

Encontros e desencontros nos primeiros cinquenta anos da química quântica

ANA SIMÕES*

Introdução

Durante quatro dias consecutivos, Salviati, Sagredo e Simplicio isolaram-se do mundo exterior, no palácio de Sagredo em Veneza, com o propósito de "discutir tão clara e detalhadamente quanto possível" os dois principais sistemas do mundo. Debates e discussões foram, desde muito cedo, ingredientes fundamentais na produção e disseminação do conhecimento científico. Se, antes da Revolução Científica, os contactos entre filósofos da natureza eram necessariamente lentos, mediados por trocas de correspondência, viagens morosas e difíceis e pela escrita e publicação de livros, as sociedades científicas seiscentistas, concebidas como locais privilegiados para a apresentação e discussão informal de resultados, segundo regras pré-estabelecidas (antes da sua publicação sob a forma de artigos científicos), aceleraram definitivamente a comunicação entre filósofos da natureza.

Desde então, os encontros científicos têm pautado a evolução de disciplinas e sub-disciplinas, em conjunto com artigos, lições e palestras, manuais e livros. Correspondendo a momentos de balanço e reflexão da comunidade de estudiosos, neles se atingem consensos ou, pelo contrário, se acentuam clivagens entre os membros da comunidade científica; por vezes, marcam pontos de viragem na evolução de uma determinada área, avaliam continuidades e descontinuidades ou abordam a questão do progresso.

Neste artigo analisam-se os objectivos e o impacto dos encontros científicos mais representativos dos primeiros cinquenta anos da química quântica, com base nos discursos de abertura e encerramento, assim como no conteúdo de artigos apresentados e discussões que se lhes seguiram, quando delas temos fontes documentais.

As implicações da física quântica para a química

Ainda antes da emergência da química quântica, o impacto da física quântica na química foi discutido em alguns encontros internacionais, organizados no Reino Unido, pela Faraday Society,¹ ou na Bélgica no contexto das primeiras conferências Solvay, assim como em encontros de carácter nacional organizados pela American Chemical Society nos Estados Unidos da América. Tanto neste país como no Reino Unido, e ao contrário do que aconteceu em França e na Alemanha, os químicos estiveram desde o início atentos às consequências que as primeiras teorias quânticas e, depois, a mecânica quântica, poderiam acarretar para as relações entre química e física e, nomeadamente, para a questão da autonomia daquela relativamente a esta.

No Reino Unido, no congresso da Faraday Society de 1923, dedicado à "Teoria electrónica da valência," a recepção às propostas de Gilbert Newton Lewis para a teoria da valência, com o seu átomo cúbico e a sua explicação da ligação cova-



figura 1 Gilbert Newton Lewis

lente em termos de um par de electrões partilhados por átomos contíguos, foi entusiástica. Logo a seguir, os químicos-físicos e químicos orgânicos britânicos fizeram dela a base da área emergente da química-física orgânica que, durante toda a década seguinte, se concentrou no estudo de mecanismos de reacção. Durante o congresso, várias vozes se fizeram ainda ouvir no sentido da articulação dos pontos de vista do químico e do físico, do modelo atómico de Lewis e do modelo de Niels Bohr, por forma a que deixasse de se falar de um átomo do químico e de um outro do físico.²

Dos congressos Solvay que se organizaram em 1922, 1925 e 1928, só o segundo foi dedicado ao tópico específico

*Departamento de Física, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, C8, Piso 6, 1749-016 Lisboa, e-mail: asimoes@fc.ul.pt



figura 2 John Hasbrouck Van Vleck

da "Estrutura e Afinidade.",³ Se em todos eles se avaliaram as relações entre química e física, no segundo, particularmente atento a questões de dinâmica de reacções químicas, ficou patente a clivagem entre o ponto de vista inglês e o francês.⁴ O primeiro grupo, liderado pelo químico T. Lowry, primeiro detentor da cátedra de química-física na Universidade de Cambridge desde 1920, insistia na ocorrência de polarização e ionização moleculares devidas à migração electrónica e apoiava-se firmemente em representações visuais. O segundo, liderado por J. Perrin, o primeiro detentor da cátedra de química-física da Sorbonne e figura principal da química-física francesa no período entre as duas guerras mundiais, usava a teoria da radiação para explicar a ocorrência de reacções químicas e apoiava-se numa abordagem matemática que não recorria a modelos pictóricos.

Em 1928, no "Simpósio sobre Estrutura atômica e valência," organizado em St. Louis pela American Chemical Society já se discutiram as implicações do artigo de Walter Heitler e Fritz London de 1927,⁵ em que se justificava, de um ponto de vista quântico, a formação e estabilidade da molécula de hidrogénio, e o trabalho subsequente de London que aplicava a teoria de grupos à classificação das simetrias da função de onda e à classificação de valências.⁶ O físico Van Vleck previa optimisticamente o desenvolvimento de uma nova área da química, que baptizou de "química matemática,"⁷ discutia a importância do spin

e do princípio de exclusão de Pauli para a química, enunciava o "problema matemático" de uma reacção química e chamava a atenção para o facto de que a formação de moléculas estáveis não estava apenas dependente de considerações energéticas, mas também de considerações de simetria. Assim, a não existência de um determinado composto não significava que essa molécula fosse necessariamente instável do ponto de vista energético, mas que requeria a formação de ligações correspondentes a soluções da equação de Schrödinger com um tipo de simetria incompatível com o princípio de exclusão de Pauli.

