

Com base no *Science Citation Index*, analisa-se a reacção dos químicos à afirmação de Dirac segundo a qual "as leis básicas subjacentes à teoria matemática de uma larga parte da Química e de toda a Química são (...) completamente conhecidas, sendo a única dificuldade o facto de a aplicação dessas leis conduzir a equações demasiado complicadas para serem resolvidas".

# A REACÇÃO DOS À AFIRMAÇÃO RED DIRAC DE 1929

O início do século XX foi um período particularmente rico para os físicos e para a Física. Do artigo magistral de Max Planck de 1900 às antigas teorias quânticas (1913-1924) e à criação da mecânica quântica (1925-1926), os acontecimentos foram-se sucedendo a uma velocidade vertiginosa. Pouco depois, em 1927, já os físicos alemães Walter Heitler e Fritz London encontravam uma explicação quântica para a formação e condições de estabilidade da molécula de hidrogénio, inaugurando uma nova era na Química.

Dois anos mais tarde, em 1929, Paul Dirac iniciava o seu artigo "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", com a frase que ficaria célebre:

"A teoria geral da mecânica quântica está quase completa, decorrendo as imperfeições que ainda existem do ajuste da teoria com ideias relativistas. Este estado de coisas origina dificuldades apenas no caso de partículas de grande velocidade e, por isso, não é relevante na consideração da estrutura atómica e molecular e das reacções químicas ordinárias, no contexto das quais se obtém uma precisão suficiente ao desprezar a variação relativista da massa com a velocidade e ao considerar apenas forças de Coulomb entre os vários electrões e núcleos. *As leis físicas subjacentes à teoria matemática de uma larga parte da Física e de toda a Química são, portanto, completamente conhecidas, sendo a única dificuldade o facto de a aplicação destas leis conduzir a equações demasiado complicadas para serem resolvidas.* É por isso desejável desenvolver métodos

ANA SIMÕES

Departamento de Física,

Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,

Campo Grande, C8,Piso 6,1749-016 Lisboa

asimoes@fc.ul.pt

# QUÍMICOS REDUACIONISTA DE



Paul Dirac (1902 - 19849)

práticos de aplicação da mecânica quântica que ofereçam uma explicação das principais características dos sistemas atômicos complexos sem recorrer a muitos cálculos<sup>1</sup>.

A frase em itálico, que doravante designarei por "afirmação de Dirac", é frequentemente citada por historiadores e filósofos da Física e da Química no contexto de discussões sobre a hipotética redução da Química à Física. Se verdadeira, a Química reduzir-se-ia a uma mera aplicação da mecânica quântica, e não poderia ser vista como uma ciência autónoma que se tinha apropriado da mecânica quântica, integrando-a na sua cultura própria. Neste artigo pretendo responder às seguintes questões: Como é que os químicos, ou todos aqueles que contribuíram para a Química quântica, reagiram à afirmação de Dirac? Sentiram-se ameaçados pelos físicos, ficaram indiferentes ou não se preocuparam de todo com tal afirmação?

Uma maneira de responder a estas questões é analisar os artigos científicos que citam especificamente a afirmação de Dirac de 1929 nos cinquenta anos seguintes. O artigo de Dirac foi citado frequentemente? Por que razões? Será que os químicos o citaram especificamente devido à afirmação de Dirac ou por outros motivos? Se o citaram devido à afirmação de Dirac quais foram as razões invocadas, quais as implicações que viam nela, e como reagiram a elas?

Antes de responder a estas questões, farei um breve comentário. No volume intitulado "New Century Issue"

da revista *Theoretical Chemistry Accounts*, publicado no ano 2000, juntaram-se sessenta artigos escolhidos pelos editores da revista com o objectivo de ilustrar "um século de Química teórica" tendo em linha de conta a sua "importância no século XX e tendo os olhos postos no século XXI"<sup>2</sup>. Refiro-me a este projecto pois o artigo de 1929 de Dirac foi um dos artigos escolhidos,<sup>3</sup> por ser considerado um dos artigos de Dirac mais citados ainda que não fosse incluído nos artigos científicos mais importantes deste cientista. O químico que o escolheu, Werner Kutzelnigg, atribuía o grande número de citações ao conteúdo do parágrafo inicial e às afirmações controversas que lá se faziam e, com efeito, ia mais longe ao afirmar que poucos químicos conheciam o título ou o conteúdo do artigo de Dirac para além do seu primeiro parágrafo. Apontava-se como um dos erros de Dirac a crença de que cálculos exactos nunca estariam ao alcance dos químicos quânticos, mas, neste ponto, Dirac era desculpado pois não podia ter previsto a proliferação e impacto dos computadores. Dirac era, contudo, acusado de ter afirmado que os efeitos relativistas se podiam desprezar no domínio da Química, não tendo tomado em conta a correlação entre electrões interiores e de valência. A questão de saber se a Química se reduzia à Física permanecia um "problema filosófico não trivial". Ao escolher o artigo de Dirac, Kutzelnigg demonstrava assim ter ideias muito concretas sobre a influência desse artigo na Química e mostrava estar ao corrente das discussões filosóficas sobre a questão do reducionismo.

