

100 anys de quanta: la nova química dels segles XX i XXI¹

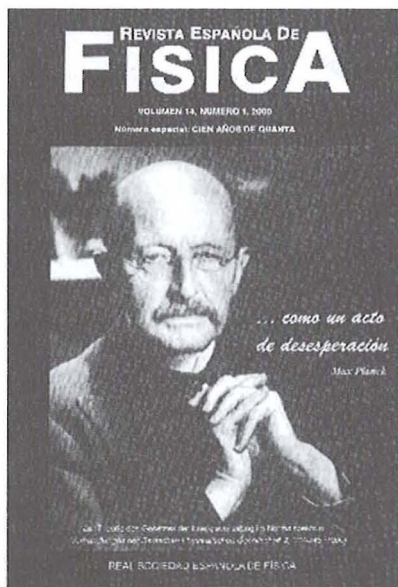
IGNACI NEBOT I GIL
Institut de Ciència Molecular, Universitat de València

1. Una mica d'història

L'any 2000 es van celebrar els primers cent anys de la mecànica quàntica. Amb aquest motiu, es van portar a terme diverses celebracions, com ara el número especial (número 14, 2000) que la *Revista Española de Física* va dedicar al tema, en la portada del qual es reproduceix una foto del pare de la mecànica quàntica, Max Planck.

El 19 d'octubre de 1900, en la reunió de la Societat de Física Alemanya, celebrada a Berlín, Max Karl Ernst Ludwig Planck va presentar el treball titulat «Sobre una millora de l'equació de Wien per a l'espectre». En l'esmentat treball, Planck proposava una modificació empírica de la llei de Wien la qual s'ajustava perfectament a les dades experimentals sobre la distribució de la densitat d'energia de radiació d'un cos negre obtingudes i presentades per Rubens i Kurlbraum el 25 d'octubre del mateix any. L'explicació teòrica de la llei de Planck fou publicada per ell mateix el 14 de desembre de 1900 en un treball titulat «Sobre la teoria de la llei de distribució de l'energia de l'espectre normal». Aquesta justificació teòrica implicava necessàriament que l'intercanvi d'energia entre el cos negre i la radiació no podia realitzar-se en forma contínua sinó que havia de produir-se en paquets discontinus que es coneixen des d'aleshores com a *quanta* o quants d'energia $E = h\nu$. El mateix Planck va reconèixer, gairebé trenta anys després, el que en realitat ell va fer: «[...] un acte de desesperació». En realitat, es disposà a «[...] sacrificar qualsevulla de les seues conviccions anteriors sobre les lleis físiques», llevat de les dues lleis de la termodinàmica. Curiosament, reconeix que l'existència dels quanta fou per a ell «una suposició purament formal i, en realitat, no hi vaig pensar massa» (Sánchez Ron, 2000: 6-9).

Això no obstant, Planck havia obert la caixa de Pandora. Els físics del segle XIX pensaven que



Max Planck

¹ Traducció del castellà de Vicent Montalt.

l'edifici de la física estava pràcticament acabat. El 1899, tan sols un any abans del descobriment de Planck, Michelson va perdre una gran ocasió d'haver callat quan feu la següent afirmació:

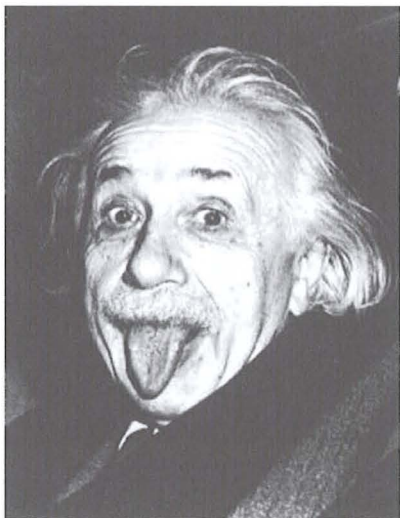
Totes les lleis i tots els fets fonamentals més importants de la ciència física ja han estat descoberts. Estan establerts d'una manera tan ferma que és remota la possibilitat que siguin substituïts per nous descobriments. Els nostres descobriments futurs sols tindran com a objecte obtenir la sisena xifra decimal.

A partir d'aquest treball de Planck, no sols la física mai no tornarà a ser la mateixa, sinó tampoc la química, ni la filosofia, ni la nostra percepció del món. Podem afirmar, doncs, que les contribucions de Planck obrin una nova època daurada en la qual nous genis van establir les bases de la nova física, un paradigma que continua vigent en l'actualitat. Planck (1900), Einstein (1905) i Bohr (1913) van ser seguits per De Broglie (1924), Heisenberg (1925), Pauli (1925), Schrödinger (1926), Born (1926) i Dirac (1927) en l'elaboració de la teoria quàntica. Tanmateix, els inicis van ser arduos ja que fins a la conferència de Solvay el 1912 no es va reconèixer el fracàs de la física clàssica i la necessitat de recórrer als quanta per tal d'interpretar la radiació del cos negre. Max Planck va rebre el premi Nobel de física l'any 1918.

Si hem d'escollir un científic europeu que haja contribuït a la física moderna de manera incontestable, aquest és indubtablement Einstein. El 1905, el seu *annus mirabilis* (Galindo, 2000), no sols va desenvolupar la teoria de la relativitat restringida, sinó que va contribuir, amb la seua interpretació del moviment Brownià (proposta de tesi rebutjada per motius doctrinals), a establir definitivament l'estructura atomiconuclear de la matèria, la qual va servir per tancar la polèmica entre atomistes i antiatomistes a favor dels primers. L'esmentada interpretació va ser confirmada experimentalment per Perrin l'any 1909. A més a més, el 1905 Einstein va presentar el segon intent de tesi, aquest cop ja amb èxit,

la qual proposava una interpretació absolutament revolucionària i heterodoxa de l'efecte fotoelèctric en tant que estenia el concepte dels quanta a la pròpia naturalesa de la radiació. Aquesta contribució li valdria el premi Nobel de física de 1921. La hipòtesi es basa en (Einstein, 1905):

Les observacions associades amb la radiació del cos negre, fluorescència, producció de raigs catòdics mitjançant llum ultraviolada i d'altres fenòmens relacionats amb l'emissió o la transformació de la llum, s'entenen millor si hom parteix de la idea que l'energia de la llum està distribuïda espacialment en forma discontinua.



Albert Einstein

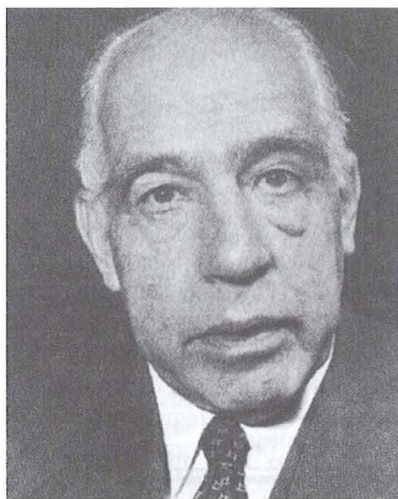
D'aquesta manera, Einstein contradiu les idees establertes a partir de l'equació de Maxwell sobre la naturalesa ondulatoria (com ara les ones electromagnètiques) i, per tant, contínua, de la radiació. Robert Millikan, l'experimentador amb més reputació de l'època, intentà refutar les hipòtesis d'Einstein, tot i que uns anys més tard hagué de reconèixer que (Millikan, 1949):

Em vaig passar deu anys de la meua vida comprovant l'equació d'Einstein de 1905 i, contràriament a totes les meues expectatives, em vaig veure obligat, el 1915, a proclamar la seua indubtable verificació experimental, malgrat que resultava molt poc raonable, ja que semblava violar tot el que sabíem sobre la interferència de la llum.

La interpretació de l'efecte fotoelèctric fou tan revolucionària i heterodoxa que el 1913 el mateix Planck (sí, Planck!), Rubens, Nernst i Warburg, en la seua anàlisi global del treball d'Einstein que van portar a terme per decidir el seu ingrés a l'Acadèmia de Ciències de Prússia, fan les següents afirmacions (Cruz-Garritz i altres, 1986: 14):

Podem dir que, entre els grans problemes de la física moderna, és difícil trobar-ne un al qual Einstein no haja fet una contribució notable. El fet que en algunes ocasions no haja encertat, com ara en la seua hipòtesi del quantum de llum, no el perjudica massa, ja que, sense riscos, resulta impossible introduir idees veritablement noves en les ciències exactes.