Na Alemanha a reacção da comunidade de químicos foi muito diversa.⁸ Por um lado, o clima político do pós-guerra propiciou uma reacção negativa a influências anglo-saxónicas;⁹ por outro lado, a separação entre comunidades de químicos e de físicos, característica do ambiente científico e institucional alemão, aliada ao facto de que tinham sido físicos (Heitler, London, Fritz Hund e Erich Hückel) a contribuir para a química quântica, afastaram definitivamente os químicos alemães, incapazes de acompanhar tais desenvolvimentos matemáticos. Os físicos tinham apostado, com efeito, no recurso rigoroso aos princípios da mecânica quântica e levado muito a sério as suas consequências não-clássicas em termos de ausência de visualização, tornando a "abordagem alemã" da química quântica nada atractiva para a generalidade dos químicos alemães.¹⁰

As primeiras duas décadas da química quântica

Enquanto Heitler e London prosseguiram no desenvolvimento do seu programa de investigação, os americanos iniciaram as suas incursões no domínio da química quântica. Em 1928 e 1929, Robert Sanderson Mulliken publicou um conjunto de três artigos intitulados "The assignment of quantum numbers to electrons in molecules," seguido de dois artigos na revista *Chemical Reviews*, em que procurava captivar a atenção dos químicos para os seus trabalhos anteriores. Paralelamente, entre 1931 e 1933, Linus

Pauling publicava a série famosa de sete artigos "The nature of the chemical bond," enquanto, entre 1932 e 1935, Mulliken estendia o seu tratamento anterior a moléculas poliatômicas numa série de catorze artigos de grande fôlego intitulados "The electronic structure of polyatomic molecules and valence."¹¹

Aquela que designei em trabalhos anteriores como a "abordagem americana" da química quântica, delineada nos artigos acima referidos, pautou-se pelo desenvolvimento de um conjunto de regras, vagamente dependentes da mecânica quântica, que "codificassem" a abordagem teórica das questões referentes à ligação química. Como também tenho vindo a defender, as diferenças entre Heitler, London e Hund, por um lado, e Pauling e Mulliken por outro, podem ser entendidas em termos de duas atitudes divergentes de olhar para os problemas da química quântica, reflectindo duas culturas científicas antagónicas. O pragmatismo americano desagradava ferozmente aos alemães, enquanto a obsessão alemã de tudo derivar de primeiros princípios aparecia aos olhos dos americanos como uma tortura desnecessária da mente do químico.¹²

As primeiras reacções aos artigos iniciais de Pauling e de Mulliken fizeram-se ouvir no Reino Unido num encontro da Faraday Society, em 1929, subordinado ao tema "Espectros moleculares e estrutura molecular" e num encontro da British Association for the Advancement of Science, por ocasião das comemorações do seu centésimo aniversário, em 1931. Para além da discussão das implicações metodológicas da abordagem de Pauling, estes congressos marcam o início das contribuições dos ingleses para a química quântica:¹³ de entusiasmadas passam a participantes activos. Assim, no congresso de 1929, John Lennard-Jones introduziu o método das combinações lineares de orbitais atômicas (CLOA) como representação matemática alternativa ao recurso extremo a orbitais moleculares, impossível de tratar matematicamente.¹⁴



figura 3 Charles Alfred Coulson

Com efeito, a receptividade da comunidade britânica à química quântica consolidou-se nos anos trinta, podendo até afirmar-se que houve uma consonância de objectivos, de métodos e de instrumentos de trabalho usados pelas comunidades americana e britânica. Do meu ponto de vista, a "abordagem pragmática" dos americanos, com a sua ênfase em raciocínios químicos e em aproximações semi-empíricas, foi continuada e complementada pela "abordagem matematizante" dos britânicos, centrada no desenvolvimento de métodos de cálculo que aproximassem a química quântica da matemática aplicada. Foi em Charles Alfred Coulson, o primeiro aluno a fazer uma tese de doutoramento em Inglaterra em química quântica, sob a orientação de Lennard-Jones, que convergiram as várias tendências que viriam a caracterizar a "abordagem britânica."¹⁵

Dos anos trinta aos primeiros anos do pós-guerra, os encontros científicos tiveram a participação de cientistas de um número cada vez maior de países e contribuíram para a internacionalização da química quântica e para a sua consolidação enquanto área autónoma. Uma das questões mais debatidas foi a dos méritos relativos das duas teorias disponíveis – ligação de valência (TLV) e orbitais moleculares (OM) – para atacar problemas de ligação química; outra, a discussão do papel relativo da teoria,

parâmetros empíricos ou representações visuais na construção da química quântica; outra ainda, a possibilidade de extensão dos métodos desenvolvidos no contexto da química quântica à física do estado sólido, uma extensão de particular interesse para a comunidade dos físicos.

Dos encontros então realizados destacamos dois: o primeiro ocorreu novamente sob a égide da Faraday Society, na Universidade de Cambridge, em 1933, e foi dedicado ao tema "Radicais livres"; o segundo teve lugar um ano depois, em Londres. Lennard-Jones considerou que o primeiro era, de certo modo, a continuação do encontro, já realizado pela Faraday Society, em 1929, no qual tinha inicialmente apresentado as suas ideias sobre o método CLOA. Agora, tratava-se de comparar as vantagens e desvantagens das duas teorias existentes, ligação de valência e orbitais moleculares e, seguidamente, dado que as preferências de Lennard-Jones recaíam sobre a teoria das orbitais moleculares, explorar as suas possibilidades de aplicação a moléculas poliatômicas com número crescente de átomos, assim como a estados moleculares excitados e a alguns radicais simples, exemplos de agregados moleculares instáveis.¹⁶ Erich Hückel, um outro defensor da teoria das orbitais moleculares, também discutiu as propriedades e condições de estabilidade