## UMA ANÁLISE BASEADA NO SCIENCE CITATION INDEX

Tentarei seguidamente responder às questões postas atrás com base na análise das citações referidas no *Science Citation Index* (SCI). O SCI faz um levantamento dos artigos publicados em revistas de Física e de Química mas, por enquanto, só recua até 1945. Para o período de quinze anos compreendido entre 1929 e 1945 só foi possível efectuar uma busca não sistemática em revistas que incluem artigos de Química quântica. Apesar destas limitações, e das de qualquer outra análise que se baseie no SCI, as conclusões a que cheguei complementam o meu trabalho anterior, corroborando muitas das teses defendidas em conjunto por Kostas Gavroglu<sup>4</sup>. Mas também, e essa é uma novidade, sugerem uma nova maneira de olhar para a afirmação de Dirac.

Encontrei 90 citações no período compreendido entre 1945 e 1979, das quais analisei 68 (as incluídas nas

revistas existentes nas bibliotecas do MIT). Destas só 15 citam o artigo de Dirac devido ao seu parágrafo inicial. As restantes 53 citam-no pois é nele que Dirac apresentou o modelo vectorial como um exemplo de modelos que permitem "explicar as características principais dos sistemas atómicos complexos sem demasiados cálculos"<sup>5</sup>. Dirac mostrava que a força de troca de Heitler e London era em tudo equivalente ao acoplamento dos spins dos electrões. Recordo aqui J. H. van Vleck, que afirmou que, neste novo contexto, "a interacção, em vez de se formular por meio da abstrusa teoria dos grupos ou de pesos determinantes, reduz-se essencialmente ao modelo vectorial tão caro aos espectroscopistas atómicos"<sup>6</sup>.

Revista	Autores	Ano	Local do Autor	Dep./Inst. do Autor	Artigo começa por transcrever 1º parágrafo (todo ou parte)
Proc Nat Acad Sciences	R.G. Parr & B.L. Crawford	1952	USA	Qui (QC)*	Sim
Nuovo Cimento	E.P. Wigner	1956	USA	Fis	Efeitos Relativistas
Proc Nat Acad Sciences	R.S. Mulliken & C.C. J.Roothaan	1959	USA	Fis (QC)	Sim
Helvetica Chimica Acta	H. Primas	1964	Suíça	Qui (QC)	Não
Am J Phys	Siegel	1967	USA	? Fis	Não
Physics Today	R.S. Mulliken	1968	USA	Fis (QC)	Não
Trans NY Acad Sciences	J. Wheeler	1971	USA	Fis	Não
Proc Nat Acad Sciences	R.G. Parr	1975	USA	Qui (QC)	Não
Jour Chem Phys	Jour Chem Phys	1976	USA	Qui (QC)	Sim
Advances in Physics	G.C. Schatz & A. Kupperman	1976	UK	Qui(QC)	Sim
Pure and Applied Chemistry	R.G. Woolley	1976	USA	Qui (QC)	Não
Journ Chem Educ	H.A. Bent	1977	USA	Qui (?)	Não
Chem Reviews	R.K. Boyd	1977	Canada	Qui (?)	Sim
J. Chimie Physique	J.P. Malrieu & D. Maynau	1978	França	Fis	Sim
J Chem Educ	C.J. Balhausen	1979	Dinamarca	? Qui (QC)	Não

\*QC, Química Quântica

Tabela 1: Artigos que se referem ao primeiro parágrafo do artigo de Dirac de 1929 de acordo com o SCI (1945-1979)

