ΧΗΜΕΙΑ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΕΣ: ΠΟΣΟΤΙΚΕΣ ΠΡΟΒΛΕΨΕΙΣ ΚΑΙ Η ΑΜΦΙΣΒΗΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΠΩΛΙΟΥ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΗΝ ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΤΕΛΙΟΣ ΚΑΜΠΟΥΡΙΔΗΣ*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ. Το άρθρο περιγράφει και ερμηνεύει ιστορικά τη σύνθετη πορεία ανάπτυξης των κβαντοχημικών μεθόδων ποσοτικού υπολογισμού σε χημικά συστήματα. Η διαδικασία αυτή ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950 και μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1980 οι μέθοδοι έγιναν αποδεκτές στην ευρύτερη χημική κοινότητα. Το επιχείρημα που αναπτύσσεται έχει τέσσερις πλευρές. Πρώτον, οι κβαντικοί χημικοί υιοθέτησαν ρητορικές στρατηγικές οι οποίες υπερτόνιζαν τη σχέση των μοντέλων με τη θεωρία. Δεύτερον, η διάχυση των νέων μεθόδων έγινε μέσω συνεργασιών με οργανικούς χημικούς. Τρίτον, οι μέθοδοι αποτίμησης της απόδοσης των μοντέλων είχαν θεμελιώδη σημασία. Και τέταρτον, το καθεστώς των νέων μεθόδων, σε όλη αυτή την περίοδο, ήταν αβέβαιο και αντικείμενο διαπραγματεύσεων. Τελικά, οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί αμφισβήτησαν την πρωτοκαθεδρία της πειραματικής μεθόδου στη χημεία και έγιναν αποδεκτοί κατά την δεκαετία του 1980 ως μια αξιόπιστη μέθοδος χημικής έρευνας.

ABSTRACT. This article describes and explains the convoluted development of quantum chemical methods that enabled quantitative predictions on chemical systems. This process started in the 1950s and ended in the 1980s, when the wider chemical community accepted those methods. The argument has four aspects. First, quantum chemists used rhetorical strategies that stressed the relation of their models with the underlying theory. Second, the dissemination of the new methods was enhanced by alliances with organic chemists. Third, the evaluation of model performance was fundamental. Fourth, the status of the new methods was uncertain and became an object of negotiation. Finally, quantum chemical computations challenged experiments as the primary source of chemical knowledge and were accepted as a legitimate tool for chemical investigation.

* Ο Σ. Καμπουριδης είναι Μεταδιδακτορικός Ερευνητής στο Τμήμα Ιστορίας και Φιλοσοφίας της Επιστήμης του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Ο συγγραφέας θα ήθελε να ευχαριστήσει τον Κώστα Γαβρόγλου και τον Θόδωρο Αραμπατζή για την υποστήριξη, την έμπνευση, την καθοδήγηση όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, για τις παραγωγικές συζητήσεις, όλους τους συνεργάτες στο ερευνητικό πρόγραμμα «Η Επικινδυνότητα της Πρόβλεψης στις Φυσικές Επιστήμες: Ιστορικές και Επιστημολογικές Όψεις», τους καθηγητές Στάθη Αραποστάθη και Τέλη Τύμπα, τους διδάκτορες Ηρακλή Κατσαλούλη, Βασιλική Χριστοπούλου και Γρηγόρη Πανουτσόπουλο. Η ερευνητική αυτή εργασία υποστηρίχθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) υπό την «1η Προκήρυξη Ερευνητικών Έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για την ενίσχυση των Μελών ΔΕΠ και Ερευνητών/τριών και την προμήθεια ερευνητικού εξοπλισμού μεγάλης αξίας»(Αριθμός Έργου: 875).

1. Εισαγωγη

Αποτελεί κοινοτυπία να αναφέρει κανείς το γεγονός ότι η χημεία είναι μια πειραματική επιστήμη. Η μεγάλη πλειοψηφία της χημικής γνώσης κατά την κλασική περίοδο ανάπτυξης του αντικειμένου βασίστηκε στο πείραμα. Παρόλα αυτά, αμέσως μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο οι αλλαγές και οι μετασχηματισμοί που συνέβησαν στις επιστήμες επηρέασαν και την επιστήμη της χημείας.

Η κβαντική χημεία είναι ένα πεδίο επιστημονικής μελέτης που αναπτύχθηκε από τα τέλη της δεκαετίας του 1920 και μετά ως μια εφαρμογή της κβαντικής θεωρίας στην περίπτωση των χημικών συστημάτων. Η αρχική αίσθηση των φυσικών, όπως ο Πολ Ντιράκ, ήταν ότι η κβαντική θεωρία είχε μετατρέψει την χημεία σε έναν κλάδο της φυσικής. Στη φημισμένη αναγωγιστική ρήση του ο Ντιράκ αναφέρει:

> Η γενική θεωρία της κβαντικής μηχανικής είναι πλέον σχεδόν πλήρης, οι ατέλειες που ακόμη υπήρχαν οφείλονται στην ακριβή προσαρμογή της θεωρίας με τις ιδέες της σχετικότητας ... Οι υποκείμενοι φυσικοί νόμοι απαραίτητοι για τη μαθηματική θεωρία ενός μεγάλου μέρους της φυσικής και ολόκληρης της χημείας είναι κατά συνέπεια πλήρως γνωστοί, και η δυσκολία έγκειται μόνο στο ότι η εφαρμογή με ακρίβεια αυτών των νόμων οδηγεί σε εξισώσεις ιδιαίτερα περίπλοκες ώστε να είναι επιλύσιμες.[1]

Παρά την σιγουριά που αποπνέει ο Ντιράκ, το πρόβλημα της εφαρμογής της κβαντικής θεωρίας στη χημεία ταλάνισε εκατοντάδες επιστήμονες για πολλές δεκαετίες.

Η κβαντική χημεία, σύμφωνα με τους Γαβρόγλου και Σιμόες, εμφανίστηκε ιστορικά ως μια «ενδιάμεση» επιστήμη η οποία «βρίσκεται ανάμεσα στις ιστορικά ανεπτυγμένες περιοχές των μαθηματικών, της φυσικής, της χημείας και της βιολογίας»[2]. Οι Γαβρόγλου και Σιμόες, σε μια λεπτομερή μονογραφία τους προϊόν πολύχρονης μελέτης του αντικειμένου, περιέγραψαν την ανάδυση της κβαντικής χημείας κατά τον μεσοπόλεμο και ιδιαίτερα τις διαφορετικές απόψεις που υπήρξαν κατά την συγκρότηση του εννοιολογικού πλαισίου του αντικειμένου. Εκεί η πόλωση ανάμεσα στη δημοφιλή στους χημικούς Θεωρία Σθένους Δεσμού του Λάινους Πόλινγκ (Linus Pauling) και στην περίπλοκη αλλά πιο ακριβή Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών του Ρόμπερτ Μάλικεν (Robert Mulliken) κυριάρχησε στο αντικείμενο[3].

---

[1] P. A. M. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," *Proceedings of the Royal Society of London*, A123 (1929), 714-733, 714.

[2] K. Gavroglu & A. Simões, *Neither Physics nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry* (Cambridge, MA: MIT Press, 2012), 2.

[3] Άλλες σημαντικές μελέτες στην ιστορία και φιλοσοφία της κβαντικής χημείας είναι B. S. Park, "Computations and Interpretations: The Growth of Quantum Chemistry, 1927-1967" (PhD Dissertation, John Hopkins University, 1999); B. S. Park, "Chemical translators: Pauling, Wheland and their strategies for teaching the theory of resonance,"

Η ποσοτική εφαρμογή της κβαντικής θεωρίας στα χημικά συστήματα ξεκίνησε με μια σειρά υπολογισμών σε άτομα ή μικρά μόρια. Οι υπολογισμοί αυτοί έδειξαν ότι η κβαντική θεωρία είναι μια έγκυρη θεωρία που επιβεβαιώνεται καταρχήν στην εφαρμογή της στα απλά χημικά συστήματα. Σύντομα όμως αποδείχθηκε η δυσκολία εφαρμογή της σε συστήματα με περισσότερα από ένα μικρό αριθμό ατόμων. Κεντρικό ρόλο σε αυτή την πρώτη περίοδο υπολογισμών κατέχει η δουλειά του Άγγλου θεωρητικού φυσικού Ντάγκλας Χάρτρι (Douglass Rayner Hartree). Ο Χάρτρι ανέπτυξε μια προσεγγιστική μέθοδο η οποία αποτέλεσε την βάση όλων των κβαντοχημικών υπολογισμών. Εντούτοις ο πόλεμος διέκοψε όλες τις κβαντοχημικές μελέτες[4].

Σε όσα ακολουθούν θα περιγραφεί η σύνθετη ιστορική πορεία των κβαντοχημικών μεθόδων ποσοτικών υπολογισμών, από την εισαγωγή τους στα τέλη της δεκαετίας του 1950 έως την αποδοχή τους ως βασικό ερευνητικό εργαλείο τη δεκαετία του 1980, όταν πλέον είχαν μερικώς αντικαταστήσει το πείραμα. Το επιχείρημα του κειμένου έχει τέσσερις πτυχές. Πρώτον, για την υπεράσπιση της ανεξαρτησίας των υπολογιστικών μοντέλων από τα πειράματα, οι κβαντικοί χημικοί υιοθέτησαν ρητορικές στρατηγικές οι οποίες υπερτόνιζαν τη σχέση των μοντέλων με την θεωρία και υποβίβαζαν τη σχέση τους με τα πειραματικά δεδομένα. Δεύτερον, η διάχυση των νέων μεθόδων έγινε μέσω συνεργασιών με οργανικούς χημικούς. Τρίτον, τη δεκαετία του 1970 οι μέθοδοι αποτίμησης της απόδοσης των μοντέλων μετατράπηκαν σε θεμελιώδες κομμάτι της υπολογιστικής μοντελοποίησης στην κβαντική χημεία. Και τέταρτον, το επιστημολογικό και θεσμικό καθεστώς των νέων μεθόδων, σε όλη αυτή την περίοδο, ήταν αβέβαιο και αντικείμενο διαπραγματεύσεων και διαμαχών ανάμεσα στους κβαντικούς χημικούς και τους πειραματικούς χημικούς. Τελικά, οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην αμφισβήτηση της πρωτοκαθεδρίας της πειραματικής μεθόδου στη χημεία και έγιναν αποδεκτοί κατά την δεκαετία του 1980 ως συμπληρωματικοί των πειραματικών μεθόδων.

The British Journal for the History of Science 32, no. 1 (1999): 21-46; B. S. Park, "The "Hyperbola of Quantum Chemistry": The Changing Practice and Identity of a Scientific Discipline in the Early Years of Electronic Digital Computers, 1945-65," *Annals of Science* 60, no. 3 (2003): 219-247; B. S. Park, "Between Accuracy and Manageability: Computational Imperatives in Quantum Chemistry," *Historical Studies in the Natural Sciences* 39, no. 1 (2009): 32-62; D. Bolcer & R.B. Herman, "The Development of Computational Chemistry in the USA" στο *Reviews in Computational Chemistry* 5, eds. Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd (New York: VCH Publishers, Inc., 1994), 1-63; J. Lenhard, "Disciplines, Models, and Computers: The Path to Computational Quantum Chemistry," *Studies in History and Philosophy of Science* Part A 48, (2014): 89-96; J. Lenhard, "Autonomy and Automation. Computational Modeling, Reduction, and Explanation in Quantum Chemistry," *The Monist* 97, no. 3 (2014): 339-358.

[4] Δες ο.π. B. S. Park, "Between Accuracy and Manageability...».