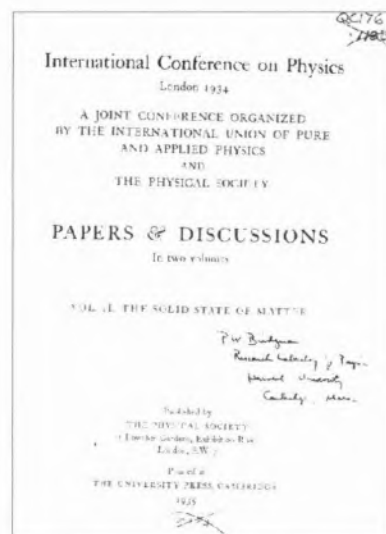


figura 4 Frontispício das actas do congresso International Conference on Physics, que teve lugar em 1934

de certos radicais, que incluíam átomos com valências pouco usuais, tais como o carbono trivalente ou o azoto divalente.¹⁷ Embora organizado pela International Union of Pure and Applied Physics e pela Physics Society, o congresso que decorreu em Londres, no outono de 1934, debruçou-se também, entre outros tópicos, sobre o problema da estrutura molecular. Estavam-se então a estabelecer paralelos entre as teorias aplicadas no contexto da química quântica e as desenvolvidas no domínio da física do estado sólido,¹⁸ percebendo-se que existiam analogias entre a abordagem de Werner Heisenberg para o tratamento do ferromagnetismo e a teoria da ligação de valência assim com entre o método desenvolvido por Félix Bloch e o de Mulliken. De certa forma, John Clarke Slater, que chegara à noção de hibridização simultaneamente com Pauling, em 1931,¹⁹ tinha sugerido há muito a existência de uma relação entre os dois domínios quando afirmara que um cristal de um metal não é mais do que uma "enorme molécula."²⁰ Erich Hückel, que também participou neste congresso, mais uma vez discutiu os méritos relativos das duas teorias e, se concedia que a ligação de valência prolongava a teoria clássica da valência, considerava que as suas vantagens não eram suficientes pois nem sempre os resultados quantitativos obtidos estavam de acordo com a

figura 5 Participantes no Colloque de la Liaison Chimique



experiência. Preferia, por isso, a teoria das orbitais moleculares.

Se preferimos o método II [orbitais moleculares] ao método I [ligação de valência], apesar das incertezas de um ponto de vista teórico sobre a extensão em que os dois métodos representam uma aproximação à verdade, a razão reside em que o método II representa grosso modo os factos da experiência, em particular nos casos em que o método I se revela inadequado. Aceitamos este estado insatisfatório de coisas de um ponto de vista puramente teórico. Considerando, contudo, as enormes dificuldades em fazer estimativas quantitativas dos limites de exactidão [dos dois métodos], não parece ser possível renunciar a um ponto de vista heurístico.²¹

O mesmo cuidado em avaliar vantagens e desvantagens de teorias e métodos disponíveis para atacar questões de ligação e valência química, esteve presente em alguns dos congressos realizados imediatamente a seguir ao fim da guerra. Como exemplo lembre-se uma das comunicações apresentada por Mulliken, num encontro realizado pela American Chemical Society, em 1947, em que se homenageava Lewis. Mulliken, que sempre se preocupava com questões metodológicas, recordou na palestra "Quantum-mechanical methods and the electronic spectra and structure of molecules" como a famosa afirmação de Dirac,²² proferida em 1929, de acordo

com a qual toda a química se encontrava contida nas leis da mecânica quântica, tinha embalado muitos físicos teóricos num sonho reducionista. Mas o sonho tinha-se transformado rapidamente num pesadelo pois, excepto no caso de sistemas muito simples, os cálculos tinham-se revelado tão complicados e laboriosos que "frustrados e repelidos, muitos teóricos voltaram-se para outros problemas."²³ Uma situação semelhante ocorrera com o tratamento teórico dos espectros de moléculas poliatômicas e, claro, o vazio provocado pela guerra não tinha ajudado nada a ultrapassar esta situação. Mulliken tomava-lhe o pulso e identificava o problema como decorrendo de uma confiança excessiva nas potencialidades da "teoria pura."

Talvez, se se tivesse esperado menos, maior progresso teria sido atingido – ao procurar e ao utilizar uma combinação correcta de fórmulas teóricas e informação experimental. Mesmo naqueles tempos várias combinações semi-empíricas foram usadas com um sucesso notável, entre outros por Slater, Van Vleck, Eyring e Pauling, neste país, Hückel na Alemanha, e Lennard-Jones e Penney em Inglaterra. Essencial para o sucesso desta combinação parece ter sido a articulação de pontos de vista e de métodos do químico e do físico.²⁴

Fiel à sua abordagem de sempre, Mulliken reiterou a crença "numa nova ênfase no recurso a métodos semi-empíri-

cos," tanto no domínio da química quântica como no da espectroscopia molecular, e ofereceu uma classificação daqueles que considerava serem os quatro métodos disponíveis no futuro, diferenciando entre si "na quantificação e dependência relativa de teoria pura e dados empíricos."²⁵ O "método qualitativo" dependia de uma utilização judiciosa e sistemática de interpretações qualitativas e semi-quantitativas cobrindo os domínios dos compostos orgânicos e inorgânicos nos estados sólido, líquido e gasoso; o "método semi-empírico" baseava-se em cálculos teóricos sistemáticos relativamente simples que usavam funções de onda aproximadas (do tipo OA ou OM), mas dependiam do recurso frequente a dados empíricos, como alternativa a certos integrais; o "método teórico aproximado" recorria a cálculos teóricos puros que envolviam, contudo, funções de onda aproximadas (do tipo OA ou OM); finalmente, o "método teórico exacto" dependia exclusivamente de cálculos teóricos dependentes de funções de onda moleculares exactas.

