

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Leonardo Lessa Pacheco

Linus Pauling e a natureza da ligação química: um percurso na história da descoberta do raio X à proposta estrutural dos ácidos nucleicos

Juiz de Fora

2024

Leonardo Lessa Pacheco

Linus Pauling e a natureza da ligação química: um percurso na história da descoberta do raio X à proposta estrutural dos ácidos nucleicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Orientador: Profa. Dra. Ivoní de Freitas Reis

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pacheco, Leonardo Lessa .

Linus Pauling e a natureza da ligação química : um percurso na história da descoberta do raio X à proposta estrutural dos ácidos nucleicos / Leonardo Lessa Pacheco. -- 2024.

232 f.

Orientadora: Ivoní de Freitas Reis

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Linus Pauling. 2. Ligações Químicas. 3. Estrutura do DNA. I. Reis, Ivoní de Freitas , orient. II. Título.

Leonardo Lessa Pacheco

Linus Pauling e a Natureza da Ligação Química: Um percurso na história da descoberta do raio X à proposta estrutural dos ácidos nucleicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 08 de março de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ivoní de Freitas Reis - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Deividi Marcio Marques

Universidade Federal de Uberlândia

Profa. Dra. Lilian Al-Chueyr Pereira Martins

Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. José Guilherme da Silva Lopes

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 23/02/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Sant Ana, Professor(a)**, em 08/03/2024, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ivoni de Freitas Reis, Professor(a)**, em 08/03/2024, às 18:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Deividi Marcio Marques, Usuário Externo**, em 11/03/2024, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Lilian Al-Chueyr Pereira Martins, Usuário Externo**, em 11/03/2024, às 15:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jose Guilherme da Silva Lopes, Professor(a)**, em 12/03/2024, às 09:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1717097** e o código CRC **75217DB2**.

Dedico este trabalho a minha esposa Ariana e as minhas filhas, Ana Clara e Laís que me inspiram em todas as minhas realizações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a possibilidade de crescimento.

A minha esposa Ariana, por estar sempre ao meu lado, me impulsionando e me dando motivos pra continuar minha jornada.

As minhas princesas Ana Clara e Laís, por serem crianças abençoadas e sempre demonstrarem muito amor e carinho ao longo de todos estes anos de estudo.

A minha orientadora Ivoni, por sempre me impulsionar e me levar adiante. Uma pessoa maravilhosa e excelente professora e pesquisadora.

Ao meus pais Juracy's que apesar da distância sempre se fizeram presentes.

As minhas irmãs Zuleyce e Sayonara por todo o apoio e carinho.

Ao meu cunhado Gil, por toda a alegria transmitida nos poucos momentos de encontros.

Ao Daniel por cuidar da minha irmã.

Ao meu cunhado ausente Felipe, que acreditou muito em mim.

A minha afilhada Yasmin e seu esposo Dhey, que sempre compreenderam minha ausência.

Ao meu sogro e sogra, Expedito e Rita que sempre me apoiaram e deram muito apoio ao longo deste processo.

Aos meu cunhados, Amanda e Heberton e todos os seus respectivos familiares por estarem sempre ao meu lado.

Aos colegas do Grupo de Estudo em Educação Química por todas as contribuições.

Aos professores titulares da Banca Examinadora de Tese de Doutorado em Química Prof. Deividi Marcio Marques, Profa. Lilian Al-Chueyr Pereira Martins, Prof. Antônio Carlos Sant'Ana e Prof. José Guilherme da Silva Lopes pelo tempo dedicado a leitura e ponderações deste trabalho. Aos professores suplentes Prof. Vinícius Catão de Assis Souza, Profa. Ingrid Nunes Derossi, Profa. Rita de Cássia Reis e Profa. Fernanda Irene Bombonato que prontamente se dispuseram a contribuir no processo.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da UFJF e a CAPES pela oportunidade de retornar aos estudos e me formar.

Todo o conhecimento à nossa disposição é muito maior do que nossa ciência moderna, como o todo é maior que a parte. Inclui as observações de gerações incontáveis de homens, suas experiências de vida e o registro de seus pensamentos sobre isso, incluindo os comentários de seus interpretes e legisladores, as histórias das ações de indivíduos e nações, especialmente em relação as crenças nas quais foram impulsionados. Tudo que os homens aprenderam de fato, desde que começaram a aprender. (William H. Bragg, 1941, p. 181)

RESUMO

No ano de 1962 o Prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina foi dividido entre três pesquisadores: James Watson, Francis Crick e Maurice Wilkins. Os dois pesquisadores iniciais determinaram o arranjo espacial da macromolécula de DNA, enquanto que Wilkins justificou, com base nos dados experimentais, a proposta de Watson e Crick. Para o desenvolvimento dos fatos, alguma química foi necessária e podemos ter como referência, a contribuição de Rosalind Franklin e de seu orientando de doutorado, Raymond Gosling, no processo. Os dois produziram por meio da difração de raios X do DNA cristalizado, imagens de alta resolução que possibilitaram a interpretação da estrutura da molécula por Watson, Crick e Wilkins. Para o desenvolvimento da técnica de difração dos raios X, que possibilitou a interpretação da localização dos átomos em um cristal, destacamos as contribuições de muitos cientistas como William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, respectivamente pai e filho. Henry Bragg aprimorou a técnica e melhorou o equipamento dos raios X, enquanto que seu filho, reinterpreto os dados de difração dos raios X, o que levou a uma lei ainda hoje utilizada, para uma boa aproximação da real disposição dos átomos em uma rede cristalina. Portanto, é possível verificarmos a existência de uma dependência da técnica de determinação espacial dos átomos, à descoberta dos raios X, por Wilhelm Röntgen. Utilizando tubos desenvolvidos por William Crookes, e tendo como base teórica as produções Heinrich Hertz e Phillip Lenard, foi possível a Röntgen verificar o fenômeno de luminescência fora dos tubos de vidro, levando a predição deste novo tipo de radiação. Unindo a técnica desenvolvida de difração dos raios X, à interpretação do arranjo espacial dos átomos, temos o Engenheiro Químico Linus Carl Pauling. Desde pequeno ele se aproximou das ciências, da Química e se interessou em compreender os motivos dos átomos permanecerem unidos na formação das substâncias. Dentre todas as suas produções, destacamos sua pesquisa relacionada a natureza das ligações químicas, propriedade fundamental para a compreensão das configurações espaciais dos átomos, nos compostos químicos. Pauling por meio deste entendimento, desenvolveu um método próprio de previsão das estruturas espaciais, que levou à proposta de Watson e Crick da dupla hélice do DNA. Nossa análise em relação a trajetória de Pauling culmina em sua sugestão antecipada, de uma tripla hélice para o DNA e buscamos justificar a proposta desta estrutura, por meio de uma reflexão historiográfica deste acontecimento. Para tanto, analisamos fontes históricas primárias e secundárias, à luz de referenciais contemporâneos da historiografia da ciência. Por meio da análise textual discursiva, com o objetivo de produzir um estudo de caso histórico, foi possível fundamentar e justificar, frente as adversidades que surgiram no processo, o engano de Pauling.

Constatamos que apesar de ter publicado o DNA na forma de uma tripla hélice, sem ela, não seria possível a dupla hélice de Watson e Crick.

Palavras-chave: Linus Pauling; Ligação Química; Estrutura do DNA.

ABSTRACT

In 1962, the Nobel Prize in Physiology and Medicine was shared between three researchers: James Watson, Francis Crick, and Maurice Wilkins. The two initial researchers determined the spatial arrangement of the DNA macromolecule, while Wilkins justified, based on experimental data, Watson and Crick's proposal. For the development of the facts, some chemistry was necessary and we can take as a reference the contribution of Rosalind Franklin and her doctoral advisor, Raymond Gosling, in the process. The two produced high-resolution photographs through X-ray diffraction of crystallized DNA that enabled the interpretation of the molecule's structure by Watson, Crick, and Wilkins. For the development of the X-ray diffraction technique, which made it possible to interpret the location of atoms in a crystal, we highlight the contributions of many scientists such as William Henry Bragg and William Lawrence Bragg, father and son respectively. Henry Bragg improved the technique and X-ray equipment. At the same time, his son reinterpreted the X-ray diffraction data, which led to a law still used today, for a good approximation of the real arrangement of atoms in a crystalline lattice. Therefore, it is possible to verify the existence of a dependence on the technique for spatial determination of atoms, on the discovery of X-rays, by Wilhelm Röntgen. Using studies developed by William Crookes, and taking as a theoretical basis the productions of Heinrich Hertz and Phillip Lenard, Röntgen could verify the frequency of luminescence outside the glass tubes, leading to a prediction of this new type of radiation. We have Chemical Engineer Linus Carl Pauling, combining the developed technique of X-ray diffraction with the interpretation of the spatial arrangement of atoms. From an early age, he moved away from science and chemistry and became interested in understanding why atoms remain together in the formation of substances. Among all his productions, we highlight his research related to the nature of chemical bonds, a fundamental property for understanding the spatial configurations of atoms in chemical compounds. Pauling, through this understanding, developed his method for predicting spatial structures, in addition to taking Watson and Crick's proposal for the DNA double helix. Throughout Pauling's trajectory, we analyzed a single incident, the suggestion of a triple helix for DNA, and we sought to justify it within an entire historiographical reflection on this event. Considering the role of chemical bonds in understanding the spatial configurations of atoms in compounds, this thesis reflects on Pauling's error in the triple helix and the context that led him to determine the structure of the macromolecule, taking as a starting point the contribution of scientist in theoretical development, which justifies the union of atoms in substances. To this end, we analyzed primary and secondary historical sources, in the light

of contemporary references in the historiography of science. Through discursive textual analysis, intending to produce a historical case study, Pauling's error was fundamental and justified, given the adversities that arose. We found that despite having made a mistake in proposing a triple helix, it would not have been possible to determine Watson and Crick's double helix without it.

Keywords: Linus Pauling; Chemical Bond; DNA structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Esquema de rotação demonstrado por Crookes.....	23
Figura 02 - Tubo de vidro utilizado por Crookes 1879.....	24
Figura 03 - Algumas modificações do aparato nos experimentos de William Crookes.....	24
Figura 04 - Tubo de Crookes.....	25
Figura 05 - Tubo de Crookes para a trajetória retilínea da luz.....	27
Figura 06 - Tubo de Crookes para o desvio das moléculas.....	29
Figura 07 - Verificação no desvio da trajetória das moléculas.....	30
Figura 08 - Tubo de vidro utilizado por Crookes para verificar as mudanças nas velocidades das moléculas.....	31
Figura 09 - Tubo de vidro utilizado por Crookes para verificar a trajetória dos “raios moleculares”.....	34
Figura 10 - Tubo de vidro utilizado por Hertz.....	38
Figura 11 - Observação do espalhamento dos raios catódicos de Lenard (1894).....	41
Figura 12 - Imagem da segunda página do artigo de Röntgen “Sobre um novo tipo de raios”.....	46
Figura 13 - Trechos dos jornais do Rio de Janeiro do dia 14 de fevereiro de 1896.....	48
Figura 14 - <i>The Journal</i> , do dia 02 de fevereiro de 1896 – Jornal de Nova Iorque.....	48
Figura 15 - Fotografias de Röntgen.....	51
Figura 16 - Esquema de rotação demonstrado por Crookes.....	52
Figura 17 - Imagem de uma parte do laboratório de Röntgen em 1896.....	52
Figura 18 - Tubos de descarga.....	53
Figura 19 - Fotografias de raios X obtidas em 1896.....	54
Figura 20 - Charles Barkla.....	58
Figura 21 - Experimento de Barkla para a determinação da polarização dos raios X.....	61
Figura 22 - William Henry Bragg.....	63
Figura 23 - Jean Perrin.....	70
Figura 24 - Primeira página do primeiro artigo publicado por Böhr em 1913 sobre a constituição atômica.....	74
Figura 25 - Capa da tese de doutorado de Linus Pauling.....	76
Figura 26 - Página inicial do artigo de H. Bragg sobre as propriedades de alguns tipos de radiação.....	81
Figura 27 - Certificado de candidatura de Henry Bragg a Royal Society.....	95

Figura 28 - Certificado de candidatura de Henry Bragg assinado por Rutherford.....	96
Figura 29 - Autenticação de Sommerfeld para a pesquisa de von Laue.....	98
Figura 30 - Rascunho da carta de Pauling a Sommerfeld.....	99
Figura 31 - Primeira imagem gerada pelo grupo de pesquisa de von Laue em 1912	103
Figura 32 - Aparelho experimental usado para a descoberta da difração dos raios X por cristais.....	104
Figura 33 - Esquema do aparato experimental de Laue.....	104
Figura 34 - Imagens nítidas da difração dos raios X por um cristal de CuSO ₄ . Chapa fotográfica atrás do cristal.....	105
Figura 35 - Imagens de difração dos raios X por um cristal de ZnS por von Laue e seus colaboradores em 1912.....	106
Figura 36 - Explicação sugerida por Laue para justificar as manchas obtidas na fotografia do cristal de ZnS.....	110
Figura 37 - Farmácia em Condon em 1900.....	118
Figura 38 - Foto do dia do casamento dos pais de Pauling. Sua mãe, Isabelle Darling e seu avô materno, Linus Wilson Darling (1855-1910) em 1900.....	119
Figura 39 - Lucy Isabelle Darling (1881-1926) com seu filho Pauling em 1911.....	119
Figura 40 - Herman Pauling e seus filhos, Linus e Pauline.....	120
Figura 41 - Folheto do Jornal com a carta de Herman pedindo auxílio para leitura do filho. Na imagem, se encontra marcada em vermelho.....	121
Figura 42 - Imagem do aparelho de raios X da mesa de Pauling em 1925.....	126
Figura 43 - Identificação da estrutura do C ₆ H ₁₂ N ₄	128
Figura 44 - Imagens que justificam a ligação química por Gilbert Lewis.....	136
Figura 45 - Compostos isostéricos.....	138
Figura 46 - Fórmulas eletrônicas de Lewis de alguns compostos isostéricos e suas respectivas energias calculadas.....	139
Figura 47 - Fórmulas estruturais de uma amida.....	140
Figura 48 - Fórmulas eletrônicas para o íon carbonato.....	143
Figura 49 - Fórmulas eletrônicas para o grafite.....	144
Figura 50 - Fórmulas de Lewis para benzeno, naftaleno e antraceno.....	145
Figura 51 - Imagens do íon amônio e do íon fosfato.....	149
Figura 52 - Imagens do formato espacial das autofunções s e p segundo o artigo de Pauling.....	160
Figura 53 - Combinação das duas autofunções anteriores.....	160

Figura 54 - Representação das autofunções d.....	164
Figura 55 - Ligações com um único elétron.....	169
Figura 56 - Raios Iônicos.....	172
Figura 57 - Diagrama que representa uma parte da configuração eletrônica de alguns metais de transição.....	174
Figura 58 - Aditividade e energia de ligação.....	178
Figura 59 - Escala de eletronegatividade.....	179
Figura 60 - Dimensões da cadeia de uma proteína.....	194
Figura 61 - Estruturas de cadeias de proteínas.....	195
Figura 62 - Imagens de raios X de 1947.....	199
Figura 63 - Imagens publicadas das fotografias de DNA.....	200
Figura 64 - Primeira folha da carta de Randall, diretor do laboratório do King's College.....	204
Figura 65 - Anotações do seminário ministrado por Franklin em 1951.....	205
Figura 66 - Imagem relacionada a obtenção do modelo de tripla hélice por Pauling.....	210

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 – Contexto e cientistas fundamentais	18
Fluxograma 2 – Contexto e cientistas fundamentais	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	O COLETIVO DA DESCOBERTA DOS RAIOS X	17
2.1	CROOKES E OS RAIOS CATÓDICOS.....	19
2.2	HERTZ E OS RAIOS CATÓDICOS.....	33
2.3	LENARD E OS RAIOS CATÓDICOS.....	38
2.4	RÖNTGEN E OS RAIOS X.....	42
3	RAIOS X E SUAS APLICAÇÕES NA ESTRUTURAÇÃO MOLECULAR..	52
3.1	CHARLES BARKLA E OS RAIOS X.....	53
3.2	HENRY BRAGG E OS RAIOS X.....	60
3.3	MAX VON LAUE E OS RAIOS X.....	94
4	PAULING E A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA.....	114
4.1	PAULING E SEU INTERESSE EM QUÍMICA.....	116
4.2	PAULING E SEU INTERESSE NA IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA DA MATÉRIA.....	123
4.3	PAULING EM SEU PÓS-DOCTORADO: ALGUNS DE SEUS ESTUDOS E DOS SEUS CONTEMPORÂNEOS.....	127
4.4	ALGUNS ARTIGOS DE PAULING SOB VIÉS DA LIGAÇÃO QUÍMICA.....	135
4.5	A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA.....	156
5	A DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DO DNA E OS ESTUDOS DE PAULING.....	185
5.1	BREVE HISTÓRICO SOBRE O CONTEXTO PARA A DESCOBERTA DO DNA.....	182
5.2	PAULING E AS ALFA-PROTEÍNAS.....	187
5.3	A PROPOSTA DA TRIPLA HÉLICE.....	196
6	CONCLUSÕES.....	216
	REFERÊNCIAS.....	221

1 INTRODUÇÃO

Durante anos Linus Carl Pauling (1901-1994) dirigiu-se a Berkeley, nos Estados Unidos para ministrar um curso de físico-química para os estudantes da Faculdade de Química a convite de Gilbert Newton Lewis (1875-1946), pesquisador e diretor do Departamento de Química daquela instituição (PAULING, 1984).

Os dois possuíam grande interesse no entendimento do mecanismo das ligações químicas e embora tenham se encontrado algumas vezes fora do ambiente profissional, nunca publicaram nenhum trabalho em conjunto, caso intrigante, já que possuíam um grande entendimento químico, do ponto de vista prático e teórico, publicando separadamente, trabalhos em várias áreas, ao longo da carreira de ambos. (HILDEBRAND, 1947 & DUNITZ, 1997).

Gilbert Lewis definiu a ligação como sendo o par eletrônico, não fazendo diferenciação se o elétron é transferido ou compartilhado, pois, a partir de uma proposta estrutural chamada de “átomo cúbico” (LEWIS, 1916, p. 767) a ligação química se definia pelo par de elétrons.

A proposta de emparelhamento eletrônico de Lewis, na perspectiva de Toma (1997) foi: “inerente a questão da afinidade dos átomos pelos elétrons [...], bem como a questão da igualdade e desigualdade com que estes são atraídos pelo núcleo” (p. 09), desse modo, nos aproximamos de Pauling, pois, além de reeditar o conceito de eletronegatividade¹ em termos das energias de ligação, ele evidenciou três características importantes para a ligação entre os átomos: “polaridade, distância e energia” (TOMA, 1997, p. 09).

Pauling foi a Europa² com uma bolsa de pós graduação para estudar com nomes já consagrados na Quântica (HUDSON, 1992), tendo passado um ano de seus estudos no laboratório de Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), que estudou matematicamente as órbitas circulares de Niels Henrik David Böhr (1885-1962) em 1916. Sommerfeld considerou a probabilidade de algumas órbitas na eletrosfera atômica terem o formato elíptico e em função disso, houve a necessidade de caracterizar cada nível ocupado pelo elétron por um segundo número quântico (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992).

¹ O termo eletronegatividade já havia sido detalhado por Irving Lngmuir (1881-1957). Ele que divulgou a proposta da ligação de valência do par de elétrons de Lewis entre os anos de 1919 a 1921, afirmou em 1919 que os elementos químicos poderiam ser “eletronegativos [...] quando assumiam as formas estáveis [...] ao receber elétrons”. (p. 876)

² A bolsa lhe encaminhou para a Alemanha, no Instituto de Física Teórica de Munique, onde foi orientado por Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), em 1927 foi a Copenhage, estudando com Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978) e no mesmo ano, foi a Zurique, trabalhando diretamente com os assistentes de Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961) (DUNITZ, 1997).

Segundo Gonçalves-Maia (2016), o interesse de Pauling a obra de Lewis relacionada ao par de elétrons compartilhado, ocorreu enquanto era bolsista em sua graduação na *Oregon State Institute*. Ele ficou fascinado com a explicação de Lewis para a ligação, simples, mas eficiente, devido a formação do par eletrônico ligante (LEWIS, 1916). Este fascínio pode ser notado pela citação a seguir, da primeira parte do primeiro artigo relacionado aos estudos de Pauling na Europa em relação a ligação química:

as forças relativas das ligações formadas por diferentes átomos, os ângulos entre as ligações, a livre rotação ou a falta de rotação livre sobre os eixos das ligações, a relação entre o número quântico de elétrons da ligação, bem como a quantidade e o arranjo espacial das ligações, etc. Uma teoria completa dos momentos magnéticos de moléculas e íons complexos também foi desenvolvida, e foi mostrado que, para muitos compostos que envolvem elementos do grupo de transição, essa teoria, juntamente com as regras para as ligações de pares de elétrons, leva a uma determinação única das estruturas eletrônicas, bem como uma determinação definitiva do tipo de ligação envolvida” (PAULING, 1931a, p. 1367).

Com sua pesquisa sobre as ligações químicas Pauling desvendou a estrutura das α -queratinas e de algumas outras proteínas (PAULING e COREY, 1951) tomando como partida toda a sua experiência na interpretação dos dados gerados por seus estudos anteriores com cristalografia, obtidos da difração de raios X e seus conhecimentos relativos à maneira como os átomos se combinam para formarem as substâncias, desenvolvidos em virtude de seu estudo de pós-doutorado sobre a ligação química.

A pesquisa proposta foca nas suas contribuições a compreensão da estrutura do DNA a partir do seu entendimento em relação as ligações químicas, sem perder de vista todo o contexto necessário a este entendimento. Como exemplo vale destacar o esforço de Pauling por meio de modelos de papel na determinação da estrutura espacial de uma α -proteína (PAULING, 1948).

Nessa perspectiva o trabalho sugerido, foi alinhado aos estudos de Vidal e Porto (2012): “o uso de conhecimentos científicos atuais pode enriquecer a interpretação de ideias e relatos do passado, sem perder de vista a ciência como fenômeno cultural e incorrer em anacronismos” (p. 294). Portanto, compreender a natureza da ligação química norteia o estudo e impulsiona o entendimento da estrutura molecular dos ácidos nucleicos por parte do cientista e professor Linus Pauling.

No processo surgirão análises de trabalhos publicados e do contexto que envolveu as produções dos cientistas como: William Crookes (1832-1919), Rosalind Elsie Franklin³ (1920-

³ Química britânica nascida em Londres, uma das mais brilhantes pesquisadoras inglesas do século XX, a qual, empregando a técnica da difração dos raios-X, concluiu que o DNA tinha forma helicoidal (1949). Contribuiu também para o entendimento das estruturas moleculares do RNA, dos vírus, do

1958) estudiosa diretamente responsável pelo dado empírico respectivo a dupla hélice do DNA (SILVA, 2007), bem como os de James Dewey Watson (1928-) e Francis Harry Compton Crick (1916-2004). Ambos receberam o prêmio Nobel de Medicina, em 1962, pela determinação estrutural da fita de DNA e a verificação de sua auto capacidade de duplicação (THIEMANN, 2003).

Vale destacar que ao longo deste estudo, identificando a trajetória de Pauling e sua compreensão das ligações químicas, nos propusemos também a reconhecer no trabalho de Pauling, traços das ideias do par compartilhado de Lewis⁴.

O percurso metodológico desta pesquisa é de natureza qualitativa e de cunho documental, tomando como referencial a contemporânea historiografia da ciência que envolve registros originais da época e trabalhos de historiadores da ciência, que se relacionam diretamente ao contexto de produção de Pauling, em torno da temática relacionada a estrutura do DNA. Nesse sentido podemos citar um trecho do estudo de Godoy (1995): “um fenômeno pode ser melhor compreendido no contexto em que ocorre e do qual é parte, devendo ser analisado numa perspectiva integrada” (p. 21).

Desse modo, foi realizada uma seleção de textos originais, fontes primárias, publicados por Linus Pauling entre os anos de 1928 e 1953, bem como das cartas trocadas entre Linus Pauling a diversos cientistas de todo o mundo, disponíveis no portal da Universidade do estado de Oregon, local onde Pauling bacharelou-se em ciências⁵. Além disso, ao longo desta tese foram analisados outros trabalhos publicados por ele, que contemplem de algum modo, uma reflexão sobre a ligação química ou que sustente seu interesse no entendimento estrutural de moléculas biológicas.

Tal metodologia nos permitirá realizar um estudo de caso, amparado em Yin (2001) como referencial teórico. Além de todo o acervo mencionado e tendo em vista a necessidade de contextualização para o desenvolvimento de nossa pesquisa, o estudo foi realizado partindo da necessidade de se entender a descoberta dos raios X, o debate em torno de sua natureza até sua aplicação à compreensão da estrutura de cristais e de sua aplicação para o entendimento do DNA.

carvão mineral e do grafite. Embora seus trabalhos sobre o carvão e o vírus tenham sido apreciados durante a sua curta vida, suas contribuições para a descoberta da estrutura do DNA tiveram amplo reconhecimento póstumo.

⁴ Esta parte inicial da pesquisa foi publicada nos Anais do 20º Encontro Nacional de Ensino de Química 2020. Link de acesso ao artigo: <https://www.even3.com.br/anais/enegpe2020/245460-influencia-do-atomo-cubico-e-do-par-compartilhado-de-lewis-para-a-proposta-de-pauling-a-respeito-da-ligacao-quimi/>.

⁵ Disponível em <http://scarc.library.oregonstate.edu> Acessado em 15 de julho de 2020.

Vale ressaltar que este recorte a partir da descoberta dos raios X, segundo o olhar metodológico destacado anteriormente, vai ao encontro da nossa linha de pesquisa à medida que Pauling, em seu doutoramento foi responsável pela determinação estrutural de alguns cristais por meio da difração dos raios X na cristalografia e foi graças ao desenvolvimento dessa técnica que a identificação estrutural do DNA, foi possível, o que nos motivou a iniciarmos nossa trajetória destacando algumas pesquisas que se relacionavam a descoberta de Röntgen.

Nossa intensão com essa metodologia, é encontrar critérios consistentes com as épocas em que o conhecimento em relação as ligações e a determinação estrutural de compostos químicos, esquivando de uma expectativa obsoleta nesta pesquisa. A intenção portanto desta tese, com toda essa seleção de material e diferenciação de fontes, primárias e secundárias (MARTINS, 2005) é responder a seguinte questão: Baseado nas contribuições de Linus Pauling e de seus contemporâneos sobre a teoria das ligações químicas, tendo em vista os trabalhos e discussões que formam a base deste entendimento e levando em conta o contexto familiar, social e acadêmico do cientista, o que pode ter influenciado na determinação e compreensão equivocada de Pauling da estrutura espacial do DNA?

A literatura secundária, que na definição de Martins (2005) são: “estudos historiográficos e obras de apoio a respeito do período e dos autores investigados” (p. 310), que compõe as fontes secundárias da nossa pesquisa, foi buscada nos periódicos internacionais da área de História da Ciência nos quais podemos citar: *Isis, The British Journal for the History of Science, Proceedings of the Royal Society, Nature* além de obras de distintos biógrafos como Serafini (1989), Hager (1995), Dunitz (1997) e Gonçalves-Maia (2016) e de outros pesquisadores como o trabalho de Hudson (1992), Thiemann (2003), Watson (2003), Ferreira (2004), Levada e Levada (2010), Watson (2014) e Greenberg (2017).

Nacionalmente nossa pesquisa documental contemplou periódicos como a revista Química Nova e Química Nova na Escola, pela sua relevância nas publicações de História da Química, além do periódico Revista Brasileira de História da Ciência, História da Ciência e Ensino: construindo interfaces e da Revista História, Ciência, Saúde - Manguinhos, muito importantes para a divulgação da pesquisa em História da Ciência no Brasil.

No capítulo 02 da nossa tese buscou-se entender a descoberta do raio X a partir do desenvolvimento dos estudos de Crookes, bem como os principais cientistas e as técnicas por eles desenvolvidas a luz da História das Ciências com vistas na Estrutura Molecular. No capítulo 03, procurando tornar evidente aqueles que debatiam a difração de raio X, foi realizado um estudo historiográfico resgatando a proposta inicial de aplicação dos raios X para a

determinação estrutural de cristais, passando por um intenso debate entre um dos precursores dessa técnica.

No capítulo 04 buscamos destacar o contexto familiar, social e acadêmico de Pauling, bem como aqueles que diretamente influenciaram Pauling em sua jornada acadêmica e em sua trajetória para lançar as bases do entendimento químico da natureza da ligação. Neste capítulo também foi realizado um recorte sobre a série de artigos intitulados *The Nature of the Chemical Bond*. No capítulo 05, além de demonstrarmos o contexto para o entendimento historiográfico da estrutura do DNA, nos debruçamos por responder nossa questão de pesquisa com toda a base solidificada por nossa metodologia de pesquisa.

2 O COLETIVO DA DESCOBERTA DOS RAIOS X

Linus Carl Pauling (1901-1994) em boa parte de sua carreira se dedicou ao entendimento das ligações químicas e construiu um entendimento que justificou a formação da ligação química para além das propostas de Gilbert Newton Lewis (1875-1946)⁶. Pauling publicou suas ideias num primeiro momento em 1931⁷ no *Journal of the American Chemistry Society* e algum tempo depois num livro publicado em 1939, com o título *The Nature of the Chemical Bond*.

De acordo com Bensaude-Vincent e Stengers (1992) o final do século XIX foi marcado por aproximar os cientistas de um novo tipo de fenômeno: “os raios” (p. 319) e por isso, nesse primeiro capítulo do nosso estudo iremos focar em analisar a importância a descoberta dos raios X, bem como os principais cientistas envolvidos, deixando para o próximo capítulo a justificativa para sua utilização na identificação de estruturas cristalinas e moleculares por Pauling. Conforme estudamos o contexto da produção do conhecimento a respeito dos subsídios originados pela técnica de incidência de raio X, acreditamos no surgimento do significado para a ligação química (OKI, 2004).

Nessa perspectiva nos prenderemos a analisar alguns cientistas e suas produções, responsáveis por construir a base para o entendimento das ligações a partir do século XIX, embora tenhamos conhecimento que as investigações pelo efeito da passagem de corrente elétrica por gases de baixa pressão em tubos de vidro, tenha se iniciado no século XVII, conforme estudo apresentado por Pereira (2012).

Com base nessa importante tarefa de atribuir significados a partir do contexto de produção científica nos encontramos alinhados ao trabalho de Fernandes *et al* (2018):

O conhecimento científico é entendido como um complexo processo de permanências e rupturas influenciadas pelo contexto social e histórico da época, sendo a verdadeira compreensão de uma determinada teoria advinda do estudo das diversas hipóteses que foram postuladas ao longo da pesquisa (p. 68).

⁶ Duas obras de Lewis se tornam relevantes nesse processo e farão parte do contexto de nossa análise: *The Atom and the Molecule* (1916) e seu livro *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (1923). A primeira é importante porque é nela que Lewis constrói a teoria propondo um modelo chamado de átomo cúbico (p. 767) enquanto que no seu livro, ele amplia a formação do par eletrônico ao contextualizar o átomo cúbico dentro dos modelos atômicos na tentativa de abranger suas ideias. Como ele mesmo escreveu no prefácio: “encontrei pouca necessidade de subtrair frente as opiniões lá estabelecidas [aquelas publicadas no artigo de 1916], embora haja agora, muito a adicionar”.

⁷ *The Nature of the Chemical Bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.*

Nesta citação há uma aparente contradição se pensarmos na hipótese, como uma ideia que está sendo testada e postulado, como sendo uma proposição que é aceita sem demonstração. Entretanto, os autores apontam para a jornada de construção de conhecimento científico.

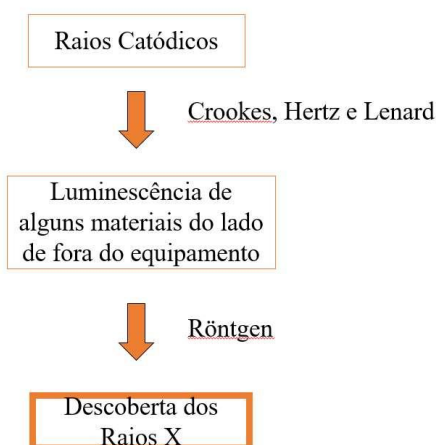
Portanto, o sentido aqui é perceber que alguns postulados, ao longo de um determinado estudo, puderam ser convertidos em hipóteses, à medida que houve uma evolução do pensamento científico e das ferramentas necessárias para a demonstração de uma determinada ideia ao longo do tempo, reformulando talvez, algum conceito científico.

Amparado por essa ideia que assumimos tal como Cebulsky e Matsomoto (2014):

A História da Química tem uma grande importância dentro da Ciência; é através dela que podemos refletir quanto ao progresso que o homem tem feito no decorrer dos séculos, adquirindo experiência, investigando e descobrindo fatos que fizeram com que o modo de vida de seguidas gerações pudesse ser melhorado (p. 03).

Portanto a partir da citação acima, daremos uma atenção, no contexto inicial a descoberta dos raios X por Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) professor de física na Bavária, Alemanha, o qual por meio da utilização da ampola de William Crookes (1832-1919), produziu fluorescência⁸ ao incidir sobre um anteparo coberto com cianureto de bário e platina (ARRUDA, 1996).

Fluxograma 1 - Contexto e cientistas fundamentais



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O próprio Crookes antes de Röntgen, chegou a produzir os raios X entretanto, não chegou a reconhecê-los. “Os corpos atingidos pelos raios catódicos⁹ tornam-se fontes de novas

⁸ Fluorescência: Quando na transição eletrônica ocorre emissão de luz e ela para, ao desligar a fonte de energia.

⁹ Nome atribuído Por Eugen Goldstein (1850-1930) no ano de 1876 a radiação luminosa originada do eletrodo negativo, chamado de cátodo. Ela movia-se do cátodo para o ânodo, quando esses polos se encontram afastados dentro de uma ampola de vidro preenchida por um gás rarefeito (GUARNIERI, 2015; LUNNON, MAUSLAY, MONKTON E WANG, 1931).

radiações, ou seja, os famosos raios X descobertos pelo professor Röntgen. Para explicar todos esses fenômenos, Crookes apresentou sua hipótese de matéria radiante” (RIGUI, 1904, p. 33; MOULD, 2017).

Essa citação nos permite concluir que embora Crookes tenha justificado a observação experimental e tenha explicado o fenômeno por ele observado, não o diferenciou das demais radiações envolvidas nas emissões de radiação por ele estudadas, antes da publicação de Röntgen.

2.1 CROOKES E OS RAIOS CATÓDICOS

William Crookes nasceu em Londres e foi assistente de August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) na *Royal College of Chemistry*. Ingressou nessa instituição para se tornar químico orgânico e por ser assistente de Hoffman participou das reuniões na *Royal Institution*, onde conheceu Michael Faraday (1791-1867) (MOULD, 2017).

Crookes também trabalhou no Departamento de Meteorologia de Oxford em 1854, foi professor no *Chester Training College* em 1855 e fundou uma revista chamada de *Chemical News* em 1859. Nesse ponto iniciaremos a análise de suas obras que remetem diretamente à interpretação dos experimentos que envolvem a compreensão da radiação originada nos tubos de baixa pressão.

Para entendermos a caracterização dos raios produzidos por Crookes¹⁰, estudaremos seus três artigos publicados no ano de 1879¹¹ diretamente relacionados aos seus experimentos com a luz no tubo de vidro, atravessando um gás de baixa pressão. Seguiremos a sequência publicada, ou seja, para análise dos trabalhos de Crookes, manteremos uma cronologia.

Os três trabalhos publicados por Crookes na *Philosophical Transactions*, todos em relação às observações realizadas com os experimentos dos raios catódicos em 1879 seguem listados abaixo:

A) On repulsion resulting from radiation – Part VI;

¹⁰ Partiremos nossa análise de Crookes embora reconhecemos tal como Peh (1995) a cronologia envolvida nos estudos dos raios catódicos, tendo como ponto de partida os trabalhos sobre a matéria radiante de Michael Faraday (1791-1867), a observação da fluorescência verde no tubo de vácuo primeiramente por Julius Plücker (1801-1868) e as definições propostas por Gotthilf-Eugen Goldstein (1850-1930) em 1876, propondo em seus experimentos, cátodos côncavos com objetivo de acentuar a projeção da “radiação”.

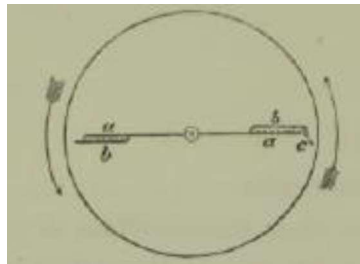
¹¹ Intitulado *On the Illumination of Lines of Molecular Pressure, and the Trajectory of Molecules*.

- B) The Bakerian Lecture - On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules;
- C) Contributions to molecular physics in high vacua. Magnetic deflection of molecular trajectory - Laws of magnetic tratraion on high and low vacua - Phosphorogenic properties of molecular discharge.

No primeiro deles Crookes debruçou-se sobre o entendimento da ação da luz no “movimento de um radiômetro”¹² (CROOKES, 1879a, p. 87). Ou seja, embora o primeiro artigo não trate diretamente dos raios catódicos, contém a observação de um fenômeno dentro de um tubo de vidro com alto vácuo, além de no artigo posterior de Crookes, ter sido adicionado um sistema em hélice, análogo ao radiômetro para o estudo dos raios catódicos.

Crookes, 1879a, propondo o equipamento abaixo, observou a rotação das linhas do equipamento, quando ele foi montado apenas por dois pares de palhetas pintados alternadamente com cor preta e outro lado sem pintura. Os discos foram feitos de mica:

Figura 01 - Esquema de rotação demonstrado por Crookes



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879a)

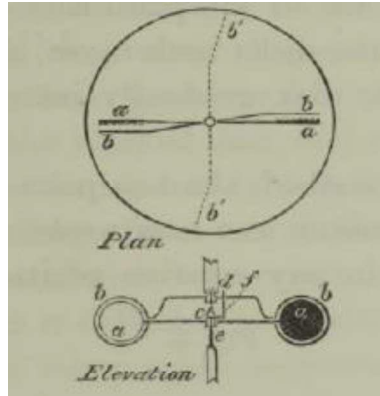
No centro das placas os pontos pretos indicam a face que as lâminas foram pintadas e sugeriu como explicação que a face pintada de preto é aquecida pela luz, de tal modo que troca calor com as moléculas gasosas em contato com a superfície da mica, impulsionando a rotação no sentido anti-horário (CROOKES, 1879a).

Porém ao modificar o aparato, substituindo as partes móveis de mica por 2 discos apenas, Crookes levou em consideração que talvez, tivesse existindo uma reação entre as

¹² Em um trabalho anterior publicado em 1875, Crookes também estudou o radiômetro, mas em outra perspectiva, relacionando a rotação das hélices do aparato ao sistema solar, na intenção de construir dados que relacionavam a rotação dos corpos ao redor do sol como consequência da força exercida pela sua luz. Mas no ano seguinte, suas conclusões foram refutadas por Hicks (1876) por falta de evidências da direta influência da luz solar no movimento dos planetas, porém afirmou: “Não tenho a menor dúvida de que, sob certas circunstâncias, a luz pode repelir corpos sólidos [...], se as conclusões de Sr. Crookes forem confirmadas, pode-se descobrir a rápida extensão das caudas dos cometas quando se aproximam do sol.” (HICKS, 1876, p. 347)

moléculas da parte pintada de preto e entre as moléculas externas, desse modo, esse consumo de matéria originaria uma repulsão entre as moléculas inativas e ativas, movendo o aparato construído. Nesse ponto, Crookes ao invés de utilizar a luz natural, utilizou como fonte de radiação uma vela:

Figura 02 - Tubo de vidro utilizado por Crookes para seus estudos

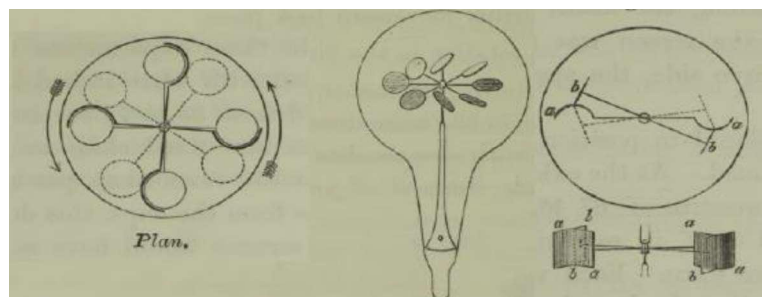


Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879a)

Mantendo os dois discos fixos em uma haste Crookes verificou um aumento de rotação todas as vezes que a luz incidia sobre a parte preta do disco e observou também que a intensidade da fonte luminosa interfere na velocidade de rotação, a medida que modifica a temperatura dos lados dos discos (Crookes, 1879a).