2. Οι ηλεκτρονικοι υπολογιστεσ και οι υπολογισμοι στην Κβαντικη Χημεια

Την επαύριο του πολέμου ο Ρόμπερτ Μάλικεν ανέλαβε την πρωτοβουλία για την επανέναρξη της έρευνας στο αντικείμενο. Ήδη από το 1947 ο Μάλικεν είχε μια σαφή ιδέα για το παρελθόν, το παρόν αλλά και το μέλλον των υπολογιστικών μεθόδων. Θεωρούσε ότι μεταξύ του 1927 και του 1934 υπήρξαν πολλές καινοτομίες και μελετήθηκαν πολλά ανεξερεύνητα συστήματα, όπως τα άτομα του ηλίου και του υδρογόνου. Η κβαντομηχανική επεξεργασία αυτών των συστημάτων αποδείχθηκε εξαιρετικά περίπλοκη και οι απαιτούμενοι υπολογισμοί ένα τιτάνιο έργο. Για αυτό τον λόγο αρκετοί ερευνητές απομακρύνθηκαν από το αντικείμενο ενώ άλλοι αποθαρρύνθηκαν να συνεχίσουν. Εντωμεταξύ η ερμηνεία των ατομικών και διατομικών φασμάτων είχε προχωρήσει επαρκώς, ενώ τα πολυατομικά φάσματα παρέμεναν εν πολλοίς ανερμήνευτα. Αυτός ήταν ένας σημαντικός λόγος για τον οποίο ο Μάλικεν επέμενε ότι οι ερευνητές στο αντικείμενο έπρεπε να γεφυρώσουν το χάσμα μεταξύ κβαντικής θεωρίας και πειράματος «έτσι ώστε η παρατήρηση, η ερμηνεία και η πρόβλεψη να μπορούν να συντονιστούν αρμονικά και ορθά»[5].

Την ίδια στιγμή περιέγραψε τις κατηγορίες των πιθανά χρήσιμων μεθόδων, παρουσιάζοντας τέσσερις κατευθύνσεις (Εικόνα 1). Η πρώτη ήταν οι «ποιοτικές μέθοδοι», οι οποίες αντιπροσώπευαν μια ορθολογική, ποιοτική ή ημιποσοτική ερμηνεία του συστήματος. Η δεύτερη κατηγορία ήταν οι «ημιεμπειρικές μέθοδοι», όπου τα δύσκολα να αποτιμηθούν ολοκληρώματα αντικαθίστανται από πειραματικά δεδομένα. Η τρίτη κατεύθυνση ήταν οι «προσεγγιστικές θεωρητικές μέθοδοι», οι οποίες δεν περιείχαν πειραματικά δεδομένα αλλά παρόλα αυτά ήταν προσεγγίσεις. Η τελευταία κατηγορία, οι «ακριβείς θεωρητικές» αντιπροσώπευε ακριβείς ή σχεδόν ακριβείς λύσεις που ήταν εφικτές μόνο για πολύ μικρά συστήματα[6].

Η επιστημονική ομάδα του Μάλικεν στο Πανεπιστήμιο του Σικάγο, γνωστή ως Εργαστήριο Μοριακής Δομής και Φασμάτων (Laboratory of Molecular Structure and Spectra - LMSS) πειραματίστηκε στην εφαρμογή των παραπάνω μεθόδων. Παρόλα αυτά, υπήρχαν ακόμη διάφορα άλυτα προβλήματα σε διάφορα επίπεδα που δυσχέραιναν τις προσπάθειες. Ένα από αυτά ήταν η διατύπωση μαθηματικών τύπων για την επίλυση όλων των πολύπλοκων ολοκληρωμάτων που εμπλέκονται στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Χρειάστηκαν περίπου πέντε χρόνια εργασίας μόνο για αυτή τη δουλειά. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα ήταν η απουσία ενός αυστηρού μαθηματικού φορμαλισμού που να βασίζεται στη Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory). Το ζήτημα αυτό επιλύθηκε από τον μαθητή και μετέπειτα συνεργάτη του Μάλικεν,

[5] R. S. Mulliken, "Quantum Mechanical Methods and the Electronic Spectra and Structure of Molecules," *Chemical Reviews* 41, no. 2 (1947): 201-206, 206.

[6] ο.π. 213.

ΕΙΚΟΝΑ 1

Κλέμενς Ρούθαν (Clemens Roothaan) και έκτοτε αποτέλεσε την βάση για τους περισσότερους κβαντοχημικούς υπολογισμούς[7].

Εντωμεταξύ, το 1951, με πρωτοβουλία του Μάλικεν εικοσιπέντε επιστήμονες που δούλευαν στο αντικείμενο συναντήθηκαν στο Σέλτερ Άιλαντ της Νέας Υόρκης σε ένα συνέδριο με τίτλο «Κβαντομηχανικές μέθοδοι στη θεωρία σθένους». Το συνέδριο αυτό ήταν κεντρικής σημασίας καθώς έθεσε την ατζέντα, τους στόχους, τα άλυτα προβλήματα, και τις προοπτικές της κβαντικής χημείας. Ήταν μια ευκαιρία έτσι ώστε η μικρή κοινότητα να συγκροτηθεί ως ένα πεδίο διακριτής γνώσης. Από τα πολλά ζητήματα που συζητήθηκαν ήταν και τα άλυτα υπολογιστικά προβλήματα τα οποία απέτρεπαν την περαιτέρω εξέλιξη του αντικειμένου[8].

[7] C. C. J. Roothaan "New Developments in Molecular Orbital Theory," *Reviews of Modern Physics* 23, no. 2 (1951): 69-89, 69.

[8] R. G. Parr and B. L. Crawford, Jr. "National Academy of Sciences Conference on Quantum-Mechanical Methods in Valence Theory," *Proceedings of the National Academy of Sciences* 38 (1952): 547-553.

Κατά την περίοδο αυτή πραγματοποιήθηκαν διάφορες εφαρμογές των νέων μεθόδων και δοκιμάστηκαν διάφορα υπολογιστικά μέσα. Ταυτόχρονα, έφτασαν στα αυτιά του Μάλικεν αναφορές που μιλούσαν για τη χρήση ενός νέου υπολογιστικού μέσου, του ηλεκτρονικού υπολογιστή:

> Και ενώ είχαμε αρχίσει να ελέγχουμε τα δύσκολα ολοκληρώματα ακούσαμε αναφορές για το ξεκίνημα της χρήσης των ψηφιακών υπολογιστών πράγμα, που οδηγούσε σε αύξηση της ταχύτητας των υπολογισμών. Καθώς περνούσε ο καιρός η μέθοδος γινόταν πιο γρήγορη και αποτελεσματική, με αποτέλεσμα να αλλάξουμε ριζικά την άποψη μας υπέρ των υπολογισμών με μηχανές[9].

Οι ψηφιακοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές ήταν ακόμα μια άγνωστη μηχανή η οποία εμπεριείχε ρίσκο και αβεβαιότητα στη χρήση της. Αυτοί οι πρώτοι ηλεκτρονικοί υπολογιστές της δεκαετίας του 1950 ήταν σχετικά αναξιόπιστες μηχανές, τα σφάλματα ήταν συχνά και ο διπλός έλεγχος ήταν απαραίτητος. Γλώσσες προγραμματισμού δεν υπήρχαν οπότε τα προγράμματα γράφονταν σε ένα κώδικα πολύ κοντά στη γλώσσα της μηχανής.

Παρά τα προβλήματα, το «Ερευνητικό Σχέδιο για τα Διατομικά Μόρια» (Diatomic Molecule Project), το πρώτο καθαρά θεωρητικό ερευνητικό πρόγραμμα για κβαντοχημικούς υπολογισμούς, όχι σε ένα μόριο αλλά σε όλη τη σειρά των διατομικών μορίων της δεύτερης περιόδου του περιοδικού πίνακα, ξεκίνησε από το LMSS το 1956. Η επιλογή των διατομικών μορίων ήταν κρίσιμη: αφενός ο υπολογισμός των εμπλεκόμενων ολοκληρωμάτων ήταν διαχειρίσιμος, αφετέρου ήταν μόρια προς την κατεύθυνση της «πραγματικής χημείας» και όχι ιδιαίτερες περιπτώσεις. Το ερευνητικό πρόγραμμα περιλάμβανε τη δημιουργία ενός «αυτόματου προγράμματος για υπολογιστή», το οποίο ήταν γραμμένο σε γλώσσα μηχανής για τον UNIVAC 1103 και υπολόγιζε τις κυματοσυναρτήσεις των διατομικών μορίων. Υπό την εποπτεία του νεαρού καθηγητή Ρούθαν, ένας μεταδιδακτορικός ερευνητής, τέσσερις υποψήφιοι διδάκτορες και ένας τεχνικός βοηθός (ο οποίος έκανε το διπλοτσεκάρισμα των υπολογισμών), ολοκλήρωσαν το ερευνητικό πρόγραμμα μέσα σε δύο χρόνια[10].

Την άνοιξη του 1958 τα αποτελέσματα για τη συνολική ενέργεια, την ενέργεια των τροχιακών, καθώς και τις διπολικές ροπές για δώδεκα διατομικά μόρια σε τρία διαφορετικά επίπεδα προσεγγίσεων είχαν ολοκληρωθεί. Η συνολική ενέργεια υπολογίστηκε με ακρίβεια 99%, ένα αποτέλεσμα που θεωρήθηκε επιτυχία. Παρόλα αυτά από χημικής απόψεως το αποτέλεσμα ήταν ανακριβές, διότι το υπόλοιπο 1% ήταν καθοριστικό, της

---

[9] R. S. Mulliken, *Life of a scientist: An Autobiographical Account of the Development of Molecular Orbital Theory with an Introductory Memoir by Friedrich Hund*, ed. Bernard J. Ransil (Berlin: Springer- Verlag, 1989), 122.

[10] B. J. Ransil, "The Diatomic Molecule Project at LMSS 1956-1966: Broken Bottlenecks," *International Journal of Quantum Chemistry* 27, (1993): 25-32, 27.

ίδιας τάξης με το επιθυμητό μέγεθος της ενέργειας διάσπασης του δεσμού των μορίων. Εντούτοις, το γεγονός και μόνο ότι οι υπολογισμοί με τις νέες μηχανές ήταν δυνατοί καθώς και το ότι γενικά τα αποτελέσματα, παρά την μικρή ακρίβεια τους από χημικής απόψεως, αναπαρήγαγαν τις σωστές τάσεις στα διάφορα μεγέθη, θεωρήθηκε μια μεγάλη επιτυχία η οποία σηματοδοτούσε «την αυγή μιας νέας εποχής»[11].

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, οι Μάλικεν και Ρούθαν έδωσαν μια θριαμβευτική ομιλία μπροστά στο κοινό της Εθνικής Ακαδημίας των Επιστημών (National Academy of Sciences) των ΗΠΑ τον Απρίλιο του 1958. Η ομιλία τους εκδόθηκε ένα χρόνο αργότερα και είχε τίτλο «Ξεπερασμένα Αδιέξοδα και το Μέλλον της Μοριακής Κβαντική Μηχανικής»(Broken Bottlenecks and the Future of Molecular Quantum Mechanics). Εκεί τόνιζαν ότι «κολοσσιαίες ωφέλειες» πρόκειται να υπάρξουν από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Πρόσθεταν ότι:

> Η κβαντική μηχανική αποδείχθηκε εξαιρετικά γόνιμη για την ποιοτική θεωρητική ερμηνεία επί παραδείγματι των εμπειρικών κανόνων του σθένους. Αλλά μέχρι προσφάτως ήταν λιγότερο επιτυχής σε ποσοτικές προβλέψεις [...] Παρόλα αυτά [...] πιστεύουμε ότι τα αποτελέσματα των θεωρητικών υπολογισμών θα συναγωνίζονται όλο και πιο πολύ το πείραμα από δω και στο εξής. [...] Δεν θα ήταν υπερβολή να πούμε ότι οι ερευνητές στο αντικείμενο βρίσκονται στο κατώφλι μιας νέας εποχής[12].

