die Eigenfunktionen der Dichtematrix ϱ_2 verstanden werden, entsprechend unter den natürlichen Geminalen (NG) die Eigenfunktionen der spinfreien Dichtematrix P_2. (Der Name „Geminale" für Zweielektronenfunktionen wurde von Shull [3] vorgeschlagen.) Da ψ invariant gegenüber einer Rotation um die Spin-z-Achse ist, treten in der Entwicklung von ϱ_2 [analog zu (14), (15), (16)] nur solche Komponenten der Tensor-Operatoren im Spinraum auf, die invariant gegenüber einer Drehung um die z-Achse sind. Folglich ist ϱ_2 nach Eigenfunktionen von S_z faktorisiert. Es fragt sich jetzt, ob ϱ_2 auch nach Eigenfunktionen von S^2 faktorisiert ist, mit anderen Worten, ob die NSG Eigenfunktionen von S^2 sind.

Bekanntlich sind im Zweielektronenfall 4 Spinfunktionen möglich, die Eigenfunktionen von S^2 und S_z sind:

$$\begin{aligned} a &= \alpha(1)\,\alpha(2), \qquad b=\beta(1)\,\beta(2), \\ c &= 2^{-1/2}[\alpha(1)\,\beta(2)+\beta(1)\,\alpha(2)], \\ d &= 2^{-1/2}[\alpha(1)\,\beta(2)-\beta(1)\,\alpha(2)]. \end{aligned} \quad (22)$$

Die im Zweielektronenfall möglichen (normierten) irreduziblen Tensoroperatoren im Spinraum lassen sich durch diese Spinfunktionen ausdrücken. Hier interessieren von den mehrdimensionalen Darstellungen nur diejenigen, die invariant gegenüber einer Rotation um die z-Achse sind.

$$\begin{aligned} &\text{1-dimensional:} && A_1{}^0 = \tfrac{1}{2}\;(a\,a^*+b\,b^*+c\,c^*+d\,d^*), \\ & && A_2{}^0 = 12^{-1/2}(3\,d\,d^*-a\,a^*-b\,b^* - c\,c^*). \\ &\text{3-dimensional:} && A_1{}^1 = \;2^{-1/2}(a\,a^*-b\,b^*), \\ & && A_2{}^1 = \;2^{-1/2}(c\,d^*+d\,c^*), \\ & && A_3{}^1 = \;2^{-1/2}(c\,d^*-d\,c^*). \\ &\text{5-dimensional:} && A_1{}^2 = \;6^{-1/2}(a\,a^*+b\,b^*-2\,c\,c^*). \end{aligned} \quad (23)$$

Entsprechend erhält man die Entwicklung

$$\varrho_2 = \sum_{j,k} R_j{}^k(r_{\mathrm{I}},r_{\mathrm{II}};r_{\mathrm{I}}',r_{\mathrm{II}}')\cdot A_j{}^k(s_{\mathrm{I}},s_{\mathrm{II}};s_{\mathrm{I}}',s_{\mathrm{II}}') \quad (24)$$

mit

$$\begin{aligned} R_j{}^k &= \mathrm{Spur}[\mathfrak{O}_2(r_{\mathrm{I}},r_{\mathrm{II}};r_{\mathrm{I}}',r_{\mathrm{II}}')\; A_j{}^{k*}(s_1,s_2;s_1',s_2')\,\varrho] \\ &= (SMS\bar{M}/SSk0)\cdot \mathrm{Spur}(\mathfrak{O}_2\, A_j{}^{k*}\,\varrho^{[k]}). \end{aligned} \quad (25)$$

Notwendige und hinreichende Bedingung für die Faktorisierung von ϱ_2 nach Eigenfunktionen von S^2 ist das gleichzeitige Verschwinden von $R_2{}^1$ und $R_3{}^1$. Der Faktor $(SMS\bar{M}/SS10)$ verschwindet offenbar, wenn $M=0$ ist. $M=0$ ist also hinreichende, wenn auch nicht notwendige Bedingung dafür, daß die NSG Eigenfunktionen von S^2 sind.

Im Falle $M=0$ verschwindet auch $R_1{}^1$, d. h. $a\,a^*$ und $b\,b^*$ treten mit dem gleichen Raumfaktor auf. Zu jedem NSG mit Spinfunktion a ist auch das entsprechende Geminal mit Spinfunktion b ein NSG mit gleicher Besetzungszahl. Die diesbezüglichen Eigenwerte von ϱ_2 sind zweifach entartet.