Na verdade, uma de suas sugestões para explicar o fenômeno foi a diferença de temperatura originada entre as duas faces do disco. Crookes propôs algumas modificações no radiômetro, substituindo a mica por alumínio, mudando de disco para placas e ainda, apoiando pequenas placas de mica a hastes côncavas e convexas, mas mesmo com todas essas modificações a justificativa para a rotação, continuou em função da pressão que as moléculas da radiação causavam na superfície do aparato.

Figura 03 - Algumas modificações do aparato nos experimentos de William Crookes



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879a)

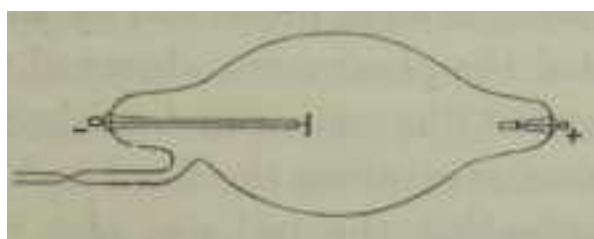
É claro que de acordo com toda a produção científica do final do século XIX e início do século XX, já conseguimos explicar o que provoca a rotação das placas pela incidência da radiação. Nas palavras de Lunnazzi e Souza (2021):

Estando em equilíbrio térmico inicialmente, ao esquentarmos o bulbo, esquentamos o ar e essa energia maior de suas moléculas é mais absorvida pelo lado preto das palhetas e com ela gera-se o movimento por esse lado. Já ao esfriá-lo, o lado claro transfere com mais facilidade ao ar, a energia cinética de suas moléculas, recebendo mais empuxo pelo efeito de reação. (p. e-20200357-3)

Desse modo esses autores justificaram que a verdadeira ação do movimento, deve-se ao gás residual das bordas das hélices e não à pressão das moléculas na face escura, aquela de maior temperatura. Seguiu o trabalho adicionando modificações no seu aparato que justificavam a movimentação térmica das moléculas aquecidas colidindo nas hélices do aparato e por esse motivo, não prolongaremos na análise desse artigo.

Porém, no segundo artigo de Crookes (1879b), seu objetivo já nos aproximou da fundamentação teórica que compõe a base da descoberta de Röntgen e se propôs a investigar “o conhecido espaço escuro em volta do polo negativo” (p. 135), montando um aparato que possuía a seguinte montagem básica:

Figura 04 - Tubo de Crookes



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela *Royal Society* (1879b).

Por meio desse aparelho e de algumas modificações, Crookes mostrou que um raio originado do polo negativo, que naquele momento e ao longo de todo seu trabalho ele chamou de ‘moléculas’¹³, atravessava a pequena camada de ar rarefeito dentro de um tubo de vidro, entre dois terminais de cargas opostas espaçados.

¹³ De acordo com Bensaude-Vincent e Stengers (1992) os raios catódicos foram redefinidos em significado e chamados de “elétrons” (p. 327). Desse modo devemos ter alguma atenção porque iremos encontrar no nosso estudo, o termo ‘moléculas’, tal como Crookes descreveu em seu trabalho, para justificar as propriedades da radiação emitida pelo polo negativo do seu aparato de vidro. Portanto o termo ‘moléculas’ de Crookes é completamente diferente daquele que conheceremos a seguir, a luz

Verificou que o espaço escuro formado, atrás de qualquer anteparo que impediu o deslocamento do raio, poderia ser modificado pela potência elétrica envolvida, pela intensidade da radiação e pela pressão no interior do tubo, bem como ao tipo de gás aprisionado sobre baixa pressão no tubo e a temperatura no interior do tubo.

Ao variar as distâncias entre os polos colocando uma haste fixa e outra móvel, “verificou-se que as dimensões e espessuras do espaço escuro não variam, independentemente da distância que separa o polo fixo, do móvel” (CROOKES, 1879b, p. 136). Mais tarde essa afirmativa pode ter servido de base pra Thomson (1897) no episódio que conhecemos como descoberta dos elétrons, porque a não modificação das dimensões da sombra no interior do tubo, foram uma das evidências para garantir que os raios eram materiais pois “marcam os caminhos das partículas de matéria” (THOMSON, 1899, p. 293), não afetando o formato da sombra por trás do polo móvel.

Ao modificar a energia que alimentava a bobina sem mudar a pressão no interior do tubo de vidro, não constatou modificação no espaço escuro e afirmou que: “o único efeito foi causar um aumento ou diminuição da intensidade luminosa” ao redor do polo positivo (CROOKES, 1879b, p. 137).

Crookes também detectou no seu trabalho, diferentes cores para a radiação originadas pelo cátodo e atribuiu essas variações, que no caso foram verde, amarelo e azul, aos tipos de vidros utilizados para reter todo seu aparato:

A cor depende do tipo de vidro usado. A maioria dos meus aparelhos é feita de um vidro macio alemão, e isso fornece uma luz fosforescente¹⁴ de cor amarelo esverdeado. Vidro inglês fosforescências de cor azul; o vidro de urânio fica verde; um diamante se tornou azul brilhante. A fosforescência amarela esverdeada do vidro macio alemão ocorre apenas sob a influência da descarga do polo negativo (CROOKES, 1879b, p. 143).

Aqui devemos chamar a atenção do leitor para uma característica importante pois Crookes, confirmou com seus experimentos que a natureza do raio emitido pelo cátodo é negativa, ao afirmar sobre o tipo de cor percebido no tubo. Para confirmar, o cientista retomou os estudos de Gotthilf Eugen Goldstein¹⁵ (1850-1930):

dos estudos de Pauling (1939), que remetem diretamente ao tipo de empacotamento dos átomos e aos seus movimentos nas estruturas (PAULING, 1948; LIN, 2000).

¹⁴ Fosforescência atualmente é conhecida como uma luminescência que pode durar algum tempo, depois da fonte luminosa ser desligada (NERY e FERNANDEZ, 2004).

¹⁵ Goldstein foi quem descobriu a radiação emitida pelo ânodo e atribuiu o nome de raios catódicos a emissão de radiação do cátodo em um tubo de baixo vácuo, para descrever a radiação e “observou que os objetos colocados na viga projetam uma sombra na parede de vidro do tubo” (HUDSON, 1992, p. 160).

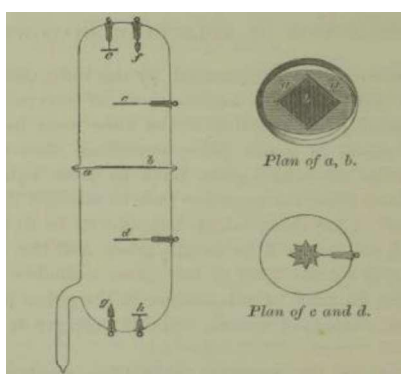
A luz negativa que produz essa fosforescência é, como já foi assumido por Hittorf¹⁶, uma radiação retilínea, que se estende do polo negativo para o espaço circundante. [...] Hittorf observou que um corpo colocado entre a lateral do copo e um cátodo pontudo lança uma sombra na luz fosforescente do último. Bem definidas, embora sombras não muito nítidas de pequenos objetos possam ser obtidas não apenas de um polo negativo pontual ou linear, mas também de superfícies negativas estendidas colocadas a uma pequena distância do objeto opaco. Uma superfície que apenas irradia luz, por exemplo, um corpo inflamado, sob condições semelhantes, se torna visível a expansão de uma penumbra. A luz negativa é, portanto, uma radiação retilínea, que é propagada preferencialmente de uma maneira quase normal para a superfície de produção. (CROOKES, 1879b, p. 143-144).

Nessa citação podemos perceber que o trabalho de Crookes veio a confirmar a natureza da trajetória da luz negativa emitida pelo cátodo: “O raio molecular que dá luz verde se recusa absolutamente a curvar-se e irradia do polo negativo em linhas retas, sendo projetado com intensidade e sombra bem definida, de qualquer objeto que esteja em seu caminho” (CROOKES, 1879b, p. 147)

Tal questão se mostrou de extrema relevância porque devido a sua trajetória retilínea no interior do tubo de vidro, houve uma diferenciação entre as propriedades dos feixes de luz emitidos pelo cátodo no aparato e aqueles originados pela queima de uma vela.

No restante do trabalho Crookes descreveu modificações no aparato para continuar sua investigação sobre os raios catódicos, como ao colocar no centro do aparelho uma estrela, conforme figura abaixo.

Figura 05 - Tubo de Crookes para a trajetória retilínea da luz



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela *Royal Society* (1879b).

Afirmou em seu trabalho que a sombra da estrela se apresentou nítida e “perfeitamente afiada nos contornos” (CROOKES, 1879b, p. 148). Ao traçar considerações sobre a

¹⁶ Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) foi um físico alemão e professor na Universidade de Münster. Conforme enunciado no texto determinou as características da propagação da luz negativa do aparato mencionado e estudou as propriedades dos gases que são atravessados pela luz e por faíscas elétricas.

natureza da luz emitida pelo polo negativo, novamente, Crookes os chamou de moleculares, isso evidenciou seu entendimento de que a luz gerada no cátodo, tinha propriedade material, conforme citação abaixo:

A melhor teoria apoiada pelo experimento e a que, embora nova, seja improvável no estado atual de nosso conhecimento a respeito de moléculas, é que a fosforescência amarelo-esverdeada do vidro é causada pelo impacto direto das moléculas na superfície do vidro. As sombras não são ópticas, mas sombras moleculares [...]. A nitidez da sombra, quando projetada de um polo largo, prova que são moleculares. Se a projeção do polo negativo irradiasse em todas as direções, do mesmo modo que a luz irradiada de um disco luminoso, as sombras não seriam perfeitas e nem tão pouco nítidas, pois estariam cercadas por uma penumbra. Sendo, portanto, moléculas de material projetadas no mesmo estado elétrico [negativas], elas não se cruzam, mas viajam por caminhos ligeiramente divergentes, dando sombras perfeitamente nítidas, sem penumbra (CROOKES, 1879b, p. 149).

Na tentativa de descrever a natureza da coloração da radiação emitida pelo polo negativo, propôs que a cor era devida ao atrito das moléculas nas paredes do aparato e em seguida, temos uma afirmação importante para o nosso estudo, a qual justifica retornarmos as contribuições de Crookes a fim de reconhecer as contribuições do cientista na descoberta dos raios X por Röntgen:

Sabemos que a fosforescência [do vidro] é excitada pela radiação, ao invés de ser excitada pelo impacto real das moléculas na superfície do vidro. Pode-se, no entanto, supor que as moléculas incandescentes foram projetadas com uma velocidade tão grande a partir do polo negativo que o espaço ao redor se rarefaz, existindo relativamente poucas moléculas nesse espaço, mas que, adjacente ao vidro, havia uma fina camada delas densamente compactada. [...] na ausência de fosforescência dentro dos limites da sombra, podem ser explicadas pela ausência da fina camada de substrato fosforescente (CROOKES, 1879b, p. 150).

Desse modo, como Röntgen retomou os estudos da ampola de Crookes para verificar a influência dos raios catódicos e observou o surgimento de radiação em substratos nas partes externas ao aparato (LIMA e AFONSO, 2009), consideramos que ao verificar e questionar a radiação originada na ampola, Crookes poderia estar produzindo os raios X, mas devido ao foco de suas observações internas do aparato, não obteve sucesso na descoberta desta radiação.

Crookes seguiu seu trabalho testando algumas modificações no seu aparato na intenção de reduzir algum tipo de interferência nos fenômenos de luminescências¹⁷ por ele observados. Apesar de ter notado anos depois dessa publicação que durante seus experimentos com os tubos

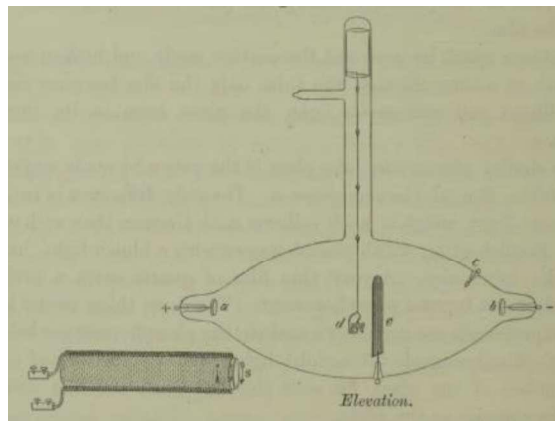
¹⁷ Luminescência: corresponde ao fenômeno de emissão de luz na faixa do visível, quando ocorre uma transição eletrônica. (NERY E FERNANDES, 2004).

dos raios catódicos, muitas de suas chapas fotográficas já estavam reveladas antes do uso, não teve interesse de investigar a questão (MARTINS, 1998).

Seguindo a análise da obra de Crookes para verificar que o feixe de luz era liberado pelo cátodo, Crookes concebeu um equipamento bem interessante, colocando uma pá que poderia se mover com a colisão das “moléculas atingindo apenas um lado” (CROOKES, 1879b, p. 153), essa adição no interior da ampola de vidro, muito se assemelhou ao radiômetro, conforme esclarecemos anteriormente para justificar a análise do primeiro de artigo de Crookes, 1879a. Crookes interpretou o raio incidente numa pá flexível no interior do aparato, como que dotado de natureza material.

Segundo Hudson (1992), Crookes ainda quis verificar a natureza da carga da radiação emitida pelo polo negativo, adicionando na parte externa do vidro um condutor que transporta corrente elétrica capaz de gerar um campo magnético, conforme mostrado na figura a seguir, vejamos:

Figura 06 - Tubo de Crookes para o desvio das moléculas (p. 153)

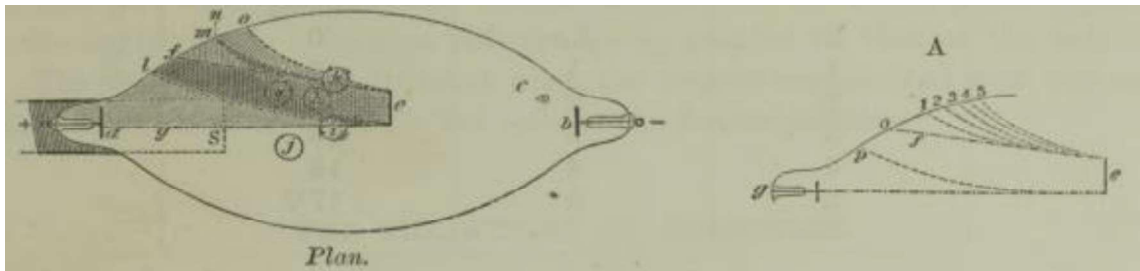


Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879b).

Crookes esperava que a radiação fosse desviada de sua trajetória

É sabido que um condutor móvel que transporta uma corrente de eletricidade é desviado sob influência da força magnética e experimentos testados desde cedo nessa pesquisa e repetidos com o aparelho já descrito, mostraram que o fluxo de moléculas projetadas do polo negativo obedeceu de maneira muito marcante ao poder de um ímã. Esperava-se que o aparato sugerido agora no experimento, jogasse alguma luz sobre essa ação do magnetismo das moléculas (CROOKES, 1879, p. 153).

Figura 07: Verificação do desvio na trajetória das moléculas



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879).

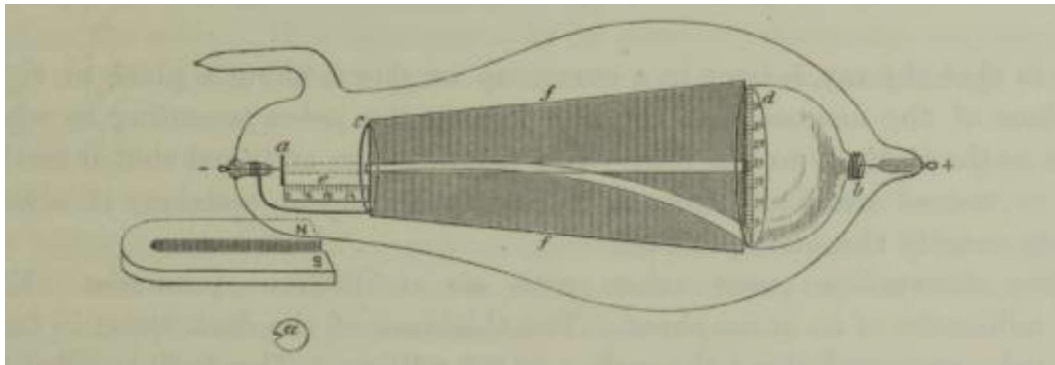
Desse modo, Crookes confirmou a influência do campo na trajetória das moléculas carregadas disparadas pelo polo negativo do seu aparato. As diferentes marcações da trajetória delas, indicam a influência do campo no deslocamento delas no interior do tubo de vidro. Quanto maior o campo, maiores foram os desvios, maiores as mudanças em suas trajetórias “ao aumentar o número de células que atuam no eletroímã” (p. 154). Concluiu que quanto mais intenso era o campo fornecido ao aparato, “a deflexão da sombra aumenta” (p. 154).

Crookes verificou as várias sombras originadas pela influência do campo e suas deflexões, bem como as mudanças nas velocidades das moléculas nesse processo. Para tanto afirmou que “uma trajetória mais plana, corresponde a uma velocidade mais alta das moléculas” (p. 160) e propôs como justificativa: “as colisões [entre as moléculas] eram menos frequentes” (p. 161).

Desse modo, quanto maior a velocidade das moléculas menor era o número de colisões ao longo do caminho por elas percorridas o que indicava um deslocamento livre, logo, quanto maior a proximidade das moléculas à fonte do campo externo, maiores as colisões entre elas, o que diminuía sua velocidade, fazendo-as aumentar a deflexão.

Realizou uma nova modificação no tubo de vidro, acoplando marcadores angulares em uma “escala milimétrica gravada verticalmente” (CROOKES, 1879b, p. 157) num vidro plano, para indicar o desvio. No centro, a uma distância fixa do polo negativo, foi adicionado um anteparo com um furo central para que pudesse visualizar o deslocamento do raio frente a projeção da sombra causada por essa barreira, conforme figura a seguir:

Figura 08 - Tubo de vidro utilizado por Crookes para verificar as mudanças nas velocidades das moléculas



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879b)

Escreveu em seu trabalho essa observação do seguinte modo: “o que foi realmente desviado foi o caminho das moléculas dirigidas pelo polo negativo e cujo impacto na superfície fosforescente, causava luz” (CROOKES, 1879b, p. 157). Nisso temos uma contribuição interessante causada pela investigação do fenômeno observado acima.

Crookes percebeu que independente da região que ele colocava o polo positivo, “as moléculas carregadas” eram disparadas e não se curvavam ao encontro deste polo:

O fluxo de moléculas não obedece a lei de um condutor perfeitamente flexível que une o polo negativo e positivo. As moléculas são projetadas a partir do polo negativo, mas a posição do polo positivo, seja na frente, lado ou mesmo atrás do polo negativo, não tem influência no seu comportamento subsequente, seja na fosforescência, [...] ou na deflexão magnética (CROOKES, 1879b, p. 161).

Com essa citação fechamos a análise desse trabalho de Crookes, porque foi com o surgimento dessa fosforescência que a questão em relação a um novo tipo de radiação originado pelo aparato, começou a incomodar os cientistas. Podemos perceber ao longo desse trabalho, três considerações feitas pelo cientista:

- A) A luz projetada pelo cátodo era de natureza material pela observação do movimento de uma palheta no centro do tubo de vidro, como se fosse um pequeno radiômetro colocado no meio da trajetória dos raios catódicos. O movimento das palhetas a partir das colisões dos raios catódicos, levaram Crookes a essa hipótese;
- B) A luz projetada pelo cátodo possuía um deslocamento em trajetória retilínea, ao examinar as sombras projetadas pelo anteparo móvel;
- C) A luz projetada pelo cátodo era de carga negativa pela deflexão originada ao se aproximar de um ímã.

Por fim, vejamos uma conclusão de Crookes que contribuiu para nossa decisão de retomarmos ao seu trabalho, como fundamental para a evidência dos raios X:

Os fenômenos nesses tubos esgotados revelam à ciência física, um novo mundo, um mundo onde a matéria pode existir em um quarto estado, onde a teoria corpuscular da luz pode ser verdadeira [...], mas onde nunca podemos entrar e com o qual, devemos nos contentar em observar e experimentar de fora (CROOKES, 1879b, p. 164).

A partir da leitura desse trecho percebemos quão intrigante foram as observações da trajetória dos estudos de Crookes por meio das modificações e ideias adicionais ao experimento inicial com um tubo de vidro preenchido com um gás rarefeito e duas placas sem contato em extremidades opostas¹⁸.

Basta nos atentarmos para a ideia por ele proposta de um quarto estado, no qual o caminho livre entre as moléculas gasosas carregadas e atiradas pelo cátodo é tão longo, que ao considerarmos o comprimento do tubo, as colisões entre elas podem ser desconsideradas para observação da luminescência no vidro (WHITTAKER, 1910).

Segundo Weinberg (1983), Goldstein refutou a proposta de Crookes em relação ao lançamento molecular do cátodo, visto que o livre percurso das partículas possuía uma distância percorrida muito menor do que o comprimento da ampola de vidro no aparato impossibilitando as colisões das moléculas, porém, a proposta de Crookes serviu de amparo no cálculo do desvio provocado pelo campo magnético ao raio catódico.

Desse modo, com o objetivo de nos aprofundarmos no entendimento da luminescência originada na ampola de vidro, analisaremos o terceiro trabalho¹⁹ de Crookes a respeito dos raios catódicos no mesmo volume. Ele iniciou afirmando que o trabalho em questão é uma “continuação” (CROOKES, 1879c, p. 641) do analisado até aqui por nós e por isso, não podemos deixar de estudá-lo.

Conforme mencionamos, Crookes iniciou o trabalho retomando uma observação já referida: “observaremos que a fosforescência verde do vidro, por meio da qual a presença dos raios moleculares se manifesta, não ocorre perto do polo negativo” (CROOKES, 1879c, p. 641) e afirmou que: “não há fosforescência dentro do espaço escuro” (CROOKES, 1879c, p. 642).

Construiu uma hipótese de que a fosforescência no vidro foi obtida a partir das colisões dos raios moleculares, afirmando que as partículas dos gases presentes na ampola em baixa

¹⁸ Conforme se encontra na Figura 01 do nosso trabalho.

¹⁹ “*Contributions to molecular physics in high vacua. Magnetic deflection of molecular trajectory. - Laws of magnetic rotation in high and low vacua. - Phosphorogenic properties of molecular discharge*” (Crookes, 1879) nesse trabalho objetivou “desenvolver uma teoria capaz de abraçar todos os fenômenos em discussão” (p. 641) relativos aos raios catódicos.

pressão, são aceleradas pelo polo negativo, porque quando em contato com esse polo, adquirem a mesma carga e por repulsão, saem voando imediatamente, permitindo que atinjam uma grande velocidade para causar o fenômeno luminoso.

Talvez se Crookes tivesse se debruçado sobre o entendimento desta fosforescência, os raios X já tivessem sido descobertos, mas, como veremos nas páginas posteriores, não foi bem assim que ocorreu.

Seguindo o raciocínio para a justificativa do deslocamento dos raios catódicos, deveríamos ter uma ampliação da luminosidade na lateral, ao sentido normal do fluxo devido a repulsão entre as moléculas. Mas isso não foi observado, então, Crookes propôs que o fenômeno perde intensidade à medida que as moléculas colidem, porque ao se chocarem elas “perdem o negativo” (CROOKES, 1879c, p. 642).

Essa hipótese foi sugerida porque afirmou que a luminosidade no interior do tubo é originada da colisão entre as moléculas enquanto que a luz fosforescente do vidro é originada do atrito das moléculas com essa superfície.

Ao longo dessa trajetória em torno das contribuições de Crookes no desenrolar dos fatos para a descoberta dos raios X, podemos perceber que ele foi um experimentador por excelência e não se conteve em observar o deslocamento da radiação, levando em conta inclusive as propostas de outros pesquisadores para o desenvolvimento do seu trabalho.

Em relação a esse terceiro artigo, sobre a influência do campo no deslocamento dos raios catódicos, travou diálogos com James Clerk Maxwell (1831-1879), responsável pelo desenvolvimento de “uma teoria do Magnetismo e da Eletricidade a partir de propriedades de um meio - o éter - que preencheria o espaço” (DIAS e MORAIS, 2014, p. 3601).

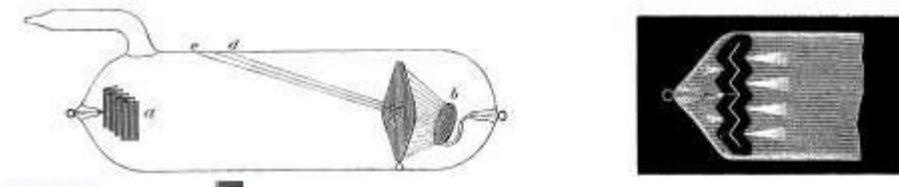
Eu preferi procurar uma explicação do fato supondo que [as interações] são produzidas por ações que acontecem no meio em volta, bem como nos corpos excitados [pela interação] e tentando explicar a ação entre corpos distantes sem assumir a existência de forças capazes de agir diretamente a sensíveis distâncias. A teoria que proponho pode ser chamada de uma teoria do Campo Eletromagnético, porque ela tem a ver com o espaço nas vizinhanças dos corpos elétricos ou magnéticos e pode ser chamada de Teoria Dinâmica, porque ela assume que nesse espaço há matéria em movimento, o que produz os fenômenos eletromagnéticos observados (MAXWELL, 1865, p. 460).

Nessa citação, podemos perceber como a produção de Maxwell e sua interpretação dos fenômenos relacionados ao magnetismo no éter, poderiam contribuir para o entendimento das moléculas carregadas que se propagam no tubo de Crookes impulsionadas pelo cátodo. Qual foi então a sugestão de Maxwell e o que ele queria entender?

Por sugestão de Maxwell, Crookes verificou em seu novo aparato se os raios são impulsionados em linha reta pelo cátodo ou se eles saem também pelas laterais da placa e

também, se ao atravessar uma barreira de mica próxima ao polo positivo, os “raios moleculares” (CROOKES, 1879c, p. 643) desviam-se e batem no vidro ou vão direto para o polo positivo. Observou sua trajetória retilínea, conforme representação esquematizada pela figura abaixo.

Figura 09 - Tubo de vidro utilizado por Crookes para verificar a trajetória dos “raios moleculares”



Fonte: Artigo publicado por Crookes pela Royal Society (1879c)

Verificou o deslocamento espacial dos raios ao contornar o tubo com um fio condutor de eletricidade e ao remeter o aparato a influência de um imã. Observou novamente que, o campo magnético externo interferia diretamente na trajetória das moléculas no interior do aparato: “os raios parecem ser desenhados em forma de vórtice” (CROOKES, 1879c, p. 643).

Somos chamados a refletir se Crookes observou a produção dos raios X. Ao longo dessas páginas, fica claro que não, Crookes não se dedicou a produção dos raios X de Röntgen. Conforme estamos verificando, seus experimentos se limitaram aos raios catódicos.

Seguindo a análise do trabalho de Crookes (1879c), no terceiro artigo analisado ele modificou seu aparato ao colocar um anteparo como o mostrado na figura 05, ligado por um fio metálico a terra, demonstrando que a barreira, no caso a estrela, tornou-se carregada positivamente, afirmando que no limite da sombra projetada, os “raios moleculares” negativos partindo do cátodo, são atraídos para o interior ao passarem pela borda da barreira, isso permitiria a formação de uma penumbra projetada pelo cátodo.

Continuou propondo modificações²⁰ chegando ao final do artigo na mesma conclusão que seus trabalhos anteriores, no qual os raios catódicos, que surgem em tubos de altos vácuos, têm natureza material e carga negativa, sofrendo mudanças nas trajetórias quando expostos a campos eletromagnéticos.

²⁰ Modificações estas como um pêndulo inserido na ampola, no qual ele verificou a deformação da sombra conforme o pêndulo se movia, do mesmo modo, atravessou os raios catódicos por fendas duplas, verificando a presença de sombras definidas na placa antes do ânodo. Adicionou ainda, do lado externo próximo ao anodo diferentes eletroímãs, modificando o potencial aplicado ao cátodo e mudando o vácuo. Confirmou, conforme visto anteriormente, as mudanças nas trajetórias dos “raios moleculares” ao variar o polo magnético.

Crookes ainda destacou que foram realizados experimentos de projeções dos raios catódicos em alguns tipos de materiais e foi observado, cores distintas para as fosforescências das “descargas moleculares” (CROOKES, 1879c, p. 661). Seguem alguns exemplos: para alguns diamantes deram uma cor azul, esmeraldas apresentaram cor vermelha, e safiras resultaram numa cor cinza-azulada.

Conforme podemos perceber ao longo dos trabalhos, Crookes não se dedicou a fosforescência em materiais colocados externamente ao tubo de vidro de alto vácuo por ele estudado. Pela sua organização e sistematização na pesquisa, foi capaz de descrever em detalhes seus experimentos e as quantidades de modificações realizadas nos seus aparatos, bem como as questões que o movia, na intenção de bem interpretar os resultados obtidos.

Os tubos de Crookes forneciam informações plausíveis sobre os raios catódicos quanto a sua natureza corpuscular, carga e propagação retilínea. Os raios eram disparados pelo cátodo, após as moléculas pegarem a carga negativa e assim, repelidas perpendicularmente - sem referência a posição do ânodo - e eram notados, devido a sua baixa luminosidade, ao colidirem com a parede do vidro. Porém não convenceu Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894), outro cientista interessado nos raios catódicos.

2.2 HERTZ E OS RAIOS CATÓDICOS

Estipulamos que Hertz estava se interessou pelos raios catódicos porque em sua trajetória de pesquisa, resgatou os estudos de Maxwell, se debruçou sobre a compreensão das ondas eletromagnéticas e seus efeitos no interior dos tubos de vidro. Empregou os raios catódicos e comparou as observações de Crookes aos efeitos esperados para a luz (CASTRO *et al.*, 2017). No seu trabalho²¹ Hertz evidenciou que o imã afetava o deslocamento dos raios catódicos, embora o contrário não tenha sido verificado (HERTZ *In* LENARD *et al.*, 1896).

Em sua vontade incessante de pesquisar, tendo recebido apoio do pai, o qual financiou seus estudos e sua troca de faculdade para dedicar-se a física, matriculou-se na Universidade de Munique em 1877 e se dedicou inicialmente a matemática e depois aos fenômenos ligados a física em decorrência dos estudos de Maxwell (O’CONNOR e ROBERTSON, 2007).

²¹ Todos os trabalhos analisados de Hertz se encontram num livro organizado por seu aluno Lenard em 1896. Contém a coletânea dos trabalhos de Hertz publicados entre 1880 e 1892, criteriosamente traduzidos ao inglês por Jhones e Schott. Eles atendem ao nosso interesse de pesquisa pois os estudos Lenard motivaram a descoberta dos raios X.

Dentre muitas contribuições podemos destacar o período entre 1887 e 1888, o qual avançou na pesquisa sobre as ondas eletromagnéticas e extrapolou a proposta teórica, constatando a existência de ondas eletromagnéticas no ar. Faleceu aos 37 anos por uma infecção bacteriana, derivada de uma cirurgia de remoção de um tumor na orelha (O'CONNOR e ROBERTSON, 2007; BUCHWALD, 1996).

Atraído pelos fenômenos da radiação no interior do tubo de Crookes, iniciou seus estudos com esse aparato quase na mesma época das publicações de Crookes e evidenciou primeiramente que uma descarga elétrica em tubo com gás pode ser tão contínua quanto em qualquer outro meio condutor e mostrou que não havia uma conexão entre os raios catódicos e o fluxo de corrente aplicada no fio dos eletrodos e “deduziu que eles [raios catódicos] não produzem nenhuma ação magnética fora do tubo, embora sejam desviados pelo imã” (GERLAND, 1896, p. 09).

Seu interesse pelo fenômeno pode ser mostrado por uma carta escrita a Hermann von Helmholtz (1821-1894)²², em 29 de julho de 1883:

Li com o maior interesse sua investigação sobre a descarga do cátodo e não posso deixar de lhe escrever para falar Bravo! O assunto me pareceu de grande importância. Há algum tempo venho pensando se os raios catódicos não podem ser um modo de propagação de um repentino impacto do éter eletromagnético de Maxwell, no qual a faceta do eletrodo formaria a primeira onda superficial (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896, p. xxiii²³).

Pela citação acima podemos ver a construção de uma hipótese inerente a “radiação molecular” de Crookes, para interpretar os raios catódicos e segundo Hon (1987), Hertz buscava identificar as propriedades eletrostáticas dos raios catódicos e acreditava que não eram moléculas carregadas, mas alguma forma de luz.

Thomson em 1897 também se preocupou em pesquisar os raios catódicos que, até aquele momento, a escola de físicos alemães os considerava luz, enquanto a escola inglesa os considerava como “partículas de matéria carregadas” (p. 293).

²² Helmholtz, fez muitas contribuições para a física, fisiologia e matemática. Em 1847, quatro anos após ter recebido seu diploma de Medicina escreveu sobre a Conservação de Energia (*Über die Erhaltung der Kraft*), uma monografia de 72 páginas que contribuiu para o entendimento de amplos fenômenos na física. Além disso publicou trabalhos na ondulatória, meteorologia e termodinâmica. Foi um grande incentivador de Hertz para os estudos das ondas eletromagnéticas (GOMES, 2016; DANIEL, 2019).

²³ A produção de Hertz, desde suas cartas e artigos em alemão, foi toda traduzida para o inglês e publicada por seu assistente Philipp Lenard, conforme veremos à medida que nos aproximarmos deste estudo.

A escola alemã²⁴ buscava o entendimento dos raios catódicos, considerando-os semelhantes a luz. Podemos ponderar e adicionar a nossa base de justificativas para a descoberta feita por Röntgen sobre os raios X, tal influência, devido talvez, a algum negacionismo oriundo das produções inglesas.

Sabemos que a dedicação dos cientistas no entendimento químico da matéria, foi fundamental para a construção do conhecimento adquirido, visto que, por meio de seus experimentos e observações, os cientistas procuram explicar as transformações naturais (CASTRO *et al.*, 2017).

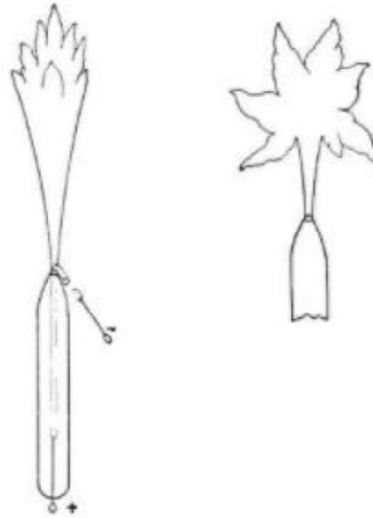
É importante ter-se o entendimento de que a ciência, tal e qual nós conhecemos, é na verdade o resultado de diversas teorias e modelos propostos por cientistas e pensadores que tiveram fracassos e êxitos ao longo da história da humanidade. A consciência de que as ciências naturais são oriundas da interpretação da natureza por parte do ser humano e não uma verdade absoluta e irrefutável, dogmas, tem papel primordial na formação do indivíduo consciente e questionador e, neste sentido, o estudo da evolução histórica de teorias é relevante (CASTRO, *et al.*, 2017, p. 55).

Por isso buscamos entender o surgimento de hipóteses diante de um fenômeno observado e mais uma vez, não nos preocupamos com os erros que surgiram no passado, mas os reconhecemos como parte do processo de produção científica e construção de pensamentos, dando margens para outras construções que surgiram ou que podem surgir nos limites das descobertas.

No seu estudo inicial sobre os raios catódicos em 1883, Hertz propôs analisar uma pequena explosão que ocorre quando em um tubo de Crookes um anteparo é colocado externamente ao vidro próximo a um pequeno orifício, observando uma elevação na temperatura do entorno bem como o derretimento de pequenos objetos quando presos com ceras após os raios catódicos serem disparados. A figura que se segue apresenta o fato:

²⁴ Como escola entendemos conjunto de cientistas que, com suas observações influenciavam o pensamento científico vigente.

Figura 10 - Tubo de vidro utilizado por Hertz



Fonte: <https://archive.org/details/cu31924012500306/page/n253/mode/2up?q=cathode+rays>. Acessado 23 out 2023.

Com esse experimento Hertz exibiu os efeitos mecânicos do jato originados dos gases que saem do tubo pelo orifício após o surgimento do raio catódico, quando o tubo foi preenchido com gases como hidrogênio e nitrogênio por exemplo. Hertz também afirmou que foram tirados espectros que comprovaram a existência dos elementos que se encontravam na mistura gasosa, após a explosão.

Em trabalho posterior publicado também na *Wiedemann's Annalen Physik*, Hertz afirmou que a fonte de energia deveria ser uma bateria maior, que aumentasse a fonte de energia e pudesse justificar as observações das descargas catódicas. Segundo o cientista, a questão a ser investigada era se a descarga catódica era contínua ou descontínua (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896), dando origem a forças eletrostáticas em sua vizinhança ou sendo influenciadas por forças eletrostáticas externas.

O campo magnético conforme observado por Crookes influía na trajetória dos raios, portanto, podemos extrapolar a “grande questão” por trás da dúvida de Hertz e que não teria resposta, visto que, a análise desse fenômeno somente seria entendida anos mais tarde, com o desenvolvimento dos estudos sobre a “dualidade onda-partícula” (MANGILI, 2012, p. 38).

Arabatzis (2009) destacou:

Assim, diferentes resultados experimentais apoiaram diferentes observações da natureza dos raios catódicos. Além disso, a importância da evidência de alguns desses resultados era ambígua. Por um lado, a deflexão magnética dos raios catódicos, que indicava que eram partículas carregadas, era compatível com uma interpretação etérea de sua natureza. Era concebível que o campo magnético alterasse o estado do éter de modo a produzir uma deflexão dos

raios. Por outro lado, a capacidade dos raios catódicos de passar por finas folhas metálicas, sugeria que eles eram ondas no éter e poderiam ser justificados pela hipótese de que os raios catódicos eram partículas carregadas (p. 90).

Basicamente temos o mesmo corpo do experimento, ou seja, um cátodo dentro de um tubo de vidro de alto vácuo, que emite ou não radiação quando submetido a uma alta diferença de potencial entre o ânodo, mas com duas interpretações distintas para o mesmo fenômeno. O mesmo fato com duas visões diferentes!

Mangili (2012) afirmou: “em diversos momentos ele [Hertz] descreve em suas obras, a comparação desses efeitos elétricos com os efeitos esperados para a luz” (p. 39), inclusive ao verificar em sua obra a rotação do plano de polarização da luz, reforçando sua atenção que justificava a evidência do fenômeno luminoso (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896, p. 254). Podemos dizer que foi por meio dos raios catódicos que o cientista demonstrou anos mais tarde as ondas eletromagnéticas justificadas matematicamente por Maxwell.

Nos seus estudos em relação aos raios catódicos ele concluiu que eram contínuos, que possuem propriedades eletromagnéticas e pequenas e talvez, inexistentes propriedades eletrostáticas. Embora desviados de sua trajetória inicial por ímãs e que a fosforescência causada nos tubos de vidro não tinha relação com a corrente que alimentava os dipolos elétricos, arriscou-se a sugerir sobre a existência das cores diferentes dos tubos de vidros para diferentes materiais colocados em seu interior, na tentativa de relacioná-las as cores que compunham a luz, portanto afirmou que raios catódicos diferentes possuiriam cores diferentes (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896, 1896).

Embora não seja a intensão do nosso trabalho, em acordo com a pesquisa de Hon (1987), devemos destacar o fato de Hertz não ter buscado justificativa que apoiasse a conclusão da eletricidade encontrada dentro do tubo de Crookes.