Από τη δημιουργία της τη δεκαετία του 1930, η κβαντική χημεία ήταν ένα πεδίο μελέτης στο οποίο κυριαρχούσαν οι ερμηνείες. Οι προβλέψεις ήταν κατά κύριο λόγο ποιοτικού χαρακτήρα, κάποιες λίγες ποσοτικές προβλέψεις ήταν ημιεμπειρικού χαρακτήρα και ακόμα πιο λίγες οι περιπτώσεις που οι υπολογισμοί είχαν υψηλό ποσοστό ακρίβειας. Οι ριζοσπαστικές απόψεις των Μάλικεν και Ρούθαν έθεσαν τις ποσοτικές προβλέψεις, μια άγνωστη και ανεξερεύνητη επιστημονική μεθοδολογία, στο επίκεντρο. Ήταν λοιπόν μοιραίο να προκαλέσουν πολλές αντιδράσεις στη μικρή κοινότητα που μόλις είχε αρχίσει να αυτοπροσδιορίζεται –χωρίς να έχει ακόμα ευρέως αναγνωριστεί– ως «κβαντική χημεία».

3. Η διαμαχη στο εσωτερικο της κοινοτητας: Ερμηνειες εναντια στις προβλεψεις και η ποσοτικη προβλεπτικη στροφη στην κβαντικη χημεια

Αυτές οι διαφωνίες εκφράστηκαν το 1959 σε ένα συνέδριο στο Μπόουλντερ του Κολοράντο. Η πλειοψηφία της κοινότητας ήταν παρούσα.

[11] R. S. Mulliken, *Life of a scientist* ο.π., 159.

[12] R. S. Mulliken & C. C. J. Roothaan "Broken Bottlenecks and the Future of Molecular Quantum Mechanics," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 45, no. 3 (1959): 394-98, 394 and 397.

Σχεδόν εκατό επιστήμονες από δώδεκα χώρες ήταν παρόντες αντιπροσωπεύοντας σχεδόν όλους όσους ασχολούνταν με το αντικείμενο. Η πόλωση η οποία προκλήθηκε από τις διακηρύξεις των Μάλικεν και Ρούθεν ήταν κάτι περισσότερο από εμφανής. Η μικρή κοινότητα έμοιαζε να είναι διχασμένη στα όρια της διάσπασης σε δύο διαφορετικά στρατόπεδα: αυτούς που κάνουν μεγάλη χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών και αυτούς που χρησιμοποιούν μόνο απλούστερες ημιεμπειρικές μεθόδους. Οι πρώτοι χαρακτηρίστηκαν και ως "αυτοί που χρησιμοποιούν ab-initio μεθόδους» (ab-initionists). Με την λατινική λέξη "ab-initio" εννοούνταν οι ποσοτικές προβλέψεις με χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών χωρίς τη χρήση εμπειρικών παραμέτρων και υπολογίζοντας όλα τα ολοκληρώματα. Οι δεύτεροι υποστήριζαν περισσότερο την ερμηνευτική πλευρά της κβαντικής χημείας χωρίς να θεωρούν τόσο κεντρικές τις ποσοτικές προβλέψεις και την τόσο εκτεταμένη χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών. Ήταν μια οιονεί σύγκρουση ανάμεσα στις ερμηνείες και τις προβλέψεις στην κβαντική χημεία. Ποια από τις δύο πλευρές θα είχε προτεραιότητα;

Ο βρετανός Τσαρλς Κούλσον ανέλαβε να συνοψίσει τα συμπεράσματα του συνεδρίου προσπαθώντας να συμβιβάσει τις αντιτιθέμενες πλευρές. Ο Κούλσον δεν δίστασε να παρουσιάσει την αποξένωση που ένιωθαν κάποιοι ερευνητές από κάποιους συναδέλφους τους. Επιφανειακά το σχίσμα παρουσιαζόταν ως ένα αποτέλεσμα της χρήσης των νέων υπολογιστικών μηχανών. Εντούτοις, όπως ήδη αναφέραμε, υπήρχανε βαθύτερες αιτίες από αυτό. Ο Κούλσον τόνισε ότι αυτό που διακυβευόταν «ήταν η φύση της κβαντικής χημείας, η σχέση της με το πείραμα, το τι ρόλο αναμένουμε να επιτελέσει, τι είδους ερωτήσεις θα θέλαμε να απαντήσει».[13] Στη συνέχεια δοκίμασε να υπερασπιστεί την «ορθόδοξη» άποψη, η οποία υποστήριζε ότι ο ρόλος της κβαντικής χημείας είναι οι ερμηνείες και όχι οι ποσοτικές προβλέψεις:

> Ή για να πάρουμε ένα άλλο παράδειγμα, θέλουν [οι χημικοί] να μάθουν γιατί ο δεσμός H-F είναι τόσο ισχυρός ενώ ο δεσμός F-F είναι τόσο ασθενής. Αρκούνται στο να αφήνουν τους φασματοσκόπους ή τους φυσικοχημικούς να κάνουν τις μετρήσεις. Περιμένουν από τον κβαντομηχανικό να εξηγήσει γιατί υπάρχει αυτή η διαφορά.[14]

Ο Κούλσον υπερασπίστηκε καταρχήν την άποψη που θεωρούσε ως κύριο έργο των κβαντικών χημικών τις ερμηνείες. Οτιδήποτε διαφορετικό οδηγούσε το αντικείμενο σε ένα επιστημονικά άγνωστο πεδίο το οποίο έκανε την ήδη εύθραυστη θέση του αντικειμένου ακόμα πιο περίπλοκη.

---

[13] C. A. Coulson, "Present State of Molecular Structure Calculations," *Reviews of Modern Physics* 32, (1960): 170–177, 172.

[14] ο.π. 172.

Ο επικεφαλής του «Ερευνητικού Σχεδίου των Διατομικών Μορίων» Μπέρναρντ Ράνσιλ ανέλαβε το έργο της υπεράσπισης των νέων μεθόδων. Ήταν μια σπάνια στιγμή στην οποία η κοινότητα ανακινούσε οντολογικά, ακόμα και φιλοσοφικά, ζητήματα γύρω από την επιστημονική πρακτική της. Ο Ράνσιλ ανέφερε ότι αν χρησιμοποιούνταν συνετά οι ψηφιακοί υπολογιστές ως ερευνητικά εργαλεία θα μπορούσαν να προσφέρουν διεισδυτικές απαντήσεις σε περίπλοκα και κρίσιμα συστήματα. Πρόσθεσε ότι «ορθά χρησιμοποιούμενο το αριθμητικό πείραμα μπορεί να είναι ένα εργαλείο και ένα βοήθημα για τον θεωρητικό χημικό όπως και ένα πολύ καλά οργανωμένο φυσικό πείραμα».[15]

Το «αριθμητικό πείραμα» ήταν μια νέα νοητική κατηγορία, μια νέα γενική μέθοδος παραγωγής γνώσης χωρίς καμία ακόμα επιστημονική «νομιμοποίηση». Κατά συνέπεια ο τρόπος με τον οποίο θα μπορούσε να λειτουργήσει έχρηζε επεξήγησης. Το «αριθμητικό πείραμα», στη μορφή των κβαντομηχανικών υπολογισμών οι οποίοι προέρχονται από τη θεωρία, μπορούσε να λειτουργήσει συμπληρωματικά με τις ερμηνείες. Εννοείται ότι όλες αυτές οι νέες μέθοδοι απαιτούσαν δοκιμασίες αξιολόγησης: ο Ράνσιλ τόνιζε ότι ο κρίσιμος παράγοντας από τον οποίο εξαρτιόνταν η αξία αυτών των υπολογισμών ήταν το κριτήριο της ακρίβειας που καθιερώνονταν για την κάθε μέθοδο.[16]

Τα «αριθμητικά πειράματα» έπρεπε να διατηρήσουν την επιστημονική αυτονομία τους από τα συμβατικά πειράματα και έπρεπε να αποτελούν μια ανεξάρτητη πηγή γνώσης. Παρόλο που αυτό ήταν αδύνατο και κάποια εμπειρικά στοιχεία πάντα εμφανίζονταν, αυτά έπρεπε να ελαχιστοποιούνται όσο αυτό ήταν δυνατό. Ο Ράνσιλ πρόσθεσε: «προχωρήστε τους υπολογισμούς όσο αυτό είναι λογικά δυνατό οδηγούμενοι από χημική και φυσική διαίσθηση και υπολογιστική οικονομία χωρίς να εισάγετε εμπειρικά σχήματα ή παραμέτρους»[17].

Οι εξηγήσεις του Ράνσιλ δεν φαίνεται να έπεισαν πολλούς και η διαμάχη στο εσωτερικό της κοινότητας σχετικά με το ποιος θα έπρεπε να είναι ο ρόλος των κβαντικών χημικών συνέχισε να ταλανίζει την μικρή κοινότητα για αρκετά χρόνια. Όπως αναφέρει ο ιστορικός της επιστήμης Πίτερ Γκάλισον για την περίπτωση των προσομοιώσεων Μόντε Κάρλο, οι οποίες αναπτύχθηκαν την ίδια περίοδο και συνάντησαν παρόμοιες αντιστάσεις:

> Αποτιμώντας το συνολικά, το εγχείρημα της προσομοίωσης της φύσης θεμελιώνονταν σε σαθρές βάσεις. Στην απόλυτη απουσία κάποιας συμφωνημένης ερμηνείας των προσομοιώσεων, θα μπορούσε κάποιος να θεωρήσει ότι

[15] B. J. Ransil, "Studies in Molecular Structure. I. Scope and Summary of the Diatomic Molecule Program," *RMP* 32, no. 2 (1960): 239-244, 240.

[16] ο.π.

[17] ο.π.

> το όλο εγχείρημα θα κατέρρεε. Δεν συνέβη όμως αυτό. Η πρακτική συνεχίστηκε και οι ερμηνείες κατέρρευσαν.[18]

Πράγματι, ο κρίσιμος παράγοντας ήταν πάντα το κατά πόσο μια πρακτική ήταν παραγωγική. Όπως θα δούμε παρακάτω, αρκετοί στο εσωτερικό της κοινότητας αντιλήφθηκαν ότι το σημαντικό ήταν οι νέες υπολογιστικές πρακτικές να αρχίσουν να αποκτούν έρεισμα στην ευρύτερη χημική κοινότητα.

4. Μοντελοποιώντας χημικά μόρια

Όταν ο Ρόμπερτ Μάλικεν διακήρυττε ότι «κολοσσιαίες ωφέλειες» θα έπρεπε να αναμένει κανείς από τους κβαντοχημικούς υπολογισμούς δεν το έκανε αγνοώντας τις δυσκολίες που ακόμη έπρεπε να ξεπεραστούν. Γνώριζε ότι το κόστος σε εργασία, κόπο και πόρους επρόκειτο να είναι μεγάλο: «θα απαιτηθούν χρόνια αποδοτικής προσπάθειας από χιλιάδες επιστήμονες και τους βοηθούς τους».[19] Παρόλο που ο γόρδιος δεσμός του υπολογισμού των μοριακών ολοκληρωμάτων είχε πλέον κοπεί, μια σειρά άλλα μεγάλα προβλήματα εξακολουθούσαν να ταλανίζουν την μικρή κοινότητα των επιστημόνων, που σταδιακά άρχισαν να αυτοπροσδιορίζονται ως «κβαντικοί χημικοί».