Prosseguiu, apontando a continuidade entre a teoria da ligação de valência e "o esquema químico tradicional de estruturas de valência" e a ruptura entre tradição química e a teoria das orbitais moleculares, avaliando os sucessos e fracassos de ambas. A teoria da ligação de valência tinha permitido obter resultados simples quando aplicada aos estados fundamentais de moléculas descritas por um só conjunto de ligações



figura 6 Participantes na Shelter Island Conference, 8–10 Setembro 1951. Da esquerda para a direita, em pé: Ruedenberg, Berlin, Barnett, Crawford, MacInnes, Margenau, Pitzer, Kimball, Ufford, Mulliken, Van Vleck, Löwdin, Lennard-Jones, Eyring, Slater, Coulson, Hirschfelder, Wheland, Shull, Sutton, Parr. À frente, sentados: Mayer, Moffitt, Roothaan, Kotani.

químicas, mas tornava-se muito pesada ao lidar com moléculas em que ocorria ressonância entre diferentes estruturas de valência; por seu lado, a teoria das orbitais moleculares era "conceptualmente mais simples e transparente" na descrição dos estados fundamentais de moléculas "ressonantes," assim como na descrição de estados electrónicos excitados e ionizados. Feito o balanço, Mulliken continuava a depositar a sua confiança no "método semi-empírico" e, por isso, na substituição do valor de certos integrais por parâmetros empíricos.

Química quântica no pós-guerra

O primeiro grande encontro a seguir à Segunda Guerra Mundial ocorreu em Paris, em 1948, e marcou o início da química quântica em França. Intitulado *Colloque de la Liaison Chimique* foi organizado conjuntamente pelo Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) e pela Rockefeller Foundation, funcionando como ponto de encontro de praticamente todos os químicos quânticos activos no pós-guerra. Entre os participantes contavam-se Coulson, H.C. Longuet-Higgins, L.E. Sutton, Lennard-Jones, M. Polanyi, Mulliken e Pauling. Estes últimos, tratados como figuras fundadoras da disciplina, foram as estrelas do encontro.²⁶

Presidiu ao encontro o físico Edmond Bauer, um antigo estudante de Paul Langevin e sucessor de Jean Perrin na cátedra de química-física da Sorbonne.

Ao supervisor e ao aluno atribui-se o crédito de terem introduzido em França a hipótese dos quanta de Planck. Entre os químicos teóricos que participaram estavam Raymond Daudel, que tinha fundado cinco anos antes o Centre de Chimie Théorique de France, em plena ocupação nazi e Alberte e Bernard Pullman. O encontro constituiu um impulso fundamental para a comunidade nascente de químicos quânticos franceses pois, ao abrigo do apoio da comunidade internacional, permitiu-lhes criar um espaço no seio da comunidade científica local.

A estratégia deste pequeno grupo francês foi, desde o início, inteligente, e audaz: focaram a discussão em problemas complexos de bioquímica quântica e, se discutiram as capacidades explicativas das teorias TLV e TOM, defendendo a comparação de resultados obtidos pelas duas como um teste às suas capacidades relativas, optaram por trabalhar no contexto das orbitais moleculares, desenvolvendo a técnica dos "diagramas moleculares" e reforçando assim a componente visual deste último método.²⁷

O período do pós-guerra assistiu à internacionalização crescente da química quântica. Aos americanos e ingleses, juntaram-se os franceses, os suecos, pela mão de P.-O. Löwdin, e os alemães, que recomeçaram a participar progressivamente. Entre os problemas mais urgentes contavam-se cálculos de integrais moleculares contendo mais de

dois centros, resultados numéricos e construção de tabelas de integrais moleculares. Com o desenvolvimento de computadores digitais e as perspectivas de cálculos "completamente teóricos" (*ab initio*) seguiu-se-lhes a avaliação do impacto dos computadores na disciplina, começando na Shelter Island Conference, em 1951, e continuando nas Sannibel Island Conferences ou nas Gordon Research Conferences.

Com efeito, um pequeno grupo de 25 cientistas²⁸ reuniu-se em Shelter Island para fazer o balanço das acções desenvolvidas desde 1948 e delinear estratégias futuras. Dos 52 artigos apresentados, muitos debruçavam-se sobre questões matemáticas, incluindo métodos de integração numérica e cálculos de integrais.²⁹ Anteviam-se então as possibilidades contidas nos cálculos *ab-initio* de grandezas moleculares. Apesar das dificuldades computacionais envolvidas o relatório final era muito optimista: a cooperação entre grupos era aconselhada e, se as equações a resolver eram de facto difíceis, acreditava-se que um ataque frontal, optimista e não desesperado, estava ao alcance dos químicos quânticos. Os relatores do encontro recordavam, numa versão preliminar do relatório, que a reunião tinha acabado numa sala da escola local com Coulson, um homem bastante alto, entalado numa secretária de um aluno do 8.º ano, a vaticinar num tom profético que "o mundo é incuravelmente matemático."³⁰



figura 7 Frontispício da "Nota introdutória" às actas do conferência que decorreu em Boulder, Colorado, em 1959

Em 1959, um outro congresso, de muito maior dimensão, teve lugar em Boulder, Colorado, e o impacto dos computadores esteve novamente no centro das atenções de todos. Os artigos apresentados foram publicados na revista *Reviews of Modern Physics*, com o objectivo de fornecer uma panorâmica da área que designavam como "mecânica quântica molecular."³¹ Um Coulson bastante preocupado encarregou-se do discurso a seguir ao banquete final.³² Parecia-lhe que a comunidade de químicos quânticos se estava a dividir em dois grupos com posições irreconciliáveis quanto à utilização dos computadores: o primeiro, dos "ab-initioistas", possuía grandes capacidades computacionais e concentrava-se em moléculas pequenas com poucos electrões, argumentando que muitos dos problemas e disputas só se podiam resolver satisfatoriamente de forma computacional; o segundo, dos "a-posterioristas", ficava satisfeito com aproximações grosseiras em moléculas "bastante grandes," de interesse biológico, aproximações que indispunham irremediavelmente os membros do outro grupo. Coulson perguntava: "onde é que, no meio disto tudo, se encontra a "verdadeira" química quântica?". Contrariando a sua maneira habitual de ser, Coulson não pretendeu, na alocução



figura 8. Conversa entre P.O. Löwdin, F.A. Matsen, R.S. Mulliken, L. Pauling, que decorreu na Suécia, em 1959

final, conciliar as duas posições antagónicas. Apesar das suas contribuições para a matematização da química quântica, as suas preferências estavam definitivamente com o segundo grupo e com uma defesa da cultura mais tradicional da química, que reservasse à intuição e argúcia conceptual um papel de relevo na construção da nova disciplina.