Neste sentido, ele desconsiderou que a superfície do vidro pudesse se tornar condutora o suficiente, para anular a força elétrica entre as placas. Porém ao cogitar que os raios catódicos se assemelhavam a luz, ele pode ter contribuído de algum modo para a previsão dos raios X. Ao menos, pode ter influenciado seu orientando Philipp Lenard (1862-1947) em seguir seus estudos sobre os raios catódicos.

Para Anderson (1964), Hertz produziu puramente raios catódicos ao aterrar o ânodo e isolar o cátodo e o ânodo do aparato utilizando uma gaze. Segundo o autor, isto pode ter contribuído para uma interpretação incorreta sobre a baixa força elétrica presente no aparato, a medida que, as deflexões por ele observadas eram inferiores as esperadas. Isto o “convenceu de

que quaisquer efeitos elétricos associados aos raios catódicos não transportavam carga para o espaço dentro do cilindro” (ANDERSON, 1964, p. 36).

Porém em 1892 propôs em sua pesquisa que os raios catódicos pudessem atravessar uma fina lâmina metálica²⁵ de ouro: “assim os raios catódicos parecem penetrar com pouca perda através da lâmina de ouro²⁶ (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896, p. 329) e admitiu que o metal tivesse poros que possibilitassem o vazamento da radiação, fechou o raciocínio confirmando a natureza da luz: “se os raios apenas atravessassem os orifícios do metal, eles continuariam sua trajetória retilínea. Mas eles não fazem isso, por sua passagem pelo metal, se tornam difusos, assim como a luz ao penetrar um meio turvo” (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896, p. 331).

Tal experimento nos chamou a atenção, à medida que se parece com o experimento desenvolvido depois do início do século XX por Ernest Rutherford (1871-1937), que auxiliou na compreensão da estrutura atômica. Os resultados de Rutherford publicados em 1911, se aproximam das observações de Hertz a partir do seu experimento.

2.3 LENARD E OS RAIOS CATÓDICOS

Seguindo às principais contribuições relacionados aos tubos de Crookes que construíram a base das descobertas de Röntgen, chegamos a Philipp Eduard Anton von Lenard visto que Röntgen, declarou que estava interessado nas pesquisas de Hertz e Lenard em relação aos raios catódicos (MARTINS, 1998; CESTARI Jr., 2016).

Lenard foi assistente de Hertz e recebeu o Nobel em física por seus estudos com os raios catódicos²⁷ e desenvolveu seus estudos publicando-os em 1894, conduzindo o experimento do tubo de Crookes, do lado de fora da ampola de vidro. Ou seja, de acordo com nosso entendimento, Lenard desejava experimentá-los diretamente, livre das paredes de vidro e da baixa pressão do interior do tubo de Crookes.

²⁵ Do mesmo modo que a análise anterior, o trabalho foi publicado na íntegra por seu orientando Lenard e 1896 e traduzido para o inglês no livro intitulado *Miscellaneous Papers*, conforme se encontra nas Referências desse trabalho. Originalmente Hertz publicou no *Wiedemann's Annales*, v. 45, p. 28-32 em 1892.

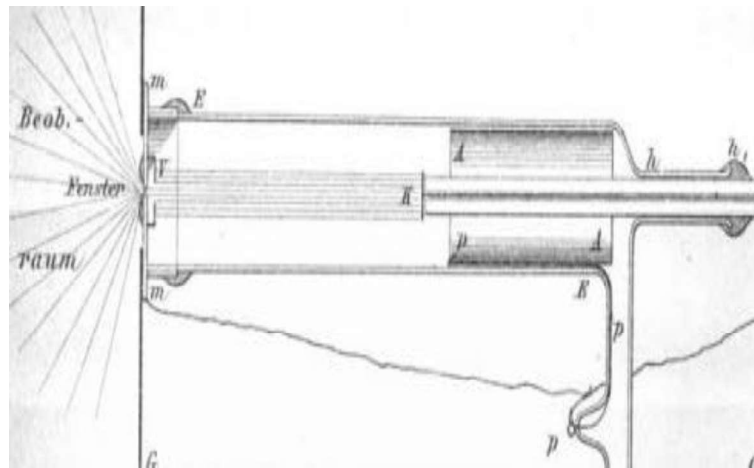
²⁶ Utilizou em seus experimentos os metais ouro, prata e alumínio com espessuras muito pequenas. Hertz então chamou Lenard e mostrou que quando o urânio foi coberto por uma lâmina de alumínio, ele brilhava quando era incidido os raios catódicos (LENARD, 1906). Talvez podemos considerar outra evidência de produção dos raios X antes de Röntgen, mas nenhum estudo de identificação realizado por Hertz.

²⁷ Disponível no sítio: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/lenard-lecture.pdf> e acessado no dia 24 de outubro de 2020.

Propôs um aparato com uma abertura em frente ao cátodo com uma “janela de alumínio”, de modo que, conforme previsto por Hertz, após atravessarem a lâmina, pudesse assim, investigar o caminho dos raios catódicos fora do tubo (HERTZ *In* LENARD *et al*, 1896, p. 227), afirmando que “a atmosfera é um meio turvo para os raios catódicos” (LENARD, 1894, p. 235).

Nesse trabalho extenso, verificou que os raios catódicos após atravessarem a janela de alumínio, se espalham em todas as direções “como um arbusto” (p. 229) conforme figura abaixo retirada do próprio trabalho. Afirmou que a janela de alumínio é mais vantajosa que o vidro “porque o alumínio é opaco e muito mais leve” (p. 235) o que direcionaria melhor os raios catódicos para verificar suas propriedades no meio externo.

Figura 11 - Observação do espalhamento dos raios catódicos por Lenard (1894)



Fonte: anexo do trabalho de Lenard, 1894²⁸

Mas vejamos sua observação: “corpos fosforescentes colocados próximos da janela, possuem brilhos intensos, com luzes peculiares, na face voltada para eles [raios catódicos]” (LENARD, 1894, p. 229), mesmo quando foram colocados um pouco acima da janela e concluiu que o brilho estava relacionado a distância e não a direção do raio, porque eles se espalhavam.

Embora sua investigação tivesse o foco da identificação das propriedades eletrostáticas e eletromagnéticas dos raios catódicos, perceba uma observação, cuja evidência fica clara no seu trabalho, sobre possivelmente, o primeiro registro dos raios X, embora os desconhecesse.

Essa observação gerou uma disputa intensa, mesmo após a morte de Röntgen sobre o crédito de prioridade em torno da descoberta dos raios X. Porém como veremos a seguir, Lenard

²⁸ Ao final do trabalho na *Annalen der Physik* foi apresentado uma única página com todas as figuras que esclareciam as observações feitas por Lenard ao longo do artigo.

em sua pesquisa não preocupou-se em estudar essa luminosidade, por isso a falta de amparo em relação a essa questão. Tendo em vista os estudos relacionados as propriedades dos raios X, bem como sua preparação experimental do ambiente de trabalho, partindo de sua compreensão sobre a formação dos raios X a partir dos raios catódicos, Röntgen mereceu o crédito das descobertas dos raios X.

Lima e Afonso (2009) mencionaram outros cientistas envolvidos desde a proposta inicial dos tubos de alto vácuo:

Muitos pesquisadores famosos como Herbert Jackson (1863-1936), Johann Hittorf (1824-1914), Eugen Goldstein (1850-1930), Willian Crookes (1832-1919) e, particularmente, Philipp Lenard, teriam detectado fenômenos de fluorescência próximos a tubos de descarga. Contudo, ou interpretaram erroneamente aquele fato, ou não se detiveram na análise do fenômeno (p. 263).

Pela citação acima podemos justificar que conforme a orientação do nosso estudo, por mais que outros pesquisadores talvez tenham produzidos os raios X, essenciais para os estudos estruturais da primeira metade do século XX (abordado no capítulo posterior desse trabalho) apenas Röntgen dedicou-se a estudá-los e identificá-los.

Lenard recebeu em 1906 o Nobel por seus estudos dos raios catódicos, e na sua palestra da premiação demonstrou sua discordância por não ter levado o crédito da descoberta dos raios X, sutilmente afirmou:

A descoberta logo após esta, [do comportamento ondulatório por Lenard com seus estudos dos raios catódicos], dos raios X por Röntgen o primeiro investigador a usar o tipo de tubo descrito acima, é geralmente considerada um bom exemplo de uma eventual descoberta (LENARD, 1906, p. 115).

A citação acima para um leitor desatento pode não parecer intrigante, porém ao nos posicionarmos frente ao que os próprios cientistas publicaram e o contexto de disputa envolvido pelo crédito de descoberta dos raios X, nos torna evidente que a “sorte” na descoberta de Röntgen, foi questionada por ter sido toda amparada anteriormente por Lenard.

Perceba que talvez, já tenhamos escutado ou lido que a descoberta dos raios X foi “por acaso” (MARTINS, 1998, p. 373) e agora, nós podemos perceber como ao longo da história da humanidade, palavras pronunciadas ou escritas em épocas diferentes podem interferir em diferentes interpretações. Veja a citação abaixo do início da palestra de Lenard no Nobel que recebeu em 1906:

Vou agora falar não só dos frutos, mas também das árvores que os suportaram, e daqueles que plantaram essas árvores. Esta abordagem é a mais adequada no meu caso, já que nem sempre fui numerado entre aqueles que colhem o fruto; eu tenho sido repetidamente, apenas um daqueles quem plantou ou cuidou das árvores, ou quem ajudou a fazer isso (LENARD, 1906, p. 105).

Posteriormente, Lenard ainda no evento, posicionou-se

Mas, dado o tubo, o fato de que a atenção do observador já estava desviada do interior para o exterior do tubo, e a presença de telas fosforescentes fora do tubo por causa da finalidade do tubo, pareceu-me que esta descoberta teve necessariamente de ser feita neste estágio de desenvolvimento (LENARD, 1906, p. 115).

Desse modo, podemos entender o descontentamento de Lenard em não ter recebido o Nobel pela descoberta de Röntgen. Seguindo o nosso estudo, Lenard verificou que a fosforescência de alguns materiais colocados próximos a janela diminui com a distância e que o brilho desses materiais ocorre sempre na face voltado para o caminho dos raios catódicos, porém para alguns materiais, o brilho continuava a existir mesmo a “grandes distâncias” (LENARD, 1894, p. 230).

Continuou seu trabalho investigando a influência do vácuo para a produção dos raios catódicos e sobre a influência do campo magnético, bem como por meio dos sentidos, descreveu suas observações, quanto a exposição dos raios a “pele”, “olho”, “nariz” e “língua” (LENARD, 1894, p. 232) e evidenciou a capacidade de penetração dos raios catódicos e a sua tendência de revelar chapas fotográficas.

Vale notar outra questão importante que não foi investigada por Lenard, mas observada por Röntgen (1895), porque se assim o tivesse feito, a prioridade da descoberta provavelmente seria a dele:

Para isso, a propriedade dos raios de passar quase sem resistência através de lâminas finas de madeira, papel e estanho é muito importante; as impressões fotográficas podem ser obtidas em uma sala iluminada usando-se chapas fotográficas em seus suportes ou embrulhadas em papel. Por outro lado, dessa propriedade resulta que as chapas não reveladas não podem ser deixadas por um tempo longo na vizinhança do tubo de descarga, se estiverem protegidas apenas pela cobertura usual de papelão e papel (Röntgen, 1895, p. 06).

De acordo com a citação acima, podemos perceber que o interesse de Röntgen era diferente dos de Lenard, Hertz e Crookes, pois utilizou a construção dos anteriores e canalizou sua atenção para evidências experimentais que extrapolaram as proximidades dos raios catódicos. Em relação a isso, Röntgen percebeu que platino-cianeto de bário continuava brilhando em uma sala escura, a medida que o aparelho funcionava, mesmo quando se encontrava a grandes distâncias, “dois metros do aparelho” (RÖNTGEN, 1895, p. 03 e 10).

Em vácuos extremos Lenard posicionou-se sobre a nitidez e a distância alcançada pelos raios catódicos foi maior o que contribuiu com sua hipótese de radiação, pois, podemos

concordar que, no alto vácuo, os raios não poderiam emitir as moléculas propostas por Crookes (LENARD, 1894).

Em relação a visão, Lenard (1906) explicou que “os raios não são diretamente visíveis e seria inútil colocar o olho na janela, visto que esse órgão não é receptível aos raios catódicos” (p. 109), por esse motivo a utilização de materiais revestidos com “algumas cetonas, cianeto de platina e fosfatos de alcalinos terrosos” (p. 109).

Lenard além de realizar experimentos com os raios catódicos na região externa ao tubo de vidro, também propôs uma série de alterações no vácuo preenchendo o tubo com “hidrogênio” (LENARD, 1894, p. 266) e “gás carbônico” (LENARD, 1894, p. 266) e concluiu que quanto maior a pressão mais espalhados se tornam os raios catódicos e que os raios catódicos podem ser diferentes, para diferentes gases, por suas diferentes “fosforescências, absorções e deflexões por um imã” (LENARD, 1894, p. 266).

Concluiu que as interações dos raios com os gases, causando seu espalhamento depende da massa deles presentes: “a massa total das moléculas [presente no éter] por unidade de volume é decisiva para a turbidez do meio” (LENARD, 1894, p. 267), ou seja, são as moléculas gasosas do éter que dificultam a propagação dos raios catódicos e quando mudou a espessura das placas e as quantidades, fez a mesma ponderação (LENARD, 1906).

Conforme dialogamos anteriormente com as duas escolas de pensamento sobre a interpretação dos raios catódicos, uma inglesa e outra alemã, até o momento foram poucas as evidências favoráveis a essa corrente de pensamentos sobre a características ondulatória dos raios catódicos, porém ao final do seu trabalho, Lenard, ao refletir sobre o espalhamento dos raios catódicos nos diferentes meios afirmou:

Assim como a propagação difusa dos raios catódicos nos gases em geral, o fenômeno observado aqui em particular, tem seu análogo óptico bem conhecido: as ondas curtas da luz tornam-se maiores em certos meios opticamente turvos, espalhando-se como ondas longas (LENARD, 1894, p. 266).

Com essa citação podemos concluir, amparados por toda a análise feita até aqui, que Lenard se apoiou e conduziu os experimentos para alicerçar a evidência do espalhamento dos raios catódicos e assim, sustentar a hipótese de comportamento ondulatório dos raios catódicos.

Se nos atentarmos para seu processo de construção poderíamos afirmar sobre o desenredar dos fatos para a sua descoberta dos raios X, já que os observou embora não tivesse se atentado a eles, mas na palestra do Nobel, afirmou sobre o contexto que talvez, tenha lhe impedido de prosseguir sua investigação:

Eu tinha os meios disponíveis para descobrir diariamente coisas novas da própria Natureza, em novos experimentos [...]. Lamento muito, portanto, que nesta fase meus experimentos foram interrompidos por um tempo considerável, primeiro por uma tarefa nada simples que foi devolvido inesperadamente a mim através da morte prematura de Heinrich Hertz - a publicação de seu *Prinzipien der Mechanik* (Princípios da Mecânica) - e depois quando fui nomeado professor teórico. Quase não vale a pena mencionar, mas não sem importância para o desenvolvimento posterior de nosso assunto, que mesmo antes desta interrupção eu havia projetado um tipo de tubo de descarga novo e muito mais conveniente (LENARD, 1894, p. 115).

Contexto esse demarcado pela edição do livro de Hertz, por ter sido seu assistente e investigador próximo de suas pesquisas e por ter assumido o cargo de professor, após sua morte repentina. Desse modo, acreditamos montar a base para a produção de Röntgen.

2.4 RÖNTGEN E OS RAIOS X

Röntgen nasceu em Lennep em março de 1845, graduando-se em engenharia em 1866 e doutorando-se em 1869. Sua trajetória de pesquisa foi marcada por estudos como: “eletricidade em cristais, efeito Kerr, propriedades elásticas da borracha, efeito de pressão na viscosidade de líquidos, [...] três curtos artigos dedicados aos raios X [...] e um imenso artigo de 195 páginas sobre fotocondutividade” (MARTINS, 1998, p. 374).

É a sua produção inicial publicada pela Sociedade de Física e Medicina de Würzburger que será estudada por nós. Para isso utilizaremos a tradução do artigo original de Röntgen para o português, publicada por Martins (1998) ao final do seu trabalho, das páginas 382 a página 389²⁹.

Seu trabalho sobre a identificação dos raios X, capazes de atravessar muitos meios materiais, causou um certo transtorno inicial na sociedade, impulsionado por essa propriedade e possivelmente, pela desconfiança decorrente da concepção que trazemos sobre o sentido do X no nome dessa radiação.

Manes (1956) dialoga conosco sobre a propriedade de atravessar vários meios materiais. Em seu trabalho ele exemplificou alguns movimentos ocorridos no mundo quando os raios X foram descobertos:

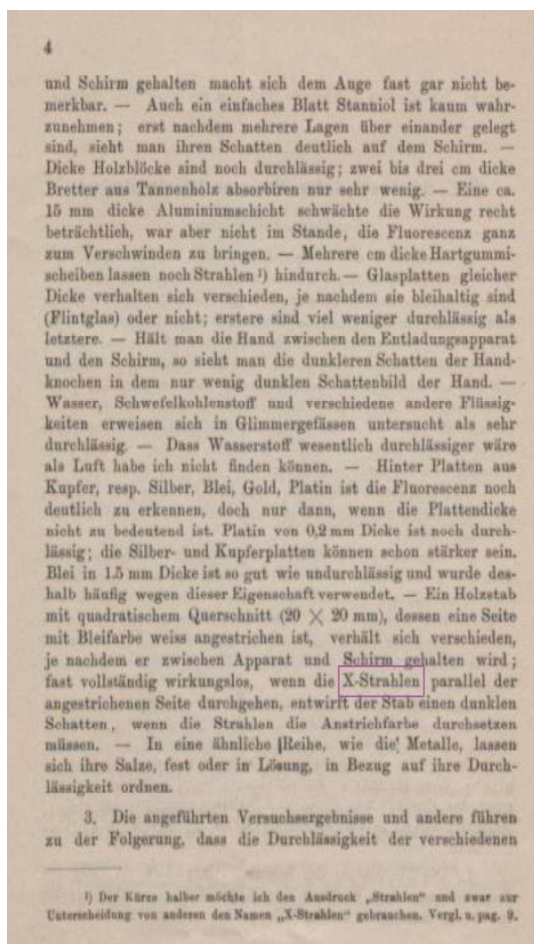
²⁹ Título do artigo original de Röntgen: *Über eine neue Art von Strahlen* (Sobre um novo tipo de raios). Tamanho a sua relevância prática, o trabalho de Röntgen também foi publicado na íntegra, três anos depois pela *Annalen der Physik und Chemie*. E na página http://www.deutschestextarchiv.de/book/view/roentgen_strahlen_1896?p=10, acessada no dia 05 de novembro de 2020 é possível ter uma tradução literal do trabalho para o português, trazendo a primeira publicação do cientista em uma coluna e a tradução na outra, de modo, que o pesquisador interessado observa as duas versões disponíveis.

Brigadas de moralidade foram formadas durante a noite para resistir até a morte à destruição de toda decência e privacidade. Uma firma londrina [...] fez uma pequena fortuna com a venda de roupas íntimas à prova de raios X. Em Nova York, homens de espírito público também protestaram contra a utilização dos raios-x para espionar as mentes e hábitos das pessoas (p. 237).

Construindo o nosso olhar para as ligações químicas, temos a relevância da investigação de Röntgen sobre os raios X. Relevância que torna imprescindível a retomada ao original para chamarmos atenção a uma questão de incômodo: Röntgen utilizou X devido a uma analogia matemática para incógnita, algo desconhecido?

Veja abaixo a figura com a imagem do texto original da segunda página do artigo:

Figura 12 - Imagem da segunda página do artigo de Röntgen “Sobre um novo tipo de raios”



Fonte: Os autores. Em destaque lilás, a nomenclatura de Röntgen em 1895 na p. 04.

Tal figura deixa claro a marca dos raios X mas em letra maiúscula o que remete a denominação da nova radiação e não uma inferência matemática para o desconhecido. No alemão todo substantivo deve vir escrito em maiúsculo e todo trabalho foi escrito desse modo o que reforça nosso argumento, além de nos colocar em acordo com o trabalho de Arruda (1996)

que assumiu tal perspectiva “Röntgen afirma ter empregado esta letra somente para, de forma sucinta, dar uma denominação a essa nova forma de radiação”. (p. 525)

Mas a imprensa talvez tenha contribuído para difusão sobre o desconhecido descoberto por Röntgen. É certo que talvez ela tenha sido influenciada pela não existência de um veredito que expusesse o que era realmente os raios X, apoiada na frase final de seu artigo: “a explicação fornecida ainda necessita de maior fundamentação” (RÖNTGEN, 1985, p. 12).

Por estarmos falando da imprensa, acreditamos ser válido comentar aqui, que a notícia de uma fotografia através de corpos opacos causou um rebuliço em toda a sociedade. Segundo Lima e Afonso (2009) e Grandinetti (2007) no dia 05 de janeiro de 1896, um jornal de Viena deu a primeira notícia sobre a descoberta dos raios X publicada na primeira página. Em apenas 03 dias, ela chegou em Nova Iorque e em apenas 40 dias, foram publicadas duas matérias sobre os raios X em dois jornais no Rio de Janeiro.

A partir da ampla e rápida divulgação da técnica, a descoberta dos raios X repercutiu em todo o globo:

Em pouco tempo, o mercado estava infestado de equipamentos e acessórios para produção da nova “luz”, como era às vezes chamada, em propagandas que frequentemente exibiam partes do corpo humano radiografadas (SANTIN FILHO, 1995, p. 575).

E a especulação de sua aplicação surgiu assim que a notícia da descoberta de Röntgen foi publicada. No trabalho de Dunn (2001) há uma evidência de restrição da técnica para a identificação de lesões, fraturas e cáries. Ele trouxe um trecho do jornal the *Manchester Guardian* de janeiro de 1896 que confirmou essa especulação prática:

Entre os usos práticos da nova descoberta afirma-se doravante que, será possível aos cirurgiões determinar com a ajuda deste novo ramo da fotografia, a posição exata de qualquer projétil que possa estar embutido no corpo humano, ou identificar quaisquer fraturas que possam existir nos ossos antes de realizar qualquer operação na respectiva parte do corpo (DUNN, 2001, p. 38).

Figura 13 - Trechos dos jornais do Rio de Janeiro do dia 14 de fevereiro de 1896


<p>A PHOTOGRAPHIA ATRAVEZ DOS CORPOS OPACOS</p> <p>O eminente professor de physica Wilhelm Conrad Roentgen, de Wurtzburgo, acaba de fazer uma descoberta desastinada, se os seus resultados se confirmarem amplamente, a produzir uma profunda revolução nas sciencias, sobretudo na medicina e mais particular e immediatamente ainda na cirurgia. Trata-se de uma descoberta realmente assombrosa, a photographia atravez dos corpos opacos, impoetraveis á luz e que os estudos do eminente professor provarão ser per-</p>	<p>MARAVILHAS DO SEculo</p> <p>Estupenda descoberta preoccupa actualmente o mundo scientifico e já della tivemos ha dias telegrammas, cuja linguagem concisa nada explicava.</p> <p>Chegam-nos agora revistas scientificas e jornaes medicos, que vieram esclarecer e explicar a estupenda descoberta annunciada.</p> <p>Ha pouco era o mundo scientifico abalado com a descoberta recentemente re-</p>
<p>ua correspondente a terra.</p> <p>O cliché revelou-lhe a presença de um corpo extraño, cuja natureza não pôde elle logo determinar, visto que estava insinuado entre a primeira vertebra dorsal e a primeira vertebra lombar. Uma incisão no ponto preciso correspondente fez-lhe descobrir uma lamina de fôrça tão fortemente incrustada nos corpos vertebraes que lhe foi preciso empregar seus esforços para extrahi-la.</p> <p>No fim de poucos dias a doente teve alta.</p>	<p>Já antes de hontem a heir informada Noticia publicou um telegramma de Berlim tornando conhecido o primeiro caso da nova descoberta applicada á medicina, coroado de resultado.</p> <p>Que surpresas nos reserva ainda este fim de seculo ?!</p>

Fonte: Grandinetti, H, p. 143-144, 2007.

Figura 14 - *The Journal*, do dia 02 de fevereiro de 1896. Jornal de Nova Iorque

Pages 17 to 24—THE JOURNAL—Pages 17 to 24.

THESE STRANGE PHOTOGRAPHS DEFY THE LAWS OF NATURE



Professor Trowbridge Hopes to Build a Machine That Will Photograph All the Bones in the Human Body.

Professor Wright Succeeds in Producing Periscope Results with Improved Apparatus at New Haven.

Fonte: <https://www.loc.gov/resource/sn84031792/1896-02-02/ed-1/?dl=all&sp=17&st=image&r=-0.246,-0.081,1.945,1.412,0>. Acesso 23 out 2023.

Vejamos um trecho do trabalho de Manes (1956):

Em 1896 eu ainda era um estudante pré-clínico na Faculdade de Medicina [...]. Em um belo dia de maio, eu estava sentado com meus amigos em um café quando um do nosso grupo entrou, tirou o *Frankfurter Zeitung* de seu bolso e leu em voz alta o seguinte relatório: "O físico da Universidade de *Würzburg*, Wilhelm Konrad Roentgen, descobriu um novo tipo de raio que penetra todos os materiais, exceto ossos, metais e materiais semelhantes. Também afeta uma chapa fotográfica. Ainda incerto sobre a verdadeira natureza desses raios, ele os chamou de 'Raios-X' (MANES, 1956, p. 236).

Conforme citação acima, o incerto acompanhou durante anos a explicação para a nomenclatura da nova radiação. Essa influência do acaso foi registrada pelo assistente de Röntgen ao conversar diretamente com Manes, autor do artigo anteriormente analisado:

Cerca de trinta anos depois, enquanto praticava [a medicina] em Hamburgo, conheci o físico, Dr. Wolfgang Brendler, que foi assistente de Röntgen na época da grande descoberta. Ele me contou os detalhes daquela hora agitada. Ele lembrou do pequeno laboratório atrás do auditório, repleto de aparelhos e instrumentos. [...] É possível que a pequenez da sala tivesse sido a circunstância mais importante, que levou a afortunada observação - a descoberta do raio X; pois foi uma observação casual. Na sexta-feira, 8 de novembro de 1895, bem tarde, quando todos os assistentes haviam partido, Röntgen estava sozinho com seu assistente [...]. Enquanto ele investigava a condução de eletricidade através de um tubo de Crookes, uma tela de platino-cianeto de bário tornou-se fluorescente e por acaso estava entre o tubo de vácuo e uma caixa de instrumentos matemáticos trancados em um armário. A atenção de Roentgen estava no tubo quando o assistente excitado chamou: "Professor, olhe - a tela!" Röntgen, virando a cabeça, viu as sombras dos instrumentos da caixa, na tela. Intrigado com essa peculiaridade, percebi imediatamente que um fenômeno muito importante estava ocorrendo, ele, no entanto não discerniu seu significado total neste momento. [...] Ele passou as seguintes horas até o amanhecer ocupado com as possibilidades de sua observação surpreendente. Na manhã seguinte, quando o Dr. Brendler entrou, ele ficou surpreso ao encontrar seu chefe ainda no trabalho, mas ficou mais surpreso quando Röntgen explicou a notícia com uma incrível calma (MANES, 1956, p. 237)

Por mais extensa que seja essa citação a história foi passada adiante como acaso e talvez por isso, houvesse sido questionado o mérito do cientista ao longo da identificação dos raios X. Mas não devemos nos pautar apenas diante desses acontecimentos, conforme veremos a seguir, Röntgen fez inúmeras observações que respaldam seu método científico, agregando um valor diferente ao acaso pautado.

Em relação ao nome foi respondida pelo próprio pesquisado ainda nesse trabalho:

A justificativa para usar o nome "raios" para o agente que emana da parede do aparelho de descarga deriva em parte da formação de sombra muito regular que aparece quando corpos mais ou menos permeáveis se posicionam entre o aparelho e a tela fluorescente (ou chapa fotográfica) (RÖNTGEN, 1985, p. 11).

De acordo com nosso estudo, a propagação retilínea também foi utilizada por Crookes nas ponderações sobre as projeções dos “raios moleculares”. Ele experimentou outras características da radiação, como “refração e reflexão” (RÖNTGEN, 1895, p. 07). Utilizou prisma para decompor a radiação e medir o ângulo de deflexão, quando os raios X passavam de um meio para o outro.

Nessa perspectiva, devido a riqueza de ensaios de Röntgen, nos arriscamos em afirmar que o pesquisado era um experimentalista exemplar. Ele se debruçou a observar o comportamento da radiação produzida pelo tubo de Crookes em uma sala escura. Para isso utilizou anteparos cobertos com um material fluorescente, colocados em diferentes distancias do tubo de vidro, conforme evidenciamos no texto (RÖNTGEN, 1895).

Sobre essa visão também nos amparamos no trabalho de Manes (1956) ao afirmar: “um excelente experimentador cujas demonstrações raramente falharam” (p. 236). Uma questão que nos incomodou foi a generalização ao continuar o trabalho afirmando que “todos os corpos são transparentes aos raios X, mas em graus muito diferentes” (RÖNTGEN, 1895, p. 03). Para nós tal afirmação poderia ter sido um pouco mais restrita a identificação de todos os materiais testados ao longo da investigação.

Notamos uma proposta interessante de Röntgen aqui: como experimentador, verificou a transparência de diversos corpos atravessados pelos raios X e, diferente do que foi exposto no parágrafo anterior, ele verificou que metais de elevada densidade exercem uma “pequena influência sobre sua transparência” (RÖNTGEN, 1985, p. 09).

Como exímio experimentador, em seu trabalho foi capaz de diferenciar os raios catódicos e os X, demonstrando a não interferência do campo magnético, no caminho dessa nova radiação por mais que ele o aumentasse no processo.

Além disso, Röntgen diferenciou sobre a origem dos dois tipos de raios e fez a seguinte afirmação:

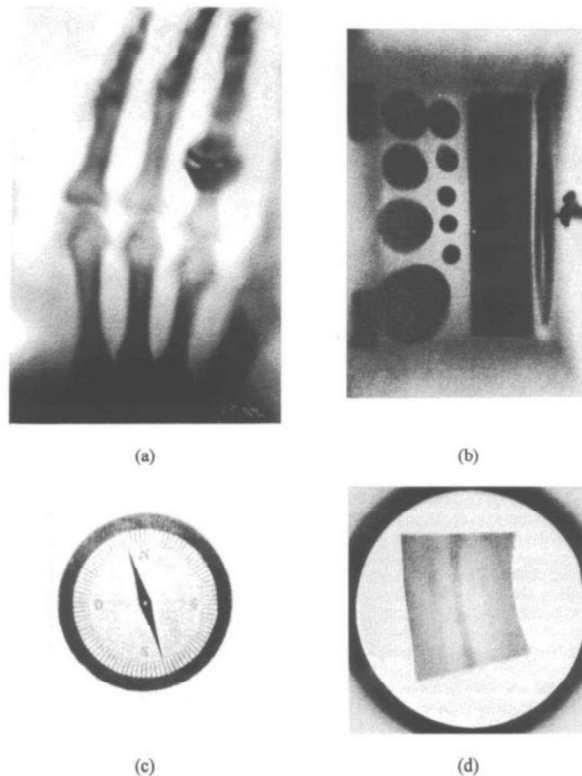
Os raios X, portanto, emanam do ponto onde, de acordo com vários pesquisadores, os raios catódicos atingem a parede do vidro. [...] Portanto, chego à conclusão de que os raios X não são idênticos aos raios catódicos, mas que são gerados pelos raios catódicos, na parede do vidro do aparelho de descarga (RÖNTGEN, 1895, p. 10).

Daí uma questão interessante, eles surgem da região onde os raios catódicos terminam. O que nos permite afirmar que o cientista sabia sim a origem dos raios. Desse modo a colocação de Lima e Afonso (2009): “Esse foi o nome dado a eles [os raios X] porque não se tinha ideia da sua origem” (p. 263), mostra uma incoerência por parte dos autores. Talvez o que deveria

ser dito é que não se tinha a ideia de todas as suas propriedades e como era seu comportamento, se de natureza ondulatória ou corpuscular.

Röntgen continuou seu estudo fazendo afirmações sobre suas fotografias que indicavam o poder de penetração dessa radiação.

Figura 15 - Fotografias de Röntgen

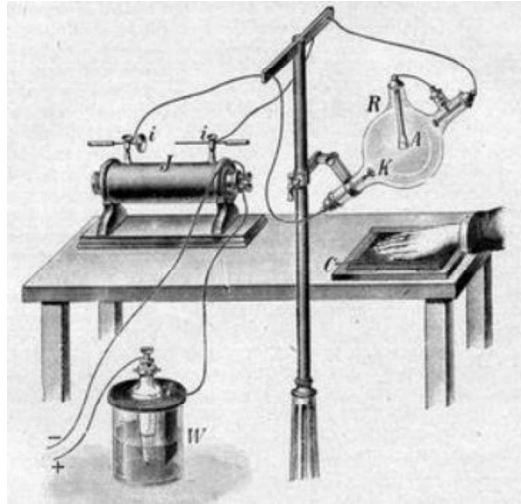


Fonte: Martins (1998, p. 380).

Em resumo, o que Röntgen (1895) relatou em sua comunicação, era que os raios X poderiam ser percebidos, por meio de luminescências externas ao tubo de onde os raios catódicos eram originados. Várias matérias são transparentes aos raios X e foram exemplificados na figura anterior. Encontrou evidências que eram formados pela colisão dos raios catódicos à parede de vidro dos tubos de Crookes e encerrou o artigo, discutindo alguns pontos da natureza dos raios X.

Entretanto, Röntgen (1895) não detalhou sua investigação e a aparelhagem utilizada. A figura a seguir apresenta uma proposta de aparelho que, segundo a investigação tratada até aqui, mais se adequa a utilizada por ele, vejamos.

Figura 16 - Desenho de um possível aparelho utilizado para a descoberta dos raios X

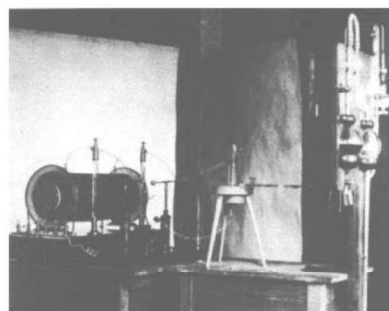


Fonte: <http://www.fazano.pro.br/port147.html>. Acessado 23 out 2023.

No aparato temos o aparato da letra J, uma bobina de Ruhmkorff, responsável por produzir pulsos de alta tensão que alimentavam o tubo de Crookes, tubo cilíndrico a direita, chamado de R. Nota-se nessa imagem que os raios X são gerados pela colisão dos raios catódicos em A. O aparato em W, para o esquema acima, corresponde a bomba de vácuo, que funcionava a base de gotejamento de mercúrio.

O trabalho de Martins (1998) trouxe uma fotografia do laboratório de Röntgen no ano seguinte à publicação da sua primeira comunicação em relação a descoberta dos raios X.

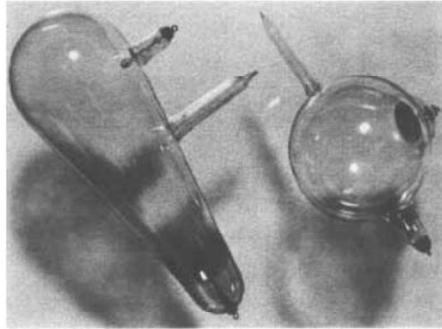
Figura 17 - Imagem de uma parte do laboratório de Röntgen em 1896



Fonte: Martins, 1998, p. 379.

Do mesmo modo, é possível vermos na imagem a bobina e a bomba de vácuo a direita. O tubo de descarga se encontra sobre o tripé no centro. Martins (1998) em seu trabalho também apresentou fotografias dos dois tipos possíveis de tubos utilizados por Röntgen em sua descoberta:

Figura 18 - Tubos de descarga



Fonte: Martins, 1998, p. 377.

Nessa imagem anterior, vale a pena destacar que o disco preto, corresponde ao cátodo no aparato e o ânodo se encontrava perpendicular a trajetória dos feixes catódicos primários. Desse modo, a produção dos raios X conforme esclarecemos nessas páginas, ocorre pela colisão dos elétrons ao atingir o vidro da ampola.

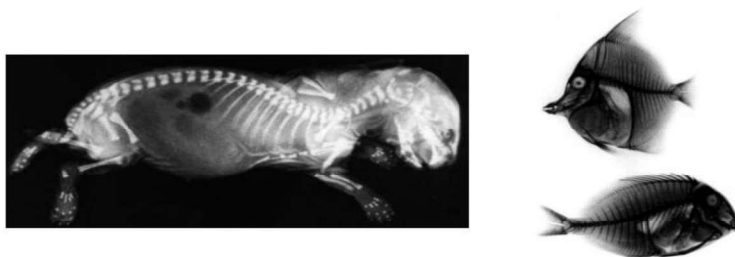
Com essas ponderações fechamos o nosso capítulo 02 revisitando a história das principais contribuições responsáveis pela descoberta dos raios X. Vale destacar que Röntgen não utilizou os tubos de Lenard em sua investigação em relação aos raios X. Não foram encontrados nenhuma menção de ter utilizado qualquer janela de alumínio, como proposto por Lenard em seus estudos, que levado Röntgen a extrapolar os raios catódicos para o meio externo e assim, desenvolver suas ideias.

3 RAIOS X E SUAS APLICAÇÕES NA ESTRUTURAÇÃO MOLECULAR

Conforme vimos no capítulo anterior, foram muitas contribuições importantes para a descoberta de Röntgen que desencadeou muitas utilidades e suscitou “selvagens rumores, afirmações extravagantes e especulações fantasiosas” (JAUNCEY, 1945, p. 362).

Dois anos após a descoberta de Röntgen o raio X já estava popular quanto a observação da estrutura óssea, tanto em pessoas quanto animais, o que possibilitou sua ampla utilização, porque, o interior do corpo humano ou de animais, poderia ser visualizado tanto naqueles com saúde debilitada, quanto nos organismos saudáveis (LIMA e AFONSO, 2009).

Figura 19 - Fotografias de raios X obtidas em 1896



Fonte: Assmus, 1995, p. 17.

Levando em conta a ampla utilização dos raios X, nesse capítulo procuramos apresentar os principais cientistas e suas descobertas para a elucidação da estrutura da matéria, amparado pela contribuição de Röntgen e por todos os seus contemporâneos até aqui discutidos.

Não nos prenderemos aos fundamentos matemáticos que amparam as técnicas aqui descritas, porém, sempre que se fizer necessário, eles poderão aparecer. Seguindo a metodologia apresentada no capítulo anterior, sempre que possível recorreremos às fontes originais, tendo em vista uma maior lealdade histórica sobre o processo de construção da identificação da estrutura molecular pelos cientistas.

Segundo a visão de Jauncey (1945) num artigo publicado para comemorar os 50 anos da descoberta de Röntgen, a descoberta dos raios X, chamou atenção dos cientistas para uma nova investigação. Segundo o autor, até esse momento, eles acreditavam na “inexistência de qualquer coisa menor em massa do que o átomo ou íon de hidrogênio” (p. 363) e é partindo desse interesse que seguimos nosso estudo para o entendimento das estruturas dos compostos químicos a luz dos estudos relacionados aos tubos de Crookes.

Desde a descoberta de Röntgen até a compreensão dos fenômenos luminosos caracterizados pelos raios X, se passaram aproximadamente vinte anos. Porém, as aplicações desse tipo de radiação para a fotografia interna dos seres vivos, chamaram mais a atenção de toda a sociedade e por isso, podemos falar que foram imensas (JAUNCEY, 1945).

Na verdade, podemos verificar que os avanços na ciência, por meio dessa e de outras descobertas que marcaram a sociedade desde o final do século XIX, foram de extrema importância para a manutenção e incentivo à atividade de pesquisa em diversas regiões do mundo a começar na Europa e em seguida Estados Unidos e Japão³⁰.

Os jovens eram particularmente envolvidos por aquela sensacional era da ciência, que não conhecera precedentes no século XIX (Cramp, 1936). Viviam-se então a belle époque na Europa, onde a ciência ocupava lugar de destaque: as novas invenções ou aquelas que se popularizaram (telefone, cinema, automóvel, avião, rádio etc.) revolucionavam o modo de ver, pensar e viver o cotidiano. Uma palavra sintetiza bem aquele novo e vigoroso estado de espírito: o progresso. Comentar sobre um novo fenômeno, para o qual não se tinha nenhum termo de comparação, suscitava a imaginação popular (LIMA, PIMENTEL e AFONSO, 2011, p. 94).