Restava encara per resoldre la relació de la radiació amb la matèria, la qual es coneixia experimentalment en el fenomen dels espectres atòmics. Niels Henrik David Bohr va perfeccionar el model planetari de l'àtom de Rutherford gràcies a la introducció del concepte de quanta d'energia de Planck-Einstein. En el seu article «Sobre la constitució dels àtoms i de les

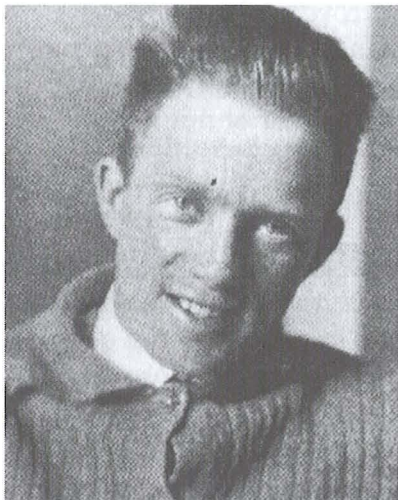


Niels Bohr

molècules» (1913), Bohr va elaborar el primer model quàntic de l'àtom. Un dels principals mèrits del model de Bohr és que dóna compte de les relacions matemàtiques entre els diferents grups de línies espectrals descobertes empíricament per Balmer i Rydberg. Tot i que Bohr havia assajat una teoria general de la constitució de tots els àtoms i les molècules, de fet, en la pràctica sols explicava l'àtom d'hidrogen. Va rebre el premi Nobel de física el 1922. Tanmateix, tant els experiments de Frank i Hertz (1914) com els de Stern i Gerlach (1922) van demostrar respectivament l'existència dels estats estacionats postulats per Bohr i la quantització espacial.

Des de l'any 1923 al 1926, la mecànica quàntica es desenvolupa i dóna lloc a diverses de les seues fites fonamentals.

1924-1925. El príncep Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie amplia la proposta d'Einstein per a la llum en postular que les partícules com ara els electrons posseeixen una naturalesa dual ondulatòria i corpuscular. Els experiments de Davisson i Germer



Werner Heisenberg

d'una banda, i els de Thomson d'altra, van demostrar que, en fer passar electrons per un cristall, s'obtenien patrons de difracció, la qual cosa suposa un comportament inequívocament ondulatori. (Curiosament, Thomson va obtenir el premi Nobel de física juntament amb Davisson el 1937 per demostrar que els electrons són ones, mentre que el seu pare, J. J. Thomson, el va obtenir el 1906 per demostrar que són corpuscles).

1925. Un jove estudiant de 24 anys, Werner Karl Heisenberg, desenvolupa una nova mecànica basada en les propietats de certs objectes matemàtics desconeguts per ell: les matrius. Heisenberg va rebre l'ajut del seu professor Max Born en qüestions matemàtiques i va publicar el mateix any la formalització de la mecànica matricial a «Zur Quantenmechanik II».

La premissa principal de la formulació de Heisenberg és l'abandonament de les òrbites electròniques presents en el model de Bohr. Werner Heisenberg va rebre el premi Nobel de física l'any 1932.

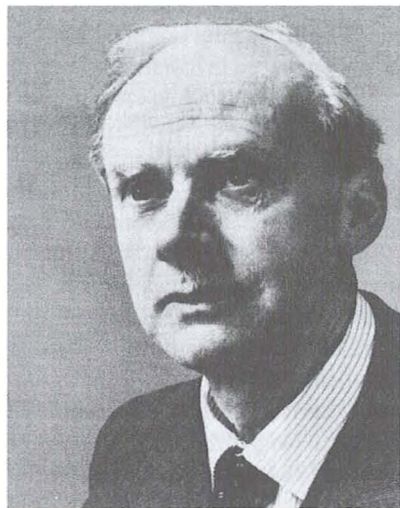
1926. Un científic austríac, catedràtic a Zúric, Erwin Schrödinger, desenvolupa, de forma paral·lela i independent, una formulació aparentment diferent i alternativa a la mecànica matricial. Aquesta nova formulació es basa en l'obtenció d'equacions d'ona mitjançant la resolució d'equacions diferencials en derivades parcials, les quals, a diferència de les matrius, eren ben conegudes pels científics de l'època. El treball de Schrödinger pretenia arribar a una formulació ondulatòria aplicada als corpuscles mitjançant un procés similar al que havia donat lloc a l'evolució des de l'òptica geomètrica a l'òptica ondulatòria. D'entrada, tothom suposà que ambdues formulacions eren diferents. De fet, els físics més reconeguts de l'època, com ara Einstein, Lorentz i Planck, es van posicionar immediatament a favor de la formulació de Schrödinger, atès el seu caràcter més intuïtiu i, per tant, la menor contradicció (aparent) amb la realitat macroscòpica, la vivència de la qual dona lloc a la intuïció física. En qualsevol cas, ambdues formulacions obtenien els valors correctes per a les freqüències de les línies espectrals de l'hidrogen.



Erwin Schrödinger

El mateix Schrödinger es va encarregar de desanimar els seus entusiastes seguidors en l'article de 1926 titulat «Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen». En aquest, l'autor demostra la identitat matemàtica formal d'ambdues formulacions: la seua, la qual posava l'èmfasi en allò continu (com ara les ones); i la matricial, la qual subratllava allò discontinu. Les conclusions d'aquest article van ser igualment difícils d'acceptar en l'altre bàndol, sobretot per a Heisenberg. Això no obstant, com que la formulació de Schrödinger era la més fàcil de manejar, fou la més utilitzada, encara que amb una interpretació força diferent de la que haurien desitjat Schrödinger i els cavallers del continu (com els anomenava Heisenberg). De fet, el mateix Schrödinger, en rebre el premi Nobel de física el 1933 (compartit amb P. A. M. Dirac), va manifestar (Cruz-Garriz i altres, 1986: 418): «No puc imaginar-me un electró saltant com una puça».

1927. Paul Adrien Maurice Dirac publica un formalisme general, la teoria de la transformació, en el qual les dues teories precedents es consideren com a casos particulars. En alguns dels treballs posteriors, Dirac estableix tot el formalisme de la mecànica quàntica fins a arribar a l'electrodinàmica quàntica. El 1930, Dirac escriu un llibre fonamental: *The Principles of Quantum Mechanics*. Es tracta de la seua obra més citada i una lectura obligada per a qualsevol que desitge entendre els principis de la mecànica quàntica.



Paul Dirac

2. Un món estrany

Normalment, els primers passos en l'estudi de la mecànica quàntica són arduos. La dificultat no rau sols en la complexitat del formalisme matemàtic en qualsevulla de les seues formulacions (matricial o en equacions diferencials), sinó també en el fet que moltes de les propietats físiques dels sistemes únicament es poden expressar en forma matemàtica, la qual cosa implica un elevat grau d'abstracció per part de l'estudiant. A més a més, a diferència d'altres àmbits de la física, la mecànica quàntica descriu un món que no experimentem vitalment, per la qual cosa no és possible recórrer a la intuïció o, com afirma, J. R. Oppenheimer (1957: 12):

Heus ací aquesta bella teoria, potser una de les més perfectes, més exactes i més atractives mai descobertes per la humanitat. Comptem amb proves externes, però sobretot proves internes de que aquesta teoria sols té un abast finit, de que no descriu tot el que pretén descriure. L'abast d'aquesta teoria és enorme, però interiorment la teoria ens diu: «No em prengueu en termes absoluts ni de manera seriosa. Tinc relacions amb un món del que mai no parlu quan parlu de mi».

