

Wick定理及约化密度矩阵的重构方案*

陈飞武**

(北京科技大学应用科学学院化学系, 北京 100083)

摘要 利用外积获得了 Wick 定理的封闭表达式, 并给予了严格的证明. 新的表示式类似于二项式展开. 利用这一新形式, 推导出了约化密度矩阵的重构方程. 高级约化密度矩阵系统地分解为低级约化密度矩阵的和. 有了这些重构方程便可以求解简缩 Schrödinger 方程 (contracted Schrödinger equation).

关键词 约化密度矩阵 Wick 定理 简缩 Schrödinger 方程

1 引言

约化密度矩阵理论^[1~3]的研究近年渐趋活跃, 在文献中大量出现, 引起了广泛的注意. 早期的研究可以追溯到Coleman的开创性工作^[4]. 那时的工作主要集中于从数学的角度研究N-可表示性问题(N-representability)^[5~11], 虽然到目前为止必要和充分条件还没有完全找齐. 有关这方面最近的工作可参见Bartlett等^[12]的报道. Nakatsuki^[13], Cohen 和 Frishberg^[14]分别于20世纪60年代和70年代独立地推导出一组简缩Schrödinger方程(contracting Schrödinger equations). 在该组方程中, 约化密度矩阵代替波函数作为变量出现. Nakatsuki进一步证明如果密度矩阵是N-可表示的, 那么这组简缩Schrödinger方程和Schrödinger方程等价. 但是, 事实证明如果没有对各级约化密度矩阵及其相应边界条件的完全了解要求解简缩Schrödinger方程是非常困难的. 1992年

Valdemore等的工作^[15]给这一领域带来了一个突破. 他们首次采用低级密度矩阵来重构高级密度矩阵. 他们将高级密度矩阵以一种图形的方式表示成低级密度矩阵的和, 然后用来求解几个简单体系的简缩Schrödinger方程, 得到了令人鼓舞的结果^[15~17]. 接着, Nakatsuji和Yasuda^[18,19]利用Green函数方法得到了更精确的三级和四级密度矩阵的近似公式并计算了Be, Ne, H₂O, NH₃, CH₄, CH₃OH, CH₃NH₂ 和C₂H₆等体系的总能量. Valdemore的近似公式本质上是基于费米子(Fermion)的反对易交换关系. 反复利用这一关系, 他们先将p-级粒子的约化密度矩阵转化为p-级空穴的约化密度矩阵, 然后假定这两类约化密度矩阵等价并独立, 从而得出了他们的近似公式. 事实上, 这两类密度矩阵虽然等价, 但不一定独立. 任何高级密度矩阵不可能完全分解为这两类密度矩阵的独立和, 其中可能还有些混合项. 认识到这一不足后, Mazziotti^[20]

收稿日期: 2005-06-28; 接受日期: 2006-01-25

* 北京科技大学 422 人才基金(批准号: 00007414)和国家自然科学基金(批准号: 20473011)资助项目

** E-mail: chenfeiwu@sas.ustb.edu.cn

假定Valdemore的近似式存在误差, 并由此出发推导出了更精确的三级和四级密度矩阵的近似公式. 但是那些混合项还是没有引起足够的重视, 尽管Mazziotti^[21]后来从cumulant理论^[22]出发得到了同样的展开式. Cumulant理论实际上是一个Taylor展开. 但它的物理意义并不总是很清楚. 从目前来看, 约化密度矩阵理论的研究虽然有些进展, 但总的来说还处于早期阶段. 有兴趣的读者可以从Cioslowski主编的书《Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices》^[3]找到更详细的报道.

相对波函数来说, 约化密度矩阵实际上是一组产生和湮灭算符的积的平均值. 众所周知, Wick定理^[23-25]是计算这类平均值的普遍和系统的方法. 在本文的第二部分, 我们推导出了Wick定理的封闭形式, 其证明放在附录中. 在此基础上我们进一步推导出了高级约化密度矩阵的重构公式. 最后一部分是结论.

