日期:　　/

假设基组$|\chi_i\rangle$完备，经Ω作用得到p^2空间本征态，

$$\Omega|\chi_i\rangle = |P_i\rangle \ , \ \langle P_i|\hat{P}^2|P_j\rangle = p_i^2 S_i \delta_{ij}$$

考虑到基组$|\chi_i\rangle$不是归一化的，所以我们不能保证$|P_i\rangle$是归一化的（但可以保证正交），故多出重叠积分项$\langle P_i|P_j\rangle = S_i\delta_{ij}$

厄米算符不同本征值的本征态正交。

对于任意算符矩阵$\langle P_i|\hat{A}|P_j\rangle$，有：

$$\langle P_i|\hat{A}|P_j\rangle = \langle\chi_i|\Omega^\dagger\hat{A}\Omega|\chi_j\rangle = \iint dx_1 dx_2 \langle\chi_i|x_1\rangle\Omega^\dagger\underbrace{\langle x_1|\hat{A}|x_2\rangle}_{=\hat{A}_x\delta_{x_1x_2}}\Omega\langle x_2|\chi_j\rangle = \int dx \langle\chi_i|x\rangle\Omega^\dagger\langle x|\hat{A}|x\rangle\Omega\langle x|\chi_j\rangle$$

并非对$|\chi\rangle$的幺正变换

现在我们希望向复合算符矩阵中插入Identity：

$$\hat{I}|\psi\rangle = \hat{I}\sum_n f_n|P_n\rangle = \sum_{mn} f_n|P_m\rangle\langle P_m|P_n\rangle = \sum_n S_n f_n|P_n\rangle \neq |\psi\rangle$$

所以我们必须将Identity算符修正为：

$$\hat{I} = \sum_m \frac{1}{S_m}|P_m\rangle\langle P_m| \quad ------ ①$$

故对复合算符矩阵的简单化操作为：

$$\langle P_i|\hat{A}\hat{B}|P_j\rangle = \sum_m \langle P_i|\hat{A}|P_m\rangle\langle P_m|\hat{B}|P_j\rangle / S_m \quad ------ ②$$

另外一种更常见的场景是，我们首先算算符$\hat{A}$在原基组下矩阵$\langle\chi_i|\hat{A}|\chi_j\rangle$，然后再将之对角化（求本征矢），这样得到的实际上并不是算符$\hat{A}$本征空间表示，很容易证明对于酉变换Ω：

$$\langle\chi_j|\Omega^\dagger\hat{A}\Omega|\chi_i\rangle = \langle\chi_j|\sum_{j=1}^{N} C_{j\mu}\hat{A}\sum_{i=1}^{N} C_{\nu i}|\chi_i\rangle \neq \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{N} C_{\mu j}\langle\chi_j|\hat{A}|\chi_i\rangle C_{i\nu} = \Omega^\dagger\langle\chi_j|\hat{A}|\chi_i\rangle\Omega$$

而且，对于非正交基$\langle\chi_i|\chi_j\rangle \neq S_i\delta_{ij}$，无法通过酉变换使之成为Hermitain算符本征矢（酉变换是保内积的），这明显与$\Omega^\dagger\langle\chi_i|\hat{A}|\chi_j\rangle\Omega$可以实现对角化相悖。但是，这种“外对角化”的操作也确实可以简化复杂算符矩阵的计算，如DKH Hamiltonian中对p^2矩阵元的外对角化。

日期: /

外对角化插入的Identity可以表示为 $|\chi_m\rangle\Omega \neq \Omega|\chi_m\rangle$，区别于本征矢的Identity.

$$\hat{I}|\psi\rangle=\hat{I}\sum_n f_n|\chi_n\rangle=\sum_{mn}f_n\frac{|\chi_m\rangle\Omega\Omega^\dagger\langle\chi_m|}{S_{mm}}\chi_n\rangle=\sum_n f_n\left(\sum_m\frac{S_{mn}|\chi_m\rangle}{S_{mm}}\right)\simeq\sum_n f_n|\chi_n\rangle=|\psi\rangle$$

$$\therefore \hat{I}=\sum_m\frac{1}{S_m}|\chi_m\rangle\langle\chi_m|\ ,\ S_m=\langle\chi_m|\chi_m\rangle \cdots\cdots ③$$

所以仍然可以通过②式对复合算符矩阵元简单化，这样操作前提是接受基组不正交引起的误差.

除非我们效仿Hamiltonian的对角化方法，借助Löwdin对角化办法处理 P^2 和其它矩阵，这样就可插入一个真正的Identity:

$$I=\sum_m|\chi_m\rangle S^{-\frac{1}{2}}\Omega\Omega^\dagger(S^{-\frac{1}{2}})^\dagger\langle\chi_m|$$

注意此处 Ω 变成对 $(S^{-\frac{1}{2}})^\dagger\langle P^2\rangle(S^{-\frac{1}{2}})$ 的对角化矩阵，而且这样处理后单电子fock矩阵就不需要再进行Löwdin正交化操作了。$S^{-\frac{1}{2}}$ 求法：设 $U^\dagger SU=\Lambda$，$\Lambda=\begin{pmatrix}\lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n\end{pmatrix}$，则 $\Lambda^{-\frac{1}{2}}=\begin{pmatrix}\lambda_1^{-\frac{1}{2}} & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n^{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix}$，则有:

$$(U^\dagger\Lambda^{-\frac{1}{2}}U)(U^\dagger\Lambda^{-\frac{1}{2}}U)=U^\dagger\Lambda^{-1}U\xlongequal{U^\dagger=U^{-1}}(U\Lambda U^\dagger)^{-1}=S^{-1}$$

因此 $U^\dagger\Lambda^{-\frac{1}{2}}U$ 即所求矩阵.

$\underset{\text{AO2P2}^T}{U^\dagger}\ \ \underset{\text{AO2P2}}{U}$