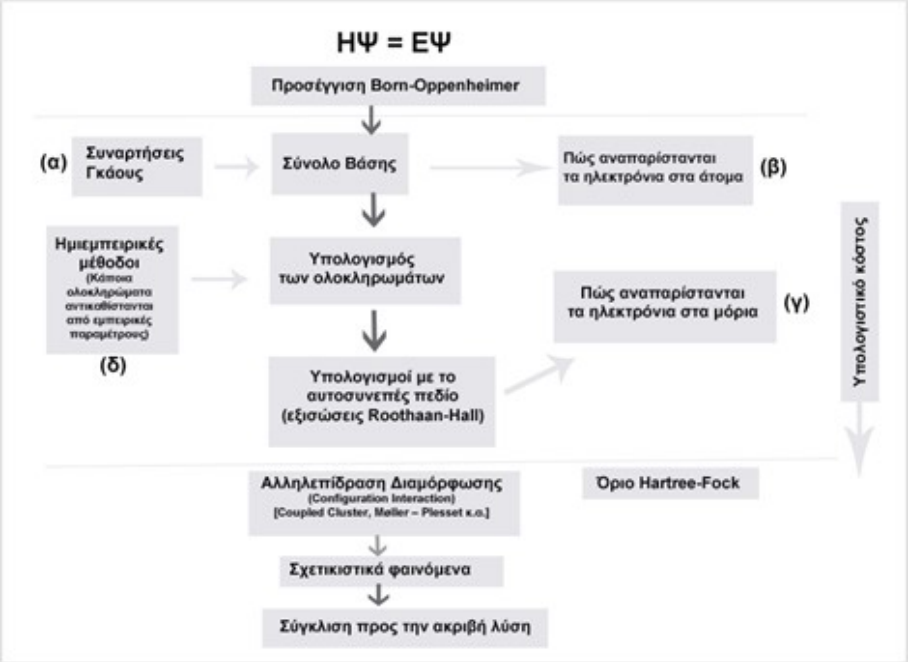
Τέσσερις από τις προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνταν στους υπολογισμούς ήταν κομβικής σημασίας (σχήμα 1). Πρώτον, οι μαθηματικές συναρτήσεις που αναπαριστούν τα τροχιακά, με άλλα λόγια, ο τρόπος με τον οποίο τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται στο εσωτερικό των ατόμων. Δεύτερον, το λεγόμενο «σύνολο βάσης» δηλαδή η μαθηματική έκφραση των ηλεκτρονίων στα μόρια. Όσο πιο αναλυτικό και περίπλοκο το «σύνολο βάσης» τόσο πιο ακριβής – αλλά και πιο δύσκολος – ο υπολογισμός. Τρίτον ο υπολογισμός των περίπλοκων μαθηματικών ολοκληρωμάτων. Αν κάποια δεν υπολογίζονταν και οι τιμές τους αντικαθίσταντο από εμπειρικές παραμέτρους τότε η μέθοδος μετατρεπόταν σε ημιεμπειρική. Τέταρτον, η πολυπλοκότητα του χρησιμοποιούμενου μοντέλου και κυρίως το αν συμπεριλαμβάνεται η «ηλεκτρονική αλληλοσυσχέτιση» (electron correlation) στη μέθοδο. Αυτή η τελευταία παράμετρος σήμαινε ότι λαμβάνεται υπόψη η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων πράγμα που είχε μεγάλο υπολογιστικό κόστος. Η εύρεση της βέλτιστης ισορροπίας μεταξύ αυτών των τεσσάρων παραμέτρων ήταν το διακύβευμα της ανάπτυξης των νέων υπολογιστικών μεθόδων. Μια εύθραυστη ισορροπία μεταξύ ακρίβειας και υπολογιστικού κόστους.

Το πρώτο ολοκληρωμένο πρόγραμμα για ηλεκτρονικό υπολογιστή το οποίο μπορούσε να εκτελέσει γενικούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς

---

[18] P. Galison "Computer Simulations and the Trading Zone" στο *The Disunity of Science: Boundaries, Contexts, and Power*, επιμέλεια P. Galison and D. J. Stump (Stanford: Stanford University Press, 1996), 118-157, 151.

[19] R. S. Mulliken & C. C. J. Roothaan "Broken Bottlenecks and the Future of Molecular Quantum Mechanics," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 45, no. 3 (1959): 394-98, 397.



ΕΙΚΟΝΑ 2

αναπτύχθηκε από την «Ομάδα Στερεάς Κατάστασης και Μοριακής Θεωρίας» υπό τον καθηγητή Τζον Σλέιτερ στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης(MIT) το 1963. Μια ομάδα νεαρών διδακτορικών φοιτητών και καθηγητών ήταν υπεύθυνη για τη δημιουργία του προγράμματος. Το πρόγραμμα χρησιμοποιούσε μαθηματικές συναρτήσεις γκάους στην αναπαράσταση των ατομικών τροχιακών, πράγμα που απλοποιούσε ιδιαίτερα τους υπολογισμούς[20]. Η κίνηση αυτή ήταν χαρακτηριστικό παράδειγμα επιλογών στην ανάπτυξη υπολογιστικών μοντέλων που κατευθύνονταν, ως επί το πλείστον, από υπολογιστική οικονομία και όχι από την πιστή εφαρμογή της υποκείμενης θεωρίας.[21]

Η επιρροή της νεότευκτης κοινότητας των κβαντικών χημικών ήταν ακόμη μικρή αν όχι μηδαμινή στην ευρύτερη κοινότητα των χημικών. Την ίδια στιγμή – όπως εξηγήθηκε προηγούμενα- οι κβαντικοί χημικοί είχαν σοβαρές διαιρέσεις στο εσωτερικό τους. Ο κβαντικός χημικός Λέλαντ Άλεν σημείωνε ότι την δεκαετία του 1960 υπήρχαν πολλοί στο εσωτερικό

[20] M. P. Barnett, "Mechanized Molecular Calculations -The Polyatom System," *RMP* 35, No. 3 (1963): 571-572, 571. Most practitioners used the designations "nonempirical" or "a-priori" calculations rather than "ab-initio" until the 1980s.

[21] J. Lenhard, "Autonomy and Automation. Computational Modeling, Reduction, and Explanation in Quantum Chemistry," *The Monist* 97, no. 3 (2014): 339-358, 347.

της μικρής κοινότητας που θεωρούσαν ότι οι υπολογισμοί με ηλεκτρονικούς υπολογιστές δε θα γίνουν ποτέ τόσο γρήγοροι ώστε να επηρεάσουν την «πραγματική χημεία»[22].

Από την άλλη πλευρά υπήρχαν λίγοι αλλά με μεγάλη επιρροή που υποστήριζαν ένθερμα την προοπτική των κβαντοχημικών υπολογισμών. Ο Ρόμπερτ Μάλικεν για παράδειγμα έλεγε κατά την τελετή βράβευσής του με το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1966 ότι «η εποχή των υπολογιστικών χημικών όπου εκατοντάδες αν όχι χιλιάδες χημικοί θα πηγαίνουν στον ηλεκτρονικό υπολογιστή παρά στο εργαστήριο ... είναι ήδη μια πραγματικότητα».[23] Βέβαια η άποψη αυτή ήταν ακόμα περισσότερο ευχή παρά πραγματικότητα. Εντούτοις οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές άρχισαν να εισάγονται σε όλα σχεδόν τα πανεπιστήμια των ΗΠΑ ενώ η χρήση τους στις φυσικές επιστήμες έβαινε αυξανόμενη.

Ανάμεσα στους δεκάδες κβαντικούς χημικούς οι οποίοι εργάστηκαν την περίοδο αυτή στην ανάπτυξη υπολογιστικών μοντέλων στη κβαντική χημεία μπορούμε να ξεχωρίσουμε τρεις. Ο Τζον Ποπλ (John A. Pople), ο Μάικλ Ντιούαρ (Michael J.S. Dewar) και ο Ενρίκο Κλεμέντι (Enrico Clementi) αποτέλεσαν τρεις ιδιαίτερα επιδραστικές προσωπικότητες στο αντικείμενο, οι οποίες συγκρότησαν διακριτές αντιλήψεις στη μοντελοποίηση.

Ο Τζον Ποπλ ήταν ένας διακεκριμένος θεωρητικός χημικός στην Αγγλία, ο οποίος έγινε είδηση στις εφημερίδες, όταν το 1964 έγινε κομμάτι της περιβόητης «φυγής εγκεφάλων» προς τις ΗΠΑ. Εκτός από το φιλικότερο προς τους θεωρητικούς χημικούς περιβάλλον στις ΗΠΑ, ο σκοπός του Ποπλ ήταν να πειραματιστεί με τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές οι οποίοι προσφέρονταν για έρευνα πολύ ευχερέστερα. Αντιθέτως, στην Αγγλία οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές θεωρούνταν από κάποιους υπέρμαχους της χημικής παράδοσης «όχι ο κατάλληλος τρόπος να παίζεις κρίκετ»![24]

Ο Ποπλ είχε πλήρη αντίληψη των διαιρέσεων στο εσωτερικό της μικρής κοινότητας και κινήθηκε ενεργά έτσι ώστε οι αντιμαχόμενες πλευρές να βρουν κοινό έδαφος συμβιβασμού για το καλό συνολικά της κοινότητας. Σε ένα σημαντικό άρθρο του το 1965 τόνιζε ότι τόσο αυτοί που ακολουθούν την ab-initio κατεύθυνση όσο και αυτοί που ακολουθούν την ημιεμπειρική μπορούν να βρουν κοινό έδαφος στην έρευνα τους. Άλλωστε το κλίμα γενικά ήταν ευνοϊκό.[25]

---

[22] L. C. Allen, D. A. Egolf, E. T. Knight & C. Liang, "Bond polarity index," *Journal of Physical Chemistry* 94, no. 14 (1990): 5602–5607, 5603.

[23] R. S. Mulliken, "Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding," *Nobel Lecture*, December 12, 1966, https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1966/mulliken/lecture/ (Accessed 13/4/2022), 131-160, 159.

[24] E. Clementi, "Chemistry and Computers: On Research Aims from My Preparatory Period Until Early 1991," *International Journal of Quantum Chemistry* 42, no. 4 (1992): 547–580, 551.

[25] J. A. Pople, "Two-Dimensional Chart of Quantum Chemistry." *Journal of Chemical Physics* 43 (1965): S229-S230.

Η χρήση προγραμμάτων όμως όπως το POLYATOM ήταν αρκετά περίπλοκη και το κόστος μεγάλο ακόμα και για την υπολογιστική μελέτη μικρών μορίων. Το 1972 ο Ποπλ εισήγαγε τα «Θεωρητικά Μοντέλα για τη Χημεία». Ήταν η κορύφωση ενός πολυετούς ερευνητικού προγράμματος που ξεκίνησε στο Πίτσμπουργκ της Πενσυλβάνια, στο πανεπιστήμιο Κάρνεγκι-Μέλον, αμέσως μετά την μετακίνησή του στις ΗΠΑ. Συγκεκριμένα ο Ποπλ θεώρησε ότι κάθε πλήρως ορισμένη προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού κυματοσυναρτήσεων, στην οποία δίδονται μόνο οι θεμελιώδεις σταθερές, δηλαδή ο αριθμός και η θέση των ηλεκτρονίων, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί ένα θεωρητικό μοντέλο για τη χημεία. Κατά συνέπεια κάθε τέτοιο μοντέλο συνεπάγεται μια υπολογιστικά προσομοιωμένη χημεία. Αν αυτή η «εικονική χημεία» υποστεί τις κατάλληλες δοκιμασίες αξιολόγησης και κριθεί ότι παρέχει μια ρεαλιστική εικόνα για τη χημική συμπεριφορά, το μοντέλο αποκτά προβλεπτική ικανότητα.