2 Wick 定理和重构方案

对于 n 电子体系, 采用约化密度矩阵代替波函数, 从不含时间的Schrödinger方程出发我们可以得到一组方程, 即所谓的 $(p, p+2)$ 简缩Schrödinger方程^[13-20]. $(p, p+2)$ 表示只有 p -级, $p+1$ -级, $p+2$ -级约化密度矩阵包含在简缩Schrödinger方程中. 如果 $p=2$, 则我们只需要二级, 三级以及四级约化密度矩阵去求解简缩Schrödinger方程. 方程的个数和决定二级约化密度矩阵的自由度数相等. 因此, 如果我们能够以某种独立的方式计算三级和四级约化密度矩阵, 我们就能够求解简缩Schrödinger方程并得到二级约化密度矩阵. p -级约化密度矩阵一般表示为

$${}^p D_{j_1 j_2 \dots j_p}^{i_1 i_2 \dots i_p} = \frac{1}{p!} \langle \Psi | a_{i_1}^+ a_{i_2}^+ \dots a_{i_p}^+ a_{j_p} a_{j_{p-1}} \dots a_{j_1} | \Psi \rangle, \quad (1)$$

其中 a_i^+ 和 a_j 分别表示产生和湮灭算符. 既然 p -级约化密度矩阵实际上是一组产生和湮灭算符的积的平均值, 我们就可以用Wick定理^[23-25]来计算他们. 下面我们先叙述Wick定理.

Wick 定理: 如果 $A_1, A_2, \dots, A_n$ 表示产生和湮灭算符或它们的线性组合, 则

$$\begin{aligned} A_1 A_2 \dots A_n &= A_1 A_2 \dots A_n : (\text{正规乘积项}) \\ &+ : A_1 A_2 A_3 \dots A_n : + \dots (\text{一次缩并项}) \\ &+ : A_1 A_2 A_3 A_4 \dots A_n : + \dots (\text{两次缩并项}) \\ &+ \text{三次缩并项} + \dots + \text{完全缩并项}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中

$$A_i A_j \equiv \langle 0 | A_i A_j | 0 \rangle, |0\rangle = \text{真空态或Fermi真空态}. \quad (3)$$

从方程(2)可以看出, 采用Wick定理任何一组产生和湮灭算符的平均值均可容易地计算出来, 因为在方程(2)中只有完全缩并项才对平均值有非零贡献. 但是, 如果平均值不是以真空态或Fermi真空态来计算, 那么, 除了完全缩并项的贡献外, 其他缩并项也要考虑进来. 另外, 如果方程(2)中产生和湮灭算符的个数很多(即 n 很大), 则完全缩并项也将非常多. 基于此, 如果我们能将文字描述性的Wick定理以一种紧凑的代数形式来表达出来, 则将大大方便我们的计算. 利用外积(Wedge product)^[26], Wick's 定理方程(2)可以重新表达为

$$A_1 A_2 A_3 \dots A_n = \sum_{i=0}^{[n/2]} n-2i \nabla \wedge \bar{\nabla}^i, \quad (4)$$

其中

$$[n/2] = \begin{cases} n/2 & \text{若 } n = \text{偶数} \\ (n-1)/2 & \text{若 } n = \text{奇数} \end{cases}, \quad (5)$$

$$\nabla =: A_1 :; {}^2\nabla =: A_1 A_2 :; {}^3\nabla =: A_1 A_2 A_3 :; \dots, \quad (6)$$

$$\bar{\nabla} \equiv \bar{\nabla}_{i_1 i_2} = A_{i_1} A_{i_2}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \bar{\nabla}^2 &\equiv \bar{\nabla} \wedge \bar{\nabla} \equiv \bar{\nabla}_{i_1 i_2} \wedge \bar{\nabla}_{i_3 i_4} = A_{i_1} A_{i_2} A_{i_3} A_{i_4} - \\ &\quad A_{i_1} A_{i_3} A_{i_2} A_{i_4} + A_{i_1} A_{i_4} A_{i_2} A_{i_3}. \end{aligned} \quad (8)$$

在上述方程中符号“ $\wedge$ ”表示外积. 对任意两个算符 $B_{j_1 j_2 \dots j_p}$ 和 $C_{j_{p+1} j_{p+2} \dots j_n}$ 他们的外积定义为

$$\begin{aligned} B_{j_1 j_2 \dots j_p} \wedge C_{j_{p+1} j_{p+2} \dots j_n} &= \frac{1}{N_{\text{sum}}} \\ &\times \sum_{\pi} \varepsilon(\pi) \pi B_{j_1 j_2 \dots j_p} C_{j_{p+1} j_{p+2} \dots j_n}, \end{aligned} \quad (9)$$