Ainda nessa perspectiva vale a pena citar Polanyi (1962):

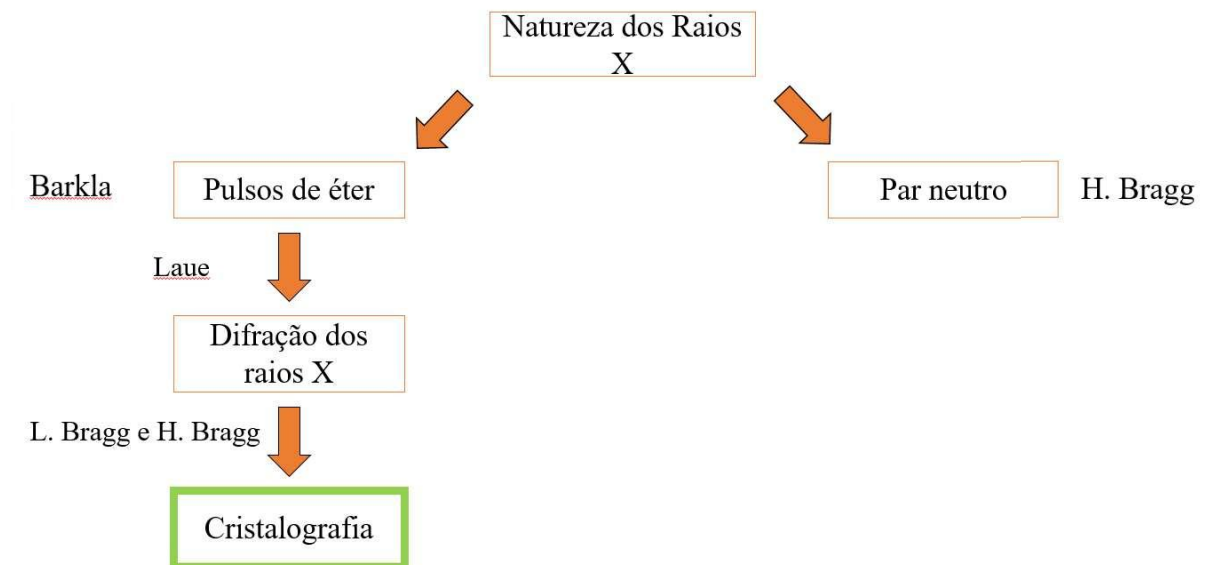
Um grande poeta alemão disse certa vez: ‘onde os reis estão construindo, os carroceiros encontram trabalho. A maior parte da história é escrita sobre reis e é assim que deve ser, mas o trabalho dos carroceiros também tem sua própria história e isso também é importante [...] O exemplo dos grandes cientistas é a luz que guia todos os trabalhadores da ciência, mas devemos nos guardar para não ficar cegos por ela (p. 629).

Tal citação vem de encontro à nossa preocupação em analisar os contemporâneos da construção de Pauling a respeito do seu entendimento da ligação química, visto que o contexto para a sua produção remete a outros cientistas que construíram as bases para a sua produção, tendo como marco o estudo da estrutura dos cristais evidenciado pela descoberta dos raios X e de todos aqueles que debatiam a natureza dessa radiação.

Tratamos de falar por meio de recortes historiográficos, na intenção de abordarmos as contribuições de vários cientistas e pesquisadores e por esse motivo nesse capítulo a nossa abordagem culmina na aplicação e no entendimento dos raios de Röntgen para a identificação dos átomos.

³⁰ Iniciado o processo de modernização Japonês como consequência da revolução Meiji, o país enviou a Europa estudantes de pós-graduação com o objetivo de “aprofundar a ciência de seu país e levar conhecimento para o desenvolvimento de novas tecnologias” (PACHECO e FREITAS-REIS, 2020a, p. 52).

Fluxograma 2: Contexto e cientistas fundamentais



Fonte: Elaborado pelo autor. (2024).

3.1 CHARLES BARKLA E OS RAIOS X

Iniciando nosso trabalho pelo entendimento da natureza dos raios X, foi apenas a partir dos experimentos de 1905 de Charles Glover Barkla (1877-1944) e publicados na revista *Nature* dois anos depois, que as propriedades dos raios X e suas aplicações para a identificação da estrutura química, começaram a ser testadas, com a descoberta que os raios X são polarizáveis³¹ (BARKLA, 1905).

Porém a interpretação desse efeito de polarização dos raios X, como “não permitia distinguir as hipóteses de ondas periódicas de alta frequência e de pulsos não periódicos curtos” (MARTINS e ROSA, 2014, p. 59) deu margem a uma interpretação material do comportamento

³¹ Para explicar o conceito de polarização vamos considerar as concepções atuais, com o objetivo de facilitar o entendimento do leitor, à medida que podemos encontrar muitas informações a respeito deste fenômeno na literatura. A radiação eletromagnética é uma onda transversal, composta de um campo elétrico e outro magnético, oscilantes no tempo, perpendiculares entre si e à direção de propagação. A polarização, portanto, é o processo de selecionar alguma direção de propagação da radiação por meio de um filtro, algum material que ela possa atravessar e interagir, de modo a alterar a direção de propagação. Caso por exemplo, o campo elétrico da radiação, gire em torno da direção de propagação, mantendo o seu módulo constante, ela seria chamada de circulamente polarizada. Para maiores esclarecimentos, sugerimos a leitura da apostila de polarização disponível no link: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4840737/mod_resource/content/2/ApostilaPolariza%C3%A7%C3%A3o2017.pdf, acessada no dia 06 de maio de 2024.

dos raios X e permitiu o surgimento da proposta da teoria de Bragg assumindo que esse tipo de radiação era formada por um “par neutro” (BRAGG, 1907, p. 441) de partículas carregadas, sendo uma positiva e outra negativa.

Grandes questões relativas ao comportamento ondulatório dos raios X foram apresentadas por Martins e Rosa (2014) e merece, de acordo com nosso contexto, destaque:

Considerava-se [no início do século XX] que a radiação [raios X] era emitida durante uma brusca aceleração ou desaceleração de elétrons. Era difícil imaginar como poderiam ser emitidas ondas periódicas nessa situação. Imaginava-se pulsos curtos, mas espalhando-se para todos os lados a partir do centro de emissão da radiação. [...] A energia [produzida pelos raios X nos estudos de ionização dos gases] não parecia ir se espalhando uniformemente por superfícies cada vez mais amplas, pois apenas alguns átomos atingidos pela radiação se ionizavam e cada um deles recebia uma energia que não parecia diminuir com a distância à fonte (p. 60).

Tais questões mencionadas acima fortaleceram o surgimento do debate entre Barkla, que considerou o comportamento de pulsos de éter dos raios X e Bragg, que considerou o comportamento material dos raios X.

Com os estudos desse comportamento dos raios X, Barkla demonstrou que os raios X “se comportavam como a luz” (SANTIN FILHO, 1995, p. 575) e classificou a qualidade³² dos raios de Röntgen pelo seu poder de penetração. Foi devido a essa proposta de caracterização dos raios X como luz, que se iniciou o confronto de ideias com os estudos de Henry Bragg.

Como as ideias dos dois cientistas é de extrema relevância para a química estrutural passaremos nesse primeiro momento a analisa-las, bem como o contexto para o surgimento dessa importante caracterização dos raios X, que mais tarde será responsável pela identificação estrutural de cristais e macromoléculas orgânicas.

É importante salientarmos que segundo nossa proposta de investigação, os estudos de Barkla são relevantes porque seu entendimento dos raios X como dotados de um comportamento de pulsos eletromagnéticos do éter, permitiram a descoberta³³ do método de difração de raios X por von Laue em 1912. Por sua vez, esta proposta se relaciona diretamente à compreensão de Lawrence e Bragg e seu pai, logo depois de Laue e seus colaboradores, publicarem o artigo com as imagens originadas da difração dos raios X por pequenos cristais.

³² Segundo Filho (1995), qualidade era um termo utilizado no início do século XX para descrever a penetração na matéria de alguns tipos de radiação: os raios duros possuíam maior poder de penetração, enquanto que os raios moles, possuíam um menor poder de penetração.

³³ Em um momento posterior discutiremos, ainda nesse capítulo, nosso entendimento para o crédito de descoberta do método de difração dos raios X dado a Van Laue.

Charles Barkla nasceu em Widnes na Inglaterra em 1877 e iniciou sua graduação em Liverpool no ano de 1895, justamente no ano que foi anunciado a descoberta de Röntgen sobre os raios X (ALLEN, 1947). Nessa época a Universidade de Liverpool tinha um dos poucos laboratórios que possuíam a capacidade de produzir esse tipo de radiação.

Figura 20 - Charles Barkla



Fonte: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1917/barkla/facts/>. Acessado 23 out 2023.

Também em 1895 a partir de novas regras departamentais, os estudantes graduados que produzissem conhecimento inédito durante dois anos de estudos poderiam receber o grau de mestre em Cambridge e Barkla em 1899, foi um dos contemplados com essa bolsa de investigação, juntamente com Rutherford, desenvolvendo seus estudos ao lado de Thomson até o ano de 1902. (ALLEN, 1947 e STEPHENSON, 1967).

Allen (1947) afirma que, no segundo ano Barkla deixou o Trinity College, sob a supervisão de Thomson no laboratório de Cavendish e ingressou no King's College para dedicar-se a música, motivado por seu excelente papel como baixo no coral da instituição, porém, ainda em 1902 retornou a Liverpool para uma bolsa de estudos independentes, com o professor Oliver Joseph Lodge (1851-1940) o que lhe permitiu receber o grau de doutor em Liverpool em 1904.

Foi Lodge (1851-1940) quem produziu um grande trabalho sobre as propriedades dos elétrons (PACHECO e FREITAS-REIS, 2020a) e Barkla, enquanto estudante, chegou a substituir o professor em algumas palestras durante um período que Lodge, por questões ligadas a sua saúde, teve que se ausentar (ALLEN, 1947). Junto com Lodge, Barkla passou a maior parte do tempo em suas pesquisas sobre o entendimento dos raios X (STEPHENSON, 1967).

Seu grau de mestre foi recebido em Cambridge com sua investigação sobre a radiação secundária³⁴ originada após a incidência dos raios X em um tubo contendo um gás aprisionado. Foi com essa linha de investigação, com o seu entendimento sobre a natureza dos raios X, que percebemos a aproximação com a nossa investigação, a qual visa entender a ligação química por meio das contribuições de Pauling.

Sua pesquisa sobre a radiação secundária tem, portanto, essas duas linhas de influência e gerou como resultado no ano de 1903, uma publicação pela Royal Society, elaborada sob a tutela de Thomson, marcando o desenvolvimento inicial de seus trabalhos, alguns dos quais estavam relacionados ao entendimento dos raios X e seu comportamento na matéria.

Barkla (1903) verificou que havia uma conexão entre a radiação secundária produzida pelos raios X e a densidade do gás no interior do aparato experimental, mas não relacionou a velocidade de formação dos íons e nem questionou esse mecanismo, na ionização do gás por meio da fonte de raios X e nem pela radiação secundária, vejamos: “há obviamente uma proporcionalidade entre a intensidade da radiação secundária e a densidade do gás, embora não haja conexão óbvia com a [sua] taxa de ionização” (BARKLA, 1903, p. 696).

Concluiu o trabalho afirmando sobre a possibilidade de a radiação secundária ser da mesma natureza que a primária e relacionou suas observações ao conhecimento do átomo na época. Vejamos:

Como as radiações primária e secundária diferem apreciavelmente, apenas na intensidade, podemos razoavelmente concluir que a radiação proveniente de gases sujeitos a raios-X é devida ao espalhamento da radiação primária. Como esse espalhamento é proporcional à massa do átomo podemos concluir que o número de partículas dispersas é proporcional ao peso atômico. Isso dá mais suporte à teoria de que os átomos de diferentes substâncias são formados por diferentes sistemas de corpúsculos semelhantes (BARKLA, 1903, p. 696).

Veja que a citação anterior corrobora a ideia de que o espalhamento da radiação incidente, está relacionado³⁵ à densidade do gás e, portanto, relacionado à massa das partículas gasosas presentes no sistema. Implicando na compreensão de que as mesmas partículas podem constituir diferentes átomos.

³⁴ A radiação secundária corresponde a radiação emitida pelo gás aprisionado na câmara, após a passagem dos raios X (BARKLA, 1903).

³⁵ Essa relação, obtida por meio de suas observações experimentais, levou Bragg a sugerir quatro hipóteses com base nos dados por ele obtidos: “(1) Todos os gases sujeitos a raios-X são uma fonte secundária de radiação. (2) A capacidade de absorção da radiação secundária é [...] igual àquela produzida pela radiação primária. (3) Para uma dada radiação primária, a intensidade da radiação secundária é proporcional à densidade do gás da qual procede, mantendo-se temperatura e pressão praticamente constante. (4) A radiação secundária não ocorre devido à recombinação de íons (BARKLA, 1903, p. 696-697).

Outra questão é que como a radiação secundária corresponde a um espalhamento da radiação primária, gases diferentes, por possuírem composições atômicas diferentes, poderiam ser fontes de radiações secundárias.

Tal observação é de grande relevância visto a recente discussão surgida em 1897 por meio de Thomson e dos raios catódicos, o qual propôs a existência de uma partícula atômica negativa, indicando para a comunidade científica a possível estrutura atômica formada por diferentes partículas.

Acreditamos que a clareza da proposta de Barkla, veio da respectiva orientação de Thomson no desenvolvimento de suas ideias, tal como sugere no agradecimento ao final do trabalho, ao se referir aos conselhos e ao interesse de Thomson ao longo do desenvolvimento do estudo.

Segundo Stephenson (1967), Barkla seguiu a linha de influência de Thomson sobre o comportamento ondulatório dos raios X que correspondia a “pulsos eletromagnéticos do éter” (STEPHENSON, 1967, p. 141) e dedicou-se ao entendimento da polarização dos raios X.³⁶

Segundo Thomson (1903) se partirmos do princípio que os raios X são pulsos eletromagnéticos do éter, esse pulso fará que os elétrons do gás oscilem e portanto, emitam a radiação secundária dos raios X. Logo, o campo elétrico resultante do feixe secundário deve ser na mesma direção da oscilação do elétron.

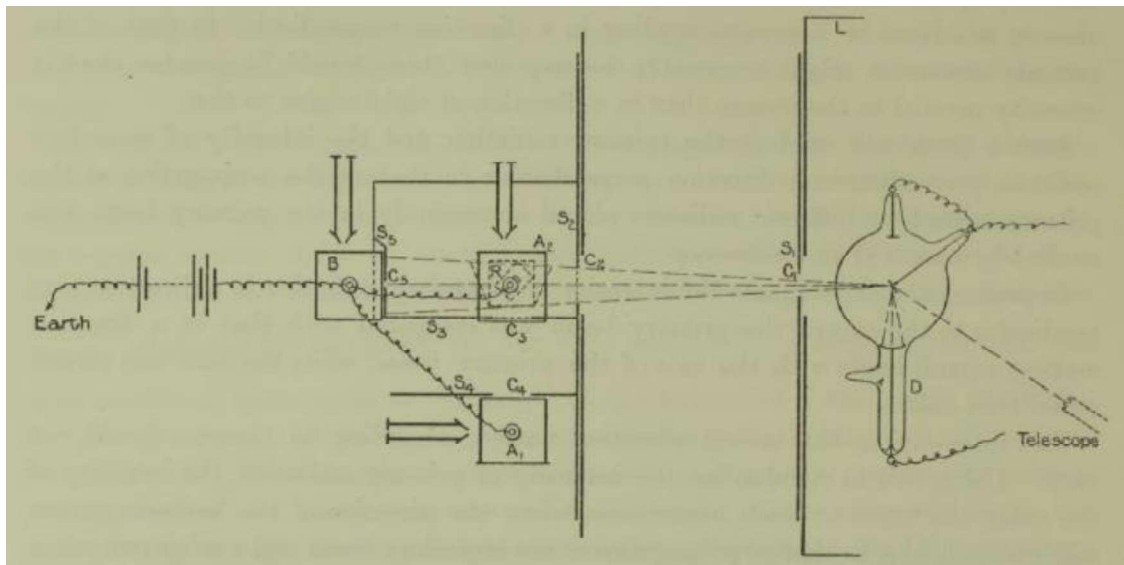
Desse modo o que podemos perceber é que a radiação secundária, mesmo que a radiação primária não for polarizada, ela será perfeitamente polarizada se considerarmos que os raios X são pulsos eletromagnéticos do éter. A ideia de Barkla (1905) foi portanto, propor uma aparelhagem que lhe permitisse resolver essa problemática.

Uma consideração do método de produção de raios X, entretanto, leva a esperar uma polarização parcial do anticátodo em uma direção perpendicular ao eixo da corrente do cátodo. Para os elétrons sendo projetados em linhas retas aproximadamente paralelas do cátodo ao anticátodo, provavelmente há no anticátodo uma aceleração maior ao longo da linha de propagação dos raios catódicos do que em uma direção perpendicular, consequentemente em um feixe de raios X precedendo em uma direção perpendicular à do fluxo do cátodo, seria razoável esperar que houvesse maior intensidade elétrica paralela ao fluxo do que em uma direção perpendicular a ela. (BARKLA, 1905, p. 468-469)

Isto é, os elétrons ao atingirem o anticátodo seriam desacelerados bruscamente e no plano perpendicular ao deslocamento seriam formados raios X polarizados. Para isso, ele propôs o seguinte experimento:

³⁶ Veremos posteriormente que tais questões o levaram, por meio de publicações de cartas a Nature, debater com William Henry Bragg (1862-1942) sobre a natureza desse tipo de radiação.

Figura 21 - Experimento de Barkla para a determinação da polarização dos raios X



Fonte: Barkla, 1905, p. 470.

O raios X originados do aparato D, atravessam na horizontal e passam pelas janelas S_1 e S_2 . O eletroscópio B recebe a maior parte da radiação primária enquanto que os eletroscópios A_1 e A_2 recebem os feixes secundários. Isso permitiu que a radiação polarizada horizontalmente fosse detectada pelos eletroscópios coincidentes com o plano de propagação do feixe primário, enquanto que a polarização na vertical, era detectado por A_1 (BARKLA, 1905).

Pelo experimento, no interior de A_2 localizava-se a matéria móvel que apontava para um menor espalhamento na direção paralela ao feixe de raios catódicos do que para as direções perpendiculares ao fluxo

À medida que o bulbo girava em torno do feixe primário, não havia, é claro, nenhuma mudança na intensidade da radiação primária naquela direção. Houve, no entanto, uma mudança considerável na intensidade da radiação secundária nas direções horizontal e vertical, uma atinhgindo o máximo quando a outra atingia o mínimo. Girando a lâmpada em ângulo reto, o eletroscópio que anteriormente indicava um máximo de intensidade, mudava para um mínimo e vice-versa. A posição do bulbo quando o feixe secundário vertical atingiu um máximo de intensidade e o feixe secundário horizontal, um mínimo, era aquela em que o feixe do cátodo era horizontal, sendo o máximo e o mínimo invertidos quando, o feixe do cátodo era vertical. Girando o bulbo em outro ângulo reto, de modo que o feixe originado no cátodo ficasse novamente na horizontal, mas na direção oposta àquela, em outra posição horizontal, o máximo e o mínimo foram alcançados como antes. (BARKLA, 1905, p. 472-473)

Durante algum tempo, o experimento de Barkla foi o norteador para o entendimento da natureza dos raios X, à medida que ele evidenciou uma forma de observar a polarização dos

raios X, quando gases e algumas “substâncias cristalinas” (BARKLA, 1905, p. 467) foram sujeitos a incidência dos raios X.

Em 1909 Barkla tornou-se professor no King’s College em Londres, foi nomeado membro da Royal Society em 1912. Em 1913 assumiu o cargo de professor de Filosofia Natural da Universidade de Edinburgh e recebeu o Nobel de Física em 1917 sobre suas contribuições para o entendimento dos raios X e suas interações com diferentes elementos (STEPHENSON, 1967).

Segundo Cestari Jr. (2015) antes do trabalho de Barkla (1905) discutia-se sobre o entendimento da natureza dos raios X e sobre o entendimento dessa radiação quanto a natureza ondulatória ou corpuscular. Se fosse onda no éter uma questão que surgiu já em 1896, a perguntava ficava em torno de, se tais (ondas ou) radiações eram longitudinais ou transversais.

Essa dificuldade de localizar a característica dessa radiação era porque, os raios X produzidos pelo tubo de Crookes, possuíam componentes dos raios na vertical e na horizontal e ao serem refletidos por uma superfície poderiam se espalhar em todas as direções, conforme afirmou Barkla em 1903.

A partir da análise deste artigo de Barkla, veremos um desentendimento entre dois cientistas laureados com o Nobel associado ao estudo da radiação por meio de duas linhas de justificativas para o comportamento dos raios X ao atravessarem a matéria: se os raios tinham natureza ondulatória ou corpuscular.

Para organizar nossa produção nesse momento da investigação, faremos um apanhado de todas as cartas trocadas na Nature do final de 1907 ao final de 1908, sobre o entendimento dos dois cientistas a respeito dos raios X.

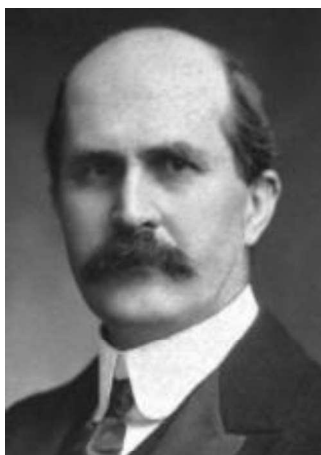
Posteriormente seguiremos as importantes contribuições de Henry Bragg para a compreensão desse tipo de radiação, abordando a contribuição preciosa de Max Von Laue (1879-1960), sobre as aplicações dos raios X em uma rede cristalina, orientado e autorizado³⁷ por Sommerfeld, para realização dos experimentos de raios X (FORMAN, 1969).

3.2 HENRY BRAGG E OS RAIOS X

³⁷ Para garantir o crédito de prioridade dessa pesquisa.

Todo o processo de discussão iniciou-se com a publicação de Henry Bragg³⁸ em 1907 sobre o comportamento e propriedades de vários tipos de radiações o que demanda um estudo um pouco mais aprofundado da produção de Henry Bragg até o momento em questão o que nos permitirá, antes da análise desse diálogo entre os dois cientistas, fazer um recorte sobre ele.

Figura 22 - William Henry Bragg



Fonte: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1915/wh-bragg/biographical/>.

Iniciou seu processo escolar aos sete anos matriculando-se na escola do seu tio e deu prosseguimento aos seus estudos na Oxford Junior Locals destacando-se por ser o inglês mais novo a ser selecionado pelo programa.

Tal programa contemplava estudantes desde as primeiras séries até as séries que antecedem o Ensino Superior e quase conseguiu se adiantar na escola se não fosse por um pequeno deslize: “eu peguei a terceira série e me disseram que teria entrado em outra posterior, mas que os regulamentos proibiam uma classe adiantada para qualquer um que não tivesse passado em História da Igreja. Nisso eu falhei, como também em Grego” (ANDRADE e LONSDALE, 1943, p. 277).

Aos treze anos transferiu-se para o *King William's College* e durante os dois primeiros anos sofreu bullying por parte dos colegas, mas mesmo assim conseguiu superar: “o lugar era muito saudável e depois do primeiro ou do segundo ano, quando o bullying era bem desagradável, eu estava feliz o suficiente” (ANDRADE e LONSDALE, 1943, p. 278).

³⁸ Para auxiliar o entendimento, como o nome do pai e do filho se difere apenas pelo nome do meio, quando se fizer necessário, usaremos a Henry Bragg ou H. Bragg para o pai e Lawrence Bragg ou L. Bragg para o filho.

Destacou-se nos jogos escolares e no seu interesse pela matemática e em 1880 aos dezessete anos tentou uma bolsa para o Trinity College em Cambridge e apesar de seu brilhantismo, por ser muito jovem foi aconselhado a retornar à escola mais um ano e no ano seguinte, conseguiu entrar devido ao seu desempenho do ano anterior (ANDRADE e LONDALE, 1943).

Segundo esses biógrafos a justificativa para esse desempenho não brilhante tem um fundamento religioso:

Em suas anotações pessoais Bragg justifica sua estagnação como consequência de uma tempestade de emocionalismo religioso que contagiou toda a escola, os meninos tinham medo da condenação eterna e do fogo do inferno e se exercitavam muito para fazer o possível para serem salvos (ANDRADE e LONSDALE, 1943, p. 278).

Conforme escrito anteriormente H. Bragg destacou-se em matemática e nos esportes, o que o fez conhecido por muitos e estudou física prática menos de um ano no laboratório de Cavendish (JENKIN, 2004), até que em 1885 se candidatou a um cargo de professor de matemática e física em Adelaide, Austrália³⁹, onde foi aprovado e acabou conhecendo sua esposa (ANDRADE e LONSDALE, 1943). Casou-se e teve três filhos⁴⁰, sendo que o mais velho William Lawrence Bragg será estudado posteriormente nesse trabalho, à medida que nos dedicarmos as propriedades dos raios X para a identificação da estrutura dos compostos químicos, ainda nesse capítulo.

Em Adelaide diferente do tempo de estudos na Inglaterra, se aproximou da experimentação e motivado pela descoberta de Röntgen montou “o primeiro tubo de raios X a operar em Adelaide, possivelmente o primeiro da Austrália” (ANDRADE e LONSDALE, 1943, p. 280). O que consolida o impacto da descoberta de Röntgen.

Ainda em 1904 foi convidado⁴¹ para ministrar uma palestra na reunião da Associação Australiana para o Avanço da Ciência e o tema proposto era sobre astronomia, física e matemática. Vejamos as ideias que se encontravam em alta na sociedade: elétrons em

³⁹ Na época, era colônia inglesa.

⁴⁰ Sua esposa Gwendolline Todd, era filha de um dos seus grandes amigos na Austrália. O primeiro filho, William Lawrence Bragg, o qual seguiu os seus passos na ciência, Robert que foi morto na Primeira Guerra Mundial e a mais nova, Gwendolen (ANDRADE e LONSDALE, 1943).

⁴¹ É importante destacar que foi em Adelaide, por meio dessa apresentação no evento, que Bragg despertou-se para a pesquisa e interessou-se pelas partículas α , pelas propriedades da radiação e por consequência, os raios X e sua utilização para a determinação da estrutura de um cristal (CAROE, 1979).

Cavendish, raios catódicos de Lenard⁴² e a radioatividade, nas palavras de Jenkin (2004): “a física estava passando por uma traumática convulsão” (p. 59).

Dedicou-se antes da reunião para entender os trabalhos de Lenard sobre a capacidade de penetração das partículas carregadas na matéria levando-se em conta o modelo atômico vigente na época, segundo o qual: os átomos “consistiam de um número de corpúsculos de eletricidade negativa encrustados numa esfera uniforme de eletricidade positiva (THOMSON, 1904, p. 237)⁴³.

Uma questão que vale destacar é que Henry Bragg questionou ao longo de sua carreira a essência da passagem das partículas α e não apenas na sua preparação para a reunião, ele publicou cerca de oito anos depois, algumas de suas hipóteses, afirmando que o poder de penetração dessas partículas possui um limite de distância e que perdem energia diminuindo gradualmente sua penetração até um determinado valor máximo (BRAGG, 1912a).

No mesmo ano da palestra, ou seja, em 1904⁴⁴, propôs uma intensa investigação sobre as partículas α liberadas pelo átomo de Rádio e conduziu experimentos para analisar a ionização em decorrência dessas partículas nos sistemas gasosos⁴⁵. Na palestra na reunião da Sociedade Australiana, Bragg abordou as propriedades dos raios ionizantes, tendo uma grande aproximação na compreensão dos raios X e seus efeitos sobre os sistemas materiais.

Consideramos, portanto, como que num processo evolutivo destes estudos de Henry Bragg e Barkla, a investigação no ano de 1912 de Lawrence Bragg, respectiva a aplicação da técnica de raios para a identificação estrutural dos átomos em um cristal. Estes estudos, tomaram como base a compreensão da difração dos raios X de Laue e de seus colaboradores.

Além dos avanços de Lawrence Bragg e do próprio Pauling na correta interpretação das estruturas cristalinas por meio da difração dos raios X - “este foi o ponto de partida de uma ‘saudável’ rivalidade entre estes dois homens com um Atlântico no meio” (GONÇALVES-

⁴² Veja que ele ganhou o Nobel nesse ano por sua pesquisa com os raios catódicos.

⁴³ No livro de Pacheco e Freitas-Reis (2020a) há uma discussão sobre a construção desse modelo atômico e sobre sua correspondente analogia. Segundo os autores, apesar de Thomson não ter publicado o modelo por meio da analogia conhecida como pudim de passas, pode ter propagado a ideia anos mais tarde, em uma palestra proferida em uma conferência, no ano de 1906.

⁴⁴ A proposta feita por Bragg no início do seu livro é: “(1) O número de partículas que penetram uma dada distância não se altera muito com essa distância até que um certo valor crítico seja passado, após o qual há uma queda rápida. (2) A energia das partículas α que penetram a uma determinada distância diminui gradualmente à medida que a distância aumenta e termina no mesmo valor crítico” (BRAGG, 1912, p. 04).

⁴⁵ O artigo analisado aqui por Bragg, foi publicado após a conferência e no início do manuscrito ele saudou a todos os presentes: “Proponho falar a vocês esta manhã” (BRAGG, 1904, p. 48), o que sugere uma transcrição do texto da palestra.

MAIA, 2016, p. 24) – começaremos com o entendimento da palestra de Henry Bragg de 1904, sobre a ionização dos gases.

Na verdade, ao longo desse capítulo nós nos debruçaremos sobre as contribuições desses dois cientistas, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, bem como nas produções de Charles Barkla (1877-1944) e Max von Laue (1879-1960)⁴⁶. Vale ressaltar, que Lawrence Bragg contribuiu diretamente com o entendimento da dupla hélice, por ser diretor do laboratório Cavendish⁴⁷, além da relação com Pauling comentada do parágrafo anterior. Essa relação entre os dois também foi destacada por Watson⁴⁸ (2005), depois da previsão helicoidal de Pauling do modelo da α -hélice de uma proteína, vejamos:

A questão agora era saber se a α -hélice, além de bela, estava correta. Apenas uma semana depois eu iria obter a resposta. Sir Lawrence Bragg, o inventor inglês da cristalografia com raios X, laureado com o prêmio Nobel de física em 1915, viajou para Copenhague e cheio de entusiasmo, relatou que seu jovem colega, o químico austríaco Max Perutz, utilizara polipeptídeos sintéticos com grande engenhosidade para confirmar a previsão de α -hélice de Pauling (WATSON, 2005, p. 57).

Pela citação acima podemos entender que, enquanto Pauling fez sua previsão teórica “baseado num salto dedutivo” (WATSON, 2005, p. 56) os dados obtidos por meio de experimentos do laboratório dirigido por Bragg, encerravam a discussão. Lawrence Bragg o qual estava à frente do laboratório de Cavendish em Cambridge, veio então, confirmar a proposta teórica de Pauling: “fora sua longa experiência como químico estrutural, que lhe permitirá inferir qual tipo de configuração helicoidal seria mais compatível com as características químicas” (WATSON, 2005, p. 56-57).

Retornando a nossa discussão para a conferência proferida por Henry Bragg, primeiramente ele esclareceu os fatos e princípios básicos observados nos experimentos com os raios X: “quando os gases são submetidos a certas influências, como os raios de Röntgen ou a radiação das substâncias radioativas, eles adquirirão o poder de conduzir eletricidade” (BRAGG, 1904, p. 47), até um limite imposto pela diferença de potencial entre os dois

⁴⁶ Não ficaremos presos nesses quatro cientistas que desenvolveram boa parte de seus estudos na natureza dos raios X, mas serão nosso ponto de investigação central.

⁴⁷ Seguindo a maneira que os estudiosos da nossa pesquisa utilizam, daqui para a frente nos referiremos apenas a Cavendish, a fim de denominar o tão famoso laboratório

⁴⁸ Vale a pena destacar, que a chegada de Watson em Cambridge, mais expressivamente sob o comando de

Lawrence Bragg, foi questionada por todos os membros. Após a Segunda Guerra o laboratório Cavendish, sob o comando de Bragg, caiu em descrédito e a chegada de Watson, levou todos a pensarem que “o laboratório havia declinado” (HUNTER, 2004, p. 155).

condutores metálicos, colocados distantes dentro de uma ampola de vidro com gás em seu interior, ou pela temperatura dos condutores.⁴⁹

Ressaltou também que novos padrões de condução de eletricidade podem surgir quando uma nova diferença de potencial é instaurada entre os condutores. Justificou a condução de eletricidade pelos gases apresentando a seguinte hipótese:

A condução de eletricidade por um gás ocorre pelo movimento dos portadores carregados, os íons. A molécula neutra de um gás é dividida em duas: uma com portador positivo e outro igual, negativo. Sob a influência da força eletromotriz que atua nos íons, eles começam a se mover assim que são formados. O negativo acompanha as linhas de força até o eletrodo positivo, enquanto o outro, na direção oposta ao negativo (BRAGG, 1904, p. 48).

Justificou que a movimentação dos corpúsculos carregados só ocorreria se a diferença de potencial aplicada entre as placas fosse suficiente para carregar os íons até as placas condutoras (BRAGG, 1904). Entretanto, ainda nesse trabalho afirmou que, do mesmo modo que os íons são formados, eles se recombinaem para formarem o gás novamente e com isso concluiu que, devido a esse movimento, há sempre um limite máximo de íons formados quando submetidos aos “raios de Röntgen”⁵⁰ (BRAGG, 1904, p. 49).

Explicou em seguida que após serem formados os íons, eles induzem a formação de cargas nas moléculas vizinhas e formam “aglomerados moleculares” (BRAGG, 1904, p. 49) perdendo sua carga enquanto se movimentam mais lentamente⁵¹ e por esse motivo há um limite para a formação dos íons nos tubos de vidro, já que, se levarmos em conta um tubo com uma quantidade inicial de gás ionizado, devido a essas interações atrativas dos íons com as moléculas gasosas ao redor, ao longo do tempo, essa quantidade vai diminuir ao mantermos constante o volume de gás dentro da ampola.

Tal afirmação foi embasada por meio do trabalho realizado pelos orientandos de Thomson no laboratório de Cavendish. Nesse artigo que verificou a difusão dos íons dos gases, os pesquisadores justificaram e expuseram as hipóteses para a neutralização das cargas dos íons formadores à medida que se encontravam em movimento dentro de um tubo de vidro após sua formação, por incidência dos raios X. Vejamos as hipóteses consideradas para o desaparecimento dos íons:

⁴⁹ Os experimentos observados continuam por meio dos tubos de alto vácuo. Vale lembrar que no capítulo anterior estudamos algumas contribuições realizadas por esse meio.

⁵⁰ Podemos utilizar essa nomenclatura para os raios X porque na época, tal denominação era utilizada pelos cientistas, conforme citação do trabalho de Bragg.

⁵¹ Bragg explicou que essa velocidade lenta do gás ionizado dentro da ampola é devido a expansão do volume após a formação de um “centro de aglomerados de moléculas, que se agrupam em torno da carga elétrica atrativa” (1904, p. 49).

1. Se uma força elétrica estiver atuando, os íons viajam através do gás ao longo das linhas de força e são descarregados quando alcançam o limite. 2. A recombinação destrói a condutividade; como os íons positivos e negativos se movem no gás e entram em contato, neutralizam um ao outro. 3. Os íons se difundem e entram em contato com as laterais do vaso que contém o gás (TOWNSEND⁵² e THOMSON, 1900, p. 139).

Em relação a terceira hipótese mostrada acima, os autores perceberam ao longo de seus experimentos que a taxa de íons ao longo do tempo após a incidência dos raios de Röntgen foi diminuindo e completaram a terceira hipótese apresentada acima com uma possível justificativa e depois de realizarem seus experimentos, determinaram que os íons ao se difundirem e colidirem com as paredes do recipiente “teriam perdido sua carga para as laterais do tubo” (TOWNSEND e THOMSON, 1900, p. 146).

Retornando a palestra de Bragg na conferência da sociedade de ciências Australiana, uma outra questão interessante é que a reunião a qual estamos nos referindo a consequente publicação de Henry Bragg, foi marcada por uma grande emoção e de grande busca pelo convite.

Consideramos tal palestra como o marco para o início de sua caminhada como cientista renomado, pois ao analisarmos todas os artigos produzidos por ele, Henry Bragg até a conferência em 1904, havia publicado apenas 4 trabalhos e depois da conferência, até sua morte em 1942, foram mais de dois artigos por ano e mais de 160 artigos publicados. Para não sermos incoerentes apenas no ano de 1918 não foi publicado nenhum trabalho, talvez por influência da Primeira Guerra.

Ao falar da produção de conhecimento dos cientistas que trabalhavam em Cavendish, Henry Bragg comentou sobre as produções em relação a construção de uma teoria atômica baseada na eletricidade, valorizou as contribuições dos cientistas locais (neozeolandeses) e destacou a relevância dos estudos de Rutherford, natural daquele país:

É uma feliz coincidência e percebo o fato [a produção dos cientistas chefiados por Thomson em Cambridge] com grande satisfação, que falando a vocês de um assunto que tanto deve a ele [Ernest Rutherford], estou me dirigindo a seus próprios amigos e familiares (BRAGG, 1904, p. 49).

Outro ponto importante que devemos destacar é que nesse estudo, Bragg (1904) observou que a velocidade de difusão dos íons negativos era bem maior que a velocidades de

⁵² Da mesma forma que aconteceu com Rutherford e Barkla, Townsend também foi um dos contemplados com a bolsa para o desenvolvimento de estudos inéditos em Cambridge, no laboratório de Cavendish sob tutela de Thomson. No relato de Allen (1947) há um grande elogio de Thomson para esses estudantes: “Estes provaram ser os distintos precursores de um numeroso grupo de alunos, de praticamente todas as universidades importantes da Europa, Ásia, África e América” (p. 343).

difusão dos íons positivos, o que nos despertou para uma possível justificativa dessa variação de velocidade, entretanto, ela não foi apresentada no trabalho de Bragg, ele apenas expôs que íons negativos possuíam uma velocidade de propagação maior que os íons positivos.

Fazendo uma busca na literatura para justificar essa exposição encontramos que na dissertação de Giarola (2014), foi descrita todos os tipos de interações dos raios X com a matéria⁵³ e em todos eles, o íon negativo gerado e comentado por Bragg (1904) é o próprio elétron e devido ao seu baixo volume e massa pequena, tem uma velocidade maior de difusão que íon positivo.

Como a apresentação de Bragg consistia em mostrar os recentes avanços da comunidade científica em relação a ionização dos gases a partir do final do século XIX, esclareceu que a ionização dos gases por uma fonte radioativa ou por uma fonte de raios X era semelhante. Segundo Bragg, a ionização poderia ocorrer pela ação dos: “Raios X [...], radiação de substâncias radioativas [...], descarga elétrica entre duas placas ou ainda pela ação da luz ultravioleta [...]” (BRAGG, 1904, p. 50).

Bragg continuou o trabalho afirmando sobre a relação entre a ionização dos gases pelos raios X e a temperatura, propondo que à medida que a temperatura aumentava os íons formados se recombinavam mais rapidamente. Extrapolando a discussão relativa à formação dos íons, ele propôs uma nova visão sobre o átomo na perspectiva de entender a formação e a natureza dos íons formados após o gás ser ionizado. Vejamos:

O átomo contém um número de elétrons semelhantes, distribuídos de forma irregular e espaçados. Mas não podemos considerar todos esses elétrons como cargas negativas e esquecer o positivo que as compensa. Não parece haver nenhuma evidência para fundamentar quaisquer ideias quanto ao lugar da carga positiva ou sua relação com a carga negativa. Existe apenas a negativa afirmação de que o elétron positivo, caso exista, ainda não foi detectado (BRAGG, 1904, p. 65).