Passo a analisar as 15 referências que citam o primeiro parágrafo (Tabela 1). Destas, 9 (representadas por Qui) foram escritas por químicos ou por cientistas associados a instituições de Química e 10 (representadas por USA) são de cientistas que trabalhavam nos Estados Unidos da América. É, pois, curioso notar que, apesar do pragmatismo que caracterizou a abordagem pelos americanos da Química quântica, foram eles quem mais contribuiu para as discussões das implicações da afirmação de Dirac, e dois deles, Robert G. Parr e Robert S. Mulliken, são autores de dois artigos. A distribuição temporal dos artigos faz-se do seguinte modo: 3 foram publicados nos anos cinquenta, 3 nos anos sessenta, e 9 nos anos setenta. Da análise dos artigos depreende-se que o aumento substancial de citações nesta última década se deve à utilização dos computadores. Se nos detivermos no tipo de

revistas escolhidas, vemos que 4 dos 15 artigos foram publicados em revistas dirigidas a uma audiência alargada de professores, estudantes e ao público em geral (*Physics Today*, *American Journal of Physics* e *Journal of Chemical Education*); 4 artigos foram publicados em revistas que abrangem várias ciências (*Proceedings of the National Academy of Sciences* e *Transactions of the New York Academy of Sciences*); e, finalmente, 5 artigos aparecem em revistas dedicadas exclusivamente à Química (*Helvetica Chimica Acta*, *Journal of Chemical Physics*, *Pure and Applied Chemistry*, *Chemical Reviews* e *Journal de Chimie Physique*), enquanto os 2 restantes surgem em revistas de Física (*Nuovo Cimento* e *Advances in Physics*).

A Fig. 1 mostra a distribuição dos 15 artigos por grupos temáticos: 3 não se relacionam directamente com a Química quântica,<sup>7</sup> 2 abordam a extensão da Química quântica ao domínio das reacções químicas,<sup>8</sup> 5 analisam o impacto dos computadores na disciplina,<sup>9</sup> 3 elaboram considerações pedagógicas<sup>10</sup> e, finalmente os 2 restantes debruçam-se sobre os fundamentos da Química quântica.<sup>11</sup> Não discutirei aqui o conteúdo destes artigos, mas o leitor interessado poderá consultar a revista *Physics in Perspective*<sup>12</sup>.

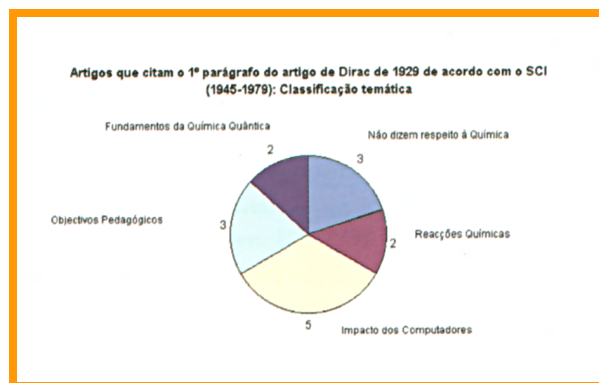


Fig. 1

Tal como já referi, para o período compreendido entre 1929 e 1945 só foi possível realizar uma pesquisa não sistemática entre as revistas que publicam artigos de Química quântica. O resultado desta pesquisa identificou dois artigos mas não alterou as conclusões da análise baseada no SCI. Um dos artigos citava o artigo de Dirac devido ao modelo vectorial e o outro é o primeiro artigo de revisão sobre Química quântica, da autoria de van Vleck e Sherman, publicado em 1935 na *Reviews of Modern Physics*. Os autores deste artigo perguntam em que medida é que se pode falar de uma teoria quântica da valência se ainda não foi possível integrar a equação de Schrödinger com um grau de precisão suficiente no

caso de moléculas mais complexas do que a molécula de hidrogénio. A sua conclusão é a seguinte:

“A resposta é que devemos adoptar a atitude mental do optimista e não a do pessimista se quisermos ficar satisfeitos. Este último exige uma teoria rigorosa assente em postulados e em cálculos que não recorram a nenhuma aproximação questionáveis nem apelem à evidência empírica. O optimista, pelo contrário, satisfaz-se com aproximações da equação de ondas... O pessimista está eternamente preocupado com a omissão de termos que podem ser demasiado grandes de tal modo que não se possa assegurar o rigor necessário. O optimista responde que as soluções aproximadas ainda assim são um excelente "indicador" e dão uma ideia muito boa de "como as coisas são", permitindo a sistematização e o conhecimento do que seria, de outro modo, um labirinto de dados experimentais codificados por regras empíricas de valência...”<sup>13</sup>

Van Vleck e Sherman não identificavam nem os optimistas nem os pessimistas, afirmando adoptar um meio termo entre estas duas atitudes. Contudo, é fácil perceber que a classe dos optimistas incluía americanos como Mulliken, Pauling, Slater, e o próprio van Vleck, enquanto no grupo dos pessimistas se incluíam alemães como Heitler, London, ou Hund.