式中 π 表示所有下标的置换. 如果置换为偶置换, 则 $\varepsilon(\pi)$ 为1, 否则为-1. N_{sum} 表示方程(9)中的求和的总项数. 在方程(4)中, 对 $\nabla \wedge \bar{\nabla}$ 共有 $\binom{n}{p}$ 个不同的项,

对 $\bar{\nabla}^k$ 有 $\frac{(2k)!}{2^k k!}$ 个不同的项. 方程(4)的证明放在附录中.

在方程(1)中, p -级密度矩阵也是一组产生和湮灭算符的平均值, 因此利用 Wick 定理, 可将密度矩阵也以某种紧凑的形式展开. 首先, 我们根据方程(1) p -级密度矩阵中算符的具体形式, 为以后的方便, 给出如下定义:

$$\Delta \equiv: a_i^+ a_j: , {}^2\Delta \equiv \frac{1}{2!}: a_i^+ a_{i_2}^+ a_{j_2} a_j: ,$$

$${}^3\Delta \equiv \frac{1}{3!}: a_i^+ a_{i_2}^+ a_{i_3}^+ a_{j_3} a_{j_2} a_j: , \dots, \quad (10)$$

$$\bar{\Delta} \equiv \bar{\Delta}_{j_1}^i \equiv a_{i_1}^+ a_{j_1}, \quad (11)$$

$$\bar{\Delta}^2 \equiv \bar{\Delta} \wedge \bar{\Delta} \equiv \bar{\Delta}_{j_1}^{i_1} \wedge \bar{\Delta}_{j_2}^{i_2} =$$

$$\frac{1}{2} (a_{i_1}^+ a_{j_1} a_{i_2}^+ a_{j_2} - a_{i_1}^+ a_{j_2} a_{i_2}^+ a_{j_1}), \quad (12)$$

$$\bar{\Delta}^n \equiv \underbrace{\bar{\Delta} \wedge \bar{\Delta} \wedge \dots \wedge \bar{\Delta}}_n \equiv \frac{1}{n!} \begin{vmatrix} a_{i_1}^+ a_{j_1} & a_{i_2}^+ a_{j_2} & \dots & a_{i_n}^+ a_{j_n} \\ a_{i_2}^+ a_{j_1} & a_{i_2}^+ a_{j_2} & \dots & a_{i_2}^+ a_{j_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i_n}^+ a_{j_1} & a_{i_n}^+ a_{j_2} & \dots & a_{i_n}^+ a_{j_n} \end{vmatrix}. \quad (13)$$

方程(10)为正规乘积. 方程(11)~(13)为相对 Fermi 真空态的一级、二级和 n -级密度约化密度矩阵的表达式.

因为在方程(1)中 p -级密度矩阵具有上下指标, 所以外积的形式也要作相应的改变. 具体形式为方程(14):

$$B_{j_1 j_2 \dots j_p}^{i_1 i_2 \dots i_p} \wedge C_{j_{p+1} j_{p+2} \dots j_n}^{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_n} = \left(\frac{1}{N_{\text{sum}}} \right)^2$$

$$\times \sum_{\pi, \sigma} \varepsilon(\pi) \varepsilon(\sigma) \pi \sigma B_{j_1 j_2 \dots j_p}^{i_1 i_2 \dots i_p} C_{j_{p+1} j_{p+2} \dots j_n}^{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_n}, \quad (14)$$

其中 π 和 σ 分别表示上下标所有的置换, $\varepsilon(\pi)$, $\sigma(\pi)$ 以及 N_{sum} 和方程(9)式中相应算符的意义一样. 如果 $B_{j_1 j_2 \dots j_p}^{i_1 i_2 \dots i_p}$ 和 $C_{j_{p+1} j_{p+2} \dots j_n}^{i_{p+1} i_{p+2} \dots i_n}$ 对于上下指标是反对称的,

则方程(14)只有 $\binom{n}{p}^2$ 个不同的求和项.