Veja que embora a evidência das partículas positivas tivesse surgido um ano depois da descoberta de Röntgen dos raios X por meio dos experimentos de Jean Baptiste Perrin⁵⁴ (1870-

⁵³ Procuramos uma pesquisa que esclarecesse numa revisão de literatura os tipos de interações dos raios X com a matéria. Foi encontrado na pesquisa de Giarola (2014) uma descrição geral do efeito fotoelétrico, efeito Compton, produção de pares e o espalhamento Rayleigh e por esse motivo ela foi escolhida.

⁵⁴ Jean Perrin foi professor de Físico-Química em Paris durante 30 anos e se tornou, devido ao interesse em suas pesquisas para financiamento dos estudos de jovens estudantes e seu envolvimento industrial e militar, presidente do Departamento de Pesquisa Científica francês. Desenvolveu uma série de investigações sobre o movimento browniano, que corresponde ao intenso movimento de pequenas partículas em soluções coloidais, sendo premiado por isso com o Nobel de Química em 1926. Fez experimentos com os raios catódicos e confirmou seu comportamento corpuscular, bem como sua capacidade de serem acelerados ou retardados em um campo elétrico. Dentre suas principais obras

1942) em decorrência da descoberta dos raios canais⁵⁵ por Goldstein em 1886, foi apenas com os experimentos posteriores de Thomson do ano 1907 a 1913 que o cátion H^+ foi identificado como um dos constituintes do átomo (BASSALO, 1993).

Figura 23 - Jean Perrin



Fonte: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsbm.1943.0004>

Bragg (1904) continuou propondo duas hipóteses que justificavam a partição das moléculas dos gases em seus respectivos íons positivos e negativos, com base no conhecimento atômico da época:

(1) O átomo contém um número de elétrons semelhantes, cujas cargas negativas são contrabalanceadas, no que diz respeito ao espaço exterior ao átomo, por uma quantidade igual de eletricidade positiva distribuída de alguma forma e em algum lugar no átomo; (2) um elétron movendo-se com velocidade suficiente pode passar pelo átomo e, se passar perto de um dos elétrons do átomo é desviado por um ângulo inversamente proporcional à sua própria energia (BRAGG, 1904, p. 65)

Seguiu o trabalho falando do fluxo de elétrons quando são direcionados dentro do tubo de vidro lentamente e de sua interferência aos átomos dos gases nos tubos de vidro e conseqüente surgimento de novos raios catódicos devido as interações destes no tubo de alto vácuo, referenciando o trabalho de Lenard⁵⁶ publicado no ano anterior a essa conferência.

temos o livro “Les atomes” e “Les elements de la physique” e “Grains de matiere et de lumiere” (TOWNSEND, 1943).

⁵⁵ Goldstein ao fazer experimentos com os raios catódicos, fez um orifício no centro do cátodo e observou um feixe brilhante atrás do cátodo, ou seja, que se propagava em direção contrária aos raios catódicos e afirmou que esse tipo de radiação passava por “canais no cátodo” (WIEN, 1999, p. 401).

⁵⁶ Vale lembrar que a relação desse cientista com a descoberta dos raios X foi por nós fundamentada no capítulo anterior, devido a importante relação desse tipo de radiação com a determinação da estrutura molecular, no qual veremos posteriormente, ainda nesse capítulo.

Lenard (1903) propôs estudar a relação entre a diminuição da velocidade de deslocamento dos raios catódicos por influência das forças elétricas externas. Objetivou estudar o comportamento dos átomos frente a radiação eletromagnética⁵⁷. Além disso, também se dispôs a estudar que a fosforescência gerada pelos raios catódicos, pode ocasionar a formação de novos raios catódicos a partir da interação destes, com os compostos gasosos presentes dentro do tubo de vidro.

Podemos entender tal proposta, de acordo com o apresentado no capítulo anterior, já que a formação dos raios X, após a incidência dos raios catódicos na superfície do tubo de vidro, é responsável por ionizar os gases presentes. Deste modo, com a presença de espécies eletricamente carregadas, a difusão dos transportadores negativos será confirmada pela formação de um novo raio catódico, percorrendo o tubo com uma velocidade diferente daquela inicial.

Outra consequência do seu estudo foi sobre a relação dos raios catódicos com a matéria quando, atravessam uma amostra gasosa em diferentes velocidades. Afirmou que para os raios catódicos gerados com altíssimas velocidades, próximas as da luz, o espalhamento deve-se a densidade gasosa, enquanto para velocidades menores, o fator determinante depende apenas da seção por eles atravessada. Isto é, o estudo se referia à quantidade de elétrons presentes na estrutura atômica dos gases do interior do tubo.

Ou seja, se tem muito gás dentro do tubo e o raio catódico é projetado com uma grande velocidade, a quantidade de gás, interfere no seu deslocamento. Entretanto, se o raio é projetado com velocidade baixa, o que importa não é a quantidade de amostra do gás, mas a interação deste ao se aproximar do elétron presente no átomo formador, do aglomerado molecular do gás.

Em relação ainda à formação de íons por meio dos elétrons que possuem uma baixa velocidade afirmou: “elétrons que se movem mais lentamente produzem mais íons, a uma determinada distância, do que os mais rápidos” (BRAGG, 1904, p. 67).

Bragg seguiu a conferência explicando essa observação e falou sobre as possíveis interações que podem ocorrer entre o fluxo de elétrons dentro do tubo de vidro com alta velocidade. Afirmou que um elétron com velocidade elevada pode mudar de trajetória ao passar

⁵⁷ Na página 450 do trabalho de Lenard (1903) ele situou o leitor para se referir a constituição fundamental da matéria, vejamos: “As partes da eletricidade (negativa) eu chamo de quanta elementar, ou quanta para abreviar; eles são, de acordo com o que foi estabelecido, não materiais, embora estejam na constituição da matéria considerada. O caminho dos quanta é o raio catódico. Átomos, ou grupos de átomos, que são eletricamente carregados eu chamo de transportadores materiais de eletricidade ou, para abreviar, transportadores”. A matéria ele definiu como aquela formada pelo “agregado dos átomos” (Lenard, 1903, p. 450).

muito próximo de um segundo elétron presente no átomo e que o desvio de trajetória dos raios catódicos, depende do número de elétrons e não da estrutura atômica.

Terminando a análise dessa conferência publicada pela Sociedade Australiana, na qual afirmamos anteriormente, ser o marco para o amadurecimento científico de Bragg, o cientista afirmou que, o número de íons formados depende da pressão do gás localizado entre os dois eletrodos e da velocidade dos elétrons dentro da câmara.

Deste modo, conforme os elétrons eram ejetados pelo cátodo e formavam novos íons, eles perdiam energia ao se moverem na câmara. O que reflete diretamente numa diminuição de sua velocidade à medida que atravessam a amostra gasosa. Sobre o poder de penetração desse raio, afirmou: “o coeficiente de absorção [de um metal ou de um gás] cresce com a espessura da janela, através da qual ele passa” (BRAGG, 1904, 69).

Podemos entender melhor a discussão fomentada por Bragg se tomarmos como base todo o entendimento da comunidade científica ao longo do início do século XX, já com um grande conhecimento produzido em relação à transformação da matéria por influência da radiação.

Em uma revisão recente feita por Silva *et al* (2014), os autores trouxeram uma aplicação da radiação γ^{58} para esterilização tanto de materiais cirúrgicos quanto de embalagens de alimentos. Mas o que nos atende nesse trabalho é a parte em que os autores discutem o poder de penetração de alguns tipos de radiação.

O que mostraremos a seguir, poderá contribuir para o nosso entendimento sobre a diminuição da velocidade dos elétrons. Os autores apresentaram que, à medida que a radiação atravessa um meio material, “a interação da radiação com o elétron orbital (e^-), provoca a excitação deste ao levá-lo a um nível de energia maior, ou o retira completamente de sua órbita formando um íon” (p. 1627).

Perceba que a diminuição da velocidade pode ser explicada então pela transferência de energia aos elétrons que ainda se encontram nos níveis atômicos, permitindo que saiam completamente ou que se excitam, saltando entre os níveis dentro do átomo, conforme proposta de Niels Böhr (1913a).

Então, podemos calcar os degraus para o nosso entendimento da proposta de Pauling em relação a ligação química e a determinação estrutural de cristais e moléculas por meio dos estudos com os raios X. Conforme veremos posteriormente nesta tese, Pauling teve contato com

⁵⁸ Em sua publicação original

a cristalografia dos raios X em seu doutorado e utilizou a técnica para a identificação estrutural de muitos compostos.

Pelo que tem sido observado até aqui, após a descoberta dos raios X, não se sabia ao certo sobre a natureza desta radiação, surgindo as teorias de onda e partículas. Segundo Martins e Rosa (2014), por meio da construção dessas teorias, os estudos de difração dos raios X possibilitou a comunidade científica por exemplo, determinar o comprimento de onda dessa radiação e relacioná-lo à quantização de Planck de 1900. Esse movimento permitiu o entendimento do porquê somente alguns elétrons partiam dos gases atravessados pelos raios X, com certos tipos de velocidades.

Além disso, o entendimento dos raios X pode ter influenciado também a interpretação dualística da radiação. De acordo com a dissertação de ROSA (2004) podemos considerar os raios X como marco inicial desta questão, à medida que eles notavelmente apresentavam propriedades corpusculares e propriedades de pulsos eletromagnéticos do éter, como a difração por cristais.

Conforme veremos, como as imagens de difração dos raios X por cristais confirmaram algumas estruturas cristalinas propostas por Pauling por meio das suposições feitas a partir da teoria de valência de Lewis da ligação do par de elétrons (1916 e 1923), isto favoreceu o caminho de construção da teoria das ligações químicas. Esse percurso está intimamente ligado ao estudo e aprendizado sobre a estrutura dos cristais em seu doutoramento.

Para nos situarmos sobre a excitação dos elétrons num átomo, as transições eletrônicas entre dois níveis de energia, foram abordadas no primeiro artigo de uma série de três, sobre o átomo em 1913, como resultado da pesquisa de Böhr.

Figura 24 - Primeira página do primeiro artigo publicado por Böhrr em 1913a sobre a constituição atômica

THE
LONDON, EDINBURGH, AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.

[SIXTH SERIES.]

JULY 1913.

I. *On the Constitution of Atoms and Molecules.*
By N. BOHR, Dr. phil. Copenhagen*.

Introduction.

IN order to explain the results of experiments on scattering of α rays by matter Prof. Rutherford† has given a theory of the structure of atoms. According to this theory, the atoms consist of a positively charged nucleus surrounded by a system of electrons kept together by attractive forces from the nucleus; the total negative charge of the electrons is equal to the positive charge of the nucleus. Further, the nucleus is assumed to be the seat of the essential part of the mass of the atom, and to have linear dimensions exceedingly small compared with the linear dimensions of the whole atom. The number of electrons in an atom is deduced to be approximately equal to half the atomic weight. Great interest is to be attributed to this atom-model; for, as Rutherford has shown, the assumption of the existence of nuclei, as those in question, seems to be necessary in order to account for the results of the experiments on large angle scattering of the α rays‡.

In an attempt to explain some of the properties of matter on the basis of this atom-model we meet, however, with difficulties of a serious nature arising from the apparent

* Communicated by Prof. E. Rutherford, F.R.S.

† E. Rutherford, *Phil. Mag.* xxi. p. 669 (1911).

‡ See also Geiger and Marsden, *Phil. Mag.* April 1913.

Phil. Mag. S. 6. Vol. 26. No. 151. July 1913. B

Fonte: Böhrr (1913a).

Segundo esse trabalho pioneiro de Böhrr: “os átomos consistem em um núcleo carregado positivamente rodeado por um sistema de elétrons, mantidos juntos por forças atrativas do núcleo” (Böhrr, 1913a, p. 01). Desse modo, buscando entender o átomo, em relação aos saltos dos elétrons nos níveis, Böhrr determinou:

- (i) O equilíbrio dinâmico dos sistemas atômicos nos estados estacionários é governado pelas leis da mecânica clássica, mas as transições entre os diferentes estados estacionários não podem ser tratadas desta maneira. (ii) As transições entre os diferentes estados estacionários são acompanhadas de emissão de radiação eletromagnética de frequência bem definida, para a qual a relação entre a frequência e a energia emitida é aquela dada pela teoria de Planck. (Böhrr, 1913a, p. 07).

Veja que o entendimento dos tipos de interações a partir do entendimento atômico foi obtido posteriormente, bem depois da conferência proferida por Bragg. Entretanto, com a citação anterior, ao analisarmos as produções de Bragg após a conferência, podemos perceber

sua extrema motivação para o entendimento das interações de uma fonte de radiação com a matéria.

Ao longo de nossa pesquisa não encontramos nenhuma contribuição da produção de Henry Bragg ao modelo atômico de Böhr. Mas como ambos tiveram o reconhecimento de Rutherford, não poderíamos deixar de relacioná-los. Principalmente se levarmos em conta que a pesquisa posterior de Henry Bragg com seu filho, ‘fotografou’ os átomos estudados por Böhr em posições simétricas uns dos outros no interior de um sólido cristalino.

Henry Bragg aproximou-se tanto da explicação da relação da matéria com a radiação e seus respectivos fenômenos observados, que se interessou pelas partículas α e sua penetração da matéria. Tal motivação levou-o a desenvolver o seu primeiro projeto de pesquisa em Adelaide influenciado por Rutherford e por Frederick Soddy (1877-1956) o que, com base nas contribuições destes cientistas, garantiu seu sucesso no meio acadêmico (JENKIN, 2004).

Rutherford antes de chegar na Inglaterra, em sua viagem para ingressar em Cambridge como aluno de Thomson, parou em Adelaide e buscou conselhos para o funcionamento de um oscilador Hertz e mostrou a H. Bragg um detector magnético que estava levando consigo: “para Bragg foi o início de uma preciosa amizade para toda a vida” (JENKIN, 2004, p. 64).

Compreendendo seu interesse pela interferência da radiação na matéria, revendo alguns laços criados em sua caminhada como o de Rutherford, além de ter passado um tempo com Thomson em Cavendish, o qual foi fundamental para conseguir seu cargo de professor na Austrália, acreditamos por meio de todo este contexto, justificar sua produção futura na determinação estrutural de cristais.

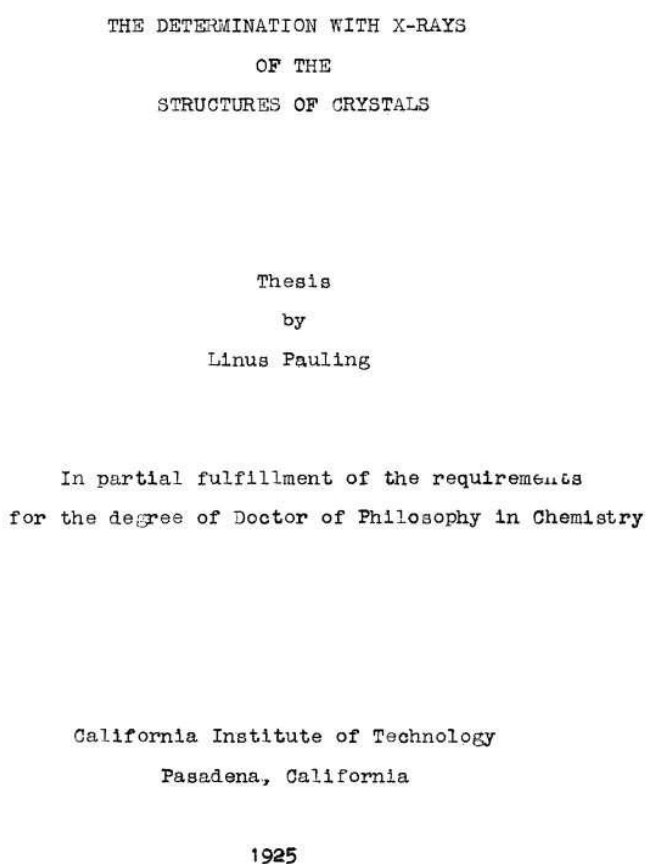
O tempo de W. H. Bragg na Austrália foi bem produtivo, ainda mais considerando o início de uma proposta de pesquisa na colônia inglesa⁵⁹ com “limites nas instalações e com baixos incentivos” (JENKIN, 2004, p. 59). Três anos depois da palestra publicada pela Sociedade de Ciência Australiana que nós analisamos, verificamos que após passear pelo entendimento das partículas liberadas por átomos radioativos, deparou-se com os raios X e publicou dois artigos relacionados a esse entendimento.

⁵⁹ Existe uma ampla discussão na literatura sobre a produção científica nas colônias europeias que, para a História da Ciência, por levar em conta o contexto da produção científica, se torna de grande relevância. Porém como nossa abordagem visa contemplar o entendimento das ligações químicas culminando numa proposta mais ampla da compreensão de uma macromolécula, tais questões não serão estudadas nesse trabalho. Porém sugerimos a leitura de MacLoad, R.M. *Nature and Empire: science and the colonial enterprise* (2000), o qual traz uma coletânea de trabalhos que visam essa discussão.

O final do século XIX e início do século XX foi marcado por uma grande aproximação dos cientistas ao entendimento da interação dessa radiação com a matéria. Segundo Martins (1998) foram mais de 1000 artigos no ano seguinte a descoberta de Röntgen.

Vimos surgir por exemplo a cristalografia do raio X que, por meio de Roscoe Gilkey Dickinson (1894-1945) aproximou Pauling, após sua graduação na Universidade Estadual de Oregon, aos estudos de pós-graduação em cristalografia, cuja tese defendida, relacionava a identificação da estrutura de alguns cristais (GONÇALVES-MAIA, 2016).

Figura 25 - Capa da tese de doutorado de Linus Pauling



Fonte: https://thesis.library.caltech.edu/1791/3/Pauling_L_1925.pdf

De acordo com Pauling, Dickinson foi um pesquisador das estruturas dos cristais e foi o primeiro que se tem notícia a determinar a “estrutura de um composto orgânico pelo método de raios X” (PAULING, 1945, p. 216). Veja aí, que o entendimento da estrutura de cristais pela interpretação das imagens geradas por difração dos raios X, se encontra ligado diretamente a Pauling.

Isto nos leva então a prosseguir para o estudo do diálogo entre Barkla e Henry Bragg que se iniciou após a publicação de Bragg de 1907 que se contrapôs à perspectiva adotada por

Barkla sobre o comportamento ondulatório dos raios X, questionou, portanto, a natureza das radiações (SANTIN FILHO, 1995).

Barkla (1905), informou que as propriedades dos raios X são semelhantes as propriedades da radiação necessária para sua produção. E que sua energia, é proporcional a quantidade de matéria que eles atravessavam, independentemente do tipo de material. Em relação a isso, Barkla escreveu que o espalhamento dos raios X, “é devido ao que pode ser chamado de dispersão do feixe primário dos raios X, pelos corpúsculos ou elétrons que constituem as moléculas da substância” (p. 474).

Ou seja, quando Barkla registrou o desvio do feixe primário, observado no feixe secundário dos raios X, ele descobria a polarização dos raios X. Ele se embasou na teoria de pulsos eletromagnéticos, publicados num extenso livro de Thomson (1903). Dentre tantas as discussões tratadas no livro, este pesquisador propôs que sobre a influência de feixes finos de pulsos eletromagnéticos, os elétrons tornavam-se mais acelerados e como consequência emitiam radiação secundária.

Conforme já explicado, essa teoria buscou justificar o surgimento dos raios X por meio da emissão dos raios catódicos, que, por serem partículas negativas (elétrons) movendo-se em alta velocidade, o cessar repentino do seu movimento com sua colisão na placa oposta ao cátodo - chamada muitas vezes de anticátodo - resultava na emissão de uma onda eletromagnética, ou seja, num distúrbio eletromagnético, um pulso de éter. Esse pulso, repetidas vezes, representavam os raios X, assumindo, portanto, um comportamento ondulatório para esse tipo de radiação (ROBOTTI, 2013).

Segundo Authier (2012) esses pulsos eletromagnéticos, aumentavam a aceleração desses elétrons produzindo uma radiação secundária na direção perpendicular ao movimento do elétron. Enquanto não existia emissão de radiação na direção paralela ao seu movimento, Barkla considerava que o feixe secundário dos raios X, deveria ser “plano-polarizado” (AUTHIER, 2012, p. 41).

Tais ponderações sobre o espalhamento dos raios X e sobre a formação da radiação secundária levaram Barkla (1907) a sugerir o equívoco do artigo de Bragg de 1907 em relação a natureza dos raios X. O debate entre os dois cientistas ocorreu por meio das “letters” publicadas pela revista *Nature* até o final do ano de 1908, que serão por nós analisadas a partir de agora.

Consideramos que a discordância entre H. Bragg e Barkla teve influência de duas escolas⁶⁰, que se distinguiam por suas diferentes formas de interpretar a natureza dos raios de Röntgen. Ao longo das páginas que seguem a análise do debate, perceberemos que Bragg não compartilhou do entusiasmo de Barkla em se discutir a natureza dos raios X e encerrou o debate quase um ano depois do início, sem responder por completo as questões levantadas.

Segundo Wynne (1976), debates na história da ciência muitas vezes vem acompanhados de uma “calorosa discussão” (p. 307) e que ainda segundo esse autor, por vezes tais debates sugerem questões de identidades e personalidades, que podem interferir diretamente na “racionalidade e conhecimento científico” (p. 308).

O autor sugere algumas hipóteses que fomentam as rejeições a uma determinada produção científica: explicações simples de eventos problemáticos que serão incrementadas posteriormente, alegações inverossímeis ou insólitas que abrem as portas para manifestar a crença do pesquisador que já existia antes do fenômeno observado, “confusão de insinuações, inconsistências, afirmações infundadas ou pura ignorância” (p. 308) e por último o relato do que foi observado exige uma maior especialização daquele que observa, o que justifica sua inconsistência.

Desse modo de acordo com as concepções apresentadas no parágrafo anterior, poderemos retratar a discussão entre Barkla e Bragg, relacionada a grande questão de interpretação da natureza dos raios X. A desavença teve como base experimental, a observação da formação dos raios secundários e sua compreensão. O problema será explicado alguns anos depois, quando físicos optarem pela a interpretação dual da radiação.

Infelizmente, como esta tese tem o objetivo de responder à pergunta relacionada a tripla hélice do DNA, proposta por Pauling, profundo conhecedor e Nobel em Química da ligação química, decidimos não abordar este assunto relacionado a dualidade onda-partícula da luz nessas páginas. Nossa sequência inicial, está em torno apenas das descobertas dos raios X e de sua aplicação para a solução de estruturas cristalinas.

O debate que iremos retratar agora entre Barkla e Bragg, não será resolvido por nenhum dos dois. Essa questão terá um apontamento na década de 1920, quando surgir o entendimento da natureza dual da radiação por Louis Victor Pierre Raymond, conhecido geralmente como Louis de Broglie (1892-1987). Ele que “recebeu sua formação como físico, durante a década

⁶⁰ Uma escola que interpreta os raios X por meio de seu comportamento corpuscular representada por Bragg e outra, por Barkla, para seu comportamento ondulatório.

de 1910 e foi esse tipo de problemática que influenciou fortemente os surgimentos de sua teoria” (MARTINS e ROSA, 2014, p. 61).

Esse diálogo entre Barkla e Henry Bragg para a compreensão da natureza dos raios X é relevante para nossa pesquisa e permitiu com a descoberta dos raios de Röntgen, a publicação de muitos artigos em várias revistas acadêmicas na busca pelo entendimento da natureza desse tipo de radiação (MADDOX, 1995).

Durante nossa análise das cartas trocadas entre os dois cientistas, a fundamentação do debate veio por meio do trabalho de Barkla (1905). Ele partiu da hipótese que os raios X tem comportamento ondulatório: “na hipótese de que os raios de Röntgen consistem em uma sucessão de pulsos eletromagnéticos no éter” (p. 474), para chegar a conclusão, por meio de suas observações experimentais, que eram polarizáveis.⁶¹

O artigo de Bragg que se contrapôs ao de Barkla, foi publicado dois anos depois e foi intitulado *On the properties and natures of various electric radiations*. Henry Bragg no início, fez um apanhado geral de todo o conhecimento da comunidade científica até o momento sobre as radiações “capazes de ionizar um gás, revelar placas fotográficas e para gerar fosforescência em certos materiais” (BRAGG, 1907, p. 439) com o objetivo de analisar a possibilidade dos raios X serem de natureza corpuscular.

Enquanto Barkla por meio de seus estudos indicava a polarização dos raios X em consequência dos pulsos de éter, Bragg os contrapunha propondo que os raios X possuíam constituintes negativos e positivos que giravam no plano perpendicular de sua propagação (BARKLA, 1905; BRAGG 1907).

Bragg (1907) objetivou aproximar os raios γ dos raios X ao considerar sua natureza corpuscular. Para isso, iniciou seu artigo fazendo uma pequena classificação da existência de diferentes tipos de radiação identificados pela comunidade científica até então:

⁶¹ Barkla publicou dois artigos em 1905 como resultado dos seus experimentos na difração dos raios X. Escolhemos o primeiro em ordem cronológica, porque a intenção dele foi comunicar a comunidade científica sobre a propriedade de polarização dos raios X, sem se prender a descrição profunda do seu experimento e nem dos cálculos teóricos necessários para verificar a energia dos feixes primários e secundários dessa radiação.

- A) Raios α ⁶² e Canal⁶³ como consistindo de partículas atômicas positivamente carregadas;
- B) Os raios catódicos e β ⁶⁴ como consistindo de elétrons negativos;
- C) Raios X e γ afirmou que deveriam ser formados de um “par neutro”⁶⁵ (BRAGG, 1907, p. 441);
- D) Radiação ultravioleta constituída de ondas curtas;
- E) Raios δ ⁶⁶ que segundo Bragg, têm velocidade tão pequena, que mesmo sendo negativos como β e os raios catódicos, não são ionizantes.

Dessas afirmações podemos destacar a separação atribuída ao caráter corpuscular das emissões α e β e do caráter ondulatório dos raios X. Ele ressaltou que os raios delta também podem ser emitidos quando uma lâmina metálica é atravessada por raios canal e continuou seu

⁶² A denominação das emissões α e β ocorreu pela primeira vez em 1899 por Ernest Rutherford (1871-1937), como consequência dos seus estudos com a radiação emitida pelo urânio, ao analisar as deflexões em direções opostas ocorridas por essas emissões ao atravessarem um forte campo elétrico e também, ao analisar o poder de penetração dos dois tipos de lançamentos. Rutherford foi um físico neozelandês muito conhecido por sua proposta de um modelo atômico em 1911, porém, antes disso em seu doutorado em Cambridge com Thomson, publicou um artigo em 1896 afirmando sobre a capacidade de ionização que os raios X possuíam. Verificou que ao atravessarem um tubo contendo um gás, esse gás possuía a capacidade de conduzir eletricidade (PACHECO e FREITAS-REIS, 2020a). Repare que os estudos de Rutherford com Thomson foram bem atuais, visto ao recente interesse dos cientistas da época para a descoberta de Röntgen, conforme discutimos no capítulo anterior desse nosso estudo.

⁶³ Em 1879 Thomas Alva Edison (1847-1931), inventor norte americano, construiu a primeira lâmpada com filamentos elétricos sob vácuo. Observou que seu experimento se tornava escuro com o uso e que sob certas condições de voltagem e de vácuo, surgia um clarão azulado que fluía da direção oposta à corrente principal. Goldstein em 1886 ao observar os fenômenos dos tubos de vácuo verificou uma luminescência semelhante junto ao cátodo, e como também ocorria em direção contrária a emissão dos raios catódicos, propôs uma modificação no aparato, abrindo pequenos orifícios no cátodo e pode perceber a existência de canais luminosos atrás do eletrodo, chamando-o de raios canais (BASSALO, 1993; WIEN, 1999).

⁶⁴ Ler nota ‘59’.

⁶⁵ Albert Einstein (1879-1955) num artigo publicado em 1909 e traduzido pela Sociedade Brasileira de Física em 2005, ‘Sobre as interpretações da natureza e das constituições da radiação’ afirmou que os fenômenos relacionados ao meio hipotético chamado de éter, eram ondulatórios: “as ondas luminosas parecem ser essencialmente, um conjunto de estados de um meio hipotético, o éter, que é também onipresente mesmo na ausência de radiação” (EINSTEIN, 2005, p. 78). Essa parte final da citação apresentada é justificada devido ao deslocamento da luz no vácuo.

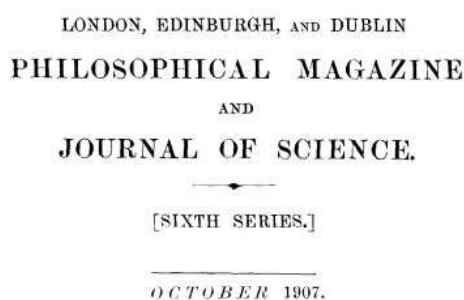
⁶⁶ Segundo estudos de Fonseca *et al* (2010) os raios delta são os próprios elétrons ejetados após a colisão da partícula alfa com o átomo. Tal definição também aparece no artigo de Bragg: “Os elétrons de baixa velocidade originados dos raios α , são chamados de raios δ e o termo pode ser aplicado a todos os elétrons de baixa velocidade” (1907, p. 440). Nesse estudo os autores esclareceram que em alguns casos as partículas α podem transmitir sua energia cinética a um elétron e a partir disso, ele será ejetado. Como Bragg escreveu em seu trabalho a velocidade é pequena porque “os raios delta por sua vez dissipam sua energia ao se locomoverem através do meio” (Fonseca *et al*, 2010, p. 2306).

artigo, afirmando sobre a capacidade de ionização de um gás aprisionado, quando é atravessado por raios X e partículas β .

Inicialmente estudou as emissões β e afirmou que a ionização por partículas beta depende da quantidade de gás aprisionado: “se a câmara é primeiramente exaurida de todo o ar e gradualmente ele for admitido, [...] o número de íons produzidos pelos raios β é proporcional a pressão” (BRAGG, 1907, p. 431), ou seja, o número de íons gerados é diretamente relacionado a quantidade de gás atravessada.

Isso nos parece bem fundamentado, mas se supormos que as partículas β poderiam interagir com as moléculas do gás aprisionado dentro do vidro ou interagir com os átomos do metal e produzirem outras partículas beta, o número de moléculas ionizadas e íons metálicos poderia crescer exponencialmente, a partir de uma única quantidade emitida. Porém, essas ionizações a partir das emissões chamadas de “secundárias⁶⁷” (BRAGG, 1907, p. 430) não foram observadas.

Figura 26 - Página inicial do artigo de H. Bragg sobre as propriedades de alguns tipos de radiação



XLI. *On the Properties and Natures of various Electric Radiations.* By W. H. BRAGG, M.A., F.R.S., Elder Professor of Mathematics and Physics in the University of Adelaide*.

WE are now aware of the existence of a number of different types of radiation, each of which is able to ionize a gas, to act on a photographic plate, and to excite phosphorescence in certain materials. Of these the α and canal rays consist of positively charged particles of atomic magnitude; the cathode and β rays are negative rays, and consist of electrons; the X and γ rays are supposed to be æther pulses; and ultra-violet light consists of short æther waves. The δ rays stand by themselves, for, though they consist of negative electrons like the cathode and β rays, they have so small a velocity that they possess no appreciable ionizing powers.

The present paper contains, in the first place, an attempt to find whether there is anything to be learnt from a comparison of the properties of the various rays; and, in the second place, a discussion of the possibility that the γ and X rays may be of a material nature.

* Communicated by the Author. Read before the Royal Society of South Australia in two parts; the first on May 7, 1907, the second on June 4, 1907.

Phil. Mag. S. 6. Vol. 14, No. 82, Oct. 1907. 2 G

Fonte: W. H. Bragg, Philosophical Magazine, 1907, p. 429.

⁶⁷ Segundo Bragg (1907) são emissões originadas quando as partículas β atingem a lâmina metálica e em baixa quantidade o gás aprisionado no tubo de vidro.

Bragg seguiu o artigo esclarecendo os dados quantificados por Rutherford para a relação entre as emissões de partículas beta originadas do Rádío e o número de íons gerados em um determinado sistema:

Rutherford mostrou que a partícula α de Ra [átomo de rádio] produz cerca de 86000 íons no ar; que uma partícula β é emitida de Ra para cada partícula α e que a ionização devido a partículas β é da ordem de 01 por cento disso [dos 86000 íons do ar]. [...] Assim a partícula β de Ra produz alguns milhares de íons (BRAGG, 1907, p. 431).

Vejam os uma questão interessante que nos chamou a atenção para a citação acima: o interesse nas emissões radioativas do Rádío para guiar as produções de Rutherford gerou também o interesse do entendimento de Bragg. Para isso devemos dedicar um momento do nosso estudo ao químico inglês, Frederick Soddy⁶⁸ (1877-1956), que estudou juntamente com Rutherford as propriedades do Tório, elemento descoberto por Jöns Jacob Berzelius⁶⁹ (1779-1848).

Soddy e Rutherford perceberam que a parte radioativa do Tório poderia ser extraída, mas ao longo de um período de tempo, o metal vai recuperando a radioatividade e os dois verificaram que ele originava outros produtos radioativos:

Nesta altura, recorda Soddy, algo muito maior que a alegria o inundou: a exaltação de ser, de entre todos os químicos de todos os tempos, aquele que tornou realidade o velho sonho da alquimia, a transmutação, a transformação dos elementos uns nos outros. Rutherford resmunga: se falarmos de transmutação, nos chamarão de alquimistas! Soddy ri-se perdidamente e dança no laboratório cantando: avantes, soldados de Cristo (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992, p. 321).

Tal entusiasmo foi confirmado por Lima *et al* (2011), visto que Soddy estudou muitos materiais radioativos e ao longo do ano de 1908 realizou diversas palestras afirmando que a

⁶⁸ Segundo Fleck (1957), devido ao seu histórico religioso calvinista, Frederick Soddy optou em sua caminhada pela verdade “o método de sua apresentação, mesmo à custa dos sentimentos de outras pessoas, não era importante” (p. 203). Ainda segundo esse biógrafo, aos 17 anos publicou seu primeiro trabalho acadêmico em química no ano de 1894, junto ao seu professor sobre a amônia, quando estudava no Jesus College pertencente a universidade de Oxford. Formou-se nessa Universidade em 1898 e no seu tempo de estudos tornou-se secretário da Sociedade Júnior de Ciências, formou-se com honrarias e interessou-se por química orgânica ao estudar a estrutura da cânfora. Aos 23 anos seguiu para o Canadá, onde veio a conhecer Rutherford em setembro de 1900. Seu envolvimento com Rutherford foi marcado por toda a sua carreira, pois suas pesquisas se prenderam às desintegrações atômicas. A produção de Soddy em conformidade a de Rutherford foi “como uma onda que varreu o mundo científico e levou embora a maioria, senão, todas as alternativas vagas anteriores” (FLECK, 1957, p. 205).

⁶⁹ Além da descoberta do Tório podemos citar contribuições de Berzelius no conceito de valência e do dualismo eletroquímico, “segundo o qual todo composto químico (orgânico e inorgânico) possuiria dois radicais, um positivo e outro negativo, que se saturaram formando uma substância neutra” (NOGUEIRA e PORTO, 2019, p. 120).

energia liberada na desintegração do rádio era a maior de todas as conhecidas até o momento. Possivelmente isto ampliou o entusiasmo da comunidade científica acerca da energia do futuro, desviando um pouco o olhar das inúmeras aplicações obtidas pela descoberta dos raios X de Röntgen.

Talvez por isso a demora em se entender a natureza dos raios X, à medida que os olhares da comunidade de físicos se deslocou para a radioatividade. Conforme a citação da página anterior, o número de íons gerados tem uma grande relevância porque indica a elevada energia dessas partículas β e, portanto, Bragg concluiu que: “se todos os elétrons, assim liberados, tivessem uma alta velocidade, a energia liberada seria desproporcional à da partícula β original” (BRAGG, 1907, p. 432).

Bragg (1907) seguiu o trabalho, afirmando que ainda assim, as velocidades dos elétrons não poderiam ser baixas, mas que as velocidades altas deveriam ficar restritas a alguns poucos elétrons. Isso é plausível, se for levado em conta o fenômeno observado da absorção dessa radiação pela matéria. Esta consideração pode ter influenciado a considerar os raios X como corpúsculos, admitindo a hipótese de que os raios X possuem propriedades corpusculares:

A absorção das radiações pelo material me parece ser devido a duas causas principais: perda de energia, que causa uma perda gradual de velocidade; e espalhamento, o que significa uma diminuição no número de partículas no feixe primário (BRAGG, 1907, p. 436).

Perceba que a intenção de Bragg em comparar as propriedades dos vários tipos de radiações, se pudermos extrapolar assim, se torna bem clara, porque ao verificar as diferentes velocidades de percurso dos raios e suas diferentes absorções pelos materiais, expôs a hipótese que lhe parecia cabível. Ao final dessa citação, ele deixou bem claro seu entendimento corpuscular para a natureza dos raios X.

Se pensarmos por outra perspectiva, talvez, Bragg desconhecesse a produção de Barkla e por isso, tenha fundamentado sua observação no comportamento corpuscular dessa radiação, sem toma-lo como referência. A princípio podemos falar também que, por deixar de lado a evidência de polarização dos raios X, a qual justifica a natureza ondulatória dessa radiação, Bragg tinha a intenção de descaracterizar a produção de Barkla.

Nos arriscamos, porém, apontar que Bragg ao observar o espalhamento dos raios X, por acreditar no seu comportamento corpuscular, amparou sua conclusão na crença do comportamento corpuscular. Ponto este reforçado como um fator responsável pelo debate na ciência (WYNNE, 1976). Segundo Glazer e Jenken (2013) numa publicação de comemoração dos 100 anos de descoberta da lei de Bragg que justificou corretamente o padrão observado na difração dos raios X por cristais os autores afirmaram:

William Henry Bragg (doravante WHB) estava convencido de que os raios X eram parecidos com partículas por natureza, e assim, com seu filho William Lawrence Bragg (doravante WLB), começou a mostrar como os padrões de Laue poderiam ser explicados pela canalização de partículas através de "avenidas" dentro dos cristais (GLAZER e JENKEN, 2013, p. 01).

No trabalho de 1907, Bragg explicou como seria formado os raios X considerando que tal estimativa ainda não havia sido provada:

Quando os raios X foram investigados pela primeira vez, e novamente quando os raios γ foram descobertos, foi frequentemente sugerido, em cada caso, que a radiação pode ser constituída de partículas materiais. O próprio Röntgen propôs na terceira de suas memórias uma teoria dessa natureza. Mas sempre sentiu que as dificuldades de contabilizar a grande penetração destas radiações eram insuperáveis. Parece agora que essa dificuldade foi bastante exagerada, e até imaginária. Portanto, para reconsiderar essa condição à luz dos conhecimentos mais recentes, isso não parece fora do lugar. Supondo, então, que o par neutro tenha grande penetração, mas fracos poderes ionizantes, não são influenciados por campos magnéticos ou elétricos, e não mostra nenhuma refração, ele vem se mostrando até agora, em conformidade às propriedades dos raios γ . E, além disso, se em algum momento for aplicado um campo elétrico violento sobre o percurso do raio, ele se dividirá em uma parte positiva e outra negativa (BRAGG, 1907, p. 441).

A partir da citação acima podemos confirmar as considerações de natureza corpusculares dos raios X análogas as ponderações realizadas para os raios γ , tal como sugerido pelo próprio autor: “Uma vez que as propriedades dos raios γ estão entre as propriedades de raios X, uma hipótese que se adequar a uma forma de radiação, também servirá, até agora, ao outro” (BRAGG, 1907, p. 442).

Segundo Assmus (1995) essa comparação entre as propriedades dos raios X com os raios γ surgiu primeiramente em 1903 na tese de doutorado de Marie Curie, na qual a cientista verificou que as partículas β se comportavam como os raios catódicos, as partículas α como os raios canais e a radiação γ como os raios X: “(...) os raios γ , que parecem análogos aos raios de Röntgen” (CURIE, 1903, p. 80).

Em decorrência do efeito desses raios frente a exposição de um campo magnético, Curie (1903) observou:

Acabamos de ver que o rádio emite raios α similares aos raios canais, raios β que podem ser comparados aos raios catódicos e raios γ , penetrantes, que não são desviados [por influência de um campo magnético] (CURIE, 1903, p. 65).