O impacto dos computadores na hipotética reorientação de objectivos da química quântica foi também debatido nas Sanibel Island Conferences, organizadas a partir de 1960 por Löwdin,³³ então líder de um grupo extremamente activo em Upsala, que, a partir desse momento, passou a articular esforços com o grupo que Mulliken então chefiava em Gainesville, Flórida. Os dois grupos foram os motores de um projecto de investigação poderoso em "química quântica, teoria do estado sólido e biologia quântica." Nos anos ímpares, começando em 1963, as Sanibel Conferences homenageavam um dos pioneiros da química quântica, começando por Hylleraas e continuando com Mulliken (1965), Slater (1967), Eyring (1969), Van Vleck (1971), E.U. Condon (1973), e L. Thomas (1975), altura em que as conferências mudaram de nome. Nos anos

pares o programa era mais flexível mas igualmente intenso e frutuoso.

No ano de homenagem a Slater, os artigos apresentados foram reproduzidos no primeiro volume da nova revista *International Journal of Quantum Chemistry*, criada por Löwdin nesse mesmo ano para responder à internacionalização crescente da disciplina.

Enrico Clementi, que fora investigador no grupo de Mulliken, então a trabalhar no IBM Research Laboratory, decidiu falar sobre "Química e computadores," recordando que, desde o advento dos computadores digitais, estes tinham desempenhado essencialmente dois tipos de funções, na "automação do laboratório químico," isto é, como auxiliares do equipamento laboratorial usado pelo químico, ou como substitutos do equipamento laboratorial, situação em que "o computador constitui, ele próprio, o equipamento experimental."³⁴ A promessa oferecida por tão poderoso instrumento só daria, contudo, os frutos desejados se os químicos quânticos abandonassem a tendência da química computacional da época que apontava para "a criação de uma enorme biblioteca de funções de onda dando muito pouca atenção à química enquanto tal. Este caminho só conduzirá à química se calcularmos uma fracção muito signifi-

cativa de todas as moléculas possíveis. Mas este objectivo parece extremamente irrealista.³⁵ No fundo, classificava muitos cálculos computacionais como "fragmentários" e sem interesse químico, pois por trás deles não estava um problema químico bem definido para resolver. Os cálculos efectuados pareciam-lhe seguir um critério ontológico implícito de complexidade, começando-se pelos átomos, passando-se às moléculas diatómicas mais simples, depois às mais complexas, seguindo-se as moléculas poliatómicas lineares, depois as planares simples, as não-planares e por aí adiante. Parafraseando Gamow sugeria ironicamente que talvez se pudesse afirmar "átomos, moléculas diatómicas, moléculas muito pequenas...química,"³⁶ levantando deste modo a dúvida sobre se seria este o caminho adequado para alcançar toda a química. Clementi estava firmemente convencido que os computadores só podiam ser uma ajuda inestimável se os programas computacionais fossem feitos para resolver um problema químico real.

Os cinquenta anos da química quântica

Quando a disciplina se preparou para celebrar o seu meio século, nos anos setenta, cinquenta anos após o célebre artigo de Heitler e London de 1927, vários encontros comemorativos tiveram lugar para avaliar o passado e fazer previsões para o futuro.

De entre eles, um parece-me particularmente interessante pois foi organizado com o objectivo de celebrar duas datas especiais, os cinquenta anos da química quântica e os vinte e cinco anos da disciplina em França, contados a partir da criação do Centre de Chimie Théorique de France. De pequenas dimensões quando comparado com outros encontros, o encontro "Aspects de la chimie quantique contemporaine" (1970) foi patrocinado pelo CNRS e contou com a participação de 35 cientistas, 17 dos quais trabalhando em instituições francesas.³⁷

No discurso de abertura, Alberte Pullman apresentava a sua versão da histó-

ria da disciplina, recordando o confronto entre a teoria da ligação de valência e a das orbitais moleculares, a importância crescente da segunda, conquistada pela simplicidade técnica das aproximações desenvolvidas nos últimos anos, pelas aplicações ao estudo de moléculas conjugadas usando campos auto-consistentes e interacção de configuração, e, finalmente, pela sua adaptação a programas computacionais. Identificava alguns dos "pesadelos" dos últimos vinte cinco anos da disciplina, entre os quais o dos parâmetros de que dependiam os métodos semi-empíricos e os decorrentes da correlação electrónica. Chamava ainda a atenção para uma tendência particularmente desagradável na utilização dos computadores, que caracterizava como a obsessão por obter valores progressivamente melhores de parâmetros, integrais ou outras quantidades, ficando a impressão de que o objectivo da química quântica se reduzia a "reproduzir resultados conhecidos através de métodos incertos," não o que lhe parecia dever ser o objectivo de qualquer teoria científica, o de "recorrer a métodos conhecidos para prever resultados desconhecidos."³⁸

Embora subscrevesse a análise feita por Coulson no encontro em Boulder, em 1959, que dividia a comunidade entre "ab-initioistas" e "a-posterioristas" não partilhava do seu pessimismo, prevendo o advento de uma era em que a química quântica recuperaria a unidade perdida. Parecia-lhe que o único fosso que eventualmente poderia subsistir na comunidade de químicos quânticos era afinal o que dividia "ricos e pobres, aqueles com meios para fazerem cálculos sofisticados e os que não os têm."³⁹

Tendo agora ao seu dispor métodos de cálculo poderosos, os teóricos devem tomar a peito a tarefa de não permanecer na torre de marfim das abstracções e aplicações feitas sempre com os mesmos compostos, e devem aventurar-se a explorar cada vez mais problemas de química, de toda a química, desde a molécula de H_2 até às macromoléculas biológicas.