利用方程式(10)~(13), p -级约化密度矩阵算符可

以表示为

$$\frac{1}{p!} a_{i_1}^+ a_{i_2}^+ \dots a_{i_p}^+ a_{j_p} a_{j_{p-1}} \dots a_{j_1} =$$

$$(\Delta + \bar{\Delta})^p = \sum_{i=0}^p \binom{p}{i} {}^{p-i} \Delta \wedge \bar{\Delta}^i. \quad (15)$$

根据粒子数和空穴数守恒以及 Pauli 不相容原理, 任何成对的产生和湮灭算符作用于真空或 Fermi 真空态上, 得到的净结果必为零. 在方程(15)的右边这些为零的项都舍去了. 利用方程(15), 一级、二级、三级以及四级约化密度矩阵算符便可显示地表示如下

$$a_i^+ a_j = \Delta + \bar{\Delta}, \quad (16)$$

$$\frac{1}{2!} a_{i_2}^+ a_{i_1}^+ a_{j_1} a_{j_2} = {}^2\Delta + 2\Delta \wedge \bar{\Delta} + \bar{\Delta}^2, \quad (17)$$

$$\frac{1}{3!} a_{i_3}^+ a_{i_2}^+ a_{i_1}^+ a_{j_1} a_{j_2} a_{j_3} = {}^3\Delta + 3{}^2\Delta \wedge \bar{\Delta} + 3\Delta \wedge \bar{\Delta}^2 + \bar{\Delta}^3, \quad (18)$$

$$\frac{1}{4!} a_{i_4}^+ a_{i_3}^+ a_{i_2}^+ a_{i_1}^+ a_{j_1} a_{j_2} a_{j_3} a_{j_4} = {}^4\Delta +$$

$$4{}^3\Delta \wedge \bar{\Delta} + 6{}^2\Delta \wedge \bar{\Delta}^2 + 4\Delta \wedge \bar{\Delta}^3 + \bar{\Delta}^4. \quad (19)$$

将方程(16)~(19)对波函数求平均值就得到相应的各级约化密度矩阵. 方程(15)类似于二项式展开, 因而由它可以很方便地得到高级约化密度矩阵的表达式.

我们得到的约化密度矩阵重构公式(15)~(19)以及 Mazzioti^[20,21]的近似计算公式列于表 1. Mazzioti 的近似公式是通过 Cumulant 展开而得到的. 我们的计算公式基于 Wick 定理. 从表 1 可以明显地看出, 我们提出的公式简单并且展开系数类似于二项式, 具有较好的对称性. 因而可以考虑用来计算各级约化密度矩阵. 如果利用它们来求解简缩 Schrödinger 方程, N-可表示性问题可能仍将存在. 众所周知, 我们可以很容易地从约化密度矩阵理论^[13,14]推导出 Hartree-Fock 方程. 但是在求解 Hartree-Fock 方程时我们却没有碰到 N-可表示性问题. 我们认为可能是由于构造出来的二级和三级约化密度矩阵自洽的缘故. 但是表 1 中的两种方案以及目前文献中所有的重构方案都不是自洽的. 这样看来, 在我们找到比 Hartree-Fock 更好的约化密度矩阵理论以前我们可能还有更长的路要走.

表 1 本文方法和 Mazziotti 方法的比较

	本文方法	Mazziotti 方法 ^{a)}
1D	$\Delta + \bar{\Delta}$	D
2D	${}^2\Delta + 2\Delta \wedge \bar{\Delta} + \bar{\Delta}^2$	${}^2\Delta_M + D \wedge D$
3D	${}^3\Delta + 3\Delta^2 \wedge \bar{\Delta} + 3\Delta \wedge \bar{\Delta}^2 + \bar{\Delta}^3$	${}^3\Delta_M + 3^2\Delta_M \wedge D + D^3$
4D	${}^4\Delta + 4^3\Delta \wedge \bar{\Delta} + 6^2\Delta \wedge \bar{\Delta}^2 + 4\Delta \wedge \bar{\Delta}^3 + \bar{\Delta}^4$	${}^4\Delta_M + 4^3\Delta_M \wedge D + 6^2\Delta_M \wedge D^2 + D^4 + 3^2\Delta_M^2$

a) 见文献[20,21]. 为了区别上述两种不同计算公式, 我们采用下标M表示Mazziotti原文献中的近似公式

3 结论

在本文中, 我们获得了 Wick 定理的封闭形式. 它类似于二项式展开. 采用 Wick 定理这一新形式, 我们严格推导出了各级约化密度矩阵的重构公式. 像二项式展开, 高级约化密度矩阵被系统地表示成各低级密度矩阵的和. 我们期望, 对求解简缩 Schrödinger 方程, 这一方案能提供一种较好地计算约化密度矩阵的近似方法.