Portanto, podemos entender a dependência que irá surgir nos argumentos de Henry Bragg em relação a equivalência dos raios X à radiação γ , na intenção de manter firme o posicionamento de sua teoria do par neutro no entendimento da natureza dos raios X.

Em 31 de outubro de 1907, Barkla afirmou que a teoria proposta por Bragg não é capaz de sustentar o fenômeno observado sobre a polarização dos raios X. Para Barkla, se essa radiação for de origem corpuscular, se o par neutro colidir com um átomo no seu percurso e espalhar, ele poderia mudar a trajetória do seu plano de deslocamento em qualquer direção.

Ainda de acordo com Barkla, isso não foi observado, já que “a intensidade dos raios secundários na direção de propagação do feixe primário é o dobro daquela em uma direção perpendicular” (BARKLA, 1907, p. 662). Ele então considerou que a direção do feixe secundário formado, após ser desviado de sua trajetória por átomos de carbono, depende da trajetória e direção inicial:

É importante notar que esta teoria [polarização] só pode explicar a quantidade de polarização que descobri existir em um feixe secundário por carbono, se a relação assumida entre o plano de rotação e direção de propagação for preciso (BARKLA, 1907, p. 661).

Barkla encerrou a discussão apresentando um cálculo de probabilidade das partículas desviadas após a incidência de um feixe primário sobre a matéria. Pontuou que com a utilização de um eletroscópio, instrumento utilizado para verificar a mudança de direção nos feixes de raios X, focalizando mais precisamente nos feixes secundários dos raios X⁷⁰, se o par neutro de Bragg fosse verdade, a intensidade desses raios seria uniforme em todas as direções do espalhamento. O que não foi notado, nem segundo a aplicação da teoria, da operação matemática e nem experimentalmente.

Barkla aludia então ao fato de que a radiação que se espalha da interação com o material não exibe intensidade homogênea em todas as direções, em virtude de estar polarizada, o que sugeria fortemente o aspecto ondulatório desta (SANTIN FILHO, 1995, p. 575).

A resposta à carta foi publicada por Henry Bragg em 23 de janeiro de 1908a. O autor afirmou que a condição de polarização dos raios X por Barkla poderia ser explicada considerando que os raios γ e X fossem constituídos de pares neutros de partículas carregadas, os quais por girarem ao redor do eixo de propagação seriam desviados de seu caminho por um átomo localizado no mesmo plano.

Para reforçar seu ponto de vista, Bragg afirmou que não havia fundamento no cálculo de distribuição da radiação desviada. E nem na sua suposição para a realização da operação matemática na identificação da direção da trajetória inicial, quando um feixe de raios X colidia

⁷⁰ Porque ambos pesquisadores investigavam as propriedades desse novo tipo de radiação ao interagir com a matéria.

com um “emaranhado” (BRAGG, 1908a, p. 270) de átomos desviando para uma trajetória esperada: “não há justificativa para essa suposição” (BRAGG, 1908a, p. 270).

Ainda afirmou que, a utilização de eletroscópio para confirmar a direção dos feixes secundários “não tem valor como teste crítico” (BRAGG, 1908a, p. 270) e que o desvio do feixe secundário remete a outro estudo e não ao das propriedades que apontam para a natureza da radiação.

Notamos com as citações acima que Bragg, simplesmente quis encerrar a discussão, se posicionando contra, sem apresentar justificativas plausíveis que contestassem a proposta de Barkla. Talvez isso ocorreu por não dominar o tema ou, talvez não conhecer a teoria de pulsos de éter publicada no livro de Thomson no ano de 1903. Assumiu a posição de que Barkla estava errado e que sua proposta não possuía nenhum significado e, logo em seguida, direcionou seu ponto de vista para justificar sua proposta de interpretação para a natureza dos raios X.

Para defender a ideia de um modelo de radiação com propriedades corpusculares, Bragg (1908a) ressaltou que a radiação secundária originada após o atravessamento da matéria pode ser desviada em qualquer direção. Afirmou que “quando uma matéria é atravessada por raios γ e origina os raios catódicos, estes possuem momento inicial na mesma direção da trajetória inicial da radiação” (BRAGG, 1908a, p. 270).

Perceba que a discussão se tornou bem interessante pois Bragg sugeriu uma separação do par neutro, sendo que a parte positiva do raio foi absorvida pelo átomo com o qual o feixe de radiação colidiu, deixando passar apenas a parte de sua natureza negativa, análoga aos raios catódicos.

Ou seja, a parte negativa dos raios já estava presente antes de atravessarem o meio material: “Mas a parte principal da incidente radiação, deve-se as partículas β que estavam na corrente de raios γ antes de atingirem a placa” (BRAGG, 1908a, p. 270). Continuou com a mesma comparação entre os raios γ e os raios X: “a prova experimental da natureza material dos raios γ , traz consigo, quase com certeza, uma prova correspondente no que diz respeito aos raios X” (BRAGG, 1908a, p. 270).

Veja que a discussão entre os dois cientistas se encontra pautada em seus referenciais teóricos. Barkla na proposta de Thomson e Bragg na interpretação que ele fez do trabalho de Curie e ambos também se encontram pautados em suas observações experimentais (BARKLA, 1905; BRAGG, 1907). O final da carta reforça o ponto de vista de Bragg sobre a natureza material dos raios X pois com tudo isso que foi dito, ele afirmou que a presença de diferenças de cargas nos raios X é que permitem a polarização observada por Barkla (BRAGG, 1908a).

A resposta de Barkla, não demorou muito e foi publicada no dia 06 de fevereiro de 1908b. Podemos perceber que a intensão de resposta e a primeira carta publicada por Barkla, bem como as demais, tem um grande amparo da teoria ondulatória de muitos autores com importantes contribuições para o entendimento da física ondulatória e por isso o debate continua.

Abaixo se encontra uma citação que justifica a discussão e talvez, a perturbação de Barkla ao ler o trabalho de Bragg segundo o próprio Henry Bragg e seu filho Lawrence Bragg:

Sem dúvida, a evidência mais forte - até o presente momento - da semelhança da natureza da luz e dos raios X, foram fornecidos pela descoberta de uma forma de polarização desses raios. Barkla mostrou que os raios-X emitidos por uma lâmpada e colidindo com a matéria, foi menos desviada em uma direção paralela ao fluxo de raios catódicos no bulbo, do que nas direções à direita do feixe principal. [...]

Esses fatos estavam de acordo com a teoria [que justificou a] origem eletromagnética dos raios-X, segundo Schuster, Wiechert, Stokes, J. J. Thomson e outras (BRAGG e BRAGG, 1915, p. 02).

O retorno de Barkla nos pareceu um pouco ressentido com a não aceitação dos seus argumentos por Henry Bragg. Como Bragg não aceitou sua distribuição, com base numa suposição inicial da necessária identificação da direção inicial do feixe de raios X, Barkla respondeu:

Minha suposição ao calcular a distribuição de intensidade da radiação secundária foi que, depois de ser absorvida por um átomo, sua probabilidade de ser ejetado novamente é igual em todas as direções naquele plano. Isso não parece tão injustificável quanto a carta do Prof. Bragg julga que é (BARKLA, 1908b, p. 319).

Para arrematar a discussão, o cientista escreveu que como Bragg não apresentou nenhum ponto de referência para o cálculo da distribuição do feixe secundário que justificava o espalhamento da radiação por meio de um modelo material dos raios, ele poderia sugerir qualquer parâmetro: “Mas para tornar o cálculo possível no lugar de tal distribuição definida, podemos assumir qualquer um [referencial] de uma infinidade de pontos, já que o Prof. Bragg não sugere nenhum” (BARKLA, 1908b, p. 319).

Tal afirmativa denota uma certa irritabilidade pela não apreciação de Barkla em criticar a fundamentação material dos raios X, isto é, em não sugerir algum outro referencial para análise. Outra questão veio logo em seguida fechando a carta para Bragg. Barkla utilizou a teoria ondulatória da luz para afirmar que o desvio obtido da polarização do feixe secundário, após atravessar um meio material, estava dentro do limite esperado e terminou:

Se o Prof. Bragg pode sugerir uma distribuição de pares ejetados que produzirá uma concordância tão próxima entre as intensidades calculadas, as

quais foram determinadas experimentalmente, está na hora de considerar a teoria mais detalhadamente (BARKLA, 1908, p. 320).

A citação acima fecha com um desafio proposto por Barkla, além de aconselhar Bragg a estudar mais a teoria ondulatória da radiação abordada e construída por Thomson no ano de 1903. Um ponto que devemos chamar atenção do leitor é que Barkla posicionou-se em relação a consideração dos pulsos de éter para raios X e se absteve de uma comparação para os raios γ .

A resposta de Bragg veio em 16 de abril de 1908b e segundo nosso entendimento não apresentou justificativas que apoiavam a sua crença, mas uma tendência de, por meio de uma controvérsia, eliminar o discurso do colega. Vejamos, logo no início Bragg provocou falando diretamente ao leitor: “se estou interpretando corretamente a carta de Barkla de 06 de fevereiro, devo agradecê-lo por admitir que seus experimentos não são tão contrários à teoria dos pares neutros, como ele inicialmente supôs” (BRAGG, 1908, p. 560).

Quando Barkla expôs sua teoria de distribuição que evidencia a polarização dos feixes secundários Bragg, retomou a discussão que a teoria exposta por Barkla era “incapaz” (BRAGG, 1908b, p. 560) de justificar o resultado obtido. Inclusive, chegou a questionar o comprometimento de Barkla em assumir o comportamento ondulatório dos raios X: “Não é um elogio à teoria do pulso do éter, descrever tais evidências incompletas” (BRAGG, 1908b, p. 560).

Veja que a postura do pesquisador, não é apresentar uma justificativa viável para defender a propriedade material da radiação. Mas de desfazer da conduta do colega, por meio de indagações sem algum tipo de referencial. Ele mais uma vez, escreve para Barkla apelando para uma forma de induzir o pesquisador a se contradizer. Podemos defender o nosso ponto de vista sobre essa tendência de Bragg com a citação seguinte:

Ele [Barkla] me convida a sugerir uma teoria de dispersão que terá tanto sucesso quanto a sua. Na teoria dos pares neutros, as leis de espalhamento devem depender diretamente da constituição do átomo, sobre o qual, raramente é possível fazer mais do que especular (BRAGG, 1908b, p. 560).

Com a citação acima, não temos uma direção do pesquisador em relação a questão por detrás do debate, ou seja, a natureza dos raios X, mas uma fala a respeito do que é consenso para a comunidade científica. Porém, posteriormente, ao falar da postura de Barkla em ater-se às ponderações análogas entre os raios X e os raios γ , Bragg mostrou ao colega, a importância dessa linha de raciocínio.

O posicionamento de Bragg foi fiel a essa comparação justificando a necessidade de se olhar para os raios γ para poder encontrar as propriedades dos raios X. Apresentou cinco

justificativas para admitir a pesquisa do primeiro tipo de radiação citada nesse parágrafo e dentre elas podemos destacar a quinta:

Se eu admitir a existência de pulsos de éter, não será enfraquecida minha alegação de que [a hipótese] material é a mais importante. Sabemos que existem pulsos no éter, não quer dizer que façam tudo. Ao contrário, a evidência para a teoria de pulsos de éter é extremamente fraca na seguinte direção: existe o perigo de o *post hoc*⁷¹ ter sido confundido com o *propter hoc*. Quando vejo um menino sacudir o braço e ouço logo em seguida um barulho no meu telhado, sei muito bem que o movimento do braço do menino acionou o pulso do ar, mas não concluo que uma das minhas chaminés estava em condição perigosamente explosiva e que o pulso de ar acionou a descarga violenta em meio ao tijolo (BRAGG, 1908b, p. 560).

É possível percebermos uma certa maleabilidade no pensamento do cientista porque, ele admite que o pulso de éter seja uma possibilidade para interpretar a natureza dos raios X. Fato este que merece destaque, pois não havia sido demonstrado em suas cartas anteriores.

Barkla teve sua origem numa família ortodoxa no caminho da fé cristã e adotou a verdade com firmeza ao longo de sua vida. A citação abaixo de Barkla, transcrita por Allen (1947) indica isso:

Para os amantes da verdade e da retidão, a busca por pesquisas científicas faz parte da busca de Deus, o Criador. Para os amantes do mal, todas as pesquisas, científicas ou não, podem se tornar humilhantes e degradantes (ALLEN, 1947, p. 361)

E talvez essa postura de retidão não fosse a melhor adotada para este debate analisado. Segundo este biógrafo, Barkla, falava a verdade sempre sem se preocupar com quem estava falando, e talvez por isso, o diálogo com Henry Bragg, tenha se estendido, à medida que continuou o seu caminho de retidão, na certeza que o colega estava errado em sua teoria do par neutro.

A resposta de Barkla veio no dia 07 de maio de 1908b e confirmou o caráter contraditório imposto por Bragg desde o início. Barkla, sugeriu a Henry Bragg novamente que esclarecesse a verdade por ele obtida e observada em decorrência dos experimentos realizados.

No início da carta de Barkla, este pesquisador demonstrou uma base empírica sólida e justificou sua teoria com base nos resultados experimentais por ele produzidos, dando margem a uma interpretação diferente que acolhia outros fenômenos, como a proposta teórica do próprio Bragg. Abaixo se encontra a citação de um pequeno trecho dessa resposta de Barkla:

⁷¹ Com essas duas expressões em latim Bragg chama atenção de Barkla para tomar cuidado na construção de sua análise de causa e efeito, para que não ocorra uma contradição do pesquisador em limitar o fenômeno observado a apenas uma possibilidade, sobre o comportamento ondulatório dos raios X.

Prof. Bragg em uma carta recente afirmou que eu admiti que os experimentos que realizei que verificaram a intensidade de feixes secundários de raios X não são tão contrários à teoria dos pares como inicialmente supus. Permitam-me corrigir isso dizendo que todas as evidências que obtive comprovaram a teoria do pulso de éter, de uma forma mais impressionante do que jamais imaginei e não consigo pensar em um único resultado experimental obtido em pesquisas com a radiação secundária dos raios X que dão apoio à sua [Bragg] teoria (BARKLA, 1908b, p. 7).

Uma orientação de Bragg na última carta foi para Barkla não distanciar os argumentos da radiação γ dos raios X, mas que seria “legítimo” (BRAGG, 1908b, p. 560) extrapolar as considerações dos raios γ nos raios X e Barkla, no seu compromisso pela verdade, mais uma vez, alimentou a fala do colega. Deu continuidade a citação acima dando margem a contradição gerada pela fala de Bragg que induziu Barkla a acreditar que havia concordado com a teoria do par neutro.

Para esclarecer tal questão, Barkla enumerou nove evidências experimentais. Dentre elas, destacamos aquela em que considerou que o feixe primário dos raios X pode ser polarizado e que a direção dos raios espalhados é perpendicular em relação a direção do feixe primário dos raios X.

Segundo ele, as evidências corroboram com a interpretação de natureza de pulsos de éter dos raios X e afasta a compreensão material dos raios de Röntgen: “só posso pensar que o estudo dessas evidências o levaria pelo menos, a limitar a aplicação da sua hipótese” (BARKLA, 1908b, p. 07).

Nessa carta, Barkla foi mais direto terminando com uma provocação, que certamente tem o sentido de incrementar o debate afirmando que sua hipótese sobre o par neutro “é considerada inadequada, não apenas como uma teoria completa, mas também como um complemento” (BARKLA, 1908b, p. 07).

Barkla, portanto, relatou as observações que fundamentaram a hipótese da teoria dos pulsos de éter e justificou seu resultado sobre a natureza dos raios X, com base em seus experimentos. Amparado por esses dados, que apontam para o desenvolvimento do trabalho de grandes nomes da ciência como o de Thomson, em que os raios X eram de natureza ondulatória, tal como evidenciados pela sua descoberta por serem polarizáveis, não aceitou a teoria do par neutro de H. Bragg.

Em 23 de julho de 1908c, veio a resposta de Bragg que primeiramente concentrou esforços nos seus trabalhos com os raios γ para reforçar um paralelismo conceitual entre o entendimento dos raios X e o entendimento dos raios γ .

Notamos que não há mais a presença de um discurso soberano sobre um determinado ponto de vista, desqualificando a produção do colega e querendo contradizê-lo e assumiu que a teoria de pulsos de éter pode explicar o comportamento dos raios X, de modo mais simples que a teoria de seu antigo tutor:

Tenho um respeito muito profundo pelo Prof. Thomson e segundo seu trabalho não é possível construir uma teoria nessas linhas, mas acho que posso afirmar justamente que a teoria do par neutro explica todas as propriedades conhecidas dos raios γ de maneira muito mais simples e completa (BRAGG, 1908, p. 271).

Segundo Martins e Rosa (2014) o comportamento material dos raios X seguido por Bragg para justificar a formação dos raios X, a ionização dos gases e a velocidade do feixe de elétrons originados pela radiação secundária era mais plausível, à medida

Que cada elétron do tubo de raios catódicos, ao colidir com o anticátodo, produzisse a emissão de uma única partícula de raio X, com aproximadamente a mesma energia do elétron inicial. Essa energia seria transportada para longe, pelo raio X e absorvida depois, por colisão, por um único elétron. Esse segundo elétron poderia, portanto, adquirir uma energia praticamente igual à do primeiro elétron [...] que havia gerado o raio X. Sob o ponto de vista ondulatório, era quase impossível entender isso (MARTINS e ROSA, 2014, p. 62).

Bragg (1908c) forneceu uma justificativa para a sua não aceitação do comportamento ondulatório desses raios X. Antes o que era para nós uma hipótese, a qual amparou o desentendimento dos dois, agora, se tornou uma resposta para justificar o desentendimento entre os dois.

A disputa acalorada entre eles foi iniciada pela falta de conhecimento específico que Bragg possuía da teoria de pulsos de éter:

Muitas vezes, novos trabalhos demoram algum tempo para chegar até nós aqui [da colônia Inglesa da Austrália] e acabei de receber uma cópia deste admirável livro, mas espero entendê-lo bem o suficiente para me capacitar corretamente” (BRAGG, 1908c, p. 271).

Veja que a citação acima vai ao encontro de nossa percepção⁷² e aponta para a explicação de uma falta de maleabilidade de Bragg em dialogar com Barkla sobre as propriedades dos raios X, explicando uma forma mais agressiva de Bragg se posicionar, frente a proposta do colega. Agora, podemos entender o motivo.

Porém de antemão, os esforços de Barkla não amoleceram o discurso de Henry Bragg, nem quando estudou o padrão de difração dos raios X por cristais, Bragg assumiu sua

⁷² Nossa hipótese inicial para o modo como Bragg respondeu a Barkla se encontra na página 80 dessa tese.

incoerência argumentativa. Ele ainda voltou a palavra a Barkla: “O problema [...] não é decidir entre as duas teorias, mas encontrar uma teoria que engloba as características de ambas” (BRAGG, 1912b, p. 361).

Com isso, Barkla se distanciou um pouco do debate. Diferente de Bragg, que não parou por aí e insistiu na teoria do par neutro, publicando outra carta na *Nature* no dia 30 de julho de 1908d.

Bragg retornou a carta de Barkla de 07 de maio para afirmar que “Barkla se recusa a considerar o grande número de evidências que encontram bem fundamentadas” (p. 293) pela teoria do par neutro. Segundo ele, as evidências foram observadas sobre os fenômenos que acompanham a radiação secundária dos raios X, amparados pelo entendimento dos raios γ ⁷³.

Desse modo, reforçando a sua falta de conhecimento do trabalho de Thomson (1903) ainda provocou Barkla: “estou mesmo disposto a encontrar o Sr. Barkla no terreno estreito que ele escolheu se arriscar” (BRAGG, 1908d, p. 294).

Ainda nessa quarta carta, colocou em discussão o aparato construído por Barkla para justificar a teoria dos pulsos de éter⁷⁴: “os experimentos não são fáceis e há chance de erro suficiente para cobrir um desvio considerável da lei” (BRAGG, 1908d, p. 294).

Veja que a fala de Bragg buscou provocar uma resposta de Barkla. Tal movimento foi notado ao longo de toda a carta, o qual, Bragg, rebateu todas as nove evidências de Barkla que comprovam o comportamento ondulatório dos raios X: “em todo caso, parece não haver razão para supor que o efeito [poder de penetração, espalhamento e polarização], se verdadeiro, seja uma consequência especial da teoria do pulso” (BRAGG, 1908d, p. 294).

Afirmou também que quando Barkla utilizou um estudo quantitativo para justificar a relação entre a densidade do gás, com a qual o feixe primário de raios X atravessava e originava o feixe secundário, estava incoerente ao ser explicada por uma propriedade ondulatória da radiação: “A teoria de Thomson, dificilmente é suficiente para permitir que esta [a teoria do par neutro] seja removida [e que a teoria de pulsos de éter] seja usada para apoiar o Dr. Barkla” (BRAGG, 1908d, p. 294).

Por fim, depois de argumentar contra as evidências de Barkla, Bragg sugeriu que sua teoria é a que melhor se encaixa para o entendimento dos raios X, tendo em vista um trabalho

⁷³ Em alguns momentos nessas cartas trocadas, Bragg chamou os raios γ de “raios duros” (BRAGG, 1908d, p. 294) fazendo referência ao seu alto poder de penetração (SANTIN FILHO, 1995).

⁷⁴ Evidências publicadas na carta de Barkla a Bragg, já analisada nessa tese, no dia 07 de maio desse ano.

por ele publicado⁷⁵, o qual estudou a natureza de propagação dos raios γ . Após as consequentes observações feitas no artigo sobre a absorção dessa radiação, Bragg encerrou o debate: “Finalmente, pode ser apontado que a teoria do pulso precisará de uma mudança radical [...] e não está claro se a teoria revisada se encaixará nos fatos experimentais do Dr. Barkla tão bem quanto agora” (BRAGG, 1908d, p. 294).

Veja que a justificativa do debate entre os dois cientistas é plausível, tanto pelo espaço da revista *Nature* aberto a comunidade científica para se comunicar com seus pares, quanto pela grande popularização da aplicação dos raios X e também pela grande questão do tema sobre “qual era a natureza desses novos raios, tão penetrantes que, ao contrário de todos os raios conhecidos do espectro (infravermelho, visível, ultravioleta), não possuía as propriedades ópticas da luz?” (ROBOTTI, 2013, p. 09).

Ainda segundo esse autor as explicações dadas para o comportamento dos raios X por meio de Bragg “são mais inteligentes e ele conseguiu dar conta [...] da maioria das propriedades conhecidas dos raios X” (ROBOTTI, 2013, p. 09). Além de ter se sobressaído no desenrolar do debate. Conforme estamos construindo, Bragg não aceitou a teoria de pulsos para justificar a polarização dos raios X.

Em 29 de outubro temos o registro da última conversa sobre as propriedades dos raios X entre os dois cientistas. Barkla (1908c) expôs a negligência de Bragg em considerar “tantas evidências importantes” (p. 665) sobre a radiação secundária dos raios X e provocou Bragg, que utilizou como aporte teórico no debate, um cientista que referenciou os próprios dados de Bragg, para construir a pesquisa utilizada na argumentação.

Sua fala foi um tanto irônica quanto a isso, encerrando com uma pergunta. Foi separada do corpo do texto por parênteses, o que demonstrou o objetivo de desfazer da justificativa teórica construída pelo colega. A seguir se encontra a transcrição desse trecho: “Posso também ter a permissão de apontar que ambos os resultados gerais atribuídos ao Sr. Crowther foram publicados pelo autor [ou seja, Bragg] antes da publicação do artigo de Crowther?”

Ou seja, enquanto Barkla embasou-se na teoria de pulsos de éter proposta por um grande cientista, J.J. Thomson, o que lhe permitiu dar um aporte para a justificativa da teoria do comportamento ondulatório para os raios X. Bragg utilizou outro cientista que, por sua vez, utilizou a teoria de Bragg, para construir os dados da pesquisa e Barkla, claramente, objetivou desfazer das ponderações de Henry Bragg.

⁷⁵ A seguir a referência do estudo de Bragg: BRAGG, W.H.; MADSEN, P.V. An experimental investigation of the nature of γ -rays. **Trans. Roy. Soc. S. Aust.** v. 32, n. 1, p. 1-10; **Phil. Mag.** v. 15, p. 663-675; **Proc. Phys. Soc. Lond.** n. 21, 261-275.

Sem dar muita explicação a Henry Bragg, Barkla afirmou que justificar a “polarização da radiação espalhada” (BARKLA, 1908c, p. 665) e a “penetração” (BARKLA, 1908c, p. 665) dos raios X por meio de uma propriedade material é “extremamente duvidoso” (BARKLA, 1908c, p. 665) o que nos permite destacar a falta de conhecimento de Henry Bragg pela teoria ondulatória.

Por outro lado, muitos desses resultados foram previstos na teoria do pulso de éter e, de fato, todos eles encontram uma explicação fácil sobre essa teoria, como acredito, o Prof. Bragg irá admitir prontamente quando se tornar totalmente familiarizado com os experimentos (BARKLA, 1908c, p. 665).

Encerrou a discussão afirmando que não poderia dar mais informações e justificativas para os fenômenos observados para a interação dos raios X com a matéria, porque alguns artigos por ele produzidos ainda não foram publicados nesse tempo de debate.

Bragg em resposta escreveu apenas dois parágrafos e encerrou a discussão. Antes, as desavenças vinham acompanhadas de grandes explicações e procurou apontar para a teoria do par neutro. Nesse pequeno trecho, o que Henry Bragg fez foi falar que as declarações de Barkla “mais antigas precisavam de correções” (1908e, p. 665) mas não tocou mais no assunto dos raios X, como observamos ao longo dessa análise.

Concluimos a análise do debate entre Barkla e Bragg reafirmando que, de acordo com o estudo realizado dos artigos e das correspondências entre os dois, a discussão teve como ponto central a falta de conhecimento de Bragg da teoria de pulsos, proposta inicialmente por Thomson. Seu filho Lawrence Bragg (1962) escreveu reforçando nosso argumento, sob viés da falta de conhecimento de Bragg:

Há muitos casos de pesquisa em que os dados precisam ser laboriosamente coletados antes que se possa chegar a alguma resposta. Creio eu, que ele [Henry Bragg] estava referindo-se às dificuldades de pensamento, à exploração de becos que se revelaram cegos à falta de conhecimento de alguma informação vital, que estava ali para perguntar se alguém soubesse onde perguntar (BRAGG, 1962, p. 138).

Nos parece que uma justificativa para esses “becos[...] cegos” e para as questões sem nenhuma referência teórica disponível que as respondesse, pode ser devido ao distanciamento entre Austrália e Inglaterra, o que promovia essa dificuldade de divulgação do conhecimento produzido.

Talvez questões mais intrínsecas pelo domínio da colônia, tenham disparado e talvez motivado o debate e sugerimos que esse debate tenha tido como resultado, a promoção do nome de Bragg na Europa, embora sua “modéstia” (ANDRADE, 1943, p. 279), nunca tivesse assumido sua intenção de divulgar seu nome e nem sua pesquisa.

Segundo Andrade (1943), Henry Bragg retornou para a Inglaterra e recebeu o convite no ano que encerrou a discussão em 1908, de se tornar professor e pesquisador de física na Inglaterra. Ainda segundo esse autor, foi em 1907 que Bragg se tornou membro da Royal Society, ainda morando em Adelaide.

Figura 27 - Certificado da candidatura de Henry Bragg a Royal Society

120/105

240

Certificate of a Candidate for Election.

Attention is especially called to the directions given on the other side.

Name William Henry Bragg

Title or Designation M.A.

Profession or Trade and Natural Philosopher
Professor of Mathematics in the University of Adelaide

Usual Place of Residence Adelaide, South Australia

Residence

M.A. Thesis: Self, London; Thesis: Bragg, 1889, London; following papers: "On the electro-magnetic method of testing electric tubes"; Phil. Mag., 1892; "On the absorption of X-rays, and on the classification of the elements from radiations"; Phil. Mag., 1904; "On the ionisation of radium, and the law of range in passing through various materials"; Phil. Mag., 1905; "The critical field at which the critical curve is inverted"; Phil. Mag., 1906; "On the combination of ions in air and the gamma-rays"; N. H. Wilson; Phil. Mag., 1905; "On the ionisation of various gases by the X-rays of radium"; Phil. Mag., 1908; "The X-ray spectra of uranium and thorium"; Phil. Mag., 1908. The candidate on the subject of the X-rays and the ionisation produced by the ionising elements - and especially on the properties of these particles.

being desirous of admission into the ROYAL SOCIETY OF LONDON, we, the undersigned, propose and recommend him as deserving that honour, and as likely to become a useful and valuable Member. Dated this 3rd day of November 1906

<p><small>From General Knowledge.</small></p> <p><u>R. J. Strutt,</u> <u>C. T. R. Wilson</u> <u>Oliver Lodge</u> <u>John S. Townsend</u> <u>Arthur Schuster.</u></p>	<p><small>From Personal Knowledge.</small></p> <p><u>Wm Lamb</u> <u>J. J. Thomson</u> <u>J. R. Rossby</u> <u>Hugh L. Callendar</u> <u>A. R. H. Love</u> <u>H. H. Durrant</u> <u>W. H. Bragg</u> <u>W. H. Bragg</u></p>
--	--

Elected 1907

Filed to the Society on the 8th day of November, 1906

Form 1001. 110

Fonte: Catálogo Royal Society.

Figura 28 - Certificado da candidatura de Bragg assinado por Rutherford

242 1907/07

Certificate of a Candidate for Election.
Attention is especially called to the directions given on the other side.

Name William Henry Bragg
 Title or Designation Ph. D. Cambridge
 Profession or Trade Professor of Mathematics and Natural Philosophy in the University of Adelaide.
 Usual Place of Residence Adelaide, S. Australia.

*This candidate, 1884. Professor of Mathematics in the University of Adelaide since 1885. Author of the following papers:
 "On the absorption of X-rays, and on the absorption of the X-rays from radium," Phil. Mag. vol. 19, p. 43, 1906. In etc.
 [See appended abstract.]*

being desirous of admission into the ROYAL SOCIETY OF LONDON, we, the undersigned, propose and recommend him as deserving that honour, and as likely to become a useful and valuable Member. Dated this 24th day of November 1906.

From Personal Knowledge.
E. Rutherford

Fonte: Catálogo *Royal Society* ⁷⁶.

Essa perspectiva de mudança iminente talvez justifique o não entusiasmo do professor em continuar promovendo sua teoria do par neutro. Nossa hipótese também, é que sua associação a Royal Society, talvez o tenha motivado a debater a natureza dos raios X, a defender sua teoria do par neutro.

A proposta de Bragg era mais simples de entender os raios X e sua justificativa corpuscular era mais abrangente ao entendimento dos fenômenos de espalhamento, polarização, ionização que a teoria de pulsos de éter, se limitou a explicar (NOYES, 1984).

Segundo, Lawrence Bragg (1962), filho de Henry:

Essa teoria não era tão estranha quanto pode parecer. Ele [o pai] foi levado a isso ao deduzir, o que agora sabemos ser verdade, que quando os raios X ionizam um gás, a energia é transferida para os elétrons individuais aqui e ali no gás, como se eles tivessem sido atingidos por um projétil (p. 122).

Tal diferença de velocidade corresponde a uma evidência favorável à sua conduta de interpretação material dos raios X. Portanto, atribuir ao feixe de raios X uma propriedade corpuscular, tal como Bragg (1908d), favorece a justificativa desses fenômenos.

⁷⁶ As figuras 27 e 28 podem ser encontradas no Catálogo da Royal society, pelos respectivos links: <https://catalogues.royalsociety.org/CalmView/Record.aspx?src=CalmView.Catalog&id=EC%2f1907%2f05&pos=10> e <https://catalogues.royalsociety.org/CalmView/Record.aspx?src=CalmView.Catalog&id=EC%2f1907%2f07&pos=12>.

De acordo com os trabalhos de Barkla (1905) e Bragg (1907) não podemos relacionar o comportamento ondulatório e corpuscular dos raios X, “mas apenas teriam uma origem comum” (MARTINS e ROSA, 2014, p. 64). Entretanto podemos escrever que a motivação dos dois era entender as propriedades dos raios X. Conforme veremos, eles foram importantes para o entendimento das ligações químicas, por meio da contribuição de von Laue e Lawrence Bragg que por meio desses raios, localizaram muitos átomos no interior de cristais.

William Henry Bragg investigou a natureza de várias radiações e foi Nobel de Física em 1915 por suas pesquisas para a identificação das estruturas dos cristais pelo método de difração de raios X, junto com seu filho William Lawrence Bragg (1890-1971).

3.3 MAX VON LAUE E OS RAIOS X

No ano seguinte ao debate analisado nas páginas anteriores, em 1909, a Universidade de Munique recebeu Max von Laue (1879-1960) sob orientação de Arnold Sommerfeld. Este cientista por meio de uma investigação teórica defendeu “a hipótese dos pulsos” e “conseguiu resolver muitas dificuldades” (MARTINS e ROSA, 2014, p. 60). Começando pela descoberta da difração de raios a qual foi agraciado com o prêmio Nobel em 1914, conforme registro feito por Sommerfeld em 1912 para a pesquisa de von Laue⁷⁷:

⁷⁷ Conforme se encontra escrito no final da figura foram três pesquisadores mas daremos mais ênfase a Laue porque a proposta de pesquisa foi dada a ele (FORMAN, 1969).

Figura 29 - Autenticação de Sommerfeld para a pesquisa de von Laue

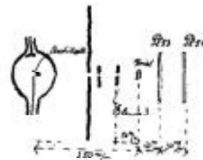
INSTITUT
FÜR THEORET. PHYSIK
MÜNCHEN, UNIVERSITÄT,
LUDWIGSTRASSE 17.

MÜNCHEN, DEN 4. Mai 1912. 1912.

Die Interferenzversuche beschäftigen sich seit 21 April 1912
mit Interferenzerscheinungen von X-Strahlen beim Durch-
gang durch Kristalle. Letzter Gedanke war, daß Fehler-
erscheinungen als Folge der Räumgitterstruktur der Kristalle
aufzutreten, weil die Gitterkonstanten ca 10 x größer sind,
als die mittelmäßige Wellenlänge der X-Strahlen.
Als Beweis wird Aufstellung Nr 53 in 54 mit Dargestell-

Röntgenstrahlkörper: Kupferanode
Exponiert 30'. Filmen in der mittelmäßigen Höhe 2 Millimeter.
Abstand der Platten vom Kristall: Nr 53 = 30 cm, Nr 54 = 60 cm.
Abstand der Blende: $(\phi = 1,5 \text{ cm})$ 50 mm
Abstand des Eingangs, mittels der Primärstr. vom Kristall = 350 cm.

Schemata der Versuchsordnung.



Wriedrich. P. Knipping. M. Laue.

Fonte: Forman (1969, p. 39)

Segundo Rosbaud (1960) Max von Laue por influência de um professor de ciências, se posicionou contra seu pai e a madrasta que desejavam no caminho de seu filho uma carreira no exército do antigo reino da Prússia e von Laue seguiu seu interesse na matemática e na física, iniciando seus estudos em física no ano de 1898 em Estrasburgo, que pertenceu a Alemanha, até antes da 2ª Guerra, e hoje se tornou capital do parlamento Europeu na França.

Nos seus primeiros semestres da universidade deu aula de mineralogia e depois de receber seu título de doutor continuou a estudar química e mineralogia, em Göttingen, como um campo de interesse secundário (FORMAN, 1969).

Ocupou a cadeira de Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) em Berlim nos anos 1902 a 1904, período em que se especializou na física teórica. Foram “nestes anos que os fundamentos foram colocados para a descoberta, a qual, dez anos depois, trouxe a Laue a uma fama mundial e ao Prêmio Nobel de Física” (ROSBAUD, 1960, p. 739).

Nesse tempo também foi orientado por Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) recebendo em 1903 o título de doutor, até que em 1909 mudou-se para Munique para trabalhar no Instituto de Física com Sommerfeld (EWALD, 1960).

Sommerfeld foi orientador de Pauling em seu pós-doutorado na Europa e por isso, consideramos que contribuiu diretamente na construção e entendimento da natureza da ligação química. Perceba que Sommerfeld é um amparo comum, pelo seu conhecimento sobre a difração dos raios X e sua consequente contribuição à pesquisa de Pauling.

Abaixo se encontra um esboço da carta de Pauling pedindo orientação a Sommerfeld para seu pós-doutorado, com o objetivo de, por meio da mecânica quântica e de todo o aporte teórico oferecido pelas contribuições de Gilbert Newton Lewis (1875-1946), compreender a “Natureza da Ligação Química” (PAULING, 1931a).

Figura 30 - Rascunho da Carta de Pauling a Sommerfeld

October 20, 1925

Professor A Sommerfeld
University of Munich,
Munich, Germany.

Also to N. Bohr, asking
about Summer 1927.

Dear Sir:

~~I should like~~
I am planning on studying in Europe during
the next year, ~~probably as a Fellow of the National Research Council~~
~~I should like very much to work~~
in your Institute (2), if it is convenient for you.

The nature of the non-polar ^{valence} bond seems to me
to merit theoretical investigation. ~~and I am~~
~~accordingly planning to study certain~~
~~orbital motions of two electrons about two~~
~~atoms.~~ A large number of chemical facts have
led me to the opinion that the non-polar
bond consists in ~~the motion~~ of two electrons in
orbits about two atomic nuclei, and I accordingly
wish to make a study of some configurations
of this type.

Would it be possible for me to find
accommodations in the University for two semesters,
the summer semester in 1926 and the 1926-27 winter
semester? I should like very much to have
you direct my investigation.

Since you visit here in 1923 I have ~~you~~ ^{you} respectfully,
married. I am enclosing a snapshot
of my wife and baby and you.

Linus Pauling

Fonte: <http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/corr/safe3.018.192-1p-sommerfeld-19251020-01.html>. Acessado 29 jun 2021.

Nessa carta Pauling justifica seu pedido de orientação a Sommerfeld partindo do par compartilhado de Gilbert Lewis (1916 e 1923). Para Lewis: “dois átomos podem estar em conformidade com a regra dos oito, (...), compartilhando um ou mais pares de elétrons” (1923, p. 79) e Pauling parte desse conhecimento para escrever o pedido de orientação a Sommerfeld:

A natureza da ligação de valência apolar parece-me merecer investigação teórica. Um grande número de fatos químicos, me levaram à opinião de que a ligação apolar consiste em dois elétrons em movimento em órbitas ao redor

de dois núcleos atômicos e, portanto, desejo fazer um estudo de algumas configurações desse tipo (PAULING, 1925, f. 01).

Com a citação acima podemos perceber uma possibilidade de percurso de Pauling sobre o entendimento da ligação química, à medida que ele uniu as ideias desenvolvidas com a evolução da mecânica quântica a respeito das órbitas eletrônicas e as ideias do par de elétrons, desenvolvidas por Gilbert Lewis⁷⁸ a partir de 1916.

Hager (1995) esclareceu ainda que

Como Noyes, ele [Sommerfeld] tinha a habilidade incrível de transformar estudantes inexperientes em cientistas talentosos. Ele era um homem de mente excepcionalmente aberta que se deliciava em explorar novas ideias, avalia-las com seus colegas e apresentar rapidamente as mais importantes aos seus alunos. Ele conhecia todo mundo em física teórica, havia colaborado com muitos deles e correspondia-se regularmente com o restante. (HAGER, 1995, p. 112)

Conseguimos ver outra decisão assertiva de Pauling em ir a Alemanha para seu pós-doutorado com Sommerfeld. Embora, pelo que nos parece, com von Laue, o próprio Sommerfeld não demonstrou tanto entusiasmo pela ideia de difração dos raios X por Laue, conforme veremos a seguir.

Retomando nossa atenção a von Laue que segundo Fiolhais (2014), ao conversar com o estudante de doutorado de Sommerfeld, Paul Peter Ewald (1888-1985), o qual estudava uma questão relacionada a passagem da luz visível por cristais, foi provocado por uma pergunta relevante de Laue.

Como Ewald estudava a incidência da luz visível num cristal, Laue o questionou “o que acontece se você assumisse que ondas mais curtas [de comprimento de onda menor que a luz visível] atravessassem o cristal?” (MARTIRADONNA, 2014, p. 01). Tal pergunta não foi solucionada até obter permissão de Sommerfeld, três anos depois para realização dos experimentos de interferência dos raios X nos cristais.