Ο Ποπλ πρότεινε τις αρχές που πρέπει να ικανοποιούν αυτά τα μοντέλα. Πρώτα, θα ήταν επιθυμητό να δημιουργηθεί όχι ένα μόνο μοντέλο, αλλά μια ιεραρχία μοντέλων με αυξανόμενη ακρίβεια αλλά και υπολογιστικό κόστος. Δεύτερον, έπρεπε οι υποκειμενικές επιλογές στην επιλογή παραμέτρων να αποφεύγονται. Τρίτον, τα μοντέλα θα πρέπει να δίνουν αποτελέσματα για τις διάφορες ιδιότητες των συστημάτων που να μεταβάλλονται γραμμικά καθώς αυξάνει το μέγεθος των χημικών ενώσεων.[26] Μέχρι και τα τέλη της δεκαετίας του 1960 οι περισσότεροι ερευνητές στο αντικείμενο χρησιμοποιούσαν την καλύτερη δυνατή προσέγγιση και εκτελούσαν τους υπολογισμούς ελπίζοντας για το καλύτερο. Αντίθετα, ο Ποπλ πρότεινε ένα ομοιόμορφο επίπεδο προσέγγισης ή ένα μικρό αριθμό τέτοιων επιπέδων, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σχετικά εύκολα σε ένα μεγάλο εύρος χημικών ενώσεων από ερευνητές με περιορισμένη πρόσβαση σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές.

Είναι προφανές από τα παραπάνω ότι μια διαδικασία αξιολόγησης της απόδοσης των μοντέλων ήταν θεμελιώδης. Ο Ποπλ καθιέρωσε μια κουλτούρα εκτεταμένης αξιολόγησης των μεθόδων του. Η δημιουργία του λογισμικού με τον τίτλο GAUSSIAN-70 ήταν η κατάληξη αυτής της διαδικασίας. Τα διάφορα μοντέλα που ήταν ενσωματωμένα στο GAUSSIAN-70 μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν από διαφορετικούς ερευνητές και έτσι μπορούσαν να γίνουν συγκρίσεις.

Εντωμεταξύ, σε αυτό το πρώιμο στάδιο χρήσης των κβαντοχημικών μοντέλων και μεθόδων, η εσφαλμένη αντίληψη για την αξιοπιστία που διέθεταν ορισμένα μοντέλα προκαλούσε συχνά διαμάχες. Ορισμένα από τα μοντέλα του Ποπλ, προκειμένου να μην έχουν μεγάλο υπολογιστικό κόστος, περιείχαν μεγάλες προσεγγίσεις και έτσι μπορούσαν να οδηγήσουν σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Όταν ήταν ασαφές το τι είδους

[26] J. A. Pople, "Theoretical Models for Chemistry," στο *Energy, Structure, and Reactivity: Proceedings of the 1972 Boulder Summer Research Conference on Theoretical Chemistry*, επιμέλεια D. W. Smith & W. B. McRae (New York: Wiley, 1973), 41-74, 41-43.

επιστημονική γνώση περιείχε ένα πρόγραμμα μπορούσαν να προκύψουν διαφωνίες.

Ένας από αυτούς που πρόβαλλε σταθερά αντιρρήσεις απέναντι σε μοντέλα με μεγάλες προσεγγίσεις ήταν ο Ιταλός κβαντικός χημικός Ενρίκο Κλεμέντι ο οποίος εργάστηκε για ένα μεγάλο μέρος της καριέρας του στον Τομέα Επιστημονικών Υπολογισμών της εταιρείας IBM στην Καλιφόρνια των ΗΠΑ. Ο Κλεμέντι, που είχε πραγματοποιήσει τη διδακτορική του διατριβή στην Ιταλία, μετανάστευσε και αυτός στις ΗΠΑ προκειμένου να εργαστεί πάνω στην θεωρητική χημεία. Ήταν ένας παθιασμένος υποστηρικτής των κβαντοχημικών υπολογισμών και της σημασίας τους: «μπορούμε να υπολογίσουμε τα πάντα!» ήταν μια φράση που δεν παρέλειπε να υπογραμμίσει.[27]

Ο Κλεμέντι θεωρούσε ότι έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι περισσότερο ισχυροί υπολογιστές με τα πιο ακριβή και με λιγότερες προσεγγίσεις μοντέλα. Αυτός ήταν κατά την άποψη του ο μοναδικός τρόπος για να μπορούν οι υπολογισμοί να συγκρίνονται με το πείραμα και να μετατραπούν σε μια μορφή επιστήμης.[28] Ο Κλεμέντι είχε ήδη φτιάξει από το 1965 ένα πρόγραμμα κβαντοχημικών υπολογισμών με το όνομα IBMOL. Η δουλειά του Κλεμέντι ήταν αυτή που τράβηξε το ενδιαφέρον των μέσων μαζικής επικοινωνίας, πιθανώς βέβαια μέσω της μεσολάβησης της IBM.Το 1968 οι Νιου Γιορκ Τάιμς κυκλοφόρησαν ένα άρθρο με τίτλο «Χημικός της IBM, χρησιμοποιώντας υπολογιστικές τεχνικές, προσομοιώνει την αλληλεπίδραση μορίων σε μια απεικονιστική οθόνη».[29] Στο άρθρο τονίζονταν η παραγωγικότητα που μπορεί να έχουν οι υπολογιστές και επίσης περιγραφόταν το πώς οι προσομοιώσεις με ηλεκτρονικούς υπολογιστές είχαν κατακλύσει την κοινωνική και οικονομική ζωή στις ΗΠΑ. Προσομοιώσεις χρησιμοποιούνταν για να περιγράψουν:

> [Τ]ο τι ψηφίζουν οι Αμερικανοί, τις συνθήκες κυκλοφορίας στους αυτοκινητόδρομους, [...] την λειτουργία των συστημάτων ηλεκτρικής ενέργειας, την εξάπλωση του καρκίνου στους ανθρώπους, την οικονομία των ΗΠΑ [...] τη συμπεριφορά των μετεωρολογικών συστημάτων[30].

Με άλλα λόγια οι προσομοιώσεις άρχισαν να γίνονται αποδεκτές παντού στην αμερικανική κοινωνία και σε αυτό το περιβάλλον άρχισαν να αναπτύσσεται τα κβαντοχημικά προγράμματα χωρίς να έχουν ακόμα «νομιμοποιηθεί» στην ευρύτερη χημική κοινότητα ως μια έγκυρη μορφή παραγωγής χημικής γνώσης.

---

[27] E. Clementi, "Chemistry and Computers: On Research Aims from My Preparatory Period Until Early 1991," *International Journal of Quantum Chemistry* 42, no. 4 (1992): 547–580, 552.

[28] ο.π.

[29] S. K. William, "I.B.M. Chemist, Using Computer Techniques, Simulates the Interaction of Molecules in a Visual Display," *The New York Times*, 10 Oct 1968.

[30] ο.π.

Σε ένα άλλο άρθρο την ίδια περίοδο στο περιοδικό Time, με τίτλο «Χημεία: Υπολογιστικοί δοκιμαστικοί σωλήνες», οι υπολογιστές παρουσιάζονταν ως η λύση στο διαχρονικό πρόβλημα της επικινδυνότητας των χημικών πειραμάτων όπου τα υλικά «λιώνουν από την θερμότητα» και «καταρρέουν από την πίεση». Αντίθετα κάνοντας χημεία με υπολογιστές μπορούσες να εργάζεσαι με ασφάλεια και άνεση.[31]

Ο Κλεμέντι ήταν οραματιστής. Θεωρούσε ότι οι υπολογιστικές προβλέψεις ήταν δυνατόν να αντικαταστήσουν τις πειραματικές διαδικασίες και να βοηθήσουν έτσι ώστε η Χημεία να μπορέσει να λειτουργήσει με ένα σχεδιασμένο τρόπο. Αυτό σήμαινε ότι θα μπορούσαν να αποφεύγονται οι χρονοβόρες διαδικασίες δοκιμασίας και λάθους και να ακολουθηθεί ένας περισσότερο «ορθολογικός» τρόπος στις χημικές μελέτες. Κατέληγε λέγοντας «Προσομοίωση, πρόβλεψη, παραγωγή: ο κύκλος του σύγχρονου χημικού».[32]

Τόσο ο Ποπλ όσο και ο Κλεμέντι δεν ήταν αυτό που θα λέγαμε οι παραδοσιακά σκεπτόμενοι χημικοί. Ο Ποπλ μάλιστα δε διέθετε ούτε καν την τυπική προπτυχιακή χημική εκπαίδευση. Αυτός ο οποίος κόμισε την παραδοσιακή χημική κουλτούρα στη μοντελοποίηση στην κβαντική χημεία ήταν ο Μάικλ Ντιούαρ. Ο Ντιούαρ ήταν και αυτός μέρος της «φυγής εγκεφάλων» από την Αγγλία στις ΗΠΑ στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και σε όλη του τη ζωή ήταν υπέρμαχος των ημιεμπειρικών μεθόδων. Αυτών των μεθόδων δηλαδή που έκαναν ρητή χρήση εμπειρικά παραγόμενων μεγεθών στα μοντέλα. Για τον Ντιούαρ, το ζήτημα ήταν η δημιουργία ενός πρακτικού εργαλείου στην υπηρεσία των χημικών και για αυτό τον λόγο «θα έπρεπε να είμαστε έτοιμοι να κάνουμε οποιεσδήποτε προσεγγίσεις, άσχετα με το πόσο εξωφρενικές μπορεί να μοιάζουν αυτές αν οδηγούν σε χρήσιμα αποτελέσματα».[33] Ο Ντιούαρ θεωρούσε ότι η σημασία των υπολογιστικών μεθόδων μπορούσε να είναι κομβική σε πεδία μελέτης όπως οι μηχανισμοί των οργανικών αντιδράσεων, όπου πολλές φορές οι παραδοσιακές πειραματικές μέθοδοι δεν μπορούν να εφαρμοστούν.

Ο Ντιούαρ ήταν αυστηρός και ιδιαίτερα επικριτικός, σχεδόν σε όλη του τη ζωή, απέναντι στις ab-initio μεθόδους, θεωρώντας ότι δεν ήταν εγγενώς ανώτερες από τις ημιεμπειρικές και ότι στο βαθμό που και αυτές περιείχαν προσεγγίσεις δεν έπρεπε να θεωρούνται καλύτερες και να έχουν προνομιακή αντιμετώπιση:

> Έχει υπάρξει πρόσφατα μια τάση από τους πρωταγωνιστές των λεγόμενων ab-initio μεθόδων να υπονοούν ότι οι μέθοδοι τους είναι πιο ακριβείς και πιο έγκυρες από τις ημιεμπειρικές. Όσον αφορά την Χημεία το μοναδικό

[31] "Chemistry: Computer Test Tubes," *Time*, 8 Nov 1968.

[32] E. Clementi, "Molecular Structures" στο *Computers and their role in the physical sciences*, επιμέλεια S. Fernbach & A. Taub, (New York: Gordon and Breach, 1970), 503-542, 507.

[33] M. J. S. Dewar, "Quantum Theory of Conjugated Systems," *Reviews of Modern Physics* 35, no. 3 (1963): 586-598, 598.

