

化学, 数学, 数值计算, 计算化学

⑥

230-232, 235

越过化学与数学的界限

George A. Hagedorn

Hage., GA

06

01

众多研究人员已经穿越了数学与物理之间的边界, 其结果是使这两门学科在相互渗透中同时受益. 相比之下, 化学家与数学家之间的相互影响则相对少得多.

有许多原因可以解释它. 从历史上看, 典型的化学家对于易于引向数学问题的问题不感兴趣, 他们总是传统地花费大量的时间在实验室里, 而理论化学学科仅仅是在最近才逐渐发展起来.

在最近几十年里, 由于计算机强有力的发展, 化学的情势开始有所改变. 化学里大规模的数值计算得到了最大限度地运用, 同时涌现出数量可观的一大批理论化学家和计算化学家.

这些科学家们致力于那些完全不同于传统的实验化学的研究. 他们的许多问题与技术从本质上来说都是数学的, 而现在有不少的研究机会跨越化学与数学的界限. 在一篇题为《来自理论化学和计算化学之数学挑战》的报告中描述了一些这样的机会. 这篇文章由国家科学出版社出版, 在 Internet 的 3W(World, Wide, Web) 节点上可以获得这篇文章的详细内容, 其节点地址为: <http://WWW.nas.edu/>. 这篇文章包含了理论化学和计算化学的许多不同领域, 而在这些领域已出现重要的数学问题.

该文中, 提到一些团体和个人, 像一些研究人员, 基金会, 专业团体, 编辑及大学里的化学系和数学系. 这篇文章也包括了在学科间进行研究而可能会碰到的那些文化上的和习惯上的障碍的描述, 以及如何在化学家与数学家之间增进交流, 培养合作的一些看法. 一个建议是鼓励这一学科的学生选修另一学科的课程; 另一个建议是是让编辑组织一些评论性的文章, 以帮助研究人员沟通学科间的鸿沟; 还有一个建议是举办更多学科间的会议, 或干脆就让另一学科的人不时地出席这一个学科的讨论班.

该文还写出了一些数学家和化学家之间成功合作的典型范例. 它也包含一些对化学里许多不同方面的描述, 这些不同的方面得益于数学家的介入.

这些方面一小部分例子有: 新的药品和农业化学分子动力学算法的发展的设计策略, 最优化问题, 蛋白质的叠加, 通过生物薄膜的运输, DNA 的盘旋和分解, 晶体和类晶体的结构, 量子力学和较简单的逼近模型之间的关系, 以及范围广阔的数值分析问题. 可以想象, 在本质上, 数学里的任何领域都能在理论化学和计算化学中的某处得到应用. 实际上, 这篇文章的第 44 页中就有一个图表, 在这个表里作者就列出了他们的猜测: 数学中哪些方面更有可能在化学中的各个不同领域里发挥作用.

原题: Crossing the Interface between Chemistry and Mathematics. 译自: Notices of the AMS, March Vol. No. 1996, pp. 297-298.

如果一个数学家希望在这个领域开展工作的话,他最好先参加一些适当的会议,再向一些活跃在这个特殊的令人感兴趣的领域里的研究人员请教.虽然这篇文章可能成为新来者入门的一个很好的起点,但是必须预先告知的是,它的一些部分是不深入的,并且也没有评论这个主题的各个方面.

例如,这篇文章就没有提及数学家与量子力学共振研究有关的化学家之间非常成功的合作.从物理上说,共振是一种长时间的但却又时间有限的一种状态.它们在化学反应中起到非常重要的作用.

在七十年代初期,致力于 Schrödinger 算子研究的数学家们开发了一种技术,这种技术涉及到在无界算子的解析族中嵌入某个量子化的哈密顿算子.他们的原始动机涉及到谱论和散射论,而最后对整个过程而言,落脚于名为“扩张解析性”的概念.特别是,扩张解析性为共振提供了另一数学定义.几年之后,一些化学家为了计算共振而使用扩张解析性的思想来发展数值算法,并且他给了这一过程一个新名字“复坐标旋转”.这些算法是非常成功的,化学家们正试图将它们运用于原来扩张解析性理论没有应用到的某些场合.其中的一个场合涉及到定常电场中的量子系统.在化学家的鼓励下,数学家们研究了这一情形,从而得出一些有趣的新的数学结果.他们断言,人们确实可以用扩张解析性来研究共振,虽然,这种分析非常精细.出现的一个小小的惊奇是,如果 $\lambda \in \mathbb{C}$ 不是实数,则算子

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \lambda x (\text{定义于 } L^2(R) \text{ 中的一个适当的域上})$$

没有谱.(对于实数 λ ,这个算子是自伴的;当 $\lambda = 0$ 时,这个谱是 $[0, \infty)$;当 λ 是实数,但不等于零时,这个谱就是整个一条实线).