Os estudos de Ewald o levaram a descrever um modelo teórico para explicar a dupla refração da luz que passa por um cristal. Chegou à conclusão que em um cristal, os átomos se encontravam em um arranjo regular com uma distância muito pequena e a investigação de Laue, partia do pressuposto que, como metais de massa elevada exibiam fluorescência na presença dos raios X, eles deveriam produzir padrões de difração (LAUE, 1920).⁷⁹

⁷⁸ Uma retomada das ideias de Lewis bem como de seus contemporâneos foi discutida na obra: Gilbert Lewis e a Delicada Tessitura da Teoria do Par Compartilhado, referenciada nessa tese.

⁷⁹ Nesse discurso do Nobel de von Laue, ele apresentou a seguinte justificativa para essa ideia: “Meu sentimento óptico me disse isso” (LAUE, 1920, p. 137). Intuição essa que foi justificada por Bassalo (1993) como que apontando para uma provável justificativa teórica para o fenômeno, mas que

Laue mudou-se para Munique em 1909 para trabalhar e ministrar cursos de física teórica. Segundo Forman (1969), devido a influência de físicos como Röntgen, o instituto de física tinha “conhecimento penetrante nesta área, [física de cristais], de pesquisa” (p. 43) e Laue, ainda que nos seus momentos iniciais tenha causado uma ampla desistência de seus alunos por sua fala rápida e sua escrita não tão clara, surpreendeu aqueles que permaneceram matriculados com seu entusiasmo e incentivo (EWALD, 1960).

Veja que como Laue estava inserido em um ambiente de debate aos estudos dos cristais, sua mudança para Munique foi favorável no desenvolvimento de suas ideias, para a realização do experimento de interferência dos raios X em cristais.

Ainda no ano de 1909 Sommerfeld foi chamado para ser o revisor de um volume sobre toda a física e matemática produzida no início do século XX para a *Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*⁸⁰ e como von Laue, ao lado de Planck em Berlin entre os anos 1905 e 1909, desenvolveu e aprofundou as ideias da relatividade de Einstein, termodinâmica e óptica, foi chamado para escrever um capítulo sobre esse último assunto.

Em seu discurso na cerimônia de recebimento do Nobel, von Laue (1920) remeteu a importante contribuição de Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864-1928) sobre seus estudos que permitiram aplicar a física quântica no entendimento termodinâmico de calor e na física ondulatória de Maxwell. Wien então chegou a uma lei⁸¹ que evidenciou a relação do comprimento de onda máximo emitido por um corpo negro em uma dada temperatura, e assim, a um valor de 10^{-10} a 10^{-9} cm para o comprimento de onda.

Na verdade, não poderíamos falar nessa época em comprimento de onda dos raios X, que conforme Martins (2014) só foi possível a medição, após o entendimento das difrações dos raios X. Wien considerou que os raios X eram pulsos no éter e não ondas periódicas obtendo uma relação matemática “supondo uma transformação total de energia dos raios catódicos em energias de pulsos de raios X” (MARTINS, 2014, p. 69) estimando, portanto, em $7 \cdot 10^{-9}$ cm o comprimento desse pulso no ano de 1907. Um valor muito próximo a estimativa de Sommerfeld em 1905 (MARTINS, 2014).

Laue considerou então que o comprimento de onda dos raios X poderia ser dessa ordem, o que era bem plausível devido ao seu forte poder de penetração. Logo, o comprimento de onda dos raios X deveria ser bem menor do que o comprimento de onda da radiação visível, já que a

respalda a sua prática. Intuição incorreta por considerar a difração um padrão dos átomos e não dos raios X.

⁸⁰ Enciclopédia de Ciências e Matemática

⁸¹ Essa lei ficou conhecida como Lei do deslocamento de Wien e matematicamente é expressa $\lambda_{\text{máx}} = c^te / T$, sendo a constante usada como uma letra B no valor de $2,98 \cdot 10^{-3} \text{ m.K}^{-1}$.

ordem de grandeza entre a distância dos núcleos deveria ser próxima a ordem de grandeza dos raios X (FORMAN, 1969; EWALD, 1960 e LAUE, 1920).

Para Laue ao incidir o feixe dos raios X em um cristal, a partir da posição espacial dos átomos na estrutura, ocorreria um espalhamento do feixe primário da radiação: “o arranjo tridimensional regular dos átomos do cristal, separará aqueles que são vistos nos pontos de Laue da mistura de comprimentos de onda no feixe primário, por interferência” (ECKERT, 2012, p. A84).

O que poderia atrapalhar segundo Sommerfeld era “a perturbadora influência da temperatura no movimento dos átomos” (EWALD, 1960, p. 137). Além da rejeição de Sommerfeld, Laue também recebeu a mesma objeção de Wien, pelo mesmo motivo: “tanto Sommerfeld quanto Wilhelm Wien duvidaram que a emissão proveniente desses átomos fosse coerente e pensaram que a interferência seria destruída pelo movimento térmico do cristal” (MARTIRADONNA, 2014, p. 01).

Em 1912 após muita insistência de Laue, Sommerfeld que possuía uma equipe de assistentes que confiava, permitiu que Laue guiasse os colegas nos experimentos para estudar o comportamento dos raios X nos cristais de sulfato de cobre⁸². Esses cristais já estavam disponíveis e, em virtude do equipamento que seu grupo de estudos⁸³ desenvolveu, excitavam mais fortemente os átomos de cobre, o que os induziu a considerar no experimento inédito, “uma forte interação” para utilização desse sal (EWALD, 1960, p 138), vejamos:

Como inicialmente acreditávamos estar lidando com radiação fluorescente, um cristal que continha metal de considerável peso atômico como constituinte teve que ser usado, a fim de obter os raios secundários mais intensos e ao mesmo tempo homogêneos, que nos pareceu ser o mais adequado para os experimentos. [...] Já que nós no momento não tínhamos um bom cristal contendo esses metais [com peso atômico entre 50 e 100 que potencializavam o fenômeno de fluorescência] disponíveis, usamos um cristal de cobre razoavelmente sintetizado em experimentos preliminares (FRIEDRICH, KNIPPING E LAUE, 1912, p. 981).

Segundo Eckert (2012) a primeira falha de Laue foi considerar um cristal pelo seu potencial em gerar radiação secundária e não em propriamente formar uma rede de difração, conforme apresentamos na citação acima. Isso porque “Laue aparentemente esperava que se esta radiação característica se originasse dos pontos regularmente arranjados na estrutura

⁸² Posteriormente os experimentos foram realizados com sulfeto de zinco (LIMA e AFONSO, 2009).

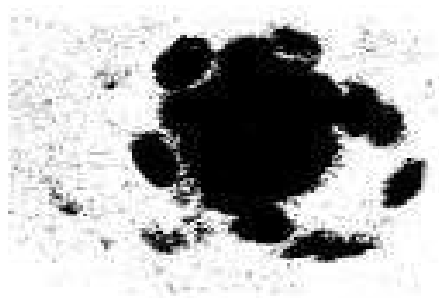
⁸³ Sob a direção de Laue os experimentos foram conduzidos por Walter Friedrich (1883-1968), assistente de laboratório de Sommerfeld e Paul Knipping (1883- 1935) que realizava pesquisas no laboratório de Sommerfeld. Antes desse experimento, ele havia adquirido seu doutorado sob orientação de Röntgen (EWALD, 1969).

espacial do cristal, então eles deveriam ser sujeitos a interferência” (p, 84). Foi por esse motivo que as chapas foram colocadas antes na frente e depois nas laterais e somente no final, atrás do cristal conforme apresentaremos a seguir.

Essas tentativas experimentais para identificar o fenômeno de difração dos raios X nos sugerem que talvez, os experimentadores e o próprio Laue não acreditavam na natureza ondulatória dos raios X. Contudo tem sua utilidade, porque as modificações experimentais pode ter servido para verificar a falta de um padrão análogo na rede de reflexão:

Figura 31 - Primeira imagem gerada pelo grupo de pesquisa de von Laue em 1912.

Chapa fotográfica nas laterais.

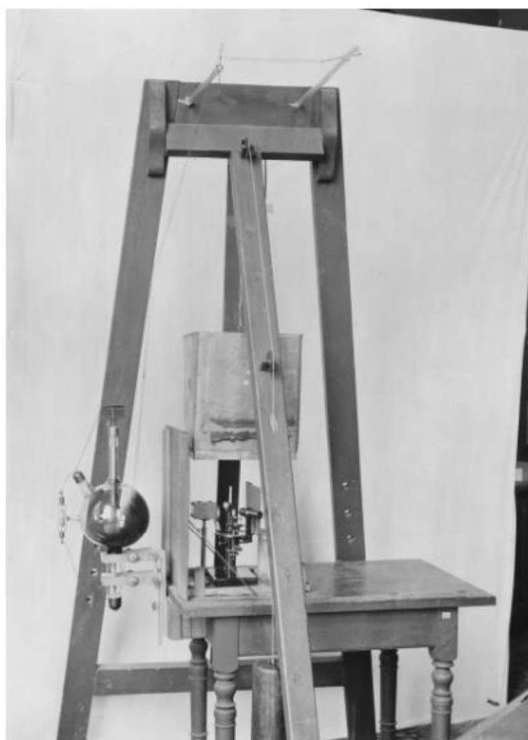


Fonte: Laue, Nobel Lecture, 1920, p. 353.

Tal imagem levou a Knipping a propor uma segunda exposição com a chapa fotográfica atrás do cristal, o que gerou uma imagem mais nítida, responsável por sérias consequências para o entendimento da “interferência e difração dos raios X” (LAUE, 1920, p. 348) e “mostrava pontos fortes e um tanto desfocados ao redor do feixe direto” (EWALD, 1960, p. 138):

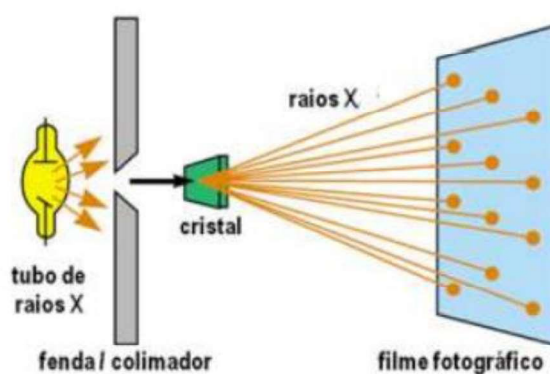
Neste ponto, vale a pena descrever como funcionava o equipamento utilizado por Laue e seus colaboradores para a obtenção da imagem dos cristais anteriores, geradas pela técnica de difração dos raios X. Primeiramente, temos a imagem do equipamento utilizado por Laue e seus colegas e posteriormente um diagrama que se propõe a esclarecer o aparelho utilizado. Vejamos:

Figura 32 - Aparelho experimental usado para a descoberta da difração dos raios X por cristais



Fonte: Eckert, 2012, p. A83.

Figura 33 - Esquema do aparato experimental de Laue



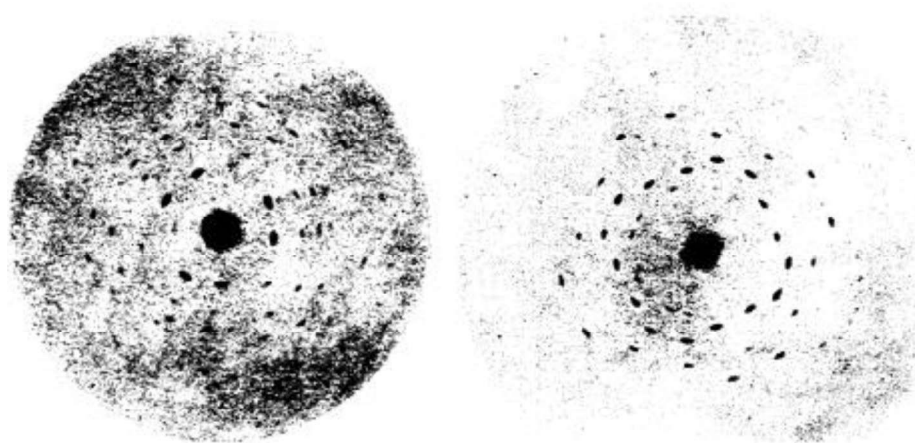
Fonte: Nascimento, 2015, p. 11

O tubo de raios X emite ondas em várias direções e com diversos comprimentos de onda que, após serem direcionadas por uma fenda, atingiam o cristal. Depois de atravessarem, os raios X eram então difratados, originando pequenas manchas, dispostas regularmente nos filmes fotográficos (NASCIMENTO, 2015).

Segundo von Laue (1920) o passo seguinte foi, por intermédio de Sommerfeld agora totalmente interessado no experimento, adquirir uma nova lâmina de cristal, mudando a

estrutura de cobre inicial e um novo equipamento de raio X. Foi colocado a chapa fotográfica depois do cristal obtendo as imagens bem mais regulares que comprovam a interferência na propagação dos raios X nos cristais, conforme imagens que se seguem:

Figura 34 - Imagens nítidas da difração dos raios X por um cristal de CuSO_4 . Chapa fotográfica atrás do cristal.



Fonte: Laue, Nobel Lecture, 1920, p. 353

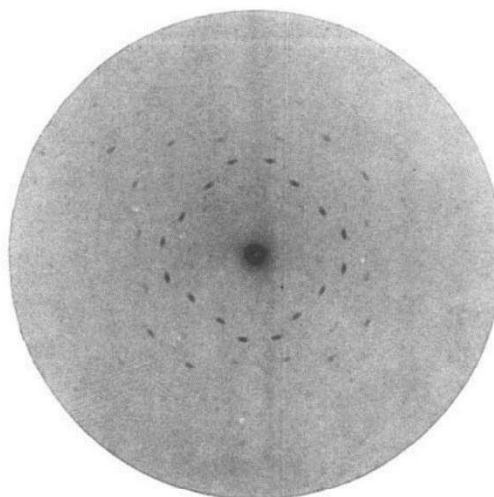
Apontamos que uma importante diferença entre as imagens formadas nas fotografias, estava na posição do cristal em relação ao feixe primário de raios X. Identificar esse fator, pode ter levado a correção da imagem desfocada nessas duas reproduções dos experimentos correspondentes acima e potencializou a aceitação da natureza ondulatória dos raios X, visto que as fotografias sugerem o fenômeno de interferência.

O novo cristal adquirido pelos experimentadores segundo Friedrich *et al* (1912) foi de sulfeto de zinco - “zinblende” (FRIEDRICH, KNIPPING e LAUE, 1912, p. 983) – que possuía uma qualidade melhor, com o objetivo de “incidir os raios primários perpendiculares a face do cristal” (FRIEDRICH, KNIPPING e LAUE, 1912, p. 983).

Desse modo, o resultado do experimento com o sulfeto de zinco, que segundo os autores, continha o composto “com uma rede espacial o mais simples possível” (FRIEDRICH, KNIPPING e LAUE, 1912, p. 983), permitiu uma imagem melhor. Essa melhor imagem, além do cristal possuir uma rede de difração mais simples, Santin Filho (1995) afirmou que, o resultado obtido se justificava pôr o cristal de sulfeto de zinco ser de “melhor qualidade” (p. 578).

Por consequência, embora tenha sido realizada uma proposta algébrica “insatisfatória” (SANTIN FILHO, 1995, p. 579) para a caracterização das manchas, o resultado serviu para caracterizar a difração dos raios X pelos átomos do cristal.

Figura 35 - Imagens da difração dos raios X por um cristal de ZnS, por von Laue e seus colaboradores em 1912



Fonte: Friedrich, Knipping e Laue, 1912, p. 353

Laue e seus colaboradores, conseguiram verificar que os átomos em um cristal estavam inseridos simetricamente em “uma rede espacial” (FORMAN, 1969, p. 41) indicando por meio de mais essa evidência experimental, que os raios X possuem sua natureza nos pulsos eletromagnéticos do éter (LIMA e AFONSO, 2009).

Friedrich *et al.* (2012) sobre este ponto afirmaram: “podemos ver a onda que emana de um átomo, em grandes quantidades” (FRIEDRICH, KNIPPING e LAUE, 1912, p. 972).

Segundo pesquisas recentes relacionadas a interpretação de Laue e o consequente entendimento da natureza dos raios X como ondas eletromagnéticas, bem como a evidência de um arranjo espacial definido nos átomos dentro do cristal, podemos destacar:

Notavelmente, essa descoberta também teve uma ressonância excepcional entre cristalógrafos: aqueles pontos bem definidos foram vistos como evidência conclusiva de que os átomos se organizam com uma configuração espacial de rede nos cristais. Como Alfred Tutton - um inglês cristalógrafo - afirmando em novembro de 1912 “A estrutura de rede espacial dos cristais... agora é tornada visível aos nossos olhos” (MARTIRADONNA, 2014, p. 01).

Röntgen assim que soube dos resultados experimentais do laboratório de Sommerfeld, veio verificar o trabalho e “recusou a atribuir as manchas, à difração” (EWALD, 1960, p. 138), porque havia tentado essa identificação logo que descobriu os raios X, mas não obteve êxito.

Pelo tempo transcorrido após a descoberta dos raios X, sua divulgação rápida, utilização ampla do equipamento e consequente melhoria do aparato, acreditamos que as manchas de Laue não foram verificadas por Röntgen, em virtude da potência do equipamento inicial.

Desse modo abrimos caminho para discutir a contribuição de Lawrence Bragg neste processo. Embora o trabalho de Laue tenha sido o pioneiro e tenha alertado a comunidade científica para o comportamento ondulatório dos raios X “ele foi incapaz de explicar o arranjo exato das manchas, principalmente porque ele fez uma série de suposições incorretas sobre o processo de difração sobre as estruturas dos cristais” (GLAZER e JENKIN, 2013, p. 02)⁸⁴.

Lawrence Bragg foi orientando de Thomson em seu doutorado e por pedido de seu orientador, retomou o experimento de Friedrich *et al* (1912). No outono de 1912, Lawrence teve a ideia de uma interpretação mais simples e afirmou que “são decorrentes da reflexão dos raios X por planos de átomos nos cristais” (PHILLIPS, 1979, p. 75).

Ele conseguiu por meio de seus estudos obter uma lei ampla que contemplasse o entendimento da difração de raios X para a rede espacial de um cristal, reinterpretando as manchas obtidas pelos cientistas anteriores (SANTIN FILHO, 1995).

Dispostos a resolver essa dificuldade de interpretação dos resultados de Laue, pai e filho, W. H. Bragg e W. L. Bragg iniciaram uma empreitada colaborativa para o estudo de estruturas cristalinas. Henry Bragg construiu um aparelho que o levou a observação de um espectro de raio X.

A fim de examinar melhor as propriedades da radiação refletida em cristais, Henry Bragg construiu um espectrômetro constituído por um tubo emissor, um cristal refletor e uma câmara de ionização. O novo aparelho, além de proporcionar melhores condições para o estudo de estruturas cristalinas por parte de seu filho Lawrence, também permitiu a Barkla descobrir o espectro de raios X emitidos por metais. (SANTIN FILHO, 1995, p. 580)

Pai e filho foram laureados um ano depois da premiação de Laue, com o prêmio Nobel por suas contribuições ao entendimento das estruturas cristalinas por meio da difração dos raios X, em 1915.⁸⁵ Conforme a citação, os estudos com os metais por Barkla, levou ao Nobel em Física no ano de 1917.

⁸⁴ É importante esclarecermos que nesse trabalho temos a publicação original de Lawrence Bragg sobre as propriedades observadas quando da incidência dos raios X em um cristal. Portanto, para esclarecermos as referências, vamos citar normalmente esses autores e quando analisarmos a publicação de Lawrence Bragg, esse será devidamente referenciado a parte, ou seja, no artigo de Glazer e Jenkin (2013), além das contribuições desses autores sobre a proposta de L. Bragg, também se encontra disponível a versão original do artigo publicada pela Proc. Camb. Phil. Soc.

⁸⁵ Embora nesta tese vamos priorizar o trabalho de Lawrence Bragg, concomitantemente a isso, seu pai desenvolveu um aparelho que aumentou a resolução das manchas de Laue, potencializando o

Um breve recorte sobre o filho mais velho de Henry Bragg. Ele foi o mais jovem ganhador do Nobel com apenas 25 anos e nasceu no período em que sua família morava na Austrália, onde a carreira do pai como professor e pesquisador começou. Sua dedicação a identificação estrutural dos compostos químicos teve uma grande relevância para a ciência:

O trabalho de Bragg teve um enorme impacto na ciência moderna e suas aplicações, em medicina, física, química e ciências biológicas, incluindo a determinação das estruturas de proteínas e da estrutura genética do DNA. Suas técnicas são usadas rotineiramente em muitas indústrias, incluindo o desenvolvimento de novos medicamentos e produtos químicos e na indústria mineral (FECHETE, 2016, p. 267).

A citação acima pode ser completada por Phillips (1979) ao escrever sobre seu brilhantismo:

Algumas semanas de trabalho intensivo em compostos inorgânicos simples foram o suficiente para demonstrar a correção dessas ideias, entretanto o desenvolvimento do método, primeiro associado a seu pai e mais tarde como líder, orientando e influenciando uma série de pesquisadores, foi o trabalho de uma vida (p. 75).

Lawrence Bragg era o filho mais velho de Henry Bragg e de sua mãe Gwendoline natural da Austrália. Na época de seu nascimento o pai era professor em Adelaide e o garoto estudou inicialmente no *St. Peter's College* que se localizava na cidade Natal. Aos 11 anos mostrou-se bastante interessado por ciências e aos 18 anos, em 1908 mudou-se para a Inglaterra entrando no *Trinity College* em Cambridge para estudar matemática, transferindo-se para a física nos últimos anos de seus estudos, trabalhando no laboratório de Cavendish sob a tutela de Thomson (FECHETE, 2016).

A pesquisa de L. Bragg sofreu uma breve interrupção na eclosão da 1ª Guerra Mundial. Em 1919, foi o sucessor de Rutherford em Manchester, até que em 1937 após a morte deste cientista, foi convidado a assumir o cargo de Professor de Física Experimental no laboratório de Cavendish em Cambridge, local que ficou até o ano de 1953 (FECHETE, 2016).

Em 1954 mudou-se para Londres e se tornou diretor da Royal Institution até o ano de 1966 e atuando como professor de química, dirigiu o Laboratório de Davy e Faraday ao longo desses anos. Foi eleito professor emérito em 1966 e foi eleito membro honorário de várias Academias de Ciência dentre as quais podemos citar as da China, da Holanda e da Bélgica, além de receber vários prêmios por suas contribuições (FECHETE, 2016).

desenvolvimento da cristalografia. Por esse motivo, o nome deste cientista poderá aparecer novamente em alguns momentos, nesta parte final do capítulo.

Conforme foi introduzido por nós nas páginas anteriores Lawrence Bragg retomou a produção de Laue e em 1912 iniciou seu trabalho resgatando as contribuições desses cientistas e marcadamente, seu objetivo foi de identificar um padrão teórico, algébrico que justificasse as manchas de Laue.

Ou seja, sua produção “acabou sendo uma das principais descobertas do século XX” (JAMES, 2006, p. 329). De acordo com essa grande descoberta, não poderíamos deixar de enfatizar a importância da interpretação de Lawrence para o fenômeno observado em relação à consequente identificação da função estrutural da fita de dupla hélice por James Dewey Watson (1928-) e Francis Harry Crick (1916-2004). Os dois cientistas trabalhavam sob a direção de Lawrence no laboratório de Cavendish na época dessa descoberta (WATSON, 2005).

A retomada à produção de Friedrich *et al.* por Lawrence Bragg pode ser justificada por Eckert (2012) à medida que, após a publicação do artigo de Laue e seus colaboradores, o mistério continuava sobre o aporte teórico que sustentava as “manchas de Laue” (p. 85). A produção de Laue possuía como resultado experimental, um “complexo labirinto de equívocos e incertezas” (ECKERT, 2012, p. 85).

A relutância de Sommerfeld para a realização experimental de Laue pode ter causado algum transtorno. Após saber dos resultados do experimento de difração, Sommerfeld excluiu Laue da comemoração e se uniu apenas a Friedrich e Kipping (ECKERT, 2012).

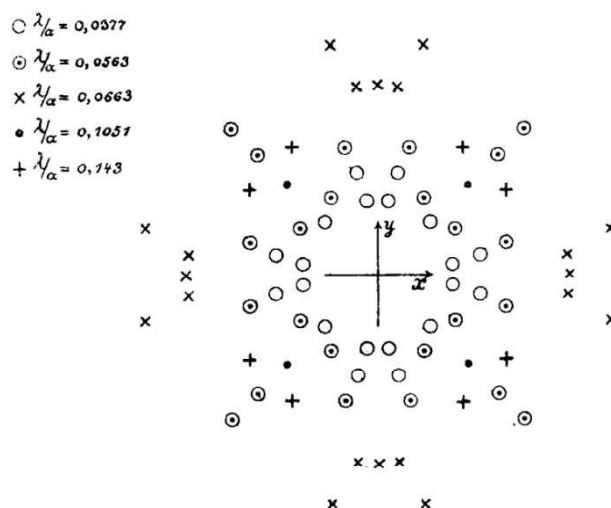
Entretanto, na ausência de Laue, o renomado cientista Sommerfeld, foi capaz de afirmar anos mais tarde que para o Instituto de Física em Munique, a descoberta de Laue foi a de maior relevância (ECKERT, 2012, p. 85).

Apesar de algumas incoerências na explicação das manchas, Laue foi laureado com o Nobel de 1912 e no seu discurso, publicado em 1920 ele sugeriu que sua inspiração para o experimento que reafirmou sobre o comportamento ondulatório dos raios X, foi a confiança de que, os átomos nos cristais estavam dispostos em uma “rede espacial” (FRIEDRICH, KNIPPING e LAUE, 1912, p. 972).

Laue chegou em equações que relacionam o cosseno do ângulo dos feixes de raios X difratados e verificou que em intervalos de ‘a’, a rede cristalina se repete nas direções X, Y e Z. Ele considerou que nos sólidos os átomos possuem um arranjo fixo e sequencial e os raios X tem comprimento de onda com espaçamento da ordem da distância interatômica, os raios X deveriam sofrer interferências construtivas, reconhecidas como difrações (NASCIMENTO, 2015, p. 12).

Uma estratégia matemática de Laue para explicar as manchas foi determinar a razão entre o comprimento de onda dos raios X e o intervalo de ocorrência das manchas na fotografia. Chegou a valores distintos, tal como demonstrado na imagem abaixo:

Figura 36 - Explicação sugerida por Laue para justificar as manchas obtidas na fotografia do espectro de ZnS



Fonte: Friedrich, Knipping e Laue, 1912, p. 983.

De acordo com o trabalho de Santin Filho (1995), Laue considerou que a rede cristalina se repete nas direções OX, OY e OZ em intervalos “a”. Um feixe difratado pelos átomos no cristal faria ângulos distintos com os três planos espaciais e a interpretação algébrica levava a três diferentes equações trigonométricas que só seriam verdade, se obedecesse às razões entre os comprimentos de onda dos raios difratados e os seus intervalos, destacadas na imagem anterior.

Segundo Forman (1969) ele não foi capaz, por sua interpretação algébrica, justificar as imagens encontradas. A consideração de Laue, não poderia ser sustentada, porque não havia informações que preconizavam o “padrão no cristal” (FORMAN, 1969, p. 43) de átomos simetricamente arranjados em uma rede espacial, que favoreciam o discurso ondulatório de Laue.

A evidência experimental mostrada por meio das imagens dos raios X dos cristais de sulfato de cobre e sulfeto de zinco, era válida, porém, muitas das manchas que apareciam na previsão teórica, não apareciam na fotografia.

Dificuldades essas mostradas por meio do tratamento matemático na figura anterior. Veja que Laue escolheu cinco comprimentos de onda conforme se encontra a razão ao lado esquerdo da figura: “Laue escolheu os cinco comprimentos de onda como sendo o menor

número para o qual a condição foi obedecida” (BRAGG, 1965, p. 296). Este foi um dos problemas encontrados por Lawrence Bragg ao analisar o tratamento matemático de Laue.

L. Bragg de acordo com o conhecimento químico que possuía e de acordo com o entendimento relacionado aos retículos de Bravais sobre uma rede cristalina, esclareceu que o sistema em rede considerado por Laue e seus colaboradores, poderia exibir uma forma espacial cúbica, “com alternância de átomos alcalinos e halogênios” (SANTIN FILHO, 1995, p. 579) e justificou que o intervalo “a” “é um pequeno cubo de lado “a” (BRAGG, 1912b, p. 43).

Esta análise que considerava uma rede espacial de átomos no cristal, foi um grande dificultador no processo de entendimento das manchas de Laue e de seus colaboradores. Segundo os escritos de Ewald (1960) o êxito nas ideias de L. Bragg estava na “feliz consideração de W. L. Bragg” (p. 139) ao analisar a difração dos átomos sobre um plano, ao invés da difração por uma rede espacial.

Outro detalhe é que de acordo com nossa metodologia de pesquisa, não podemos destacar a grande influência do pai para o desenvolvimento do filho, à medida que Henry Bragg possuía uma grande familiaridade com os raios X.

Juntas, essas duas ideias [familiaridade e visão tridimensional] levaram a construção de um espectrômetro de raio X por meio do qual, plano após plano de uma estrutura cristalina, poderia ser investigado e medido em termos dos comprimentos de ondas conhecidos. Nas mãos dos dois eminentes físicos [...] esse instrumento serviu para desvendar uma estrutura após outra de cristais e construir uma escola de cientistas que, baseando-se na física e na química, estavam interessados principalmente em decifrar o arranjo atômico nos cristais e assim, aprofundar mais do que nunca nos mistérios da interação química (EWALD, 1960, p. 139).

Está claro que a citação acima corrobora com nossa pesquisa, principalmente se entendermos que os “mistérios da interação química” são o próprio entendimento da ligação química. O que direciona nossa pesquisa e justifica nossos esforços para a conciliação do que vimos até aqui e do que ainda veremos sobre o contexto da proposta estrutural do DNA.

Lawrence Bragg considerou que o cristal era formado por planos atômicos “sobrepostos” (SANTIN FILHO, 1995, p. 579) e, portanto, cada um desses planos iria refletir “uma fração da onda incidente” chegando numa formulação algébrica geral para o percurso da onda, logo, “os diversos feixes difratados pelo cristal foram considerados ‘reflexões’ pelos diversos conjuntos de planos atômicos que podem ser distinguidos no cristal” (p. 579) por meio da equação abaixo:

$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta^{86}$$

Sendo “d” a distância entre os planos, λ o comprimento de onda do raio X e θ , o ângulo do feixe difratado. Antes de passarmos ao artigo de Bragg, vamos analisar sua publicação na seção de correspondências na *Nature* em 08 de dezembro de 1912 para compreendermos sua interpretação.

Nessa carta a *Nature* Lawrence Bragg retomou a produção de Laue e afirmou que os pontos por ele verificados na fotografia são

Devido a reflexão parcial do feixe incidente no conjunto de planos paralelos do cristal no qual os centros dos átomos podem ser encontrados, do modo mais simples, sobre os planos de clivagem reais do próprio cristal. Esta é mais uma forma de ver interpretar a difração (BRAGG, 1912a, p. 410).

Logo, com essa citação podemos ver a interpretação dada por Bragg para a obtenção da lei algébrica apresentada acima. Partindo para o artigo posteriormente publicado ainda em 1912 na *Cambridge Philosophical Society* sobre supervisão de Thomson, vamos analisar as contribuições de Lawrence Bragg.

Inicialmente L. Bragg explicou o trabalho de Laue e o seu entendimento sobre a imagem obtida para o sulfeto de zinco, considerando que as “moléculas⁸⁷” foram dispostas em cubos e as manchas eram “máximos de interferência das ondas espalhadas pelo arranjo ordenado das moléculas no cristal” (BRAGG, 1912b, p. 43). Mais uma vez a citação acima relaciona aos átomos do composto e não a moléculas do íon sulfeto de zinco.

Seguindo o trabalho, Bragg referiu-se as ponderações algébricas sobre as manchas falando que segundo a imagem obtida de Laue foram treze os pontos de maior destaque, portanto, todos os demais seriam “uma repetição daquela parte” (BRAGG, 1912b, p. 44) e foi nesse momento que Lawrence Bragg começou sua imensa contribuição.

O cientista verificou que “vários conjuntos de pontos poderiam ser encontrados” (BRAGG, 1912b, p. 45) segundo a equação de Laue para a ocorrência da difração em uma rede

⁸⁶ Bragg (1912b) trouxe a seguinte equação: “ $\lambda = 2.d.\text{cos}\theta$ ” (p. 46) que diverge um pouco daquela proposta por Filho (1995, p. 579) e a diferença no fato de Bragg considerar o ângulo entre o raio X incidente dos raios X primários e a superfície do cristal, por isso cosseno. Não aparece o ‘n’ na equação original porque ele considerou o raio X incidente, enquanto filho considerou múltiplos inteiros de dos feixes paralelos de comprimentos de onda λ .

⁸⁷ Repare que o sentido publicado aqui não remete ao tipo de ligação entre os átomos, mas se dirige a estrutura do composto iônico, como uma forma molecular. Posteriormente em 1916, Gilbert Lewis diferenciou compostos polares e os compostos não polares pelo tipo de ligação química, quanto a transferência ou quanto ao compartilhamento do par eletrônico na ligação entre dois átomos (LEWIS, 1916 e 1923; PACHECO e FREITAS-REIS, 2020a)

cristalina que relaciona diretamente o cosseno do ângulo refletido dos raios X pelo átomo, a razão do comprimento de onda pela distância ‘a’ entre os átomos.

A partir da formulação de Laue sabendo que essa relação direta depende de um número “ h^{88} ” (LAUE, 1912, p. 975) inteiro, Bragg afirmou que, no entanto, “nenhum ponto corresponde a esses números” e propõe uma justificativa que atende a existência desses pontos. Primeiramente considerou que “os átomos que compõe o cristal podem ser arranjos de muitas maneiras em sistemas de planos paralelos” (BRAGG, 1912b, p. 46).

A diferença vital entre os nossos tratamentos foi que eu expliquei as intensidades dos feixes de difração não assumindo comprimentos de onda específicos, mas revelando o arranjo atômico no cristal. Este foi o início da análise de raios X de cristais (BRAGG, 1965, p. 297).

Veja que essa citação já confirma o que foi defendido por nós ao longo desse trabalho, sobre essa diferente abordagem de Laue e Lawrence Bragg. L. Bragg, hora alguma em seu trabalho desacreditou do trabalho de Laue e afirmou que em sua explicação teórica do fenômeno observado por Laue, a “rede de difração será considerada de um ponto de vista diferente que leva a algumas simplificações” (BRAGG, 1912, p. 45).

Portanto, o engano de Laue estava aí, no fato de ter considerado vários comprimentos de onda a partir das diferentes regiões que os átomos estavam na rede cristalina. O aporte teórico de L. Bragg foi embasado na teoria de pulsos, outrora por nós esclarecida e considerou que os pulsos refletidos por partículas em um plano, formam uma frente de onda.

Como se parte do pulso tivesse sido refletido, o que lhe permitiu desconsiderar uma grande variação do comprimento de onda incidente no cristal para cada átomo, visto que os átomos do plano seriam responsáveis pela formação dessa “frente de onda” (BRAGG, 1912b, p. 46). Completamente diferente da interpretação do pai, anos anteriores.

Lawrence também considerou que o comprimento de onda do pulso dos raios X era da ordem da distância entre os átomos: “pode-se supor que os pulsos tenham uma certa largura média da ordem desse [do comprimento de onda do pulso dos raios X] comprimento de onda” (BRAGG, 1912b, p. 46), algo que Laue já havia feito.

Outra questão que Lawrence assumiu foi sobre o arranjo espacial visto que, diferente de Laue, considerou que os átomos não estavam nos vértices e sim, “dispostos de tal forma que o elemento padrão seja um cubo com um átomo em cada canto e um no centro de cada face do cubo” (BRAGG, 1912, p. 47).

⁸⁸ Essa constante que satisfaz a difração de Laue varia na incidência dos raios X que se refletem segundo as coordenadas x, y e z e foi chamada de h para suas respectivas reflexões segundo os planos em h_1 , h_2 e h_3 .

Ouvi lá [numa pequena sociedade científica de química em Cambridge, que Lawrence pertencia] que alguém, qualquer um, poderia construir uma rede com simetria cúbica, não apenas colocando pontos nos cantos de um cubo, mas também os colocando nos centros das faces. Tentei explicar os resultados da ‘zincblende’ de Laue assumindo uma estrutura centrada na face e imediatamente tudo se encaixou, funcionou como num encanto (BRAGG, 1965, p. 296).

Desse modo assumindo que os átomos de Zinco e Enxofre tem a mesma tendência de refletir os raios X, o cientista mudou no aparelho a posição do cristal, para que o ângulo do feixe de raios X incidente, se tornasse exatamente o mesmo ângulo de reflexão, para que pudesse derivar sua lei.

Nesse momento vale a pena resgatarmos o pensamento do próprio L. Bragg a respeito da sua produção porque, por mais que sua justificativa para o fenômeno do espalhamento estivesse associada a difração, ele não acreditava no comportamento ondulatório dos raios X, por influência da produção de seu pai Henry Bragg sobre a hipótese do par neutro, como já foi debatido anteriormente nesse capítulo.

Mas quando voltei a Cambridge [após as férias de verão de 1912] e examinei o artigo de Laue, não pude deixar de me convencer de que ele estava certo ao atribuir o efeito à difração, embora sendo um grande defensor da hipótese dos pares, ainda esperava que essas ondas não fossem os raios X reais, mas alguma radiação acompanhante (BRAGG, 1965, p. 296).

Segundo a citação acima, nos parece que a natureza ondulatória dos raios X, ainda não era uma verdade apesar da descoberta de Laue. Mas qual a relação de Henry Bragg para com a descoberta de Lawrence? A resposta veio do próprio Lawrence:

Meu pai ficou muito interessado nesses resultados e, talvez ainda com a sensação de esses feixes difratados não serem raios X verdadeiros, ele construiu um aparelho no qual os raios eram refletidos por um cristal e mediu o feixe refletido com uma câmara de ionização, o famoso “espectrômetro de raios X”. Ele provou com satisfação que o feixe refletido era na verdade um feixe de raios X e imediatamente abandonou sua hipótese do par neutro. Mas o resultado emocionante de sua investigação, foi que ele descobriu espectros de raios X (BRAGG, 1965, p. 297).

Veja que a citação acima pode contribuir por encerrar nossa produção desse capítulo porquê da voz ao próprio cientista que reinterpretou os dados de Laue para a determinação estrutural de um cristal por meio dos raios X e evidencia a importante contribuição de seu pai, William Henry Bragg, no processo.

Portanto como podemos ver, a colaboração entre pai e filho iniciou-se apenas nessa época, não como um esforço conjunto, mas independente, que “levou à análise das primeiras

estruturas cristalinas” (BRAGG, 1965, p. 297). Os espectros descobertos a partir do aparelho do pai, Henry Bragg, segundo Lawrence Bragg, eram “emocionantes” (BRAGG, 1965, p. 298).

Fechamos esse capítulo então, construindo a base para o entendimento espacial dos cristais por meio da compreensão e utilização dos raios X como técnica responsável pelo aprofundamento do mistério estrutural da matéria o que nos possibilitou estar atentos a algumas questões que envolveram a natureza dos raios X.

Logo no nosso próximo passo, objetivamos um levantamento historiográfico sobre a produção de Pauling a respeito da natureza da ligação química, construída por meio de todo o seu interesse na cristalografia, desenvolvido desde antes, nos seus estudos de pós-graduação no *CalTech*, à luz da compreensão da natureza dos raios X estudada até aqui.

4 PAULING E A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Nesse capítulo buscaremos contextualizar a produção de Pauling a respeito das ligações químicas. Daremos sequência a nossa análise inicial, na qual foram destacados os contemporâneos de Pauling e suas pesquisas relacionadas ao entendimento dos raios X como instrumento para a interpretação da estrutura dos cristais e posteriormente da estrutura das macromoléculas pelo próprio cientista.

A respeito disso foi consultado o acervo sobre o cientista, disponível no *site* da biblioteca do *Oregon State*⁸⁹. Neste lugar, se iniciou a vida acadêmica de Pauling, no *Oregon Agricultural College*. Lá, ele teve a oportunidade e incentivo de seus professores para seguir seus estudos e calçar sua caminhada no exercício da Química.