在量子化学中, Wick 定理的封闭形式将给我们提供一种计算组态相互作用方法、多体微扰理论和耦合簇方法中矩阵元的简便方法.

致谢 作者非常感谢北京大学黎乐民教授和华盛顿大学(西雅图)Ernest R. Davidson 教授的鼓励 and 大量有益的讨论.

附录 公式(4)的证明

因为Wick定理早已被证明过[24], 因此只需证明公式(2)和公式(4)之间存在一一对应的关系. 在新的表示中, 利用外积将形式相同的算符之积归于一类. 让我们考察 n 个算符的积, 其中包含 p 个算符的正规乘积以及其余 $(n-p)$ 算符的完全缩并. 因此共有 $\binom{n}{p}$

项. 因为在这些算符中任何缩并都是一个数, 因此缩并中的两个算符可以通过对换移到一起. 对换引起符号的改变, 因而有一符号因子 $(-1)^t$, 其中 t 表示对换的次数. 根据方程(9), 这种形式的乘积正好表示了 p 个算符的正规乘积与其余算符完全缩并的外积. 下面我们要证明所有 $2k$ 个算符的完全缩并可以写成下述形式:

$$A_{i_1} A_{i_2} \cdots A_{i_{2k-1}} A_{i_{2k}} \text{ 的完全缩并} = \bar{\nabla}_{i_1 i_2} \wedge \bar{\nabla}_{i_3 i_4} \wedge \cdots \wedge \bar{\nabla}_{i_{2k-1} i_{2k}} \equiv \underbrace{\bar{\nabla} \wedge \bar{\nabla} \wedge \cdots \wedge \bar{\nabla}}_k, \quad (\text{A-1})$$

式中完全缩并项的总数为 $(2k)!/2^k k!$. 方程(A-1)可以通过归纳法加以证明. 很显然方程(A-1)对 $k=1$ 成立. 很容易验证公式对 $k=2$ 也成立. 现在假定公式对某个 k 成立, 只要证明它对 $(k+1)$ 也成立. 因此, 对 $2(k+1)$ 个算符, 它们的完全缩并可写为

$$A_{i_1} A_{i_2} \cdots A_{i_{2k-1}} A_{i_{2k}} A_{i_{2k+1}} A_{i_{2(k+1)}} \text{ 的完全缩并} \\ = \underbrace{\bar{\nabla} \wedge \bar{\nabla} \wedge \cdots \wedge \bar{\nabla}}_k A_{i_{2k+1}} A_{i_{2(k+1)}} + \sum_{j \leq 2k} (-1)^t \underbrace{\bar{\nabla} \wedge \bar{\nabla} \wedge \cdots \wedge \bar{\nabla}}_k A_j A_{i_{2(k+1)}}, \quad (\text{A-2})$$

式中 t 表示对换的次数. 上式中的第一项表示前面 $2k$ 个算符的完全缩并和最后两个算符的缩并的积, 而第二项表示前面 $2k$ 算符中的某个算符和最后两个算符中的一个对换后组成的完全缩并. 根据外积的定义式方程(9), 方程(A-2)正好是前面 $2k$ 个算符的完全缩并和最后两个算符的缩并的外积. 这说明方程(A-1)对 $(k+1)$ 也是成立的. 方程(A-2)中算符缩并的总个数是

$$\frac{(2k)!}{2^k k!} + 2k \frac{(2k)!}{2^k k!} = (2k+1) \frac{(2k)!}{2^k k!} = \frac{(2(k+1))!}{2^{k+1} (k+1)!}. \quad (\text{A-3})$$

方程(A-3)左边的第一、第二项分别表示方程(A-2)中相应第一、第二项算符缩并的个数. 方程(A-3)右边显示算符完全缩并的项数也对 $(k+1)$ 成立. 因而, 方程(A-1)对任何 k 均成立. 这样, 我们就证明 Wick 定理方程(2)可以用外积写成方程(4)的形式. 最后, 我们考察方程(4)中求和的指标是否正确. 因为缩并只能在偶数个算符中进行, 所以总的缩并次数, 如零次缩并, 一次缩并和二次缩并等, 只能是 $[n/2]$, 即不大于 $n/2$ 的最大整数. 这正是方程(5). 这样方程(4)得证.