> κριτήριο είναι η πρακτική επιτυχία, το αν παράμετροι θα εισάγονται ρητά στη κβαντομηχανική επεξεργασία ή σιωπηρά στη συσχέτιση αποτελεσμάτων εγγενώς ανακριβών υπολογισμών με πειραματικά δεδομένα είναι άνευ πρακτικής σημασίας. Η κατάσταση θα ήταν διαφορετική αν υπήρχαν ακριβείς λύσεις της εξίσωσης Σρέντιγκερ· όμως δεν υπάρχουν.[34]

Ο Ντιούαρ χρησιμοποιούσε συχνά πολεμικό ύφος και ασκούσε σκληρή κριτική, με αποτέλεσμα να τεθεί στο στόχαστρο της κοινότητας των κβαντικών χημικών. Ωστόσο, η κριτική του είναι αναμφισβήτητα τεκμηριωμένη και δύσκολα μπορεί να αντικρουστεί. Μιλώντας αυστηρά επιστημολογικά, εφόσον εμπειρικά στοιχεία εισέρχονται άμεσα ή έμμεσα, τότε δεν μπορεί κάποιος να υποστηρίζει ότι προέρχονται άμεσα και απευθείας από την κβαντική θεωρία. Από αυτή τη σκοπιά, και κρίνοντας συνολικά την ιστορική πορεία των κβαντικών χημικών της ab-initio κατεύθυνσης, μπορούμε να πούμε ότι είχαν την τάση να υποβιβάζουν την εξάρτηση των μοντέλων τους από τα πειραματικά δεδομένα.

Όλες οι παραπάνω διαφορετικές απόψεις πάνω στην μοντελοποίηση, αλλά και πολλές άλλες που είναι αδύνατο να αναφέρουμε, βρήκαν ένα ιδιαίτερο πεδίο της χημείας στο οποίο εφαρμόζονταν με επιτυχία. Όλες μαζί διαμόρφωσαν ένα πλαίσιο μοντέλων μέσα από το οποίο οι ερευνήτριες/ερευνητές έπρεπε να κάνουν την κατάλληλη επιλογή ώστε να πάρουν το βέλτιστο αποτέλεσμα. Για παράδειγμα, για τη μελέτη ενός μικρού ενδιάμεσου μιας οργανικής ένωσης πιθανώς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια ab-initio μέθοδος. Αντίθετα, για ένα πολύ μεγάλο μόριο όπως μια πρωτεΐνη μια ημιεμπειρική μέθοδος ήταν μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση.

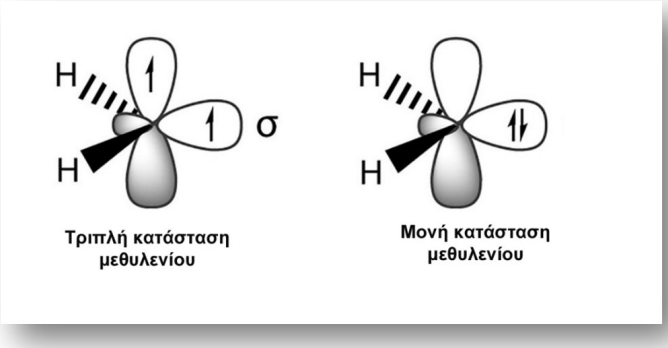
5. Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί αμφισβητούν το μονοπώλιο του πειράματος: Η διαμαχη για το μεθυλενιο

Παρά τον διάχυτο σκεπτικισμό οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί μπορούσαν πραγματικά να οδηγήσουν σε προβλέψεις σε σημαντικά χημικά συστήματα. Ένα από αυτά ήταν η αμφισβήτηση της φασματοσκοπικά παρατηρηθείσας τιμής για την ενέργεια διάστασης του δεσμού του υδρογόνου από ακριβείς θεωρητικού υπολογισμούς.[35] Η παραδειγματική όμως περίπτωση ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων της ασταθούς ρίζας του μεθυλενίου (-CH2-). Το χημικό αυτό είδος αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα ενωμένο με δύο υδρογόνα καθώς και δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Μπορεί να βρεθεί σε δύο καταστάσεις, τη μονή και την τριπλή.

Η δομή και οι ενέργειες αυτού του χημικού είδους έγιναν αντικείμενο διαμάχης κατά τη δεκαετία του 1970. Το 1971 οι κβαντικοί χημικοί Χένρι

[34] ο.π. 590-591.

[35] W. Kolos & L. Wolniewicz, "Improved Theoretical Ground State Energy of the Hydrogen Molecule," *Journal of Chemical Physics* 49, no. 1 (1968).



ΕΙΚΟΝΑ 3

Σέιφερ (Henry Schaefer) και Ουίλιαμ Γκόνταρντ (William Goddard) μετά από εκτεταμένους υπολογισμούς κατέληξαν στο ότι η ρίζα του μεθυλενίου έχει κεκαμμένη (γωνιακή) δομή και όχι ευθύγραμμη όπως υποστήριζαν πειραματικές μελέτες. Σύντομα αποδείχθηκε ότι αυτοί και όχι το πείραμα είχαν δίκιο. Όπως είπε ο Γκόνταρντ, αυτή ήταν μια σημαντική στιγμή όπου οι υπολογισμοί έλαβαν για πρώτη φορά ένα ρόλο «πλήρους συνεργασίας με το πείραμα».[36]

Ένα δεύτερο σημαντικό ζήτημα ήταν η διαφορά ενέργειας μεταξύ της μονής και της τριπλής κατάστασης του μεθυλενίου. Οι υπολογισμοί έβρισκαν αυτή τη διαφορά στα 11kcal/mole αντίθετα με τους πειραματιστές που την υπολόγιζαν πολύ χαμηλότερα, στα 2kcal/mole. Παρόλα αυτά, το 1976, με τη βοήθεια νέων πειραματικών δεδομένων, η τιμή της ενεργειακής διαφοράς βρέθηκε πολύ υψηλότερα, στα 20Kcal/mol, σε σοβαρή διαφωνία με τους υπολογισμούς. Στην περίπτωση αυτή οι υπολογισμοί τέθηκαν ξανά σε αμφισβήτηση. Δεν έλειψαν ακόμη και ειρωνικά και σαρκαστικά σχόλια ενάντια στους θεωρητικούς υπολογισμούς. Φωνές που αμφισβητούσαν τους υπολογισμούς εμφανίστηκαν ακόμη και στο εσωτερικό της κοινότητας των κβαντικών χημικών.

Για αρκετά χρόνια, μέχρι και το 1983, όταν τελικά επιβεβαιώθηκε ότι οι υπολογισμοί είχαν δίκιο και οι πειραματιστές είχαν άδικο, η υπολογιστική κβαντική χημεία βρισκόταν σε μια επιστημολογικά εύθραυστη κατάσταση. Μόνο οι πολύ ακριβείς υπολογισμοί μπορούσαν να εγείρουν αξιώσεις αξιοπιστίας, ιδιαίτερα αν τα πειραματικά δεδομένα δεν ήταν προς την ίδια κατεύθυνση. Ο τελικός κριτής ήταν πάντα το πείραμα. Θεωρούνταν μάλιστα ότι η πιο αξιόπιστη μέθοδος ήταν αυτή που επέτρεπε την πιο «άμεση» δυνατή παρατήρηση του φαινομένου, μέσω κάποιας

[36] W. A. Goddard, "Theoretical Chemistry Comes Alive: Full Partner with Experiment," *Science New Series* 227, No. 4689 (22 Feb 1985): 917-923, 918.

αποδεκτής πειραματικής μεθόδου. Κατά την δεκαετία του 1970, η υπολογιστική κβαντική χημεία διολίσθαινε πολύ εύκολα σε μια κατάσταση επιστημικής κρίσης.

Το ερώτημα βέβαια που ετίθετο με όλο και πιο ρεαλιστικούς όρους και περιλάμβανε επιστημονικά αλλά και θεσμικά ζητήματα αφορούσε τη θέση που έπρεπε να καταλάβουν οι νέες μέθοδοι στον μεθοδολογικό χάρτη της χημείας. Προορίζονταν οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί να αντικαταστήσουν το πείραμα; Ή απλά να λειτουργούν συμπληρωματικά σε δύσκολες για το πείραμα περιπτώσεις;

6. Μεταξυ «υγιους σκεπτικισμου» και ξεκαθαρης εχθροτητας: Η διαδοση των υπολογιστικων πρακτικων στους πειραματικους χημικους

Από όσα αναφέραμε μέχρι στιγμής, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, τα μοντέλα και οι προσομοιώσεις συνέβαλαν στον μετασχηματισμό της κβαντικής χημείας μέσα από μια διαδικασία που έδινε έμφαση στην εφαρμογή, την αυτοματοποίηση και την παραγωγικότητα. Έτσι οι υπολογισμοί άρχισαν να εμφανίζονται ως μια εναλλακτική του παραδοσιακού πειράματος. Ιδιαίτερα οι επιστημονικές ομάδες οι οποίες έλαβαν υπόψη τους τον μέσο πειραματικό χημικό κατά την ανάπτυξη των μοντέλων τους, ο οποίος είχε μικρή ως μέτρια πρόσβαση σε υπολογιστές, προσέφεραν μια πρόταση που δεν φάνταζε πλέον σενάριο επιστημονικής φαντασίας.

Στην πραγματικότητα βέβαια η πλειοψηφία των πειραματικών χημικών ήταν σκεπτικιστές απέναντι στις νέες μεθόδους. Κάποιοι απλά δεν γνώριζαν και δεν ήταν διατεθειμένοι να αναλώσουν χρόνο. Κάποιοι άλλοι ήταν προκατειλημμένοι απέναντι στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, οι οποίοι εντωμεταξύ παρουσιάζονταν ως υποκατάστατο στη σκέψη. Εντούτοις, από το 1973 και μετά, εμφανίστηκαν οι πρώτοι πειραματιστές χημικοί που έδειξαν κάποιο ενδιαφέρον για τις νέες υπολογιστικές μεθόδους. Το προνομιακό πεδίο για την εφαρμογή των νέων μεθόδων ήταν η οργανική χημεία και ο Τζον Ποπλ ήταν από αυτούς που έσπευσαν να χτίσουν γέφυρες με τους ελάχιστους οργανικούς χημικούς που ήταν διατεθειμένοι να πειραματιστούν με τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές.

Ο Ποπλ συνεργάστηκε με τον διακεκριμένο οργανικό χημικό στο Πανεπιστήμιο του Πρίνστον Πολ Σλέγιερ (Paul von Ragu Schleyer). Η ειδημοσύνη του Ποπλ στις υπολογιστικές μεθόδους, σε συνδυασμό με τη χημική αντίληψη του Σλέγιερ, αποδείχθηκε καθοριστική για τη διάδοση των νέων μεθόδων στην ευρύτερη χημική κοινότητα. Ο Σλέγιερ ήταν γνωστός για τη σε βάθος γνώση της χημείας των ενδιάμεσων προϊόντων των οργανικών χημικών αντιδράσεων. Λόγω της δυσκολίας να πραγματοποιηθούν πειράματα που θα βοηθούσαν στην απάντηση κρίσιμων ερωτημάτων, όπως για παράδειγμα η χημεία της μεθυλενικής ρίζας, το πεδίο αυτό ήταν προνομιακό για την εφαρμογή των υπολογιστικών μεθόδων.