Ben mirat, una anàlisi en profunditat de les paraules citades revela una crisi de l'autor. En parlar de proves internes, podríem entendre que l'autor es refereix a un antic problema epistemològic relacionat amb la utilització de models. La física, com deia el meu benvolgut professor En Fernando Senent, «és la ciència del “com si...”». És a dir, la física no ens diu què són les coses, sinó que descriu la realitat “com si fos...”. En aquest sentit, la física construeix models de la realitat; i quan més elaborats són aquests models, més s'aproxima llur comportament a la realitat. El que acabem de dir podria expressar-se del mode que ho fa Indiana Jones en una de les seues pel·lícules: «En Arqueologia (podríem entendre en qualsevulla ciència positiva) treballem amb fets. Si algú vol trobar la Veritat en majúscula, la classe de filosofia es troba al fons del corredor». Nogensmenys, resulta improbable que un científic de la talla d'Oppenheimer es trobara assaltat per aquests dubtes. Coneixedors de la història de la mecànica quàntica, podem deduir que les proves internes d'Oppenheimer es refereixen a altres aspectes.

Des d'un principi, la interpretació de la teoria subjacent en la mecànica quàntica ha dividit els físics en dues escoles que sempre han mantingut un intens debat entre elles. D'una banda, hi ha els defensors de la interpretació de Copenhaguen, liderats per Bohr, entre els quals trobem Born, Heisenberg, Jordan, Pauli i Dirac. D'altra banda, hi ha els cavallers del continu, entre els qual trobem alguns del pares de la mecànica quàntica, com ara Schrödinger, De Broglie, Planck, Von Laue o Lande, tots ells encapçalats per Einstein. En paraules d'Einstein, el fons de la qüestió rau en si la mecànica quàntica és una teoria completa. És en aquest sentit com cal interpretar la idea d'Oppenheimer: «[...] sols té un abast finit, [...] no descriu tot el que pretén descriure». En qualsevol cas, la polèmica es va centrar en diversos aspectes de la interpretació de la mecànica quàntica, i no pas en la capacitat d'aquesta teoria per a predir dades experimentals. De fet, Einstein, el més representatiu dels físics contraris a la Interpretació de Copenhaguen, diu (Cruz-Garriz, 1986: 419):

L'esquema matemàtic de la teoria quàntica sembla descriure estadísticament els fenòmens atòmics d'una manera perfectament adequada. Tanmateix, tot i que les asseveracions sobre la probabilitat de l'ocurrència dels fenòmens atòmics són completament correctes, aquesta interpretació no descriu què ocorre realment entre les observacions o independentment d'elles. És indubtable que ha d'ocórrer alguna cosa. Aquesta cosa no ha d'estar descrita necessàriament per electrons, quanta o ones. Ara bé, l'objecte de la física no està complet si aquesta cosa no es descriu d'alguna manera. És inadmissible que es referisca únicament a l'acte d'observació. El físic ha de postular en la seua ciència que el seu objecte d'estudi és un món que ell mateix no ha fet; un món que es trobaria present de manera essencialment idèntica encara que nosaltres no fóssem ací. En conseqüència, la interpretació de Copenhaguen no proporciona un enteniment real dels fenòmens atòmics.

On rau, doncs, el problema? Tornem als principis. Malgrat que la interpretació contínua de la mecànica ondulatòria concedia un significat físic a la funció d'ones, aquesta interpretació és incompatible amb la descripció de més d'una partícula, ja que implicaria una funció de $3N$ variables que no es correspon amb la descripció tridimensional del món físic. El 1926, Max Born proporciona una interpretació probabilística de la mecànica ondulatòria en considerar el quadrat de la funció d'ona com a mesura de la densitat de

probabilitat de que el sistema es troba en l'estat representat per la funció d'ones. Per aquesta contribució se li va concedir el premi Nobel de física l'any 1954. Cal puntualitzar que (De la Peña, 1979):

[...] en aquest context la probabilitat té un sentit "objectiu", és a dir, està unida a una propietat del sistema i no, per exemple, al 'nostre' grau de coneixement del sistema o el grau de confiança de la 'nostra' predicció sobre el comportament del sistema.

Així doncs, el quadrat de la funció d'ona no ens indica si la partícula es troba ací o allà, sinó únicament la densitat de probabilitat en què es troba. Hom podria pensar, de forma un tant ingènua, que la solució més simple fos abandonar la interpretació probabilística. El problema seria, aleshores, que apareixerien discrepàncies, verificables experimentalment, amb la mecànica quàntica.

El segon aspecte polèmic té a veure amb la capacitat d'obtenir mesures precises o amb l'indeterminisme implícit en la mecànica quàntica, el qual, al seu torn, està íntimament lligat a la interpretació probabilística de la funció d'ona abans esmentada. Heisenberg va demostrar el 1927 les seues cèlebres relacions d'incertesa o més conegudes com d'indeterminació, les quals afirmen que les magnituds canònicament conjugades (en la mateixa direcció, el producte de les quals té dimensions d'energia per temps) sols poden mesurar-se simultàniament amb una indeterminació característica, la constant de Planck: $\Delta p \Delta q \geq \hbar$. Les dues magnituds conjugades més importants són la posició i la quantitat de moviment (massa per velocitat). En física clàssica, el coneixement precís d'ambdues magnituds en un instant donat per a un sistema aïllat permet predir el comportament futur (i també el passat) del sistema amb absoluta precisió, la qual cosa és coneguda com a trajectòria del sistema. La relació d'indeterminació ens diu que els sistemes descrits per la mecànica quàntica «manquen de trajectòria» i, en conseqüència, estem incapacitats per a conèixer el seu comportament futur (i passat). És a dir, sols podem conèixer la probabilitat de que el sistema tinga un determinat comportament. Al final del seu article, Heisenberg (1927) en treu conclusions amb implicacions filosòfiques de gran abast:

No hem suposat que la teoria quàntica és, contràriament a la física clàssica, una teoria essencialment estadística en el sentit que sols pot inferir conclusions estadístiques de dades exactes. De fet, tal suposició està refutada per coneguts experiments de Geiger i Bothe. Això no obstant, en la formulació forta de la llei causal «Si coneixem exactament el present, podem predir el futur», la falsedat no rau tant en la conclusió sinó més aviat en la premissa. Per qüestions de principi, no podem conèixer el present en tots els seus detalls [...] A la vista de la íntima relació entre el caràcter estadístic de la teoria quàntica i la imprecisió de tota percepció, hom podria suggerir que darrere de l'univers estadístic de la percepció s'amaga un món "real" regit per la causalitat. Aquestes especulacions ens semblen (i volem fer èmfasi en aquest punt) inútils i sense cap sentit, ja que la física s'ha de limitar a la descripció formal de les relacions entre percepcions.

Des del punt de vista de l'escola de Copenhaguen, les relacions d'indeterminació suposen una restricció associada al procés de mesura. Les limitacions de l'aparell de

mesura no reflecteixen les esmentades relacions d'indeterminació. Més aviat, aquestes relacions constitueixen una restricció intrínseca al mateix procés de mesura. En conseqüència, aquesta restricció no desapareixerà amb els avanços de la tècnica. En realitat, representa una limitació de caràcter fonamental que s'aplica permanentment i, per tant, constitueix un «principi de la naturalesa». Aleshores, com afirmen Bohr i Heisenberg (Cruz-Garriz i altres, 1986: 416): «Nosaltres defensem que la mecànica quàntica és una teoria completa; les seues hipòtesis bàsiques físiques i matemàtiques fonamentals no són susceptibles de modificacions posteriors». On s'origina, doncs, la indeterminació en la mesura? El problema és que no coneixem el sistema “objectivament”, sinó quan el “mesurem”. En conseqüència, la indeterminació no és aplicable al marge del procés de mesura, naix de l'observació i no és una propietat intrínseca dels sistemes. Heisenberg afirma que «[...] la ciència és l'estudi de les nostres observacions del món, i no del món mateix». Per tant, el sistema observat i l'observador són ens inseparables. Pauli diu que «El concepte d'objecte material, de constitució i naturalesa independents de l'observador, és aliè a la física moderna, la qual, forçada pels fets, ha hagut de renunciar a aquesta abstracció». Per la seua banda, Heisenberg explica el següent:

Mentre que el domini de la física clàssica està constituït per esdeveniments objectius, l'observació dels quals no té cap significat per a la seua existència, la teoria quàntica estudia els processos que es desencadenen en el moment en què són observats, de manera que qualsevulla proposició física sobre aquests formulada en el interval de temps comprés entre les observacions manca de sentit.