参 考 文 献

- 1 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学(中册). 北京: 科学出版社, 1985. 914—937

- 2 Davidson E R. Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry. New York: Academic, 1976.
- 3 Cioslowski J, ed. Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices. Boston: Kluwer, 2000
- 4 Coleman A J. Structure of Fermion density matrices. Rev Mod Phys, 1963, 35: 668—687
- 5 Sasaki F. Eigenvalues of Fermion density matrices. Phys Rev, 1965, 138: 1338—1342[DOI]
- 6 Weinhold F, Wilson E B. Reduced density matrices of atoms and molecules, II. On the N-representability problem. J Chem Phys, 1967, 47: 2298—2311[DOI]
- 7 Kummer H. N-Representability problem for reduced density matrices. J Math Phys, 1967, 8: 2063—2081 [DOI]
- 8 Davidson E R. Linear inequality for density matrices. J Math Phys, 1969, 10: 725—734[DOI]
- 9 McRae W B, Davidson E R. Linear inequality for density matrices. II. J Math Phys, 1972, 13: 1527—1538 [DOI]
- 10 McRae W B, Davidso E R. An algorithm for the extreme rays of a pointed convex polyhedral cone. SIAM J Comput, 1973, 2: 281—293[DOI]
- 11 Yoseloff M L, Kuhn H W. Combinatorial approach to the N-representability of p-density matrices. J Math Phys, 1969, 10: 703—706[DOI]
- 12 Beste A, Runge K, Bartlett R. Ensuring N-representability: Coleman's algorithm. Chem Phys Lett, 2002, 355: 263—269[DOI]
- 13 Nakatsuji H. Equation for the direct determination of density matrix. Phys Rev A, 1976, 14: 41—50[DOI]
- 14 Cohen L, Frishberg C. Hierarchy equations for the density matrices. Phys Rev A, 1976, 13: 927—930[DOI]
- 15 Valdemore C. Approximating the second-order density matrix in terms of first-order one. Phys Rev A, 1992, 45: 4462—4467[DOI]
- 16 Colmenero F, Pérez del Valle C, Valdemore C. Approximating the q-order density matrix in terms of lower-order ones. I. General relations. Phys Rev A, 1993, 47: 971—978[DOI]
- 17 Colmenero F, Valdemore C. Approximating the q-order density matrix in terms of lower-order ones. II. Applications. Phys Rev A, 1993, 47: 979—985[DOI]
- 18 Nakatsuji H, Yasuda K. Direct determination of the quantum-mechanical density matrix using the density equation. Phys Rev Lett, 1996, 76: 1039—1042[DOI]
- 19 Yasuda K, Nakatsuji H. Direct determination of the quantum-mechanical density matrix using the density equation. II. Phys Rev A, 1997, 56: 2648—2657[DOI]
- 20 Mazziotti D A. Contracted Schrödinger equation: determining quantum energies and two particle density matrices without wave functions. Phys Rev A, 1998, 57: 4219—4234[DOI]
- 21 Mazziotti D A. Approximate solution for electron correlation through the use of Schwinger Prober. Chem Phys Lett, 1998, 289: 419—427[DOI]
- 22 Kubo R. Generalized cumulant expansion method. J Phys Soc Jpn, 1962, 17: 1100—1120[DOI]
- 23 Wick G C. The valuation of the collision matrix. Phys Rev, 1950, 80: 268—272[DOI]
- 24 March N H, Young W H, Sampanthar S. The Many Body Problem in Quantum Mechanics. London and New York: Cambridge University Press, 1967
- 25 曾谨言. 量子力学(卷 II), 第三版. 北京: 科学出版社, 2005. 288—289
- 26 Coleman A J, Absar I. Reduced Hamiltonian orbitals. III. Unitarily invariant decomposition of Hermitian operators. Int J Quantum Chem, 1980, 18: 1279—1307[DOI]