Também significativa foi a intervenção de Roald Hoffman, que identificou os limites da química quântica no campo da reactividade química de moléculas excitadas e tentou encontrar formas de os ultrapassar no contexto de um estilo de química teórica em que depositava esperanças. A "química teórica interpretativa," como era designada, consistia em desenvolver o "enquadramento teórico a utilizar para relacionar a medida experimental de uma grandeza física observável com um parâmetro molecular microscópico."⁴¹

Um ano depois, em 1971, num discurso após o banquete final no Fourth Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, Coulson oferecia, como Alberte Pullman, a sua visão da história da química quântica, acentuando a transição do período inicial, em que as explicações químicas estavam exclusivamente dependentes do enquadramento teórico fornecido pela mecânica quântica, para o período seguinte, em que "se tornou claro que aquilo que tinha começado como um pedaço extra de física se transformara numa parte central da química."⁴² Recordava ainda o debate entre a teoria da ligação de valência e a teoria das orbitais moleculares e avaliava mais uma vez o impacto dos computadores, insistindo em reiterar a sua convicção profunda de que sem ideias unificadoras novas os computadores eram basicamente inúteis de um ponto de vista conceptual.

Algumas conclusões

Os encontros científicos têm até agora desempenhado um papel secundário nos relatos dos historiadores das ciências mas, como vimos, podem fornecer informações inestimáveis num estudo de caso como o discutido neste artigo.

Ao comparar vários tipos de encontros, nacionais ou internacionais, de maiores ou menores dimensões, mais ou menos formais de um ponto de vista organizativo, podem identificar-se semelhanças e diferenças, pressuposições e preconceitos, que reflectem amiúde diferentes tradições e estilos de investigação. Podem ainda reconstruir-se muitos dos

debates, polémicas e pontos de viragem na história de uma disciplina através da análise de discursos de abertura e encerramento, palestras proferidas e/ou discussões que se lhes seguiram.

Se os artigos científicos são uma janela através da qual podemos observar a ciência feita, os encontros podem funcionar como sondas para observar uma disciplina em construção. No caso da química, ciência na qual o diálogo é visto como o caminho privilegiado para a criatividade e a descoberta,⁴³ os encontros podem ser uma fonte particularmente promissora para os historiadores da ciência pois são, frequentemente, o único testemunho de muitas conversas e discussões que, de outra forma, se teriam perdido irremediavelmente.

Notas

¹ Mansel Davies and Leslie Sutton, *A History of the Faraday Society* (Chemical Heritage Foundation, 1996).

² G.N. Lewis, "Valence and the Electron," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 452–458; R.H. Fowler, "Bohr's Atom in relation to the Problem of Covalency," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 459–468; N.V. Sidgwick, "The Nature of the Non-polar Link," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 469–475; R. Robertson, "Opening Remarks by the Chairman," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 483–484, p. 484. T.M. Lowry, "Applications in Organic Chemistry of the Electronic Theory of Valency," *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), 485–487.

³ Institut International de Chimie Solvay, *Rapports et Discussions sur Cinq Questions d'Actualité: Premier Conseil de Chimie, 21 au 27 Avril 1922* (Paris, 1925); Institut International de Chimie Solvay, *Structure et Activité Chimique. Rapports et Discussions: Deuxième Conseil de Chimie, 16 au 24 Avril 1925* (Paris, 1926); Institut International de Chimie Solvay, *Rapports et Discussions sur des Questions d'Actualité: Troisième Conseil de Chimie, 12 au 18 Avril 1928* (Paris, 1928).

⁴ Mary Jo Nye, "Chemical Explanation and Physical Dynamics: Two Research Schools at the First Solvay Chemistry Conferences,

1922–1928," *Annals of Science*, 46 (1989), 461–480.

⁵ W. Heitler, F. London, "Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach Quantenmechanik," *Zeitschrift für Physik*, 44 (1927), 455–472.

⁶ G.L. Clark, "Introductory remarks in the Symposium on Atomic Structure and Valence," *Chemical Reviews*, 5 (1928), 361–364; W.H. Rodebush, "The Electron Theory of Valence," *Chemical Reviews*, 5 (1928), 509–531.

⁷ Van Vleck, "The New Quantum Mechanics," *Chemical Reviews*, 5 (1928), 467–507.

⁸ As conclusões do primeiro encontro organizado pela Deutsche Bunsen-Gesellschaft, a maior organização de químicos-físicos na Alemanha, podem consultar-se *Zeitschrift für Electrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 34 (1928), 421. Hund falou sobre "Quantum Mechanics and Chemical Bonding" e Sidgwick, que também se encontrava presente, falou sobre "Coordination Binding and the Electronic Theory of Valence." As actas do segundo encontro encontram-se em *Zeitschrift für Electrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 36 (1930), 565. Hund falou sobre "Explanatory Methods and Predictions from Molecular Spectra," Mulliken sobre "Electronic States and Chemical Bonding in Diatomic Molecules," Heitler sobre "Quantum Theory and Homopolar Bonding," e Hückel sobre "Quantum Theory of the Double Bond and its Stereochemical Representation."

⁹ R.E. Kohler, "The Lewis-Langmuir Theory of Valence and the Chemical Community, 1920–1928," *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 6 (1975), 431–468.

¹⁰ Kostas Gavroglu, Ana Simões, "The Americans, the Germans and the Beginnings of Quantum Chemistry: The Confluence of Diverging Traditions," *Historical Studies in the Physical Sciences*, 25 (1994), 47–110; A. Karachalios, "On the Making of Quantum Chemistry in Germany," *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*, 31 (2000), 493–510.