Δεν ήταν όμως εύκολο για έναν χημικό να κατανοήσει την κβαντική χημεία, ιδιαίτερα όταν μπροστά του ορθώνονταν μια αλληλουχία περίπλοκων εξισώσεων. Σύμφωνα με τον Σλέγιερ, αυτό άλλαξε όταν εκδόθηκαν τα πρώτα εικονογραφημένα βιβλία, στα οποία τα μοριακά τροχιακά παρουσιάζονταν όχι ως μια εξίσωση αλλά ως μια εικόνα. Αυτό έκανε την κβαντική χημεία «προφανή και ενδιαφέρουσα ενώ πριν έμοιαζε δυσνόητη».[37] Αυτό δεν σήμαινε ότι είχε πλήρη και βαθιά γνώση της κβαντικής χημείας. Μπορούσε όμως κάνοντας υπολογισμούς να αποκτήσει μια αντίληψη για πράγματα για τα οποία δεν υπήρχε κανένα χημικό δεδομένο. Το 1969 ο Σλέγιερ προσέγγισε για πρώτη φόρα τον Ποπλ και σύντομα άρχισε να χρησιμοποιεί το GAUSSIAN-70 που εντωμεταξύ είχε αναπτύξει η ομάδα του Ποπλ. Ο Σλέγιερ ανέφερε ότι:

> Άρχισα να χρησιμοποιώ τη Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών με σκοπό να σχεδιάσω νέες διατάξεις ατόμων και να χρησιμοποιήσω τους υπολογισμούς ως εργαλείο εξερεύνησης για νέες χημικές δομές. Ιδέες μπορούσαν να δοκιμαστούν με τους υπολογιστές. Αν δεν λειτουργούσαν, υπήρχε κάτι το οποίο δεν είχα καταλάβει. Τότε ένας νέος υπολογισμός «έτρεχε» και την επόμενη μέρα ένα νέο αποτέλεσμα προέκυπτε που έδινε περαιτέρω πληροφορίες. Ποτέ στη ζωή μου δεν είχα μια τόσο γρήγορη ανταπόκριση ανάμεσα σε μια ιδέα και τη δοκιμή της. Η εμπειρία μου από την πειραματική έρευνα ήταν διαφορετική. Κάποιος μπορεί να περίμενε μήνες μέχρις ότου κάποιος φοιτητής ετοίμαζε τα αντιδραστήρια και έκανε τις απαραίτητες μετρήσεις. Η Υπολογιστική Χημεία πάει άμεσα στην καρδιά του προβλήματος και δίνει τις κομβικές απαντήσεις σχεδόν άμεσα.[38]

Θα περίμενε κανείς, με βάση τα λόγια του Σλέγιερ, η αντιμετώπιση των πειραματικών χημικών να ήταν έστω κάπως ανεκτική. Τα πράγματα όμως ήταν διαφορετικά: συνάντησε ένα αρνητικό ως και εχθρικό περιβάλλον. Δεν ήταν λίγοι αυτοί στην επιστημονική κοινότητα του Σλέγιερ που λέγανε ότι δεν μπορούσαν να αντιληφθούν το πώς ένας τόσο καλός οργανικός χημικός ασχολείται με τέτοιες ανοησίες.[39]

Ο τρόπος κατανομής της χρηματοδότησης προς τους επιμέρους τομείς της χημείας αναμφίβολα αποτελούσε ένα σημείο διένεξης τόσο τη δεκαετία του 1960 όσο και του 1970. Δεν ήταν λίγοι οι πειραματικοί χημικοί,

---

[37] P. Schleyer & A. Streitwieser, "From the Ivy League to the Honey Pot", στο *The Foundations of Physical Organic Chemistry: Fifty Years of the James Flack Norris Award*, *ACS Symposium Series*, επιμέλεια Thomas Strom & Vera V. Mainz (American Chemical Society, 2015), 169-198, 193.

[38] ο.π.

[39] P. Schleyer, "An appreciation," *Journal of Computational Chemistry* 22, no.13 (2001): ix-xi.

ούτε μεμονωμένο φαινόμενο, να προβάλλεται μεγάλη αντίσταση στην πιθανότητα εκτεταμένης χρηματοδότησης της υπολογιστικής χημείας από κρατικούς πόρους.[40] Καθώς οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές άρχισαν να κατακλύζουν τις κοινωνίες, η επιφυλακτικότητα απέναντι στις υπολογιστικές μεθόδους άρχισε να αμβλύνεται. Στο βαθμό που αποτελούσαν μια παραγωγική εναλλακτική στην κλασική πειραματική έρευνα οι υπολογισμοί ήταν δυνατόν να αμφισβητήσουν το μονοπώλιο του πειράματος.

7. Η ΑΠΟΔΟΧΗ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΩΣ ΕΓΚΥΡΟ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΓΝΩΣΗΣ

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 συντελείται μια μεγάλη αλλαγή στην υπολογιστική τεχνολογία. Από τα μεγάλα mainframes, τους μεγάλους ηλεκτρονικούς υπολογιστές οι οποίοι καταλάμβαναν πάνω από ένα δωμάτιο, σταδιακά περνάμε στους προσωπικούς υπολογιστές, μετά από μια σύντομη περίοδο χρήσης "μινι-υπολογιστών» οι οποίοι είχαν το μέγεθος μιας ντουλάπας. Η διαδικασία αυτή η οποία δεν ήταν γραμμική και ήταν εξαιρετικά περίπλοκη ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας ανάλυσης.[41]

Εντωμεταξύ ορισμένες φωνές στα τέλη της δεκαετίας του 1970 διακήρυτταν την έλευση της «τρίτης εποχής της κβαντικής χημείας». Σύμφωνα με αυτή την οπτική, την οποία ανέλαβε να εξηγήσει στο περιοδικό Nature ο Γκρέιαμ Ρίτσαρντς (Graham Richards), διδάκτορας στο εργαστήριο φυσικής χημείας στην Οξφόρδη, η πρώτη περίοδος της κβαντικής χημείας χαρακτηριζόταν από υπολογισμούς χαμηλής ακρίβειας, οι οποίοι όμως μπορούσαν να δώσουν ορισμένες πληροφορίες για κάποιες χημικές ενώσεις. Η δεύτερη περίοδος χαρακτηριζόταν από την εμφάνιση των ab-initio υπολογισμών, οι οποίοι είχαν καλύτερη ακρίβεια, ενώ η χρήση τους μπορούσε να δικαιολογηθεί από τη σύγκριση με γνωστά πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με τον Ρίτσαρντς, από τα τέλη της δεκαετίας του 1970, συνεχείς βελτιώσεις οδήγησαν στο να φτάσουν οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί σε επίπεδο ακρίβειας εφάμιλλο ή και καλύτερο του πειράματος. Έτσι πραγματοποιήθηκαν χημικές μελέτες όπου υπήρξε «μια αρμονική σχέση των υπολογισμών με το πείραμα, όπου η κάθε πλευρά ήταν ζωτικής σημασίας για την άλλη και ο συνδυασμός πολύ ανώτερος από το άθροισμα των δύο».[42]

---

[40] The HistoryMakers® Video Oral History Interview with William Lester, Jr., April 7, 2004, November 7,2012 and October 13, 2005. The HistoryMakers® African American Video Oral History Collection, 1900, Michigan Avenue, Chicago, Illinois; William Lester Jr.; Επικοινωνία με τον συγγραφέα, 22 Μαρτίου 2022.

[41] Για περισσότερα μπορεί κανείς να δει τα: T. Haigh & P. Ceruzzi, *A New History of Modern Computing*, Cambridge, Massachusetts, The MIT Press, 2021 και M. Campbell-Kelly, W. F. Aspray, J. R. Yost, H. Tinn & G. C. Díaz, *Computer A History of the Information Machine*, New York, Routledge, 2023.

[42] G. Richards,"Third Age of Quantum Chemistry," *Nature* 278, no. 5704 (1979): 507.

Μερικά χρόνια αργότερα, το 1986, ο Τζον Ποπλ και οι επί χρόνια συνεργάτες του κυκλοφόρησαν ένα βιβλίο με τίτλο Ab-initio Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (Ab Initio Molecular Orbital Theory). Εκεί ανέφεραν ότι:

> Είναι καλύτερο η χρήση της θεωρίας να προηγείται παρά να έπεται του πειράματος. Οι δυνατότητες των ποσοτικών θεωρητικών μεθόδων που αναλύονται σε αυτό το βιβλίο ως πρωτεύον εργαλείο έρευνας είναι τεράστιες [...] Έχει λεχθεί ότι η πραγματική δοκιμασία οποιασδήποτε θεωρίας είναι η ικανότητά της να κάνει επικίνδυνες προβλέψεις, προβλέψεις δηλαδή που μόνο αυτή η θεωρία μπορεί να κάνει ενώ οι ανταγωνιστικές θεωρίες αδυνατούν να κάνουν. Αυτό έχει εφαρμογή ιδιαίτερα σε θέματα που υπάρχει μικρή ή καθόλου εμπειρία, ακριβώς σε αυτές τις περιοχές που παράγεται πραγματικά νέα γνώση. Η επιστήμη της χημείας όπως την ξέραμε μέχρι σήμερα είναι εν μέσω μιας επανάστασης. Η επέκταση της από πειραματική σε μαθηματική επιστήμη είναι ήδη σε εξέλιξη.[43]

Ο κβαντικός χημικός Χένρι Σέιφερ θεωρούσε ότι οι ab-initio μέθοδοι αποτέλεσαν μια μικρή χημική επανάσταση, λόγω του γεγονότος ότι ένας αριθμός σημαντικών πειραματικών χημικών ενσωμάτωσαν τις κβαντοχημικές μεθόδους στα ερευνητικά τους προγράμματα εγκαταλείποντας τουλάχιστον μερικώς τις πειραματικές μελέτες.[44] Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 οι περισσότεροι χρήστες προέρχονταν από την ευρύτερη χημική κοινότητα και όχι από την κοινότητα των κβαντικών χημικών. Επίσης η βιομηχανία άρχισε να χρησιμοποιεί κάποιες από τις μεθόδους.

Η ταχύτατη εξάπλωση των κβαντοχημικών υπολογισμών μπορούσε να προκαλέσει και διάφορες αρρυθμίες. Αυτό συνέβαινε διότι αρκετοί χρήστες δεν γνώριζαν τα όρια και τους περιορισμούς των υπολογιστικών μοντέλων που χρησιμοποιούσαν και, σύμφωνα με τον Σέιφερ, σε αυτές τις περιπτώσεις «υπάρχει μεγάλη επικινδυνότητα στην εφαρμογή των ab-initio μεθόδων σε χημικά προβλήματα».[45] Σύμφωνα με τον Σέιφερ, οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί δεν είναι σαν την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) όπου το αποτέλεσμα βγάζει ένα νόημα από μόνο του. Στην περίπτωση των ab-initio μεθόδων είναι εύκολο τα αποτελέσματα να μην έχουν κανένα νόημα από χημικής άποψης, πράγμα που επιβεβαιώθηκε από πάμπολλες κακής ποιότητας κβαντοχημικές μελέτες που δημοσιεύτηκαν στη χημική βιβλιογραφία. Ήταν όμως ευτυχές το γεγονός ότι πολλοί πειραματιστές μετέφεραν την προσεκτική αντιμετώπιση των διατάξεων του χημικού εργαστηρίου στις θεωρητικές

---

[43] W. J. Hehre, L. Random, P. Schleyer & J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (New York: John Wiley, 1986), 523-524.

[44] H. F. Schaefer III, *Quantum Chemistry: The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory* (Oxford: Clarendon Press, 1984), v.

[45] ο.π.

κβαντοχημικές μελέτες.[46] Η απάντηση σε αυτή την έλλειψη γνώσης δεν θα μπορούσε παρά να είναι σεμινάρια, ημερίδες, άρθρα, βιβλία, συνέδρια τα οποία θα ξεδιάλυναν το είδος της επιστήμης το οποίο περιείχαν αυτά τα υπολογιστικά «μαύρα κουτιά».