El sistema, entès com a una realitat objectiva, independent de l'observador, perd tot el seu sentit físic i passa al regne de la metafísica: en tant que no és cognoscible, manca de “realitat física”. Sols és accessible al coneixement el sistema en interacció amb l'observador. Com afirma Heisenberg:

[Els qui s'oposen a la interpretació de Copenhaguen] prefereixen retornar a la idea d'un món objectiu real, les parts més petites del qual existeixen objectivament, d'igual manera que també existeixen les pedres i els arbres, al marge de si els estem observant o no. Tanmateix, açò és impossible o, com a mínim, no és completament possible, donada la naturalesa dels fenòmens atòmics.

Potser ara entenem la raó per la qual Oppenheimer defensa que la mecànica quàntica «[...] sols té un abast finit i no descriu tot el que pretén descriure». Potser també entenem per què sembla existir una crisi interna en aquest autor. El problema és que la mecànica quàntica descriu tot el que vol (o pot) descriure. Conclusió: donat que la mecànica quàntica és una ciència completa i no proporciona altra cosa que dades estadístiques sobre els possibles resultats d'un experiment, aleshores no podem predir quina mesura obtindrem d'un experiment determinat. En conseqüència, existeix un element d'incognoscibilitat en la mateixa naturalesa dels objectes quàntics. De la mateixa manera, el comportament d'una partícula quàntica és intrínsecament estadístic. En aquest sentit, les causes de tal comportament no entren en joc. Per tant, com conclou Bohr: «[...] la mecànica quàntica implica la necessitat de renunciar definitivament a l'ideal clàssic de la causalitat». Aquesta afirmació resulta molt xocant.

En el fons de la qüestió rau el principi de la complementarietat enunciat per Bohr. Els comportaments corpuscular i ondulatori són aspectes complementaris de la naturalesa. Quan el comportament ondulatori és apreciable, és a dir, quan la longitud de l'ona associada de De Broglie ($\lambda = h/mv$) és suficientment gran, aleshores ens trobem amb una partícula de comportament quàntic. La naturalesa de l'experiment que realitzem amb aquesta posa de manifest un dels dos comportaments. De fet, podem dir que el comportament com a ona o com a corpuscle és una manifestació de la naturalesa quàntica del sistema en estudi forçada per l'experiment. Si determinem amb exactitud la posició d'una partícula quàntica ($\Delta x = 0$), tindrà el comportament d'un corpuscle de velocitat completament indeterminada. Contràriament, si determinem amb exactitud la seua velocitat, ($\Delta p = 0$), aleshores la seua posició resta completament indeterminada i tindrà un comportament ondulatori amb longitud d'ona precisa.

La interpretació de la mecànica quàntica comporta dos problemes més: la teoria de la mesura i la separabilitat. Ambdós apareixen en la coneguda "paradoxa" d'Einstein-Podolsky-Rosen (1935), en un article en què els autors pretenen demostrar que la mecànica quàntica no és una teoria completa. En aquesta paradoxa els autors afirmen haver descobert contradiccions internes de la teoria, derivades de la interpretació de Copenhagen. La resposta de Bohr és contundent. El valor d'una variable del sistema no està definit fins que no s'ha mesurat. Abans de la mesura, el sistema ha de considerar-se en un estat que és superposició (mescla) de tots els estats possibles per a la variable que hom va a mesurar. La mesura suposa el col·lapse de la funció d'estat sobre un dels possibles estats del sistema i proporciona el valor de la mesura corresponent a aqueix estat en particular. Sense entrar en la complexitat dels detalls, a continuació exposarem dos exemples de la interpretació ortodoxa.

Exemple de mesura: el gat de Schrödinger

En 1935, Erwin Schrödinger va dissenyar el següent experiment mental: en una habitació completament aïllada de l'exterior, hi ha un gat i una ampolla amb el suficient cianur d'hidrogen gasós com per matar un gat. Un mecanisme trenca l'ampolla en desintegrar-se un àtom radioactiu (amb una probabilitat del 50%). En obrir la caixa, un observador extern podrà comprovar si el gat és viu o mort; és a dir, si l'àtom s'ha desintegrat o no. Fins ací no s'hi observa cap paradoxa. Això no obstant, la desintegració radioactiva de l'àtom es regeix per les lleis de la mecànica quàntica, les quals prediuen que ha de trobar-se en un estat de superposició quàntica entre els dos estats possibles amb la mateixa probabilitat i, mentre cap observador extern obliga la caixa per veure el que passa, el gat és viu i mort alhora. En obrir la caixa, la funció d'ona col·lapsa i l'observador es troba únicament amb un dels dos fenòmens. Hom ha observat experimentalment estats de superposició quàntica, tot i que no amb gats, afortunadament per a ells.

Exemple de separabilitat: els estats enredats (García Alcaine, 2000)

Imaginem un sistema format per dos electrons aparellats (amb dos espins oposats) que es desintegra tot separant els electrons. Si, després de la desintegració, mesurem l'orientació de l'espín i és cap a dalt, sabrem que l'altre electró estarà orientat cap a baix, sense haver de realitzar-ne la mesura. La descripció quàntica de l'estat lligat és una superposició de les dues possibles disposicions d'espín. En mesurar l'orientació d'espín en un electró, la funció d'ona col·lapsa en una de les dues possibilitats. Hom diu que

l'estat total és enredat; és a dir, el valor d'un electró depèn del valor de l'altre. La qüestió clau és que l'estat que està definit és el del sistema en conjunt, i no pas el dels subsistemes per separat. Aquesta situació fa palès el caràcter no local de la funció d'ones del sistema, ja que el resultat que s'hi obté és com si es transmetés informació instantàniament d'un electró a un altre, la qual cosa violaria el límit que la teoria de la relativitat imposa sobre la velocitat. Els estats enredats han estat demostrats experimentalment. En l'actualitat, hom comença a aplicar-los en àmbits com ara la teleportació d'estats, la criptografia quàntica o computació quàntica, tot aprofitant les possibilitats que ofereix col·lapsar un valor en un punt de l'espai separat del lloc on es porta a terme la mesura.

Les interpretacions contràries a la de Copenhaguen han intentat fer compatible, mitjançant diverses propostes, una visió determinista de l'univers amb els resultats clarament excel·lents de la mecànica quàntica (Sánchez Gómez, 2000):

- **Teoria de les variables ocultes locals.** El problema es podria resoldre si suposem que la informació que tenim sobre el sistema és incompleta perquè hi ha algunes variables desconegudes (magnituds encara no descobertes) que permetrien una descripció determinista. Bell va establir un conjunt de desigualtats (anomenades les desigualtats de Bell) que s'han de complir si les teories de les variables ocultes locals són certes. Està demostrat experimentalment que no es compleixen.
- **Teories de les variables ocultes no locals.** Una variant perfeccionada de les variables ocultes locals. La millor de les formulacions és la de De Broglie-Bohm. Tot i això, aquesta formulació dóna lloc a incoherències amb la naturalesa corpuscular del fotó i algunes d'altres.
- **Teoria dels universos paral·lels.** Aquesta teoria pretén resoldre el col·lapse de la funció d'ona mitjançant la hipòtesi següent: cada estat possible de la superposició es produeix en un univers paral·lel diferent. La mesura únicament ens deixa en l'univers corresponent. A banda de ser un camp fèrtil per a la ciència ficció, aquesta teoria no aconsegueix representar adequadament el límit clàssic.
- **Històries consistents.** Es tracta d'una variant perfeccionada dels universos paral·lels que ofereix una possibilitat per elaborar una cosmologia quàntica i, potser, una teoria quàntica de la gravitació.

En la història de la física, no trobem cap cas en què una teoria haja rebut tants atacs i per part de científics tan qualificats com en la interpretació de Copenhaguen de la mecànica quàntica. Tanmateix, els ha superat tots. De fet, quan la tècnica ha permès de realitzar experiències adequades, aquestes sempre han confirmat la interpretació ortodoxa.