¹¹ R.S. Mulliken, "The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I," *Physical Review*, 32 (1928), 186–222; "The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. II. Correlation of Molecular and Atomic Electron States," *Physical Review*, 32 (1928), 761–772; "The Assignment

of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. III. Diatomic Hydrides," *Physical Review*, 33 (1929), 730–747; "Band Spectra and Chemistry," *Chemical Reviews*, 6 (1929), 503–543; "Bonding Power of Electrons and Theory of Valence," *Chemical Reviews*, 9 (1931), 347–388; L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules," *Journal of the American Chemical Society*, 53 (1931), 1367–1400; "The Nature of the Chemical Bond. II. The One-Electron Bond and the Three-Electron Bond," *Journal of the American Chemical Society*, 53 (1931), 3225–3237; "The Nature of the Chemical Bond. III. The Transition from one Extreme Bond Type to Another," *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932), 988–1003; "The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms," *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932), 3570–3582; L. Pauling, J. Sherman, "The Nature of the Chemical Bond. VI. The Calculation from Thermochemical Data of the Energies of Resonance of Molecules Among Several Electronic Structures," *Journal of Chemical Physics*, 1 (1933), 606–617; "The Nature of the Chemical Bond. VII. The Calculation of Resonance Energy in Conjugated Systems," *Journal of Chemical Physics*, 1 (1933), 679–686. Alguns dos artigos mais relevantes do nosso ponto de vista são: R.S. Mulliken, "Electronic Structure of Polyatomic Molecules and Valence," *Physical Review*, 40 (1932), 55–62; "Electronic Structure of Polyatomic Molecules and Valence. II. General Considerations," *Physical Review*, 41 (1932), 49–71; "Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. III. Quantum Theory of the Double Bond," *Physical Review*, 41 (1932), 751–758; "Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. IV. Electronic States, Quantum Theory of the Double Bond," *Physical Review*, 43 (1933), 279–302; "Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. VI. On the Method of Molecular Orbitals," *Journal of Chemical Physics*, 3 (1935), 375–378.

¹² Kostas Gavroglu, Ana Simões, "The Americans, the Germans and the Beginnings of Quantum Chemistry: The Confluence of Diverging Traditions," *Historical Studies in the Physical Sciences*, 25 (1994), 47–110.