化学家们不能使用原来的扩张解析论的另一种情况涉及到在分子核的定位问题和试图将扩张解析性思想应用于电子的哈密顿.没有人能直接做这项工作,但是数学家们针对这种情况发展了另一种替代技巧,通常称为“外部复比例”的技术.这项技术比原来的扩张解析性一般得多,因而化学家们已经把它用作成功的数值算法的基础.你若对这个论题感兴趣的话,请在 [3] 的第 8 章及 [2, 4, 5, 6, 8] 中查阅化学、数学及物理等方面的评论性的文章.

由某些个别人的努力而产生的这种相互交换,使化学与数学同时受益.个人之间相互接触起着很重要的作用,由化学家和数学家都参加的会议为这种接触创造了机会.然而,人们不难看到进行跨学科研究出现的一些障碍,数学家们在数学杂志上发表他们的文章;化学家在化学杂志上发表他们的文章.这两类人都在继续使用独立的命名法,数学文章致力于对一般普遍的问题的解决,而化学文章仍然专注于一些特殊的情形.

一个相关的故事展示了化学与数学之间的文化差异.这其中最主要的一点就是:数学家总是最注重证明,而化学家则更注重数值计算,而不是证明.假定我们考虑一个原子或离子的基态,它的核带有电荷 Z ,且有两个电子(对于 $Z = 1$,它是 H^- ,对于 $Z = 2$,它是 He ,对于 $Z = 3$,它就是 Li^+ 等等);这个基态的能量由一个 $\lambda = 1/Z$ 的收敛幂级数给出,若 $|\lambda|$ 小于收敛半径 λ^* ,在某个临界值 λ^{crit} 处,基态能量与系统的连续谱的底部

重合。1966年,一个名叫 Frank Stillinger 的化学家基于一些假定和该幂级的头 21 个系数的性状猜想 [9]: $\lambda^{\text{crit}} < \lambda^*$ 。这使他做了这个符合自然规律的有趣的猜想,那就是:对于 $\lambda \in (\lambda^{\text{crit}}, \lambda^*)$, 这个系统可能有一个边缘状态嵌在它的连续谱中。1977年,另一化学家 William Reinhardt 使用一个扩张解析性的论证,证明了 [7]Stillinger 猜想的一个嵌入的边缘状态的精确的行为不可能发生。虽然这个证明完全回答了这个问题,但是致力于这一难题的化学家们对此仍余兴未尽,部分地是因为 Reinhardt 的证明没有提供关于 λ^* 值的特别信息。1990年, J.Baner, D. Freund, R.Hiu 和 J.Morgan[1] 做了一个极为壮观的计算而使问题得以解决,并使化学物理协会感到满意。他们从数值上计算幂级数中前 401 个系数,且使用它们来估算 λ^{crit} 和 λ^* 的值。他们得出: $\lambda^{\text{crit}} = \lambda^* = 1.09766$ 。

还有一些文化上和习惯上的其他障碍,阻碍了化学家和数学家之间的合作。一个研究人员在另一个领域的杂志上发表论文将冒着遭受同行们的冷遇或免去职务的危险或失去晋升的机会。更何况,几乎没有对两门学科都很精通的人,也几乎没有什么关于学科之间交界论题的评论性文章。如果这些障碍能够被克服,那么在这两门学科之间的交界处将有许多具有挑战性的机会。

许多化学问题导致了非常棘手的数学问题,例如,假定某人想仔细了解一个水分子的动力学原理的详细情况。描述这个水分子的 Schrödinger 方程很容易立刻写出来,不幸的是,这是一个有 40 个独立变量的偏微分方程 (13 个粒子,每个粒子需 3 个变量,再加上一个时间变量)。通过使用全动量和全角动量的守恒性,可以分离这些变量中的一些,但却仍然面对一个具有奇系数高维的 PDE。对这一难题的正面解决在本质上是无望的,但是化学家们通过使用他们已经发展的各种各样的近似和数值技术得到了解决这一问题的一些有用的信息。这里,有很多的数学机会:这种近似合理吗?有严格的误差限吗?这些数值算法都收敛于正确结果吗?能找到更好的数值计算技术吗?当然,水是一个简单的分子,人们渴望能对一些更复杂的分子,像聚合物或生物分子等进行研究。对化学反应的研究甚至更具挑战性,因为独立的空间变量的数目都是那些独立反应分子的总和。

许多化学问题都具有与这个例子相似的性质。若在非常基本的水平上为这个问题建立一个模型是可能的,但要找到一个基本水平上的解决办法是没有希望的。化学家们不断用近似模型取代基本模型,且他们在没有得到任何结论之前通常借助计算机计算。按这条路走下去,他们给数学家们留下了许多机会。

寻求这些机会的数学家们将会碰到很棘手的难题,但是他们在这一工作中将会得到巨大的回报。《来自理论化学和计算化学之数学挑战》一文主要告诉我们:理论化学能为数学的许多方面提供极佳的问题来源,而且这种不断增长的学科间的相互作用将使得学科双方都大获其益。

参 考 文 献

- [1] J.D.Baker, D.E.Freund, R.N.Hill, and J.D.Morgan, III, *Radius of convergence and analytic behavior of the $1/Z$ expansion*, Phys. Rev. A 41,(1990), 1247-1273.

(下转第 235 页)

个宇宙？谁生活在其他四个宇宙？现在我能宣称这五种形式的弦理论是等价的。”

一方面，弦理论的复杂性对非物理学家来说其困难基本上是不可克服的。实际上，弦理论中，“弦”形象化的理解，这种想象的跳跃是如此大胆以至很多资深的科学家难以相信这个理论。即使目前所选择的模式正确，在真正理解这个理论之前仍有大量的问题摆在人们的面前

Witten 他本人很熟悉弦理论中研究工作的困难，而且，他也以目前弦理论的活跃和进展而感到兴奋。“如果你是个物理学家，从 1986 年到 1993 年一直外出度假，”Witten 讲：“当你返回时，你尚能跟上很多变化，只要你在外出时也工作在同样的问题上，然而，如果你是在 1994 年外出度假，现在才返回，你会发现，对你原来所研究的问题，你已经很陌生了。”

在 Witten 演讲的最后部分，当 Witten 列举弦理论最近的研究进展时，Witten 愉快地笑了：“显然，仅存在一个弦理论，这是极为重要的进展。现在我们对弦理论中许多问题可以有新的理解了。弦理论包含有引力，而通常的物理理论排斥引力。这一现象真是十分美妙，是我所遇到的来自天堂的启示。”

(王世坤译 吴可校)

~~~~~

(上接 232 页)

- [2] E.Brandas and N. Elander (eds.), *Resonances*, Lecture Notes in Physics, vol. 325 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, 1989.
- [3] H.L.Cycon, R.G.Froese, W.Kirsch, and B.Simon, *Schrodinger operators with application to quantum mechanics and global geometry*, Texts and Monographs in Physics, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, and New York, 1987.
- [4] Y.K.Ho, *The method of complex coordinate rotation and its application to atomic collision processes*, Phys. Reports 99, (1983), 1-68.
- [5] P.-O.Lowdin (chief ed.), *Complex scaling in the spectral theory of the Hamiltonian*, Proceedings of the 1987 Sanibel Workshop, Internal. J.Quant. Chem. 14 (1978), 343-542.
- [6] W.P.Reinhardt, *Complex coordinates in the theory of atomic and molecular structure and dynamics*, Annual Rev. Phys. Chem. 33 (1982), 223-255.
- [7] W.P.Reinhardt, *Dilation analyticity and the radius of convergence of the  $1/Z$  perturbation expansion: Commem on a conjecture of Stillinger*, Phys. Rev. A 15 (1977), 802-805.
- [8] W.P.Reinhardt, *Spectra of atoms and spectral theory of atomic Hamiltonians*, Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics, (Donald G.Truhlar, ed.)IMA Volumes in Mathematics and Its Applications, vol. 15, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, and New York, 1988.
- [9] F.H.Stillinger, *The ground state energy of two electron atoms*, J. Chem. Phys. 45 (1966), 3623-3631.

(舒西、许韬、许依群译 何育赞校)