Estic segur que, després d'una presentació sobre la mecànica quàntica, molts dels lectors es preguntaran si de debò hi ha algú que realment l'entenga. De fet, aquesta pregunta sols se la plantejaran els qui han entès alguna cosa. Curiosament, he descobert una coincidència amb altres col·legues que també fan servir i expliquen la mecànica quàntica. Tots dubtem si la comprenem realment o si, pel contrari, el que ens ocorre és que ens hi hem acostumat. Alberto Galindo, autor juntament amb Pedro Pascual d'un llibre pioner en castellà sobre mecànica quàntica (1978), relata en un article de divulgació (Galindo, 2000) una conversa amb Gell-Mann, en la qual el premi Nobel de física de 1969 fa el següent comentari: «A la fi, ja he arribat a entendre la mecànica quàntica». Davant de la insistència del professor Galindo, Gell-Mann matisa les seues paraules

anteriors: «he arribat a entendre-la pràcticament tota». Richard P. Feynman, premi Nobel de física el 1965, va comentar en una ocasió:

Degut a que el comportament atòmic difereix de l'experiència de cada dia, resulta molt difícil acostumar-se'n, de manera que a qualsevol li sembla estrany i misteriós, ja siga un novençà o un físic experimentat. Fins i tot els experts en la matèria no entenen el comportament atòmic en l'abast que desitgen, cosa perfectament comprensible ja que tota l'experiència i tota la intuïció humanes són aplicables a objectes grans. El problema és que les coses a petita escala simplement no actuen de la mateixa manera.

Quin gran consol!

3. La nova química

A banda de la física, si en algun camp científic ha tingut un impacte decisiu la mecànica quàntica, aquest és el de la química. Com afirmava John C. Slater (Cruz-Garritz i altres, 1986: 205):

Potser ha sigut desafortunat el fet que la física i la química hagen estat sempre disciplines separades. Ara, amb la mecànica quàntica, la mecànica ondulatoria i les seues explicacions sobre les interaccions atòmiques, no hi ha realment res que les separe.

En efecte, fins a l'aparició de la teoria quàntica, ambdues disciplines seguien camins bastant separats, probablement degut a les diferències en els seus orígens: la física prové de la filosofia, mentre que la química naix de l'alquímia. Sols en el camp de la termodinàmica s'havien produït desenvolupaments comuns. Doncs bé, aquell món estrany en què no es compleix el principi de causalitat és precisament el món de la química.

Quina és la posició de la química entre les ciències positives? Aquesta qüestió es fa present en el procés d'elaboració dels nous plans d'estudi per a la llicenciatura en química, en el qual són freqüents les discussions entre químics experimentalistes (químics autèntics) i químics teòrics (químics espuris) sobre el pes que han de tenir la física i les matemàtiques en la formació dels químics. De fet, aquest problema no és nou. Ja al 1786 Kant afirmava que la química mai no podria ser una ciència autèntica perquè no es pot formular en termes matemàtics. Tanmateix, Gay-Lussac (1808) creia que en un futur pròxim la major part dels fenòmens químics serien calculables. Per la seua banda, en 1830 Comte anava molt més enllà que Kant (Comte, 1830) quan afirmava (una línia d'argumentació que jo he escoltat d'algun professor de química autèntica no fa molt de temps):

Qualsevol intent de fer entrar les qüestions químiques en el domini de les doctrines matemàtiques sempre s'ha de considerar profundament irracional i antipàtic envers la naturalesa dels fenòmens [...] si per alguna aberració feliçment gairebé impossible, l'ús de l'anàlisi matemàtica alguna vegada adquirira en química una preponderància comparable, provocaria, de forma inevitable i sense cap compensació, una immensa

i ràpida degradació en l'economia completa d'aquesta ciència: l'imperi dels conceptes vagues substituiria les nocions positives i la laboriosa exploració dels fets es veuria suplantada per una fàcil verborrea algebraica.

Aquesta diferència de plantejaments entre la química com a ciència inductiva i la física com a ciència hipotèticodeductiva també es fa palesa en els comentaris de G. N. Lewis, tot i que d'una manera menys sectària (Cruz-Garritz i altres, 1986: 231):

La idea d'estructura electrònica i, de fet, totes les idees estructurals que fa servir el químic, van ser obtingudes mitjançant un mètode que podríem anomenar analític: a partir d'una gran quantitat de material experimental, el químic intentà deduir un conjunt de lleis simples que foren consistents amb els fenòmens coneguts. Per la seua part, el físic-matemàtic postula lleis que governen el comportament de les partícules i després intenta sintetitzar un àtom o una molècula. Quan ho aconsegueix, el físic té una arma de poder extraordinari que li permet donar resposta a interrogants en una forma quantitativa, els quals en el millor dels casos podrien ser resolts qualitativament mitjançant el primer mètode. Nogensmenys, una inexactitud en sols un dels seus postulats fonamentals pot invalidar completament la síntesi, mentre que els resultats obtinguts mitjançant el mètode analític mai no poden estar excessivament equivocats, ja que es fonamenten en un gran nombre de fets experimentals.

Langmuir (1919) abunda en aquesta opinió al temps que dóna més valor a la subtilesa i a la complexitat dels coneixements químics, front a la simplificació que hi introdueix l'ús de models físicomatemàtics.

El problema de l'estructura de l'àtom ha estat estudiat sobretot pels físics, per als quals les propietats químiques mereixen menor consideració. En última instància, una teoria de l'estructura atòmica ha de poder explicar aquestes propietats químiques. La gran quantitat de coneixements sobre les propietats i les relacions químiques, com ara les que resumeix la taula periòdica, han d'utilitzar-se per millorar els fonaments de la teoria de l'estructura atòmica més enllà de les relativament escasses dades experimentals obtingudes únicament mitjançant idees físiques.

Això no obstant, sembla universalment reconegut que les propietats químiques han d'estar fonamentades en l'estructura de l'àtom. En 1867 Kekulé fa la següent afirmació (Cruz-Garritz i altres, 1986: 359):

No tinc cap dubte en dir que, des d'un punt de vista filosòfic, jo no crec en l'existència real dels àtoms, entenent aquesta paraula en el seu sentit literal: una partícula indivisible de la matèria. Espere que algun dia trobem una representació mecanicomatemàtica per al que anomenem àtom, la qual ens proporcione el pes atòmic, la valència i moltes altres propietats dels anomenats àtoms.

Aquesta opinió demostra que no tots els químics s'alineaven amb les idees de Comte. De fet, entesa en el seu context, aquesta opinió també és bona prova de com molts químics acceptaren la teoria atatomicomolecular de la matèria abans que els físics, ja que explicava

de forma satisfactòria i senzilla alguns fets experimentals com ara la llei de les proporcions múltiples. Les paraules del visionari Kekulé van més enllà de la simple acceptació de l'esmentada teoria en tant que aventura una estructura interna dels àtoms (els quals es consideraven com a partícules indivisibles) la qual determinarà llurs propietats.

Com hem pogut observar, després de l'aparició de la mecànica quàntica, resta clar que els fenòmens químics estan governats per les mateixes interaccions que els fenòmens físics, i que les lleis fonamentals són úniques. En l'article «Quantum mechanics of many-electron systems», Dirac (1929: 714) abunda en aquest sentit:

La teoria general de la mecànica quàntica ja està quasi completa. Les imperfeccions que encara no s'han resolt tenen a veure amb l'ajust exacte de la teoria amb les idees de la relativitat. Aquestes causen dificultats únicament quan estan involucrades partícules d'alta velocitat i, per tant, no tenen importància en la consideració de l'estructura atòmica i molecular i les reaccions químiques ordinàries, en les quals, la teoria és, per regla general, suficientment precisa si hom menysprea la variació relativista de la massa amb la velocitat i suposa que, entre els diversos electrons i nuclis atòmics, únicament entren en joc les forces de Coulomb. Les lleis subjacents necessàries per a la teoria matemàtica d'una gran part de la física i de la totalitat de la química són completament conegudes. La dificultat sols rau en que l'aplicació exacta d'aquestes lleis dóna lloc a equacions excessivament complexes per poder ser resoltes. En conseqüència, és desitjable desenvolupar mètodes aproximats i pràctics d'aplicació de la mecànica quàntica que ens proporcionen una explicació dels principals trets dels sistemes atòmics complexes sense un excés de computació.

Aquestes idees de Dirac, citades amb tanta freqüència, contenen diversos elements que mereixen reflexions per separat:

1. Una gran part de la física i tota la química poden deduir-se de la mecànica quàntica.
2. Les equacions que han de resoldre són massa complexes per a ser resolubles.
3. S'hauria de desenvolupar mètodes aproximats i pràctics per tal d'explicar el comportament atòmic i molecular sense un excés de computació.

Comencem pel principi. És possible deduir tota la química a partir de la mecànica quàntica? Seguim el raonament de Kutzelnigg (2000: 182-186). D'una banda, les idees de Dirac, enteses en el seu context, van ser, com afirma Kutzelnigg: «[...] certament revolucionari[es], ja que [impliquen] que les úniques forces responsables dels fenòmens químics són Coulombianes i no hi ha forces autènticament químiques, com es creia de manera bastant estesa [...]». En qualsevol cas, hi ha dubtes raonables en el sentit que la química es pugui deduir completament a partir de la mecànica quàntica. Hellman (Kutzelnigg, 2000) formula el programa de la química quàntica: «[...] prediu totes les propietats físiques i químiques de la matèria en forma purament teòrica basades en una simple llei matemàtica». És possible que Dirac, en la seua frase més citada, haja comès un reduccionisme inacceptable? Segons Kutzelnigg (1978): «És molt llarg el camí entre l'afirmació de Dirac i una teoria explícita de la química sobre la base de la mecànica quàntica». Tanmateix, donat l'espectacular èxit de la química quàntica numèrica (culminada amb els premis Nobel de Química de Pople i Kohn el 1998), resulta difícil pensar que Dirac estiguera en un error. En qualsevol cas, generalment s'accepta que qualsevulla teoria autènticament química ha d'estar d'acord amb la mecànica quàntica molecular.

Això no obstant, hi ha conceptes que, segons algunes opinions, són veritablement químics, com ara l'estructura molecular.

Dirac no va poder anticipar l'avanç espectacular que ha experimentat la tecnologia informàtica. Nogensmenys, l'afirmació de que «[...] una gran part de la física i la totalitat de la química [...] poden deduir-se de la teoria quàntica» no podria haver-se verificat sense ells, donat que les equacions que cal resoldre són extremadament complexes. Per a un sistema amb N electrons, es requereix resoldre una equació diferencial $3N$ -dimensional. L'experiència de molts químics quàntics en preguntar a amics matemàtics (volem dir matemàtics competents que ignoren el que ha aconseguit la química quàntica *ab initio* moderna) és que aquests difícilment imaginin que hi haja una sola possibilitat de que aquestes equacions tinguin solució, fins i tot fent servir els ordinadors més moderns. És cert, però, que entre les solucions trobades hi ha rígides aproximacions, basades en la intuïció física o química i que, en molts casos, contenen cancel·lacions d'errors, controlades o afortunades, encara que molts no ho vulguen reconèixer (Kutzelnigg, 2000).

La dificultat de resoldre les equacions implícites en la química quàntica (o mecànica quàntica molecular) ha servit per desenvolupar un nou camp de la química, la química computacional, l'objectiu de la qual és trobar una solució numèrica (i no pas analítica) de les equacions. Aquest nou camp d'estudis ha tingut un èxit sense precedents. En 1972, en els inicis de l'època dels grans ordinadors, Clementi deia: «Ho podem calcular tot». Quasi trenta anys més tard podríem dir, en versió lliure d'una afortunada frase d'Arthur C. Clarke (1964: *Una odisea en el espacio*): «La realitat, com sempre, és molt més extraordinària».

La funció de la química computacional en la ciència química és establir un pont entre els principis (la mecànica quàntica) que permeten d'interpretar els fenòmens mitjançant l'establiment de teories *ad hoc* (química teòrica) i els fets experimentals. Tanmateix, el valor dels càlculs numèrics en el context científic i com a instruments capaços d'aportar idees i interpretacions dels fets ha sigut i encara és molt discutit. Wigner (1955: 97) comenta al respecte: «El fet de ser capaços de resoldre numèricament l'equació de Schrödinger en qualsevol grau de precisió no ens proporcionaria cap comprensió física». Kutzelnigg (2000), un dels químics teòrics més lúcids del moment present, contesta durament aquestes paraules de Wigner: «La visió que Wigner té de la comprensió física és molt purista. Segons ell, allò que no es pot verificar en el dors d'un sobre no és una teoria acceptable». Longuet-Higgins (1977) segueix la línia de Wigner i proposa dividir els químics en tres classes: experimentals, computacionals i teòrics. Segons aquest científic, la química computacional no és teoria, opinió amb la qual coincideix Primas. Kutzelnigg (2000), per la seua banda, insisteix en la defensa de la identitat de les químiques computacional i teòrica.

Les generacions futures probablement tindran dificultats per entendre l'aversion, en cert sentit irracional, d'alguns científics del segle xx a la comprensió obtinguda mitjançant l'aplicació d'ordinadors, tot i que, evidentment, l'ús d'ordinadors no substitueix el pensament.

Finalment, la coneguda frase de Dirac conté una recomanació, poques vegades comentada, sobre la conveniència del desenvolupament dels mètodes aproximats, la qual ha donat lloc a elaborar mètodes basats íntegrament en la teoria de grups de simetria o en la topologia molecular, o mètodes que contenen paràmetres ajustables. Malgrat que els desenvolupaments de la teoria *ab initio* estan fent caduc l'ús de mètodes amb paràmetres semiempírics, hom tendeix a tornar a teories simplificades que s'han de calibrar amb resultats experimentals o amb càlculs de prova de gran qualitat, com demostra l'èxit aparent dels mètodes basats en la moderna teoria del funcional de la densitat.

Fem una mica d'història. Com hem vist, el primer intent d'explicació de l'estructura atòmica i molecular fou el model de Bohr, tot i que, estrictament parlant, sols arriba a una interpretació quantitativa de l'àtom d'hidrogen. El concepte més important que hi introdueix és el d'estat estacionari dels electrons en els àtoms. El mateix Bohr (1921: 104) proposa un principi de repartiment dels electrons dels àtoms polieletrònics en els estats estacionaris (capes i subcapes) per interpretar els seus espectres. E. C. Stoner corregeix Bohr en donar uns valors diferents als números d'ocupació dels estats estacionaris. D'immediat fou evident que hi havia una relació entre les propietats periòdiques i la configuració electrònica de cada àtom, la qual és coneguda com el principi de construcció (*aufbau*) o d'omplida. Aquest va ser el primer èxit estrictament químic de la teoria quàntica "antiga" (la prèvia a Heisenberg i Schrödinger), perquè suposa la interpretació del comportament periòdic dels elements. A més a més, s'hi introdueix un concepte molt important: el comportament químic dels àtoms depèn únicament dels electrons més externs. Des d'aleshores, aquest concepte és conegut amb el nom de capa de valència.

D'altra banda, en el camp de la química s'intenta establir una teoria de la valència. Què és una teoria de la valència? Coulson indica quin tipus de fenòmens s'han d'explicar (Cruz-Garritz i altres, 1986: 16):

[...] per què es formen les molècules [...] a què es deu que els compostos estiguen formats per àtoms que s'uneixen en proporcions definides [...] quina és la geometria de les molècules [...].

Butlerov generalitza les idees de Kekulé i Couper en introduir el concepte d'estructura química com (Cruz-Garritz i altres, 1986: 17):

[...] la naturalesa i manera en què es presenten enllaços mutus entre els àtoms d'una molècula [...]. Una molècula complexa queda determinada per la naturalesa, quantitat i estructura química de les partícules elementals que la componen.

La primera teoria de l'enllaç és deguda al treball pioner de Gordon Newton Lewis, recollit al seu llibre *Valence and the structure of atoms and molecules* (1923), en el qual s'estableix un concepte d'importància capital en química: «En general, definim la valència d'un àtom en una molècula com el nombre de parells d'electrons que pot compartir amb altres àtoms».

Des d'aleshores, aquest concepte preval en el camp de la química, tot i que cal matisar-lo amb els descobriments posteriors: les molècules deficientes d'electrons i els compostos

hipervalents. Precisament en les molècules deficients d'electrons es basen els treballs sobre els borans i altres compostos amb deficiència electrònica pels quals Lipscomb va rebre el premi Nobel de química. Uns quants anys després, en 1957, la teoria de l'estructura molecular de Lewis fou completada per R. J. Gillespie i R. S. Nyholm. Aquests científics van desenvolupar la teoria de repulsió dels parells electrònics de la capa de valència (VSEPR), la qual permet de justificar la major part de les estructures moleculars conegudes. La gran deficiència tant de la teoria de Lewis com de les que se'n deriven posteriorment, rau en la seua incapacitat per explicar l'estructura de les molècules amb electrons deslocalitzats i, sobretot, de l'aromaticitat; el benzé n'és un exemple paradigmàtic. La síntesi entre els desenvolupaments dels físics i dels químics rau, doncs, en la interpretació de les propietats periòdiques dels elements. Lewis reconeix el 1923 (Cruz-Garriz i altres, 1986: 242):

[Bohr] assigna a cada electró una òrbita separada i visualitza aquestes òrbites com arranjades en capes al voltant del centre atòmic. Em sembla que amb aquest pas Bohr ha eliminat l'element essencial de conflicte entre el físic i el químic.

A partir d'aquest moment, s'inicia la llarga història dels esforços per interpretar l'estructura de les molècules i la seua reactivitat mitjançant l'aplicació de la mecànica quàntica. La revista *Theoretical Chemistry Accounts* va dedicar un número especial a l'any 2000 en què diversos autors comenten els articles més importants en el desenvolupament de la química teòrica. A continuació, en presente una selecció:

- Born, M. i Oppenheimer, R. (1927): *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Aquest article estableix les condicions de separabilitat dels moviments dels nuclis i els electrons, i estableix tant els fonaments de tot el desenvolupament teòric i computacional subsegüent com la justificació de la representació habitual de les molècules en forma de «boles i varetes».
- Heitler, W. i London, F. (1927): *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik*. Es tracta de la primera explicació mecanicoquàntica de l'enllaç covalent.
- Hückel, E. (1931): *Quantentheoretische Beiträge zum Benzolprobleme. I. Die Elektronenconfiguration des Benzols und verwandter Beziehnungen*. A partir d'una elecció intuïtiva de certs plantejaments, l'autor desenvolupa el primer mètode semiempíric aplicable sistemàticament a un conjunt donat de molècules: les que presenten deslocalització electrònica. Hückel assoleix una interpretació de l'aromaticitat i supera les teories de Lewis.
- Eyring, H. (1935): *The activated complex in chemical reactions*. Planteja una teoria general de les velocitats absolutes de les reaccions químiques en la qual combina la mecànica estadística amb la mecànica quàntica.
- Roothaan, C. C. J. (1951): *New developments in molecular orbital theory*. És un dels articles que major impacte han tingut sobre la química moderna. Transforma l'equació molecular de Schrödinger en una equació matricial i obri la possibilitat de la realització dels càlculs *ab initio* sistemàtics, amb la qual cosa constitueix l'inici de la química computacional moderna.

- Fukui, K., Yonezawa, T. i Shingu, H. (1952): *A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons*. Aquest treball proposa la teoria dels electrons frontera per tal d'explicar el curs d'un tipus de reaccions molt importants en química orgànica: les reaccions de substitució electrofílica. Constitueix un pont entre l'"antiga" teoria electrònica de la reactivitat orgànica i la "nova", capaç de predir l'estereoquímica de les reaccions.
- Ruedenberg, K. (1962): *The physical nature of the chemical bond*. Aquest article representa la primera anàlisi rigorosa dels orígens fonamentals mecanoquàntics de l'enllaç covalent.
- Hoffmann, R. (1963): *An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons*. Aquest article ha influenciat enormement els estudis teòrics posteriors sobre molècules i sòlids.
- Kohn, W. i Sham, L. J. (1965): *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Estableix els fonaments dels nous mètodes basats en la teoria funcional de densitat. Donat que el cost computacional d'aquests mètodes és inferior al dels mètodes *ab initio*, obrin el camí cap a la interpretació i predicció teòriques de la química de molècules complexes.
- Pulay, P. (1969): *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory*. Aquest treball proposa el mètode que permet d'optimitzar la geometria de les molècules i obtenir-ne tant les confirmacions corresponents a les espècies estables com als estats de transició. En aquest sentit, inicia la moderna interpretació teòrica de la reactivitat química.

A aquesta relació caldria afegir, d'una banda, les aportacions de Hartree (1928) i Fock (1930), els quals desenvolupen les bases per al càlcul de les energies dels àtoms i molècules, i, d'altra banda, els científics als quals es va atorgar el premi Nobel de química per les seues aportacions específiques al desenvolupament de la química quàntica:

1954: Linus Pauling, per la interpretació de la naturalesa de l'enllaç químic.

1966: Robert Mulliken, pel desenvolupament del mètode d'OM.

1981: Keinichi Fukui i Roald Hoffmann, per la interpretació de la reactivitat de les molècules orgàniques.

1998: John Pople i W. Kohn, per posar a disposició de molts químics eines capaces de modelar propietats de les molècules i processos químics.

En l'actualitat, la química computacional permet de calcular correctament la geometria de gairebé la totalitat de les molècules i proporciona resultats fonamentalment correctes per als valors de les propietats moleculars i els paràmetres termodinàmics i cinètics que interpreten la reactivitat química. El desenvolupament de programes informàtics complets que hi incorporen totes les metodologies verificables fou la justificació de l'Acadèmia de Ciències sueca per atorgar a John A. Pople el premi Nobel de química de 1998. Això no obstant, per a molts teòrics puristes és difícil afirmar que hi haja una teoria estructural quàntica que permeta d'explicar qualitativament la raó d'ésser de la geometria molecular, sense haver de dir que «aqueix és el resultat del càlcul».

Un cop més apareix el dilema entre teoria en sentit estricte i modelització computacional. Com ja hem vist, la resolució de l'equació de Schrödinger molecular suposa un problema numèric enorme. Tanmateix, aquest no és el major problema. Les energies que s'hi obtenen no són d'interès primordial. Les subtileses i la complexitat de

la química estan amagades en les diferències d'energia que representen una petita porció de l'energia total, com per exemple:

1. Espectroscòpia: diferència entre dos termes atòmics o nivells d'energia moleculars.
2. Termoquímica: diferència entre productes i reactius en una reacció.
3. Estereoquímica-energètica: diferència entre distintes conformacions d'una molècula.
4. Potencials de ionització o electroafinitats: diferència entre un àtom o molècula i un ió.
5. Cinètica química: diferència entre reactius i estats de transició, energies d'activació.

Tots aquests valors són de l'ordre del 1% de les energies totals de l'àtom o molècula. En conseqüència, els errors petits en el càlcul de les energies totals donen lloc a grans errors en les diferències d'energia. Si hom pretén obtenir resultats correctes quantitativament, cal assolir el que es defineix com:

Precisió química: modelització d'experiències amb precisió equivalent a l'experimental, de l'ordre de 1kcal mol^{-1}

Donat que l'energia d'una molècula de grandària mitjana és de l'ordre de 10^5 - 10^6 kcal mol⁻¹, es necessita una exactitud d'1 en 1.000.000 aproximadament, la qual es va aconseguir el 1995 en molècules d'aquesta grandària. El cost de tal exactitud, però, és immens i creix aproximadament amb la vuitena potència del nombre d'electrons. Per exemple, si donem el valor arbitrari d'1 al temps necessari per a un càlcul de la molècula d'hidrogen, per a la molècula de benzè (que no és especialment gran, 42 electrons), es requeririen $2 \cdot 10^{10}$. I per a una molècula amb 1.000 electrons, es necessitarien de l'ordre de 10^{21} ! Aquesta és la que podríem anomenar tragèdia de la química computacional, la qual fa que els químics quàntics es troben entre els usuaris d'ordinadors amb major demanda.

Podem resumir l'impacte de la mecànica quàntica en la química del segle xx en els següents punts:

1. En química general: ha revolucionat els fonaments de la química. En aquests moments, la ciència química ha adoptat la perspectiva estructural, la qual interpreta totes les propietats químiques des de la premissa de l'existència de les molècules i la seua estructura interna.
2. En química orgànica: tota l'estructura de les molècules, tant aromàtiques com no aromàtiques, l'estereoquímica, la reactivitat (regles de Woodward-Hoffmann, teoria de l'electró frontera, etc.).
3. En química inorgànica: tota la teoria del sòlid, l'estructura dels complexos de Werner, tota la justificació de la utilització de la simetria en l'explicació de les propietats de la matèria, la interpretació i el disseny de nous materials, els quals es fonamenten en l'estructura geomètrica i electrònica dels components.
4. En instrumentació química: tot el desenvolupament de l'espectroscòpia, eines necessàries en qualsevol laboratori, amb aplicacions estructurals, analítiques, de mesures de propietats moleculars, com ara MW, IR, UV-Vis, Emissió, Raigs-X, Raman, RMN, RSE, etc. En l'actualitat, molts pocs químics concebrien el seu treball sense la utilització d'aquestes tècniques.
5. En química física: tot el desenvolupament dels models estructurals que ha permès d'interpretar molts dels fenòmens químics. A més a més, hi apareix tota una branca de la

química, la química computacional, que intenta modelar els processos químics mitjançant el càlcul amb ordinadors.

6. Comença a aparèixer una branca de la química que podríem anomenar disseny molecular o enginyeria molecular, l'objectiu de la qual és dissenyar la molècula en funció de les propietats que hom desitge que tinga; és a dir, el contrari del que ha passat fins ara: donada una substància determinada, es busca quines són les seues aplicacions possibles.

Què ens espera en els propers anys? La química teoricocomputacional permetrà, o millor dit, ja està permetent:

- contribuir al disseny de noves molècules en funció de les propietats que hom desitge que tinguem;
- trobar els paràmetres estructurals que justifiquen el comportament químic;
- establir els patrons moleculars que permeten que una molècula reconega una d'altra;
- calcular estats, conformacions o molècules que no són (o ja no són, o encara no són) accessibles experimentalment, a l'igual que ocorre en els estudis d'exobiologia, o d'intermedis que trobem en la química atmosfèrica, o de molècules en astroquímica, o intermedis transitoris de curta vida mitja, etc.

Encara hi ha aplicacions més exòtiques, com ara la identificació de quarks mitjançant el càlcul de l'espectre de la molècula de N_2 en què, hipotèticament, s'ha transferit un quark de càrrega $1/3$ o $2/3$ des d'un àtom de N a l'altre.

En química teoricocomputacional es detecta ja una tendència clara cap a l'estudi de:

- estructures cada cop més complexes, en grandària i/o nombre:
 - molècules molt grans (proteïnes, macromolècules);
 - moltes molècules (sistemes en dissolució);
 - ambdues situacions (proteïnes en dissolució);
- en situacions complexes:
 - superfícies *per se*;
 - molècules adsorbides sobre una superfície o oclloses a l'interior d'un sòlid;
 - reaccions en estat excitat en situacions anòmales (adsorbides, per exemple).

En definitiva, trobem una tendència cap a aplicacions com ara la biomimètica, els dispositius moleculars (xips, vehicles, motors, ventiladors... moleculars, etc.) i qui sap si fenòmens com els que hem explicat en física quàntica (estats enredats, teleportació) tindran aplicació en química, per exemple provocant l'aparició d'un estat donat en una molècula mitjançant la determinació d'una propietat en una altra molècula acoblada.

BIBLIOGRAFIA

- BOHR, N. (1913): «On the constitution of atoms and molecules», *Philosophical Magazine*, 26.
- (1921): *Nature*, 107.
- (1935): *Physical Review*, 48.
- BORN, M. i altres (1926 a): «Zur Quantenmechanik II», *Zeitschrift für Physik*, 35.
- (1926 b): «Quantenmechanik der Stossvorgänge», *Zeitschrift für Physik*, 38.
- BORN, M. i R. OPPENHEIMER (1927): «Zur Quantentheorie der Molekeln», *Annalen der Physik*, 84.
- CLARK, A. (1964): *2001. Una odisea en el espacio*, Barcelona, Plaza Janés.
- COMTE, A. (1830): *Cours de philosophie positive*, Paris, Schleicher.
- CRUZ-GARRITZ, D. i altres (1986): *Estructura atómica. Un enfoque químico*, México, Fondo Educativo Interamericano.
- DE BROGLIE, L. (1924): *Philosophical Magazine*, 47.
- (1925): *Annalen der Physik*, 3.
- DE LA PEÑA, L. (1979): *Introducción a la mecánica cuántica*, México, Cecsá.
- DIRAC, P. A. M. (1927): «The physical interpretation of quantum dynamics», *Proceedings of the Royal Society of London*.
- (1929): «Quantum mechanics of many-electron systems», *Proceedings of the Royal Society of London*, A123.
- (1930): *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford, Oxford University Press.
- EINSTEIN, A. (1905): «Un punto de vista heurístico acerca de la creación y transformación de la luz», *Annalen der Physik*, 17.
- EINSTEIN, A. i altres (1935): *Physical Review*, 47.
- EYRING H. (1935): «The activated complex in chemical reactions», *Journal of Chemical Physics*, 3.
- FOCK, V. (1930): *Zeitschrift für Physik*, 61.
- FUKUI, K. i altres (1952): «A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons», *Journal of Chemical Physics*, 20.
- GALINDO, A. (2000): «Quanta e información», *Revista española de física*, 14.
- GALINDO, A. i P. PASCUAL (1978): *Mecánica cuántica*, Barcelona, Eudema.
- GARCÍA ALCAINE, G. (2000): *Revista Española de Física*, 14.
- GAY-LUSSAC, J. L. (1808), *Mémoire de la Société d'Arcueil*, 2.
- HARTREE, D. R. (1928): *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24.
- HEISENBERG, W. (1925): «Reinterpretación teórico-cuántica de relaciones cinemáticas y mecánicas», *Zeitschrift für Physik*, 33.
- (1927): «El contenido físico de la cinemática y la dinámica cuántica», *Zeitschrift für Physik*, 43.
- HEITLER, W. i F. LONDON (1927): «Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik», *Zeitschrift für Physik*, 44.
- HOFFMANN, R. (1963): «An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons». *Journal of Chemical Physics*, 39.
- HÜCKEL, E. (1931): «Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die

- Elektronenconfiguration des Benzols und verwandter Beziehungen», *Zeitschrift für Physik*, 70.
- KANT, I. (1786): *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft*, Leipzig, Hartknoch.
- KOHN, W. i L. J. SHAM (1965): «Self-consistent equations including exchange and correlation effects», *Physical Review*, 140.
- KUTZELNIGG, W. (1978): *Einführung in die Theoretische Chemie*, Weinheim, Bd 2, VCH.
- (2000): *Theoretical Chemistry Accounts*, 103.
- LANGMUIR, I. (1919): «The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules», *Journal of the American Chemistry Society*, 41.
- LEWIS, G. N. (1923): «Valence and the structure of atoms and molecules», *The Chemical Catalog Co*.
- LONGUET-HIGGINS, H. C. (1977): «Discuss», *Faraday Society*, 62.
- MILLIKAN, R. (1949): «Albert Einstein on his seventieth birthday», *Reviews o Modern Physics*, 21.
- OPPENHEIMER, R. J. (1957): *Physics Today*, 10.
- PLANCK, M. (1900 a): «Sobre una mejora de la ecuación de Wien para el espectro normal», *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2.
- (1900 b) «Sobre la ley de distribución de la energía del espectro normal», *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2.
- PULAY, P. (1965): «*Ab initio* calculation of force constant and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory», *Molecular Physics*, 17.
- ROOTHAAN, C. C. J. (1951): «New developments in molecular orbital theory», *Review of Modern Physics*, 23.
- RUEDENBERG, K. (1962): «The physical nature of the chemical bond», *Review of Modern Physics*, 34.
- SÁNCHEZ GÓMEZ, J. L. (2000): «La interpretación de la teoría cuántica: un debate permanente», *Revista Española de Física*, 14.
- SÁNCHEZ RON, J. M. (2000): «La cuantización de la física (1900-1927)», *Revista española de física*, 14.
- SCHRÖDINGER, E. (1926): «Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen», *Annalen der Physik*, 79.
- Theoretical Chemistry Accounts*, 103, 2000.
- WIGNER, E. P. i F. SEIZ (1955): «Solid State Physics», en SEIZ, F i D. TURNBULL (eds.): vol. 1, Nova York, Academic Press.