- ¹³ R.H. Fowler, "A Report on homopolar valency and its mechanical interpretation," in *Chemistry at the Centenary Meeting of the British Association for the Advancement of Science* (Cambridge: W. Heffer and Sons Ltd., 1932), 226–246.
- ¹⁴ J.E. Lennard-Jones, "The electronic structure of some diatomic molecules," *Transactions of the Faraday Society*, 25 (1929), 668–686.
- ¹⁵ Ana Simões, Kostas Gavroglu, "Quantum Chemistry qua Applied Mathematics. The contributions of Charles Alfred Coulson (1910–1974)," *Historical Studies in the Physical Sciences*, 29 (1999), 363–406; Ana Simões, Kostas Gavroglu, "Quantum Chemistry in Great Britain: Developing a Mathematical Framework for Quantum Chemistry," *Studies in the History and Philosophy of Modern Physics*, 31 (2000), 511–548; Kostas Gavroglu, Ana Simões, "Preparing the ground for quantum chemistry to appear in Great Britain: the contributions of the physicist R.H. Fowler and the chemist N.V. Sidgwick," *British Journal for the History of Science*, 35 (2002), 187–212; Ana Simões, "Chemical Physics and Quantum Chemistry in the Twentieth-Century," in Mary Jo Nye, ed., *Modern Physical and Mathematical Sciences* (Cambridge: Cambridge University Press, 2003, vol.5), pp. 394–412.
- ¹⁶ J.E. Lennard-Jones, "The Electronic Structure and the Interaction of some simple Radicals," *Transactions of the Faraday Society*, 30 (1934), 70–85.
- ¹⁷ E. Hückel, "Theory of Free Radicals of Organic Chemistry," *Transactions of the Faraday Society*, 30 (1934), 40–52.
- ¹⁸ W.H. Bragg, "Opening Survey" in *International Conference on Physics. Paper and Discussions. Volume II. The Solid State of Matter* (London: Physical Society, 1935), 1–6, p. 6.
- ¹⁹ J.C. Slater, "Directed Valence in Polyatomic Molecules," *Physical Review*, 37 (1931), 481–489.
- ²⁰ J. C. Slater, "Cohesion in Monovalent Metals," *Physical Review*, 35 (1930), 509–529, p. 509.
- ²¹ E. Hückel, "Aromatic and Unsaturated Molecules: Contributions to the Problem of their Constitution and Properties" in *International Conference on Physics. Paper and Discussions. Volume II. The Solid State of Matter* (London: Physical Society, 1935), 9–35, p. 22.
- ²² P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many Electron Systems," *Proceedings of the Royal Society*, A123 (1929), 714–733.
- ²³ R.S. Mulliken, "Quantum-Mechanical Methods and the Electronic Spectra and Structure of Molecules," *Chemical Reviews*, 41 (1947), 201–206, p. 201.
- ²⁴ Ibid., p.202.
- ²⁵ Ibid., p. 203.
- ²⁶ R.S. Mulliken, "Quelques aspects de la Théorie des Orbitales Moléculaires," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), parts I–IV, 497–542, part V, 675–713; Linus Pauling, "La Valence des Métaux et la Structure des Composés Intermétalliques," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 276–287.
- ²⁷ Todos os artigos apresentados no encontro foram publicados no *Journal de Chimie Physique*. Entre eles contam-se: R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, C. Sandorfy, C. Vroelant, "Sur la Comparaison des Méthodes de Calcul des Fonctions d' Ondes Moléculaires," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 187–194; R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, C. Sandorfy, C. Vroelant, "Sur l'Indice de Valence Libre," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 249–256. A. Pullman, B. Pullman, "Caractères Principaux de la Structure Électronique de Divers Systèmes Organiques Conjugués," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 212–231; Edmond Bauer, "Liaison Hydrogène. Introduction à la Discussion. Théorie Électrostatique de Quelques Phénomènes," *Journal de Chimie Physique*, 46 (1949), 420–424.
- ²⁸ Para além de MacInnes, o patrocinador do encontro, membro do Rockefeller Institute, e presidente do National Academy of Sciences Committee on Scientific Conferences, os restantes participantes americanos eram T.H. Berlin, B.L. Crawford, H. Eyring, J.O. Hirschfelder, G.E. Kimball, H. Margenau, J.E. Mayer, Mulliken, Parr, K.S. Pitzer, C.C. J. Roothan, K. Rüdenberg, H. Shull, Slater, C.W. Ufford, Van Vleck, and G.W. Wheland. De Inglaterra vieram M.P. Barnett, Coulson, Lennard-Jones, W. Moffitt e L.E. Sutton. Os restantes participantes eram o japonês M. Kotani e o sueco Löwdin.
- ²⁹ R. G. Parr, B.L. Crawford, "National Academy of Sciences Conference on Quantum-Mechanical Methods in Valence Theory," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 38 (1952), 547–553.
- ³⁰ Ibid.
- ³¹ R.G. Parr, "Introductory Note", *Reviews of Modern Physics*, 32 (1960), 169.
- ³² C.A. Coulson, "Present State of Molecular Structure Calculations," Conference on Molecular Quantum Mechanics, University of Colorado at Boulder, June 21–27, 1960, *Reviews of Modern Physics*, 32 (1960), 170–177.
- ³³ L. Jansen, "P.-O. Löwdin's Scientific and Other Activities," *International Journal of Quantum Chemistry*, 11 (1977), 897–905.
- ³⁴ Enrico Clementi, "Chemistry and Computers," *International Journal of Quantum Chemistry*, 1S (1967), 307–312, p. 308.
- ³⁵ Ibid.
- ³⁶ Ibid.
- ³⁷ Entre os participantes vindos de outros países contavam-se Mulliken, J.A. Pople, R. Parr, R. Hoffman e Löwdin.
- ³⁸ Alberte Pullman, "Propos d'Introduction. 1970: Bilan et Perspectives," *Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, 8–13 July 1970, Menton, France, organized by R. Daudel et Alberte Pullman (Paris: Éditions du Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 1971), 9–16, p.13.
- ³⁹ Ibid., p.14.
- ⁴⁰ Ibid., p. 16.
- ⁴¹ Roald Hoffman, "Chemical Reactivity of Molecules in their Excited States," *Colloque International sur les Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, 8–13 July 1970, Menton, France, organized by R. Daudel et Alberte Pullman (Paris: Éditions du Centre Nationale de la Recherche Scientifique, 1971), 133–153, p. 133.
- ⁴² Coulson Papers, Ms. Coulson 40, B.20.9, Bodleian Library, Department of Western Manuscripts, Oxford, After-dinner Speech, 16 August 1971, Faculty Club of the University of British Columbia, The Fourth Canadian Symposium on Theoretical Chemistry, p. 3.
- ⁴³ Ideia avançada por Roald Hoffman e Pierre Lazlo em "The say of things," *Social Research*, 65 (1998), 653–93, referida em J.H. Brooke, "Introduction. The study of chemical textbooks," in Anders Lundgren, Bernadette Bensaude-Vincent, eds., *Communicating Chemistry. Textbooks and their Audiences, 1789–1939* (USA: Science History Publications, 2000), pp. 1–18.

XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química

15 - 17 Abril 2004 | **Coimbra**



Comissão Científica

- Björn Lindman (U. Coimbra/U. Lund)/Presidente
- João C.M. Bordado (I.S. Técnico)
- Hugh D. Burrows (U. Coimbra)
- A.M. D'A. Rocha Gonsalves (U. Coimbra)
- J.M. Gaspar Martinho (I.S. Técnico)
- João Rocha (U. Aveiro)

Comissão Organizadora

- J. Sérgio Seixas de Melo (U. Coimbra)/Presidente
- M. Ermelinda Eusébio (U. Coimbra)
- M. Helena M. Gil (U. Coimbra)
- Isabel S. Gonçalves (U. Aveiro)
- Jorge M.C. Marques (U. Coimbra)
- M. João Moreno (U. Coimbra)
- Fernando Pina (U. Nova Lisboa)
- Marta Pineiro (U. Coimbra)
- M. Elisa S. Serra (U. Coimbra)
- Artur J.M. Valente (U. Coimbra)

Colaboração

- Núcleo de Estudantes de Química – AAC

Lições Plenárias

- Jim T. Guthrie (Universidade de Leeds, Inglaterra)
- M. da Graça Miguel (Universidade de Coimbra)
- Andrew P. Monkman (Universidade de Durham, Inglaterra)
- José J. G. Moura (Universidade Nova de Lisboa)
- Bengt Norden (Chalmers Institute of Technology, Suécia)
- Carlos Pascoal Neto (Universidade de Aveiro)
- Rui L. G. Reis (Universidade do Minho)

Iniciativas previstas

- Sessão de homenagem ao Prof. Alves da Silva
- Sessão-debate "A Química tem soluções?"
- Lançamento do Livro "Química de Polímeros – Contribuições Portuguesas"

Informações:

XIX ENCONTRO SPQ
Departamento de Química, Universidade de Coimbra
Tel: 239 852080; 239854463 & Fax: 239827703
Email: XIXSPQ@qui.uc.pt • <http://www.xixspq.who.uc.pt>

As inscrições podem ser efectuadas "on-line" em www.xixspq.who.uc.pt



Departamento de Química
Universidade de Coimbra



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA