

FAZENDO CIÊNCIA EM ZIGUEZAGUE

Myriam M. Segre de Giambiagi

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ, Brasil
rio@cbpf.br

Muitas vezes falamos com o Mario da semelhança entre a criação científica e a artística. Também, com o amigo e colega Ricardo Ferreira, da intenção de contar como é a “verdadeira história” de trabalhos científicos e suas ramificações, que costuma ser bastante diferente da que se apresenta em sua redação.

O trabalho-tipo começa em alguma idéia, em geral vaga. Não raro, como dizia Szent-Györgyi [1], maluca; ele ia ao laboratório, nós às contas para verificar, através de algum exemplo adequado (o que é exemplo adequado? faz parte crucial da história), se íamos adiante ou deixávamos de lado porque não tinha sentido. Com alguma frequência, os resultados podiam sugerir uma outra idéia, bem diferente daquela de partida, que podia, ou não, abrir um outro caminho. Às vezes é um labirinto, desses que podem dar, aos que neles se aventuram, uma boa dose de excitação, muito sofrimento e noites de insônia. Nossos caminhos na ciência foram muitas vezes em ziguezague, onde linhas se cruzam .

A PRÉ-HISTÓRIA DE UM TRABALHO

Quando em 1961 começamos com Ricardo o nosso primeiro trabalho, propondo parâmetros para os elementos de matriz da Hamiltoniana para uma molécula, decidimos testá-los através de um cálculo para a piridina, àquela altura o exemplo usual para os elétrons π . Ricardo já tinha usado as cargas nucleares efetivas de Kohlrausch [2], muito pouco conhecidas, para calcular o momento dipolar das ligações σ através do método de igualar as eletronegatividades [3]. Guido Beck, com quem comentamos que íamos usá-las, nos disse que Kohlrausch havia sido professor dele. As fórmulas de Roothaan [4] para as integrais de recobrimento levavam a resultados bem maiores que os usuais com

as cargas de Slater [5]; fomos então obrigados a considerar todos os recobrimentos, complicando bastante o trabalho.

Na aproximação π , a noção de sistema alternante [6] era muito importante. Contamos para os físicos teóricos que estávamos lidando com um sistema alternante, em discussões tipicamente interdisciplinares. Samuel McDowell gostou da noção. Nos incomodava que as ordens de ligação fossem negativas para átomos vizinhos e Samuel nos sugeriu uma maneira que nós achamos muito brasileira de driblar o problema, trocando o sinal das funções de base de um dos conjuntos, nos assegurando que era totalmente legítimo. Vários anos mais tarde conseguimos entender por que acontecia isso [7]. Hoffmann [8] havia mencionado um ponto onde todas as soluções de certas equações eram degeneradas; além dele, chegava-se à inversão da ordem usual para as funções de onda. Era ali que tínhamos ido parar.

Uma vez que F. Albert Cotton esteve em Buenos Aires, fomos discutir o problema com ele. Após a perplexidade inicial, nos disse que a ordem corriqueira para as funções de onda (o nível de energia mais baixo correspondendo à função de onda sem nós, e continuando na ordem da quantidade de nós) decorria da analogia com o modelo do elétron em uma caixa, que portanto não via empecilho na ordem invertida que resultava de nossos cálculos.

A VERDADEIRA HISTÓRIA DE UNS ÍNDICES DE LIGAÇÃO

Em Buenos Aires, há muitos anos que, para se formar no bacharelado, deve-se fazer o equivalente de uma tese de mestrado brasileira. Nos primeiros anos da década de 70, para fazer esse trabalho me procuraram dois dos melhores alunos da época. Eram

conhecidos como “los Danieles”: Carlos Daniel Heymann estudava ao mesmo tempo física e economia (felizmente para ele ficou com a economia e é bem conhecido na área) e Daniel Rubén Grempe, que foi depois para os Estados Unidos. Eram tão bons, que foram autorizados a fazer juntos o trabalho, não cabia a suspeita de que um deles “carregasse” o outro. Os métodos de cálculo de orbitais moleculares com todos os elétrons de valência eram recentes, substituindo aos poucos os métodos que levavam em conta apenas os elétrons π .

Quando estivemos em Roma em 1968 tínhamos feito com Ramón Carbó alguns desses cálculos, na época os mais sofisticados. Não sabíamos muito bem o que fazer com a matriz de cargas e ordens de ligação que aparecia na saída dos programas. Se usávamos a aproximação com bases ortogonais (CNDO, *complete neglect of differential overlap* [9]), não era possível aplicar a clássica e ainda hoje usada população de recobrimento [10], que teria permitido uma definição mais geral que aquela empregada para os elétrons π , porque simplesmente é zero. Isto era admitido na teoria EH, *extended Hückel* [11] e sua variante IEH, *iterative EH*, a primeira versão dela sendo a pouco conhecida de D.G. Carroll, A.T. Armstrong e S.P. McGlynn [12]. Neste caso a matriz é contraída de uma matriz orbital-orbital para uma átomo-átomo. Nós publicamos resultados comparativos com os diferentes métodos, para os borazarobenzenos, em 1969 [13].

Na aproximação π com bases ortogonais, a matriz \mathbf{P}_{AB} era a clássica definição de Coulson, sendo um elemento diagonal P_{AA} a carga eletrônica do átomo A e P_{AB} a ordem de ligação entre os átomos A e B [14]. Quando a base refere-se aos orbitais atômicos levados em conta para o cálculo (na época, eram os orbitais de valência de Slater; o

raciocínio é o mesmo em se usando bases maiores), a matriz que resulta do cálculo já não é uma matriz em termos átomo-átomo, mas uma matriz em termos orbital-orbital, que não sabíamos interpretar. A densidade eletrônica, a carga, era simplesmente a soma dos termos diagonais referentes aos orbitais no átomo em questão. Porém, o que significavam os muitos mais elementos não diagonais? Uma das fontes de perplexidade era que a matriz não era sequer simétrica. A população de recobrimento contraída leva a resultados que não se parecem com o que desejávamos.

Existe um trabalho de Coulson que lamentavelmente passou despercebido da maioria da comunidade, foi feito com Chirgwin, de quem nunca mais se ouviu falar [15]. Nós conhecíamos, e muito bem, tendo nos baseado nele e no muito mais difundido de Löwdin [16] para estudar a influência do comutador entre as matrizes da Hamiltoniana \mathbf{H} e do recobrimento \mathbf{S} sobre as definições de carga e ordens de ligação com e sem recobrimento. Quando as bases são ortogonais, \mathbf{S} é igual à matriz unidade; mesmo as bases não sendo ortogonais, as duas definições conduzem ao mesmo resultado quando \mathbf{H} e \mathbf{S} comutam [17]. Voltando ao trabalho de Chirgwin e Coulson, quando foi feito não se pensava em termos tensoriais na química teórica; lendo-o hoje, percebe-se que esse manuscrito foi revolucionário e ainda não recebeu a atenção que merece.

Tínhamos dito aos alunos que desejávamos reduzir as matrizes \mathbf{P}_{AB} a algum número que se parecesse com 1 para ligações simples, 2 para ligações duplas e 3 para as trípliques. Um tempo depois de brincar com resultados para algumas moléculas típicas, apareceram com uma “receita de cozinha” que funcionava muito bem, como se espera das receitas de cozinha...e dos cozinheiros eficientes.

Os Danieles escreveram uma volumosa tese de mestrado, se formaram, cada um seguiu seu próprio caminho e no entanto na Argentina foi se desenrolando um dos muitos dramas históricos que marcaram nossas vidas.

Em 1973, o Mario era secretário da AFA (*Asociación Física Argentina*) e muitos anos mais tarde escreveu sobre esse conturbado período [18]. Trabalhávamos em casa quando conseguíamos um intervalo entre as manifestações políticas, com as crianças pulando em cima da gente, e o telefone que anunciava alguma notícia, quase sempre ruim. Nesse ano, houve o golpe de Perón contra Cámpora, culpado de ter assumido a presidência da Argentina tendo ao lado Salvador Allende e Dorticós, o presidente de Cuba. Escrevemos para muitos amigos que Perón jamais aceitaria ser presidente tendo Allende do outro lado dos Andes; Allende pediu à Argentina caminhões para compensar a greve contra ele, esses caminhões esperaram o golpe em Chile para atravessar a montanha. Muitas reuniões da direção da AFA foram feitas em nossa casa, quando era possível com os filhos dormindo, mas nem sempre. Eu trabalhava na Faculdade em Buenos Aires (o CONICET complementava com uma bolsa meu salário de professora), Mario em La Plata. O dia em que Perón morreu, nos encontramos na estação de trem, Mario vinha de La Plata, quando ouvimos a notícia. Essa noite comemoramos, como comemoramos a morte de Franco. A de Perón, com muita discrição porque era perigoso mesmo. Lembro, poucos dias depois, em um aniversário infantil, das pessoas falarem com indignação do corajoso editorial a respeito do jornal *La Prensa*; nunca gostamos do jornal, mas era arriscado publicar uma posição antiperonista. A morte de Franco, dois anos mais tarde, fez com que explicássemos às crianças a comemoração (a de Perón não carecia, sabiam das nossas idéias), lemos para eles o poema de Neruda, *El general Franco en el infierno*. Após a morte de Perón, a repressão piorou ainda mais. Em 1974,

fui demitida da Faculdade. Os filhos não entendiam por que isso me deixava tão aliviada. Acontece que havia muitos meses que eu tinha muito, muito medo de desaparecer lá. Expliquei que se o decano, um conhecido fascista, tivesse sido menos burro, teria me obrigado a ir e portanto a me demitir. Então teria sido mais difícil pedir ao CONICET que minha bolsa passasse a cobrir todo o salário. Essa vez demitiram até Leloir, um dos nossos prêmios Nobel a quem não se podia acusar de ter posição política nenhuma!! Claro que Leloir foi “des-demitido”...Fiquei então, por enquanto, com minha bolsa de pesquisadora do CONICET.

Entre um e outro sobressalto, ainda havíamos escrito em francês, como gostávamos de fazer às vezes e continuamos fazendo por vários anos (o último trabalho em francês publicado pelo J. Mol. Structure (Theochem) em 1993, foi nosso), a versão publicável da tese dos Danieles.

Tínhamos as maiores dificuldades de acesso às revistas, apesar da biblioteca de La Plata ser bem razoável. Foi nessa biblioteca que Mario descobriu um trabalho de Wiberg, de 1968, onde comparava resultados CNDO e EH para um grupo de compostos muito peculiares [19]. Voltou muito excitado, “olha só o que achei”. Desejando comparar a população de recobrimento saída do EHT, com alguma coisa saída do cálculo CNDO, em uma modestíssima nota ao pé da página, Wiberg introduzia “nossos” índices, porém com bases ortogonais. Mudamos assim radicalmente a introdução do trabalho. Passou a ser um índice para bases não ortogonais, generalizando o índice de Wiberg [20].

OS ÍNDICES EM ZIGUEZAGUE

Passamos em Recife o verão de inícios de 75. Voltamos ainda para Buenos Aires, enquanto o terror das ditaduras arrefecia em torno de nós. Quando fomos cassados em maio de 76, fazia meses que o Mario insistia que devíamos partir. Do comitê diretor da AFA do qual ele era secretário, já dois estavam desaparecidos, Gabriela Caravelli e Antonio Missetich. Máximo Barón, o tesoureiro, estava preso em um navio. Gustavo Dussel, o presidente, morreu de câncer em junho de 76. A última vez que fomos em La Plata nos encontrar com um amigo, foi em uma praça para poder ver de longe qualquer pessoa que se aproximasse de nós.

Nossa cassação foi um favor que nos fizeram, nos obrigando a tomar a decisão que eu hesitava tanto em assumir. Transcorreu apenas um mês entre a nossa decisão e a partida. A última noite, fomos com os três filhos dormir em casa de amigos que nos acompanharam até o aeroporto. Ricardo e os amigos nos acolheram outra vez em Recife.

Uma outra tese de Buenos Aires havia sido discutida com Ricardo no verão anterior e publicada no intervalo [21], levando mais tarde a um outro trabalho com Ricardo, quando nos divertimos simulando a passagem de “pedacinhos” de elétrons de um nível de energia para outro.

Em 1977 estávamos de volta no CBPF, nossa casa. Colegas da Itália nos mandaram uma versão do IEHT. Em 1970, havíamos engavetado resultados para algumas moléculas grandes (na época, as bases dos ácidos nucleicos), após descobrir que, se calculávamos uma molécula com simetria, as cargas que deviam ser iguais não coincidiam sequer na segunda casa decimal. Era um programa que vinha do QCPE (o *Quantum Chemistry Program Exchange* era um banco de programas que, por muito

pouco, facilitava fitas, cartões e exemplos dos programas mais usados), chegamos à desagradável conclusão que muitos resultados da literatura deviam ser bem pouco confiáveis.

Quando recebemos a nova versão e passou o teste da simetria, voltamos então a pensar em moléculas que exigiam muito tempo de CPU, e publicamos os nossos índices IEH para os pares de Watson e Crick no ADN [22] e para outros pares do tRNA [23] e emparelhamentos nos quais U é substituído por 5FU [24]. Voltamos à formulação teórica para os índices e aproveitamos para melhorar a notação, explorando o caráter tensorial das grandezas envolvidas [25]; também aplicamos a definição de valência que foi introduzida para bases ortogonais [26].

Esta valência teve uma história parecida. Foi formulada independentemente por autores russos [27] e ingleses (um deles Stewart) [26], nós vimos por acaso em um livro russo. Quando mandamos o nosso manuscrito para uma revista e foi recusado, tivemos certeza de quem foi o responsável, porque esse colega publicou um trabalho sobre valência sem citar os russos e depois passou a fazê-lo. Stewart é hoje o autor do programa MOPAC e dono da empresa que o comercializa; nosso trabalho é citado nele.

Nesses anos, os cálculos *ab initio* (ou seja, sem os parâmetros dos métodos semiempíricos) foram se difundindo. Como o esforço computacional que requerem é muito maior, ficaram primeiro restritos a sistemas relativamente pequenos. Istvan Mayer voltou a formular os índices em 1983 [28]. Escrevi para ele, e reconheceu a nossa “paternidade”. Ele nos mandou os artigos russos, impossíveis de conseguir no original; por alguns anos estivemos também em contato com Semenov.

O ziguezague continua, mas essa é uma outra história...

REFERÊNCIAS

- [1] A. Szent-Györgyi *Some reminiscences of my life as a scientist*, Quantum Biol. Symp. No. 3, Int. J. Quantum Chem., 7-12 (1976).
- [2] K.W.F. Kohlrausch, Acta Phys. Austriaca, 3, 452 (1949).
- [3] R.C. Ferreira, J. Phys. Chem. 63, 745 (1959).
- [4] C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. 19, 1448 (1951).
- [5] J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- [6] ver por exemplo R. Pauncz, *Alternant Molecular orbital Method*, W.B. Saunders, 1967.
- [7] R. Carbó, M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, Nvo. Cim. Serie X, 59B, 204 (1969).
- [8] R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
- [9] J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S129 (1965); J.A. Pople, G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S136 (1965); J.A. Pople, G.A. Segal, J. Chem. Phys. 44, 3289 (1966).
- [10] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833, 1841 (1955).
- [11] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1964); R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 40, 2474 (1964); R. Hoffmann, Adv. Chem. Ser. 42, 78 (1964).
- [12] D.G. Carroll, A.T. Armstrong, S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. 44, 1865 (1966).
- [13] R. Carbó, M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, Theoret. Chim. Acta 14, 147 (1969).
- [14] C.A. Coulson, Proc. Roy. Soc. London, A169, 143 (1939).
- [15] B.H. Chirgwin and C.A. Coulson, Proc. Roy. Soc. London A201, 196 (1950).
- [16] P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).
- [17] S.W. McDowell, M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi, Nvo. Cim. 35B, 410 (1965).
- [18] M. Giambiagi, CBPF-CS-002/01.

- [19] K.W. Wiberg, *Tetrahedron* 24, 1083 (1968).
- [20] M. Giambiagi, M. Giambiagi, D.R. Grepel, C.D. Heymann, *J. Chim. Phys.* 72, 15 (1975).
- [21] M. Giambiagi, M. Segre de Giambiagi, R. Ferreira, S. Blanck, *Chem. Phys. Lett.* 38, 65 (1976).
- [22] M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi, W.B. Filho, *Chem. Phys. Lett.*, 78, 541 (1981).
- [23] M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, D.M.S. Esquivel, *Z. Naturforsch.*, 38c, 621(1983).
- [24] M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, D.M.S. Esquivel, *Z. Naturforsch.*, 37a, 292 (1982).
- [25] M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi, F.E. Jorge, *Z. Naturforsch.*, 39a, 1259 (1984).
- [26] D.R. Armstrong, P.G. Perkins, J.J.P. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton* 838 (1973);---
2273 (1973).
- [27] N.P. Borisova, S.G. Semenov, *Vestn. Leningr. Univ.*, 16, 116 (1973).
- [28] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, 97, 270 (1983).