## COMENTÁRIOS FINAIS

O facto de a maioria dos artigos analisados citar o artigo de Dirac de 1929 em virtude da introdução do modelo vectorial e não das implicações do seu primeiro parágrafo significa, na minha opinião, que os químicos, e em particular os químicos quânticos, não ficaram preocupados com as implicações da afirmação reducionista de Dirac para a sua disciplina. Como já afirmei num artigo com Kostas Gavroglu<sup>14</sup>, talvez o reducionismo seja uma ferramenta analítica dos físicos e não dos químicos e, se assim for, não devemos recorrer ao reducionismo na discussão de questões do foro da Química. Enquanto os físicos partiram do princípio de que a Química se podia reduzir à Física, os químicos não se deram ao luxo de esperar pela realização de tal programa, que afinal se revelou uma miragem pois, desde o início, nem físicos nem químicos conseguiram resolver analiticamente a equação de Schrödinger no caso de elementos mais complexos do que o hidrogénio ou o hélio.

Foi só após a década de cinquenta, altura em que a Química quântica adquiriu o estatuto de disciplina autónoma,

e especialmente depois da década de sessenta, com a difusão dos computadores, que os químicos quânticos passaram a reflectir sobre as implicações da afirmação de Dirac. Detiveram-se então nas possibilidades oferecidas pelos métodos teóricos *ab initio*, que desafiavam uma das previsões de Dirac, a saber, que as equações eram demasiado complicadas para serem resolvidas exactamente.

Os historiadores e filósofos da ciência têm tomado a afirmação de Dirac como uma afirmação *filosófica*, uma das poucas proferidas pelo menos filosófico de todos os fundadores da mecânica quântica. A minha análise baseada no SCI revela, pelo contrário, que poucos foram os químicos a interpretar a afirmação de Dirac como uma afirmação desse tipo. A grande maioria tomou-a como uma previsão *histórica* acerca do futuro da Química, a qual viria a ser refutada, dada a incapacidade de Dirac em prever a importância dos efeitos relativistas e dos cálculos exactos no domínio da Química. Cabe agora aos historiadores e filósofos da ciência seguir as pisadas dos químicos e explorar as implicações desta nova interpretação da afirmação de Dirac, que a considera uma afirmação de carácter *histórico* e não uma afirmação de carácter *filosófico*, que exprime a crença na redução da Química à Física, e, em particular, na visão de uma Química teórica como uma forma mais física da Química-Física. Deste novo ponto de vista, o erro de Dirac foi a incapacidade de prever que a mecânica quântica passaria também a ser utilizada pelos químicos. Dirac foi incapaz de prever que iria surgir uma nova espécie de químicos e que esta iria abraçar uma cultura diferente da cultura reducionista dos físicos. Ao adoptarem considerações ontológicas diferentes e perfilharem diferentes princípios metodológicos, estes novos químicos, ao contrário dos físicos, seriam capazes de atacar com enorme sucesso os problemas levantados pela Química quântica.

Resta-me responder a uma última questão, que é a de entender a enorme popularidade da afirmação de Dirac, que começa com o artigo de revisão de van Vleck e de Sherman e culmina com a sua selecção no volume dos *Theoretical Chemical Accounts*, a que me referi no início, e o reduzido número de citações encontradas na literatura com base na análise que levei a cabo no SCI. Uma maneira de compatibilizar estas duas verificações aparentemente irreconciliáveis é tomar em consideração os manuais científicos. Esta sugestão é parcialmente corroborada pelas referências, de entre as 15 encontradas, que aparecem em artigos de carácter pedagógico ou em artigos de revisão e, por outro lado, é também confirmada por um estudo que levei a cabo, mais uma vez com Kostas

Gavroglu, sobre o papel dos manuais no desenvolvimento da Química quântica<sup>15</sup>. Concluimos aí que muitos dos autores de manuais discutiam de forma implícita, ou mesmo explícita, se os químicos deviam abandonar as normas da sua disciplina, que não é entendida como uma ciência matemática ou se, ao invés, deviam permanecer fiéis à sua cultura e apropriar-se apenas das doses adequadas de mecânica quântica que servissem os seus propósitos. A minha conclusão é, pois, que os químicos quânticos, como investigadores, não se preocuparam com as implicações da afirmação de Dirac mas, como professores-autores de manuais, revelaram uma atitude bastante diferente.

## AGRADECIMENTOS

Este artigo é um resumo de uma comunicação no simpósio "The Foundations of Quantum Physics before 1935," do congresso "Quantum Theory Centenary", que decorreu em Berlim de 14 a 16 de Dezembro de 2000. Esta comunicação foi, entretanto, revista e publicada em *Physics in Perspective*.

Agradeço ao Prof. José Urbano o incentivo para apresentar os resultados desse trabalho na *Gazeta de Física* e os comentários a uma versão preliminar deste texto.

## NOTAS

1. P.A.M.Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems," *Proceedings of the Royal Society of London A* **123** (1929),714-733, p. 714, itálicos meus.
2. Prefácio, "A new century of theoretical chemistry," *Theoretical Chemistry Accounts* **103** (2000).
3. Werner Kutzelnigg, "Perspective on "Quantum mechanics of many-electron systems", *Theoretical Chemistry Accounts* **103** (2000),182-186.
4. Ver Kostas Gavroglu e 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; Ana Simões e 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 e 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.
5. P. A.M.Dirac, "Quantum Mechanics" (ref.1), p. 714.
6. J.H.van Vleck,"Spin,the Great Indicator of Valence Behaviour," in Symposium:Fifty Years of Valence Theory, *Pure and Applied Chemistry* **24** (1970),235-255, p.243.
7. Recensão crítica do livro *Generalized Thermodynamics* de Laszlo Tisza, *American Journal of Physics* **35** (1976),654-655; J.A.Wheeler, "From Mendeléev's atom to the collapsing star," *Transactions of the New York Academy of Sciences* **33** (1971),745-779;E. P.Wigner, "Relativistic invariance in quantum mechanics," *Il Nuovo Cimento* **3** (1976),517-532.
8. G. C. Schatz e A.Kupperman,"Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems.II.Accurate cross sections for H+H<sub>2</sub>\*," *Journal of Chemical Physics* **65** (1976),4668-4692; R.K.Boyd,"Macroscopic and microscopic restrictions on chemical kinetics," *Chemical Reviews* **77** (1977),93-118.
9. R.G. Parr e 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;R. G. Parr, "The Description of Molecular Structure," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **72** (1975),763-771;R.S.Mulliken e C. C. J.Roothaan, "Broken Bottlenecks and the future of Molecular Quantum Mechanics," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **45** (1959),394-398;R.S.Mulliken,"Spectroscopy Quantum Chemistry and Molecular Physics," *Physics Today* (April 1968),52-57; E. B. Wilson, "Fifty Years of Quantum Chemistry," *Pure and Applied Chemistry* **47** (1976),41-47.
10. C. J.Balhausen,"Quantum Mechanics and Chemical Bonding in Inorganic Complexes.I.Static Concepts of Bonding;dynamic concepts of valency," *Journal of Chemical Education* **56** (1979),215-218; H.A.Bent,"Uses of History in Teaching Chemistry," *Journal of Chemical Education* **54** (1977),462-466;J.Malrieu e D. Maynau,"Un parcours initiatique au problème a N-corps,a l'intention des physico-chimistes. Proposition pédagogique," *Journal de Chimie Physique* **75** (1978),31-42.
11. H.Primas,"Was sind Elektronen?," *Helvetica Chimica Acta* **47** (1964),1840-1851; R.G. Woolley, "Quantum Theory and Molecular Structure," *Advances in Physics* **25** (1976),27-52.
12. Ana Simões,"Dirac's claim and the chemists," *Physics in Perspective* **1** (2001).
13. Van Vleck e Sherman,"The quantum theory of valence", *Reviews of Modern Physics* **7** (1935),167-227, p. 169.
14. Ana Simões e Kostas Gavroglu,"Issues in the History of Theoretical and Quantum Chemistry 1927-1960," in C. Reinhardt,ed., *Bridging Boundaries* (Weinheim:Wiley-VCH,2001),51-74.
15. Kostas Gavroglu e Ana Simões,"One face or many? The role of textbooks in building the new discipline of quantum chemistry," in Bernardette Bensaude-Vincent and Anders Lundgren,eds., *Communicating Chemistry.Textbooks and their Audiences 1789-1939* (Science History Publications:Watson Publishing International,2000), 415-449.