Liegt ein Singlett vor, d. h. ist $S=0$, so verschwindet auch $R_1{}^2$. Das bedeutet, $a\,a^*$, $b\,b^*$ und $c\,c^*$ haben den gleichen Raumfaktor; der zu NSG mit $S=1$ (Triplett!) gehörige Eigenwert ist dreifach entartet. Die drei Triplett-Komponenten $(M=-1,0,1)$ haben die gleiche Besetzungszahl. Die Entwicklung (24) vereinfacht sich in diesem wichtigen Sonderfall zu:

$$\varrho_2=\tfrac{1}{2}\,(R_1{}^0-3^{-1/2}\cdot R_2{}^0)\,(a\,a^*+b\,b^*+c\,c^*)$$
$$+\tfrac{1}{2}\,(R_1{}^0+3^{1/2}\cdot R_2{}^0)\cdot d\,d^*. \qquad (26)$$

Der Raumfaktor der Triplett-Operatoren kann nur antisymmetrische Eigenfunktionen haben, derjenige des Singlett-Operators nur symmetrische.

Nun ist aber die spinfreie Dichtematrix $P_2=\frac{1}{2}\,R_1{}^0$ symmetrisch in bezug auf eine gleichzeitige Permution beider Koordinatenpaare, die NG müssen also entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung beider Elektronen sein. Das gleiche gilt für $R_0{}^2$ und seine Eigenfunktionen. Definieren wir (unabhängig von der Voraussetzung, daß $S=0$):

$$P_{\rm t}=\tfrac{1}{2}\,(R_1{}^0-3^{-1/2}\cdot R_2{}^0),$$
$$P_{\rm s}=\tfrac{1}{2}\,(R_1{}^0-3^{1/2}\cdot R_2{}^0). \qquad (27)$$

$P_{\rm t}$ sei als Triplett-Dichtematrix und $P_{\rm s}$ als Singlettdichtematrix bezeichnet. $P_{\rm t}$ und $P_{\rm s}$ haben keinen gemeinsamen Eigenvektor; das bedeutet aber, daß $R_1{}^0$ und $R_2{}^0$ die gleichen Eigenvektoren haben.

Im Spezialfall $S=0$ sind folglich die NG (Eigenfunktionen von $R_1{}^0$) multipliziert mit einer der vier Spinfaktoren – je nachdem die Eigenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch sind – mit a, b, c bzw. mit d gleich den NSG.

Man kann Spur$(P_{\rm t})$ als die Wahrscheinlichkeit auffassen, daß ein (natürliches) Spin-Geminal ein Triplett und Spur$(P_{\rm s})$, daß es ein Singlett ist. Man erhält:

$$3\,\mathrm{Spur}(P_{\rm t})=\tfrac{3}{2}\,N(N-2)+2\,S(S+1),$$
$$\mathrm{Spur}(P_{\rm s})=\tfrac{1}{2}\,N(N+2)-2\,S(S+1). \qquad (28)$$

Zur Ableitung drückt man den Spinoperator in der Diracschen Formulierung [19] in unseren Basisfunktionen aus:

$$S^2=-\tfrac{1}{4}\,N(N-4)+\sum \mathfrak{P}_{ij},$$
$$\mathfrak{P}_{ij}=a\,a^*+b\,b^*+c\,c^*-d\,d^*, \qquad (29)$$
$$S(S+1)=\tfrac{1}{2}\,\mathrm{Spur}(S^2\,\varrho_2).$$

Das Symmetrieverhalten der natürlichen Orbitale und Spin-Orbitale

Wenn die n-Teilchen-Funktion ψ eindimensionale irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe ist, so ist ϱ_1 invariant gegenüber der Anwendung jeder beliebigen Symmetrieoperation. Daraus folgt automatisch, daß die Operatoren der Symmetriegruppe und der Dichte-Operator ϱ_1 (ebenso P_1) simultane Eigenfunktionen haben. Die Eigenfunktionen von ϱ_1 (oder P_1) transformieren sich wie irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe. Alle zur gleichen K-dimensionalen Darstellung gehörenden NSO (NO) haben den gleichen Eigenwert ν_i von ϱ_1, d. h. die gleiche Besetzungszahl. ν_i ist K-fach entartet. Hält man sich in bezug auf die Wahl der Basis einer gegebenen Darstellung an eine bestimmte Konvention (etwa an diejenige von Condon und Shortley [20] im sphärisch symmetrischen Fall), so besteht trotz der Entartung keine Mehrdeutigkeit in der Definition der NSO (NO).

Wenn die Gesamtfunktion ψ_i einer mehrdimensionalen Darstellung angehört, sind die Eigenfunktionen von ϱ_i zumindest so wählbar, daß sie sich wie irreduzible Darstellungen einer nicht-entarteten Untergruppe der Gesamt-Symmetriegruppe transformieren. Im sphärisch symmetrischen Fall (natürlich auch im axial-symmetrischen Fall) wählt man ψ_i so, daß es Eigenfunktion von M_z ist. Dann sind auch die NSO (NO) Eigenfunktionen von M_z, nicht ohne weiteres allerdings von L^2.

Bei entarteter Wellenfunktion ist ϱ_1 zwar gemäß (14) eine Summe von Termen, die sich wie irreduzible Darstellungen bezüglich einer gleichzeitigen

[19] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soy., Lond. A **123**, 714 [1929].
[20] E. U. Condon u. G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press 1951.

Anwendung einer Symmetrieoperation auf x und x' verhalten, aber nicht bezüglich jeder der beiden Koordinaten für sich. Gehen wir für die Zerlegung der Einheit entsprechend (15) nicht von einem vollständigen Satz von Zweiteilchen-Funktionen aus, sondern von Einteilchenfunktionen $g(x)$, die reine Symmetriefunktionen sind und deren dyadische Produkte dann eine Basis von Zweiteilchenfunktionen bilden, die ihrerseits reduziblen Darstellungen angehören, so erhalten wir statt (14):

$$\varrho_1(x, x') = \sum_{ij} g_i(x)\; g_j^*(x')\, \mathrm{Spur}[g_i^*(x_1)\; g_j(x_1')\; \varrho]. \tag{30}$$

Voraussetzung für eine Faktorisierung von ϱ_1 nach Symmetrierassen ist das Verschwinden von Spur $[g_\nu^*(x)\; g_\mu(x')\; \varrho]$, sofern g_ν und g_μ einer verschiedenen Symmetrierasse angehören. Dieser Ausdruck verschwindet für jedes beliebige Paar von Symmetrierassen nur, wenn ϱ totalsymmetrisch ist oder wenn es sonst eine besondere spezielle Form hat.

Die NSO (NO) sind hauptsächlich deshalb von Interesse, weil sie die optimale Konvergenz eines Konfigurationen-Wechselwirkungsansatzes gewährleisten. In diesem Sinne macht es aber offenbar keinen großen Unterschied, ob wir als NSO die Eigenfunktionen von ϱ_1 oder diejenigen der totalsymmetrischen Komponente $\varrho_1^{(0)}$ verwenden. Letztere haben den Vorteil, reine Symmetriefunktionen zu sein, außerdem geben sie, selbst wenn sie ϱ_1 nicht diagonalisieren, mit jedem beliebigen totalsymmetrischen Operator, etwa dem Einelektronen-Hamilton-Operator, keine Nicht-Diagonalelemente. Das ist analog zu dem Vorschlag, statt der NSO besser die NO, multipliziert mit einem Spinfaktor, zu verwenden.

Das Symmetrieverhalten der natürlichen Geminale und Spin-Geminale

Alles was über die NSO und NO gesagt wurde, gilt mutatis mutandis für die NSG und die NG, so daß es hier nicht wiederholt zu werden braucht. Man kann als Symmetriegruppe für die NG das direkte Produkt aus der eigentlichen Symmetriegruppe und der Zweiteilchen-Permutationsgruppe ansehen und für die Symmetrierassen kombinierte Symbole der Art ${}^3A_1$ oder ${}^1A_2$ verwenden, wobei der obere Index 3 darauf hinweist, daß das NG antisymmetrisch, und 1, daß es symmetrisch ist.

Diese Arbeit wurde ermöglicht durch ein NATO-Forschungsstipendium, das der Verfasser über den Deutschen Akademischen Austauschdienst erhielt.