8. Συμπεράσματα: Η αμφισβήτηση του μονοπωλίου του πειράματος ως μεθόδου παραγωγής χημικής γνώσης

Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί είναι ένα παράδειγμα υπολογιστικής περιπλοκότητας και οι κβαντικοί χημικοί από τους πρώτους χρήστες ψηφιακών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Οραματιστές σαν τον Ρόμπερτ Μάλικεν κατανόησαν από νωρίς ότι οι ποσοτικοί υπολογισμοί με ηλεκτρονικούς υπολογιστές θα μπορούσαν να φέρουν επανάσταση στη χημική έρευνα. Αυτή όμως η πίστη και φιλοδοξία ήρθε σε αντίθεση με εδραιωμένες αντιλήψεις και πρακτικές στο εσωτερικό της μικρής κοινότητας που ακόμη δεν έχαιρε ευρείας αναγνώρισης στην ευρύτερη χημική κοινότητα. Όταν οι ερευνητές που πραγματοποιούσαν εκτεταμένους ποσοτικούς υπολογισμούς αξίωσαν ένα κεντρικό ρόλο στη κοινότητα το σχίσμα έφτασε σχεδόν στο βαθμό της διάσπασης της κοινότητας σε δύο κομμάτια. Τελικά η σωφροσύνη επικράτησε.

Οι νέες μέθοδοι αρχικά ονομάστηκαν «αριθμητικό πείραμα» αλλά αυτή η ονομασία εγκαταλείφθηκε, πιθανότατα διότι η λέξη πείραμα έθετε εν αμφιβόλω την αυτονομία των υπολογισμών από τις πειραματικές μεθόδους. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 μια σειρά από ερευνητικά προγράμματα επιδίωξαν να αναπτύξουν το καλύτερο δυνατό μοντέλο το οποίο θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε όλη τη χημεία. Οι προσπάθειες ήταν άκαρπες. Το μεγάλο συμπέρασμα ήταν ότι δεν υπήρχε μια λύση για όλα. Από εκεί και πέρα πολλές και διαφορετικές ιδέες για τη μοντελοποίηση αναπτύχθηκαν, εκ των οποίων τρεις ήταν ιδιαίτερα επιδραστικές.

Τα κβαντοχημικά μοντέλα του Τζον Ποπλ έφεραν μια συστηματοποίηση στο αντικείμενο και οι εξαντλητικές δοκιμασίες των μοντέλων προσέφεραν αξιοπιστία η οποία τελικά χτίζονταν βήμα-βήμα στην πράξη. Επιπλέον, το γεγονός ότι τα μοντέλα του Ποπλ, παρά τη μέτρια ακρίβεια που διέθεταν, ήταν συγκεκριμένα και προτυποποιημένα επέτρεπε στους χρήστες να κάνουν συγκρίσεις και ουσιαστικά να χτίζουν πάνω στη δουλειά άλλων ερευνητών. Αυτός ήταν ένας σημαντικός λόγος που η «Χημεία του Θεωρητικού Μοντέλου» του Ποπλ έγινε εξ αρχής τόσο δημοφιλής στην ευρύτερη χημική κοινότητα.

Ο Ενρίκο Κλεμέντι αντιπροσώπευε μια επιστημονική κουλτούρα που θεωρούσε ότι τα πάντα μπορούσαν να αναχθούν σε υπολογισμούς. Η ασυμβίβαστη αντίληψη του σε θέματα ακρίβειας και η εκτεταμένη χρήση των ισχυρότερων ηλεκτρονικών υπολογιστών τον οδήγησε αρκετές φορές

[46] ο.π.

μακριά από τις παραδόσεις της ευρύτερης χημικής κοινότητας. Ο Κλεμέντι πίστευε στις δυνατότητες των κβαντοχημικών προσομοιώσεων. Θεωρούσε ότι μπορούν να αλλάξουν ριζικά τη χημική πρακτική.

Τέλος, ο Μάικλ Ντιούαρ αντιπροσώπευε όσο κανείς άλλος τη χημική πρακτική. Υπερασπίστηκε την πρακτική χρησιμότητα των ημιεμπειρικών μεθόδων –από ένα σημείο και έπειτα- ουσιαστικά μόνος του. Ήταν σταθερά αντίθετος στην αντίληψη ότι οι ab-initio μέθοδοι ήταν ipso facto καλύτερες από τις ημιεμπειρικές.

Οι υπολογισμοί άρχισαν από τη δεκαετία του 1970 και μετά να αναφέρονται ως προσομοιώσεις και οι περισσότεροι κβαντικοί χημικοί προσπάθησαν -χρησιμοποιώντας μεταξύ των άλλων και την αντίστοιχη ρητορική- να διαδώσουν την ιδέα ότι οι υπολογισμοί είναι μια ανεξάρτητη από το πείραμα πηγή γνώσης. Παρόλα αυτά, όπως εξηγήθηκε παραπάνω, όλες σχεδόν οι υπολογιστικές μέθοδοι είχαν «μολυνθεί» από εμπειρικά στοιχεία κατά την ανάπτυξη τους. Οι κβαντικοί χημικοί υιοθέτησαν ρητορικές στρατηγικές που έτειναν να υπερτονίζουν τη σχέση τους με τη θεωρία και να υποτιμούν το πώς οι μέθοδοι καθοδηγούνταν από το πείραμα. Αυτή η στρατηγική ήταν θεμελιώδης, καθώς το επιστημολογικό καθεστώς των νέων μεθόδων ήταν εξαιρετικά εύθραυστο. Οι πειραματικοί χημικοί έτειναν να διατηρούν ένα σκεπτικισμό απέναντι στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς.

Για αυτό τον λόγο οι συνεργασίες με πειραματικούς οργανικούς χημικούς ήταν απαραίτητες για τη διάδοση των μεθόδων και η εικονογράφηση των εγχειριδίων απαραίτητη για την κατανόηση αφηρημένων εννοιών όπως τα τροχιακά. Έτσι ένας μικρός αριθμός οργανικών χημικών άρχισε να χρησιμοποιεί συστηματικά τις νέες μεθόδους, βοηθώντας στην άμβλυνση του διάχυτου σκεπτικισμού στην ευρύτερη κοινότητα.

Σε τελική ανάλυση, οι νέες μέθοδοι είχαν να αντιμετωπίσουν το παραδοσιακό και θεμελιώδες εργαλείο του χημικού: το πείραμα. Εδώ προέκυπτε μια σειρά από ερωτήματα. Προορίζονταν οι υπολογισμοί να αντικαταστήσουν το πείραμα; Ή προορίζονταν να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά μόνο σε περιπτώσεις που ήταν αδύνατο να γίνουν πειράματα; Ποια ήταν η θέση των κβαντοχημικών υπολογισμών στον μεθοδολογικό χάρτη της χημείας;

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 ένας συμβιβασμός άρχισε να διαμορφώνεται, σύμφωνα με τον οποίο οι υπολογισμοί αντιμετωπίζονταν ως «πλήρης εταίρος με το πείραμα». Καθώς οι προσωπικοί υπολογιστές εξαπλώνονταν παντού στην κοινωνία οι δικαιολογίες για τη μη χρήση των νέων μεθόδων έπαψαν να είναι βάσιμες.

Εντωμεταξύ, από τις αρχές της δεκαετίας του 1990, μια νέα επανάσταση συντάραξε το επιστημονικό πεδίο της υπολογιστικής κβαντικής χημείας. Η εισαγωγή μεθόδων που βασίζονταν σε μια πιο απλοποιημένη μοντελοποίηση, τη Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) έφερε μια νέα επανάσταση στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Αυτή η θεωρία βασίζονταν στις απόψεις του φυσικού

Βάλτερ Κον (Walther Kohn) που είχαν αναπτυχθεί από τη δεκαετία του 1960 αλλά κανείς δεν πίστευε ότι μπορούν να έχουν την ακρίβεια που απαιτούνταν στην κβαντική χημεία. Η δουλειά μιας σειράς ερευνητών από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 και μετά άλλαξε τα δεδομένα.[47] Μέσα σε λίγα χρόνια οι DFT μέθοδοι εκθρόνισαν την πλειοψηφία των ab-initio μεθόδων, αφού κατάφεραν να επιτύχουν καλύτερη ακρίβεια με λιγότερους υπολογιστικούς πόρους. Οι μέθοδοι αυτές, βέβαια, βασίστηκαν σε όσα είχαν κατορθώσει οι προηγούμενες γενιές κβαντικών χημικών. Δεν χρειάζονταν πια να πείσουν σχεδόν κανένα για την αξία τους και την αξιοπιστία τους.

Όταν το 1998 το βραβείο Νόμπελ Χημείας δόθηκε από κοινού στους Τζον Ποπλ και Βάλτερ Κον η σημασία της Υπολογιστικής Χημείας, όπως πλέον είχε αρχίσει να ονομάζεται το ευρύτερο αντικείμενο των υπολογισμών, είχε οικουμενικά αναγνωριστεί. Ο κβαντικός χημικός Σασόν Σέικ, όταν του ζητήθηκε από την επιτροπή για την απονομή των βραβείων Νόμπελ να αποτιμήσει την πιθανή βράβευση κάποιου κβαντικού χημικού, ανέφερε ότι:

> Είμαστε μάρτυρες της αυγής μιας νέας εποχής στη χημεία, η οποία πιθανόν να αντικαταστήσει την παραδειγματική και εννοιολογική βάση της που αναπτύχθηκε στα τέλη του 19ου αιώνα και στις αρχές του 20ου, από μια νέα βάση θεμελιωμένη στη κβαντική χημεία. Αυτό κατέστη εφικτό από την αλληλεπίδραση ανάμεσα στο ποιοτικό της οπλοστάσιο και στις ισχυρότατες ποσοτικές της μεθοδολογίες. Με αυτό τον τρόπο η κβαντική χημεία δεν είναι μόνο ένα χρήσιμο εργαλείο στα χέρια των χημικών. Είναι επίσης η μήτρα και η θεμελίωση της μελλοντική χημικής σκέψης.[48]

Μετά από μια μακρά πορεία που περιλάμβανε συγκρούσεις, συμβιβασμούς, διευθετήσεις, κρίσεις και επαναορισμούς, μέσα σε ένα μεταβαλλόμενο τεχνολογικό και επιστημονικό περιβάλλον οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί στην αυγή του 20ου αιώνα ήταν πανταχού παρόντες στην ευρύτερη χημική κοινότητα. Το μονοπώλιο του πειράματος στη χημεία αμφισβητήθηκε και μέσα από μια περίπλοκη ιστορική πορεία η Υπολογιστική Χημεία εγκαθιδρύθηκε ως μια μορφή παραγωγής έγκυρης χημικής γνώσης.

---

[47] Επιλεγμένη εισαγωγική βιβλιογραφία: J. P. Perdew, "Density Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogenous Electron Gas." *Physical Review* B 33 (1986): 8822-8824; A. D. Becke, "Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior." *Physical Review* A 38 (1988): 3098-3100; C. Lee, W. Yang & R. G. Parr, "Development of the Colle–Salvetti Correlation Energy into a Density Functional of the Electron Density." *Physical Review* B 37 (1988): 785–789.

[48] Papers of Sir John A. Pople, Science History Institute Archives Philadelphia, Pennsylvania, Box 30 / 11, Haifa / Jerusalem, Israel-Lise Meitner Lecture, April 30-May 5, 2000, Nobel appreciation of John A. Pople by Sason Shaik.