Nesse acervo temos o primeiro áudio⁹⁰ motivador da nossa pesquisa que mostra o interesse de Pauling pela natureza da radiação. Pauling contou uma história a qual, segundo ele, quando ainda criança, brincava com lentes de aumento de um projetor de cinema quebrado para ampliar a intensidade dos raios solares.

Esse fato ocorreu em Condon aos oito anos, antes do falecimento do seu pai e que ele brincava com essa lente quebrada durante muitos dias, focalizando a luz do sol em alguns pontos para iniciar pequenas chamas (HAGER, 1995).

Posteriormente, quando já estudava na Universidade do Estado de Oregon, nos Estados Unidos, observou a passagem da luz por seu guarda-chuvas e percebeu pela primeira vez o fenômeno de difração, tão importante e marcante nos anos posteriores de sua pesquisa⁹⁰.

Embora seja muito rica a abordagem do desenvolvimento da mecânica quântica para o entendimento da ligação química, não é o objetivo da pesquisa utilizar o aporte matemático para a justificativa da construção da natureza da ligação química. Porém, caso haja necessidade para contextualizar nosso entendimento, não fugiremos dessa perspectiva teórica, podendo ser devidamente referenciada e analisada ao longo do referido texto.

Embasaremos esse capítulo no contexto familiar, na caminhada estudantil de Pauling, desde a influência de colegas e professores, além de inserirmos nessa análise, o período de sua graduação e doutoramento, quando aprendeu a técnica de cristalografia. Além disso será

⁸⁹ Endereço eletrônico disponível e consultado a partir do dia 24 de setembro de 2021: <http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/narrative/page1.html>. Além de terem sido encontrados documentos e cartas originais, nessa biblioteca estão disponíveis fotografias, pequenas filmagens e áudios do próprio cientista.

⁹⁰ Acessado no dia 25 de setembro de 2021, disponível: <http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/audio/1977v.66-start.html>.

abordado seu estágio de pós-doutorado na Alemanha, onde, foi reconhecido por unir a química e a física nos estudos relacionados a ligações químicas.

Após essa análise faremos também a análise de alguns artigos de Pauling e de alguns de seus contemporâneos que de algum modo, se relacionam ao entendimento da natureza das ligações químicas. Em relação aos sete artigos escritos com o nome *The Nature of Chemical Bond*, esperamos desvendar os mistérios que qualificam o entendimento da ligação química e posteriormente, verificar uma série de razões que podem ter levado o cientista a propor, a estrutura de tripla hélice do DNA (PAULING e COREY, 1953).

Até aqui, nossa jornada evidenciou e justificou a importante dedicação ao entendimento dos raios X com a finalidade de esclarecermos sobre o surgimento das estruturas moleculares e suas interdependências. Sobre os raios X vale destacar que foi graças aos experimentos de Barkla, a descoberta de Max von Laue, a interpretação de W. Lawrence Bragg e a instrumentação de seu pai W. Henry Bragg que essa radiação deteve nossa atenção.

Como foi demonstrado nos dois capítulos anteriores, o esclarecimento dos dados gerados pela difração de raios X impulsionou o entendimento da ligação química e por consequência, muitos anos depois, a determinação estrutural do ácido nucleico.

Como nosso foco nesse momento é a ligação química, quando da sua abordagem, o leitor irá perceber uma atenção as ideias de Gilbert Lewis para assim, podermos bem analisar os trabalhos publicados por Pauling o qual “sempre entendeu as suas próprias ideias sobre ligação química, como uma extensão, ou melhor, uma justificativa da proposta de Lewis da ligação química por partilha de pares de elétrons” (GONÇAVES-MAIA, 2016, p. 27).

Ou seja, a ideia de Pauling sobre a ligação química depende da proposta do par compartilhado de Gilbert Lewis, por isso essa necessária atenção às suas ideias. Caminharemos para abraçar por completo o entendimento sobre a ligação química, nos lançando a teoria que amarra as respectivas produções do passado com o objetivo de, ao abordarmos o contexto familiar, social, educacional, as produções de Pauling relacionadas as ligações e alguns colutores contemporâneos, desobscurecer o que poderá ter se passado na determinação da tripla hélice.

4.1 PAULING E SEU INTERESSE EM QUÍMICA

Nascido em 28 de fevereiro de 1901 em Portland, no estado de Oregon nos Estados Unidos, vivenciou sua humilde infância com o pai, Herman Henry William Pauling (1876-

1910), filho de imigrantes alemães (DUNITZ, 1997) cuja atividade profissional, concentrava-se em vender produtos farmacêuticos (GONÇALVES-MAIA, 2016).

Em 1899, aos 22 anos de idade, o pai chegou a cidade de Condon a convite de investidores da cidade para abrir uma drogaria, já que, mesmo sendo jovem, possuía uma boa reputação de “farmacêutico bem treinado, trabalhador, brilhante e solidário” (HAGER, 1995, p. 20), pois havia sido empregado de uma grande firma em Portland.

Figura 37 - Farmácia em Condon 1900.



Fonte: <https://paulingblog.wordpress.com/2014/10/15/the-life-of-herman-pauling-linus-paulings-father/>. Acessado 18 maio 2021.

Segundo Hager (1995), o pai de Pauling, Sr. Herman, havia sido bem treinado por um farmacêutico, por isso a excelência no trabalho, visto que nessa época, além de autônomos, o exercício da farmácia era mais um ofício. Ele se destacava por ser muito cuidadoso nas dosagens e por sua cautela com a pureza dos medicamentos que preparava, obtendo grande respeito e admiração, o que impulsionou a abertura de sua loja em Condon.

Seus pais casaram-se em 1900, e algumas semanas depois, os investidores da farmácia que Herman trabalhava, venderam tudo. Como ele não conseguiu se estabelecer mais na cidade, teve que retornar a Portland, junto com sua esposa, para um trabalho de balconista em uma empresa farmacêutica, sem o prestígio que havia conquistado em Condon (HAGER, 1995).

Figura 38 - Foto do dia do casamento dos pais de Pauling. Sua mãe, Isabelle Darling e avô materno, Linus Wilson Darling (1855-1910) em 1900.



Fonte: <https://paulingblog.wordpress.com/tag/herman-pauling/>

Figura 39 - Lucy Isabelle Darling (1881-1926) com seu filho Pauling em 1911



Fonte: <https://paulingblog.wordpress.com/tag/herman-pauling/>.

Em Portlnad nasceram mais duas irmãs entre os anos de 1902 a 1904. De acordo com Hager (1995) a mãe de Pauling, amava o esposo profundamente e Herman era extremamente afetuoso com os filhos.

Figura 40 - Herman Pauling e seus filhos Linus e Pauline.



Fonte: <https://paulingblog.wordpress.com/2014/10/15/the-life-of-herman-pauling-linus-paulings-father/>.

Depois de terem se mudado para Portland assim que perdeu a drogaria em Colon, o pai de Pauling recebeu uma proposta, em 1905, de retornar a Colon, cidade de sua mãe e montar a sua própria drogaria. Assim, Herman pegava Linus Pauling, mesmo exausto após um dia cheio e levava o menino para a parte de trás da sua loja, ao final do expediente, para manipular suas receitas, ou seja, permitia a criança ter o contato com muita química (HAGER, 1995).

Quando Herman levava Pauling para a sala de trás da sua loja, o estimulava a deslumbrar-se pelo mistério escondido por trás das vidrarias, soluções, venenos, raízes, remédios e receitas, tudo isso completado com a experiência de ter o seu pai como idealizador do local e dos medicamentos preparados cuidadosamente. Daí temos uma justificativa para aproximação da criança às ciências, que como veremos mais tarde, será embasada pelo crédito de um professor de química.

Pauling, no entanto, nega qualquer interesse inicial pela química. Em uma entrevista dada muitos anos depois, ele disse que tinha cerca de doze anos quando se interessou por química. [...] Por outro lado ele admitiu um interesse inicial pela ciência em geral. (PAULING, 1964, p. 01⁹¹)

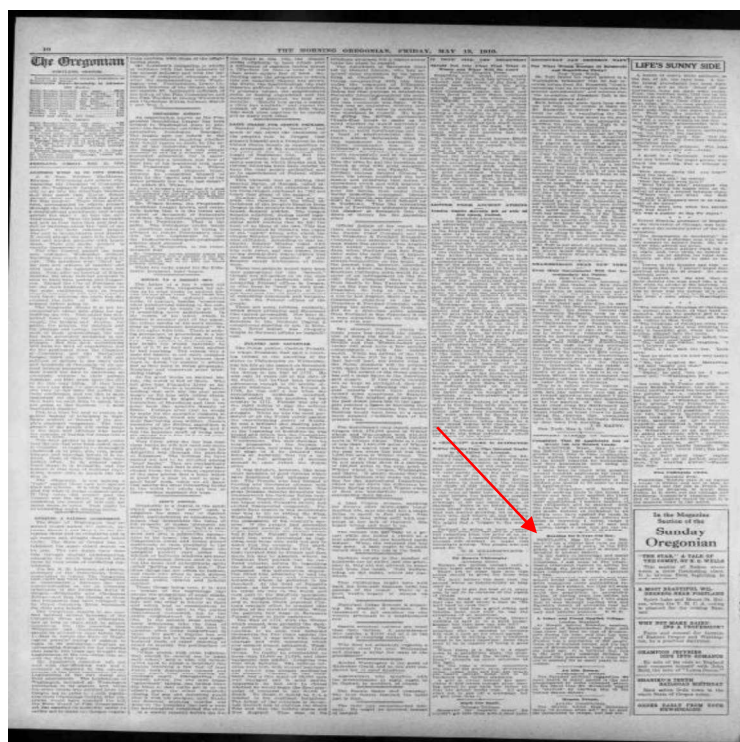
A citação dessa entrevista deixa claro o interesse de Pauling pelas ciências, desde sua infância, embora não traga como referência direta o tempo que passou junto com seu pai no

⁹¹ Entrevista produzida por John Heibron em Pasadena – Califórnia- em 1964, idealizada pelo projeto *Archive fot he History of Quantum Physics*.

fundo da loja, apesar disso, não podemos deixar de inferir sobre a grande importância desses momentos para o garoto.

Segundo Dunitz (1997) desde pequeno, Linus Pauling demonstrou uma aproximação as ciências e a história de civilizações antigas. Sua inteligência aguda, chamou atenção do pai, a ponto de escrever para o jornal da cidade de Oregon e pedir recomendações de leitura para o filho. Segundo o pai Linus havia lido até os 09 anos, a Bíblia e a teoria completa de Darwin, conforme gravura do recorte de jornal e sua respectiva transcrição abaixo.

Figura 41: Folheto do jornal com a carta de Herman pedindo auxílio para leitura do filho. Na imagem, se encontra marcada em vermelho⁹²



Fonte: <https://oregonnews.uoregon.edu/lccn/sn83025138/1910-05-13/ed-1/seq-10.pdf>

⁹² Transcrição do jornal: “*I am a father and have an only son who is aged 9 years, in the fifth grade, a great reader and is deeply interested in ancient history. In my desire to encourage and assist him in his prematurely developed inclinations, I ask some of The Oregonian's interested readers to advise me regarding the proper or at least the most comprehensive works to procure for him. I have obtained both public and high school books used in our schools, besides numerous other publications relating to this subject, but they all seem more or less incomplete. In order to avoid the possibility, or probability rather, of having some one advise me to have him read the Bible, I will state that it was through reading this and Darwin's theory of evolution that my son became so interested in both history and natural sciences. P. W. P.*” A assinatura do pai se encontra incoerente, por grafia da edição do jornal (Hager, 1995).

Em verdade estamos curiosos e atentos sobre o marco inicial do interesse de Pauling pela química. Ou seja, tentar perceber nas entrelinhas de sua história, o que o motivou a buscar num curso superior, a química, ou ainda, um curso superior voltado para a química? Ou talvez, qual seria o fato que tenha atraído Pauling para a química? Será que essa situação existiu?

Essas perguntas surgem nesse trajeto à medida que percebemos que com a morte de seu pai, sua mãe não incentivava o estudo do menino, em vista da responsabilidade que ele possuía em contribuir com a manutenção financeira de sua família. Foi aos nove anos de idade que Pauling perdeu seu pai⁹³. Como era o irmão mais velho de duas meninas ainda pequenas, tendo a mãe que cuidar da casa e de três filhos pequenos, Pauling viu-se forçado a começar a trabalhar (VOS, 2007).

Se a dependência da família estava na mão do pai e o pai faleceu, a situação financeira da família ficou muito reduzida, a preocupação de sua mãe com os três filhos pequenos reverberaram sobre o menino mais velho. Entretanto, essa dificuldade inicial não foi suficiente para afastar o pequeno Linus das ciências, vejamos:

Então, quando eu tinha 13 anos, estava voltando do ensino médio para casa com um colega chamado Lloyd Alexander Jeffress que perguntou se eu gostaria de ver um experimento químico ou dois. Eu disse sim. [...] Parei em sua casa e fui com ele ao seu quarto, onde ele fez alguns experimentos; misturou clorato de potássio e açúcar, colocando sobre ele uma gota de ácido sulfúrico que iniciou a reação liberando água e produzindo carbono. Muito excitante. [...] Ele fez alguns outros experimentos e eu me tornei um químico então. (PAULING, 1964, p. 01)

Repare que a citação anterior esclarece em muito as nossas perguntas em relação ao início da jornada de Pauling a Química e as ciências, pois segundo o próprio Pauling, foi um amigo que lhe apresentou, por meio de um laboratório caseiro, a química. No final da citação, embora não tenhamos detalhes de quais foram estes ‘outros experimentos’, podemos afirmar que como resultado desta visita, a química o atraiu e Pauling não se imaginava sem ela. Essa experiência na casa de seu amigo, o convenceu sobre o que ele seria no futuro.

Ainda nessa entrevista, embora Dunitz (1997), Haber (1995) e Serafini (1989) escreveram que foi um professor do início da graduação a peça chave para que Pauling se tornasse um químico pesquisador e professor (PACHECO e FREITAS-REIS, 2020a).

Levando em conta as influências familiares o próprio Pauling (1964) afirmou que, ao conversar com sua avó paterna sobre sua graduação no curso de Engenharia Química e seu

⁹³ Segundo Dunitz (1997): “Em junho daquele ano Herman Pauling morreu após uma doença súbita, provavelmente uma perfuração de úlcera estomacal com peritonite concomitante, deixando sua família em uma situação com a qual a jovem mãe não conseguia lidar adequadamente”.

futuro, ela teria o corrigido afirmando que ele iria se tornar professor de química e não Engenheiro:

Eu recebi meu diploma de bacharel em engenharia química porque minhas circunstâncias eram tais que a única carreira que eu conhecia associada à química era a de engenharia química; no entanto, alguns anos depois, lembrei-me de minha avó [perguntando] o que eu ia fazer - talvez eu tivesse dezesseis anos na época e talvez meu primeiro ano na faculdade - e disse que ia ser engenheiro químico. Lloyd Jeffress disse: “Não, ele está errado ao dizer isso. Ele vai ser professor”. (PAULING, 1964, p. 01)

Vimos, portanto, duas situações importantes nessa citação: a primeira nos esclareceu sobre o motivo de ter feito a engenharia e não química, a segunda evidencia sobre o futuro de sua carreira como professor, a qual foi considerada por Gonçalves-Maia (2016) como uma profecia de sua avó para seu destino.

Aos 16 anos matriculou-se no Oregon Agricultural College em Corvallis, para cursar Engenharia Química e após o segundo ano de faculdade, sua mãe pediu ao filho que a largasse para dedicar-se inteiramente ao sustento da casa. Apesar de toda a dificuldade, os esforços de Linus Pauling começam a ser recompensados, quando na sua juventude, por influência de um professor, que arrumou uma vaga para que o estudante pudesse lecionar e não necessitou mais de manter um trabalho paralelo (GONÇALVES-MAIA, 2016; DUNITZ, 1997).

Segundo Simoni *et al* (2003), apesar de todos os seus compromissos familiares, conciliando o sustento da mãe e irmãs com os estudos, Pauling “se destacou” em sua caminhada escolar e nos seus estudos de graduação em Engenharia Química e por meio de uma bolsa de estudos nos anos iniciais de sua graduação para lecionar no curso de química analítica:

O salário de Pauling seria de US\$ 100,00 por mês. Um estudante de graduação sendo oferecido um cargo de professor em uma grande instituição de ensino superior? É verdade que naqueles tempos, havia realmente uma escassez de instrutores, muitos jovens, tendo partido para a guerra já haviam retornado, já que a Primeira Guerra Mundial estava terminando. As salas de aula estavam superlotadas e os professores sobrecarregados. Mesmo assim era praticamente inédito para um estudante de graduação ocupar o pódio das palestras. (SERAFINI, 1989, p. 16-17)

Conforme se encontra acima, Pauling não precisou mais trabalhar em um segundo emprego, o que poderia ter prejudicado no seu avanço como químico (DUNITZ, 1997). Entretanto segundo Serafini (1989), Pauling talvez tenha colaborado com algumas exposições ou ter corrigido algumas provas, mas não era um professor. Recebia pelo trabalho que colaborava: “trabalhávamos com pagamento por hora de estudante e nunca fomos listados como instrutores assistentes”. (p. 17)

Em relação a isso Coffey (2008) trouxe um importante esclarecimento:

Linus era um excelente aluno e estava interessado em ciências, particularmente em química, mas quando tentou se matricular no Oregon Agricultural College, sua mãe objetou que precisava que ele continuasse trabalhando para sustenta-la. Ele se matriculou de qualquer maneira, trabalhando nos verões para pagar suas despesas da faculdade. No verão, antes do primeiro ano, sua mãe confiscou os fundos que ele havia economizado, deixando-o incapaz de pagar suas mensalidades. A faculdade viu a promessa que era e lhe ofereceu uma posição como instrutor de química analítica quantitativa com um escritório ao lado da biblioteca, onde leu os artigos sobre ligação química de Irving Langmuir e Gilbert Lewis. (p. 260)

Veja que temos um embate, se Pauling era ou não professor, entretanto, não é uma questão o qual nos importa grandes esforços para bem interpretá-la à medida que, com esse trabalho, de professor ou não na Universidade, traz a atenção de Pauling ao estudos, desligando das horas trabalhadas fora da Universidade para fornecer dinheiro para sua família.

Outro ponto de destaque nessa citação é a dedicação do jovem professor a compreender a ligação química, recorrendo ao trabalho produzido por Gilbert Lewis em 1916 e os consequentes trabalhos produzidos por Irving Langmuir, visto que sua sala ficava bem próxima a biblioteca, onde tinha disponível os trabalhos publicados desses pesquisadores (GONÇALVES-MAIA, 2016; PATTERSON, 2018, PACHECO, 2020a).

A interpretação de Gilbert Lewis para a compreensão das ligações químicas, que considerou que era o par de elétrons entre dois átomos, continua até os dias atuais sendo validada e nos arriscamos em falar que, salvo exceções, continua sendo aplicada para o entendimento da formação de um grande número de substâncias químicas.

O trabalho de Zhao, Schwarz e Frenking (2019) veio por confirmar essa ideia. Nesse artigo, os autores esclareceram que:

Algumas explicações clássicas intuitivamente plausíveis do passado, incluindo o compartilhamento de elétrons por dois átomos e os subtipos de pares compartilhados e a ligação dativa, revelou-se bem fundamentado. (ZHAO, SCHWARZ e FRENKING, 2019, p. 35)

Assim o modelo clássico ao que se refere os autores, se encontra ligado diretamente à não utilização de uma base teórica profunda e fundamentalmente justificada pela matemática, além de não depender das condições interpeladas pelo desenvolvimento da mecânica quântica. Os autores vão além e afirmaram que o entendimento de Lewis a respeito da ligação química foi surpreendente, à medida que não dependeu por exemplo, das noções envolvidas a respeito da energia da ligação química.

Amparados pelo interesse de Pauling pela química, agora buscamos justificar o interesse de Pauling pelo entendimento das estruturas químicas, ressaltando ao longo da nossa investigação, pontos importantes que aproximam Pauling da natureza da ligação química em sua história, em suas produções científicas e em seus contemporâneos.

4.2 PAULING E SEU INTERESSE NA IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA DA MATÉRIA

Ao trabalhar como instrutor em química analítica, Pauling teve contato com os artigos de Lewis e de Langmuir, conforme já esclarecido nessa tese. Entretanto, desejava saber mais, como por exemplo: “como os átomos são unidos, a que distância eles estão quando ocorre a ligação química e muitas outras coisas sobre os átomos” (WHITE, 1980, p. 30).

Ao se formar no Instituto de Oregon, enviou cartas para o *College of Chemistry* em Berkeley, onde Lewis era chefe de departamento (Berkeley), e para o *California Institute of Technology-CalTech*, onde Noyes era o chefe de departamento. No entanto, sua carta foi extraviada com o intuito de seguir seus estudos de pós-graduação, (COFFEY, 2008).

Mas sua carta ao *California Institute of Technology-CalTech* chegou nas mãos de Arthur Noyes (1866-1936), antigo chefe de Lewis no *Massachusetts Institute of Technology-MIT* e agora, chefe do CalTech. Noyes não teve dúvidas e direcionou Pauling a Dickinson, primeiro doutor do CalTech sob a direção de Noyes, o qual chefiava o laboratório de cristalografia dos raios X.

Na época o CalTech possuía nove professores e apenas sete alunos de pós-graduação e Pauling sentiu-se bem por ter escolhido o Instituto para trabalhar. Esse pequeno número de estudantes e professores, tornou o ambiente mais pessoal para o desenvolvimento dos trabalhos e deu a “oportunidade de alunos e professores se conhecerem melhor. Eles se encontravam com frequência, dentro e fora da sala de aula. ” (WHITE, 1980, p. 30)

Pauling foi designado a Dickinson, pela sua grande experiência na identificação estrutural de cristais pela técnica de difração dos raios X. Sua aproximação teve início quando foi direcionado à Europa por Noyes, ainda no período que estudava no MIT. Arthur Noyes ao observar tudo o que estava sendo desenvolvido por Laue e pelos Bragg's, enviou o estudante para aprender tudo o que podia sobre essa técnica (HAGER, 1995).

O estudante o fez e ao retornar, Noyes o levou para o CalTech e construíram um equipamento melhor, o primeiro da América. Ao assumir o cargo de professor no CalTech após sua turnê na Europa, Dickinson construiu nesse instituto uma linha de pesquisa que se tornou “a fonte de quinze artigos dos primeiros vinte artigos publicados pela divisão de química” (HAGER, 1995, p. 88) comandada por Noyes.

Como vimos anteriormente, o pedido de doutoramento de Pauling ocorreu por meio de correspondências, nas quais em algumas delas, Noyes havia pedido que o estudante resolvesse

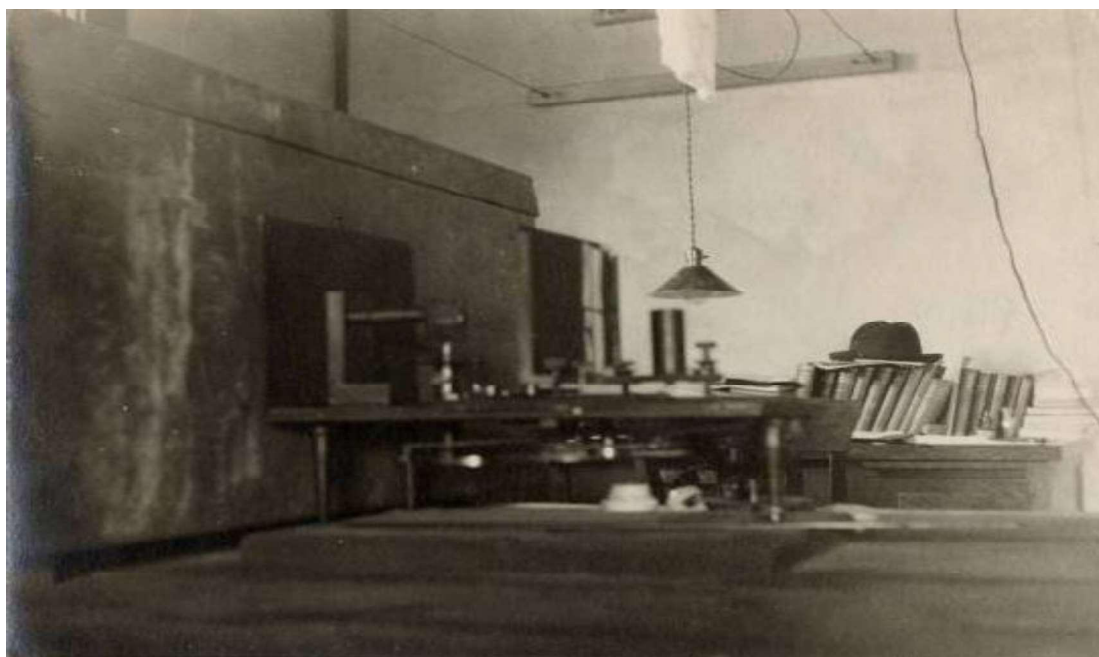
“quinhentos problemas” (COFFEY, 2008, p. 83) de físico-química relativos a nove capítulos de um livro que o diretor estava escrevendo.

Pauling sentiu-se bem por ter conseguido realizar a tarefa ao longo de suas férias de verão: “teve um efeito importante em meu próprio pensamento sobre ciência” (COFFEY, 2008, p. 83) e em contrapartida, Noyes “ficou impressionado com a capacidade do menino do Oregon para o trabalho independente” (COFFEY, 2008, p. 83).

Pauling foi aceito para os estudos de doutorado e chegou no CalTech sendo a promessa para desenvolver sob orientação de Dickinson, “um dos gênios consumados da cristalografia de raios X” (SERAFINI, 1989, p. 29), ainda mais essa área, à medida que demonstrou seu interesse pelo entendimento estrutural das moléculas.

Não foi fácil inicialmente, foram mais de dois meses trabalhando sem nenhum resultado. (HAGER, 1995)

Figura 42 - Imagem do aparelho de raios X da mesa de Pauling na época de seu doutorado.



Fonte: <http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/pictures/1925i.63-large.html>

O desenvolvimento dessa técnica prometia no cristal, estabelecer o arranjo dos átomos (GONÇALVES-MAIA, 2016; COFFEY, 2008).

Os raios X são ondas de luz com comprimentos de onda muito curtos – aproximadamente da distância entre os átomos no cristal. Se os raios X fossem direcionados a um cristal de diferentes direções, os padrões de difração das ondas [...] poderiam fornecer informações sobre as distâncias e ângulos entre

os átomos. [...] Pauling causou impacto imediato no CalTech, mas provocou algumas arestas. Após sua primeira tentativa de determinar estruturas cristalinas, falhou e Dickinson sugeriu que tentasse um cristal específico [...] e funcionou lindamente. Pauling então redigiu os resultados para publicação no *Journal of the American Chemical Society*, listou apenas a si mesmo como autor e deu uma cópia a Dickinson. Noyes chamou Pauling em seu escritório e explicou como o crédito científico era atribuído: Dickinson havia sugerido molibdenita, treinado Pauling em cristalografia e supervisionado e revisado seu trabalho, portanto, ele merecia o crédito principal. (COFFEY, 2008, p. 261-262)

Veja que a extensa citação acima, além de esclarecer sobre a utilização da técnica de difração dos raios X para a identificação da posição dos átomos no cristal, explica a importância dos estudos de Pauling em cristalografia e sua primazia na obtenção da estrutura da molibdenita. Além disso, a citação nos chama atenção para a habilidade de Pauling frente a nova técnica e para esta causalidade que o levou a ser atribuído como orientando de Dickinson. No entanto, podemos ver uma questão bem peculiar de Pauling.

As “arestas” da citação anterior, podem remeter a não citação de Dickinson em seu trabalho. Fato também demarcado por Gonçalves-Maia (2016), a autora escreveu que Pauling “mais tarde reconheceu que tinha recebido uma lição de humildade: nunca menosprezar as contribuições do outro [...] Mas esqueceu-se disso várias vezes ao longo da sua longa vida ...” (p. 18)

Apesar dessa possível concorrência, Pauling e Dickinson se davam muito bem. O clima do departamento, como foi explicado, permitiu a aproximação dos estudantes e professores, o que pôde favorecer a discussão entre eles:

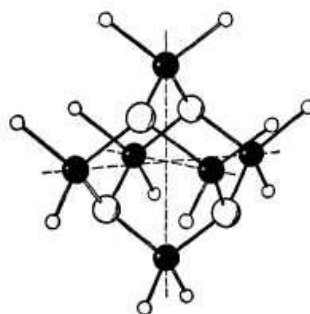
Ele [Dickinson] era apenas 10 anos mais velho que Pauling, com idade próxima para assumir o papel de um irmão mais velho e os dois rapidamente se tornaram amigos [...]. Poucas semanas depois do início do primeiro período, Dickinson e sua esposa estavam recebendo Pauling para jantar e levando-o [...] em acampamentos noturnos no deserto. (HAGER, 1995, p. 84)

A citação acima indica que orientando e orientado davam-se muito bem apesar do que ocorreu ao publicarem o primeiro trabalho acadêmico juntos. Segundo Pauling, ao escrever uma biografia sobre Dickinson, este pesquisador desenvolveu suas habilidades em cristalografia de raios X, em uma época em que essa ferramenta, além de custosa, constituía um equipamento difícil de produzir resultados nítidos. Resultados que favorecessem o estudo de uma estrutura cristalina (PAULING, 1945).

Foi com Dickinson que Pauling aprendeu a técnica de extrair informações confiáveis dos raios X. Dickinson determinou a estrutura cristalina de vários complexos de zinco,

mercúrio, platina, paládio e se consagrou por ter sido o primeiro a determinar a estrutura de um composto orgânico por raios X, conforme figura abaixo:

Figura 43 - Identificação da estrutura $C_6H_{12}N_4$.



Fonte: Dickinson e Raymond, 1922

Dickinson realizava suas análises com muito cuidado e produziu resultados bastante confiáveis, o que permitiu o desenvolvimento de Pauling na técnica de raio X (PAULING, 1945). Entretanto, conforme veremos a seguir, Pauling não se prendeu a técnica, mas amparado pelo seu conhecimento químico, modificou a forma como realizava sua análise.

Como se relaciona diretamente a nossa tese, arriscamos em afirmar que essa mudança no método de análise de uma estrutura cristalina, propondo estruturas espaciais, com base nas ligações de valência, somente foi possível porque Pauling, conhecia os artigos de Lewis e Langmuir sobre a ligação química. Serafini (1989) em sua biografia afirmou que Pauling,

Imaginava como a estrutura poderia ser e então, a organizaria para se encaixar nos outros dados. [...] Ele começava com um conjunto de suposições teóricas e depois as testaria contra seu conhecimento de química... Então, se ele estivesse fazendo um sulfato, ele colocava um enxofre com quatro átomos de oxigênio ao redor sob um tetraedro e isso por si só, já restringiria muito as possibilidades. (SERAFINI, 1989, p. 29-30)

Perceba que com essa citação acima, Pauling já possuía em seu doutoramento uma intuição química bastante perspicaz. Essa intuição, acumulada ao longo de seu conhecimento inicial sobre a ligação química por meio dos trabalhos de Lewis (1916) e por meio de sua formação com Dickinson em seu doutoramento, mais tarde foi publicada como um conjunto de regras capazes de restringir um número grande de possibilidades estruturais para cristais iônicos (PAULING, 1929).

4.3 PAULING E O PÓS DOUTORADO: ALGUNS DE SEUS ESTUDOS E DE SEUS CONTEMPORÂNEOS

Conforme esclarecido no tópico anterior, Pauling pediu a Sommerfeld orientação para desenvolver seu pós-doutorado, buscando aplicar a nova física a interpretação da ligação química. Após quase dois anos na Europa, retomou ao CalTech onde remodelou o estudo da química e definiu a natureza da ligação química.

Ou seja, na Europa teve contato com outros pesquisadores que refletiam sobre o átomo a exemplo de seu próprio orientador. Entretanto não podemos deixar de lado que a partida de Pauling a Europa em um pós Primeira Guerra numa Alemanha em crise, é de extrema importância.

No trecho a seguir, temos a citação de uma parte de uma biografia de Hager (1995) que evidencia um pouco a situação da Alemanha no pós Primeira Guerra e sugere para o leitor o entendimento do desenrolar dos fatos na Segunda Guerra. A citação situa dois personagens importantes na história desses conflitos mundiais, os quais se encontravam na cidade que Pauling iria primeiramente morar em seu pós-doutorado, sob orientação de Sommerfeld.

O pessimismo e a incerteza alimentados pela inflação substituíram o tradicional *Gemütlichkeit* de Munique. Os artistas mais populares nas cervejarias locais eram cantores folclóricos oferecendo odes nostálgicos ao império antigo e glorioso. Os donos das lojas e comerciantes da cidade, temerosos de que a inflação os puxasse para as fileiras da classe trabalhadora, começaram a falar de como haviam sido traídos na guerra, vendidos por comunistas e judeus. Um movimento paramilitar de direita se cristalizou em torno do descontentamento em Munique. Dois anos e meio antes de Pauling chegar, um velho general do exército chamado Ludendorff e um artista frustrado e ex-cabo do exército chamado Adolf Hitler, tentaram liderar o grupo em uma rápida derrubada do governo local através do quartel-general em uma cervejaria de Munique. A aquisição falhou e quando os Pauling [marido e mulher] chegaram no final de abril de 1926 [...] a cidade havia recuperado normalmente seu superficial brilho. (HAGER, 1995, p. 111)

Vale recordar rapidamente que Pauling não ficou apenas em Munique, embora tenha passado a maior parte do seu tempo junto de Sommerfeld, mas sua bolsa lhe permitiu ir a Copenhague no Instituto de Böhr e em Zurique, no laboratório de Erwin Schrödinger (1887-1961), sem nem sequer ter-lhe visto. (GONÇALVES-MAIA, 2016)

Munique era uma cidade da Alemanha propícia ao desenvolvimento da física teórica e da matemática, em virtude das possibilidades de diálogos permeadas pelo próprio Sommerfeld. Ele dialogava com grandes nomes da física teórica e com isso:

O fluxo incessante de informações através de Munique fez dela um centro nervoso para o campo em desenvolvimento. [...] Munique foi considerada um dos três centros mundiais para o estudo da física

quântica, juntamente com o instituto de Böhr em Copenhagen e o instituto de Born em Göttingen. (HAGER, 1995, p. 112-113)

Como temos um destaque primeiro ao instituto de Böhr e ele é bem conhecido por suas contribuições ao entendimento do átomo e sabendo que seu artigo de 1913 foi publicado em uma sequência de três artigos no ano de 1913, vamos retomar algumas ponderações importantes no terceiro trabalho de Böhr sobre o átomo, o qual, analisou também a molécula.

Essa terceira abordagem nos interessa porque, embora o trabalho de Böhr e nem ele próprio, tenha influenciado diretamente os estudos de Pauling, antes de Lewis, Böhr foi além da estrutura atômica e avaliou a formação de uma molécula, levando-o a refletir sobre a ligação química. Não abordaremos todo o artigo de Böhr, apenas o início, o qual ele lança as bases de como a ligação química deveria ser interpretada, com base em sua nova perspectiva sobre o átomo.

Nessa terceira parte, Böhr (1913b) iniciou resumindo a principal contribuição dos seus contemporâneos a respeito do átomo e da molécula e colocou em pauta a influência dos elétrons para o vínculo entre os átomos. Vale ressaltar de antemão que, Heitler e London (1927) para a molécula de Hidrogênio, atribuíram a união à energia de ligação, quando os elétrons pertencem simultaneamente aos dois Hidrogênios, movimentando-se constantemente entre eles.

Vejamos o ponto ressaltado por Böhr (1913b):

A ideia principal usada nos artigos anteriores era que os átomos eram formados através da ligação sucessiva entre o núcleo e um número de elétrons, quase em repouso, inicialmente. Tal concepção, entretanto, não pode ser utilizada ao se considerar a formação de um sistema contendo mais de um núcleo; pois neste último caso, não haverá nada para manter os núcleos juntos durante a ligação dos elétrons. A esse respeito, pode-se notar que enquanto um único núcleo carregando uma grande carga positiva é capaz de ligar um pequeno número de elétrons, ao contrário, dois núcleos altamente carregados, obviamente, não podem ser mantidos juntos com a ajuda de alguns elétrons. (BÖHR, 1913b, p. 858)

Böhr (1913b), possuía a concepção da qual, a ligação química ocorre, pela influência dos elétrons e que de algum modo, eram eles que prendiam os dois núcleos. Vemos ainda que no artigo de Böhr (1913b) a agregação dos dois núcleos não estava relacionada diretamente ao movimento dos poucos elétrons entre eles.

Entretanto ao que tudo indica, a revolução para o pensamento químico da ligação química, iniciou-se antes mesmo de Pauling, diferente do que acreditávamos no início dessa pesquisa e mais uma vez, isso destaca a importância de sua viagem para a Alemanha, onde pode mergulhar no berço desta reflexão.

O contato de Pauling com essa nova realidade teórica foi de extrema importância para o entendimento da ligação química e o permitiu extrapolar as ideias obtidas por meio das contribuições da nova física.

A sua base de esclarecimento residia nos trabalhos dos físicos teóricos alemães Walter Heinrich Heitler (1904-1981) e Fritz London (1900-1954) sobre a ligação na molécula de hidrogênio, no âmbito da mecânica quântica. Pauling conheceu ambos e com eles discutira as novas ideias sobre ligação química, durante a sua estada em Zurique. (GONÇAVES-MAIA, 2016, p. 28)

Ou seja, o conhecimento químico sobre a ligação entre os átomos, já estava sendo produzido por dois físicos na Europa. A pesquisa de Pauling buscou então, ressignificar o que estava sendo produzido em termos da nova mecânica para o entendimento químico e desse modo, o trabalho de Heitler e London em 1927, que construíram a base para as propostas posteriores de Pauling, não pode ser deixado de lado.

Ainda segundo Wilson (1977), foi o artigo de Heitler e London (1927) que permitiu uma revolução para compreensão da química, à medida que por meio da interpretação física do conhecimento atômico em relação a molécula do hidrogênio, levou Pauling a associá-lo à toda a química, conforme interesse destacado pelo pedido de orientação a Sommerfeld.

Davenport (1996) trouxe inclusive uma pequena citação que corrobora com nossa atenção ao trabalho de Heitler e London. O autor destacou que Pauling, anos mais tarde, ao receber um artigo para avaliação, foi questionado sobre a produção de Heitler e London a respeito da relevância do spin do elétron. O texto diz assim:

Tom Lippincott⁹⁴ certa vez lhe enviou um papel para poder avaliar e questionava se, em 1927, Heitler e London estavam cientes do significado do spin do elétron. ‘Eles certamente estavam’, respondeu Pauling, ‘por acaso, na época eu estava lá’. (DAVENPORT, 1996, p. 02)

A citação corrobora, portanto, com a importância da produção de Pauling sobre a ligação química. Como consequência dos seus estudos na Europa, ele teve contato direto com muitos físicos importantes⁹⁵. Inclusive, “era o único químico do instituto de Sommerfeld e viu

⁹⁴ Editor chefe do Journal of Chemical Education entre os anos de 1966-1979.

⁹⁵ A bolsa lhe encaminhou para a Alemanha, no Instituto de Física Teórica de Munique, onde foi orientado por Sommerfeld. Em 1927 foi a Copenhage, estudando com Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978) e no mesmo ano, foi a Zurique, trabalhando diretamente com os assistentes de Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961) (DUNITZ, 1997). Segundo Pacheco e Freitas-Reis (2020a) independente da orientação que receberia em seus estudos, se capacitar na Alemanha em físico-química, poderia representar uma garantia de sucesso. Motivada pelo desenvolvimento industrial e químico, a Alemanha havia fechado o século XIX conquistando o mercado de corantes

imediatamente que a nova física estava destinada a fornecer a base teórica para a compreensão da estrutura e do comportamento das moléculas”. (DUNITZ, 1997, p. 226)

Quando Pauling dirigiu-se a Zurique no último ano de sua bolsa, foram Heitler e London que o acompanharam e na época trabalhavam construindo um modelo quântico teórico para a molécula de hidrogênio. Por meio da troca de lugares dos elétrons, permitiram a reinterpretação do “conceito de ressonância que Pauling logo exploraria com tanto sucesso”. (DUNITZ, 1997, p. 226)

Heitler e London (1927) aplicaram um tratamento teórico (matemático) para uma molécula de hidrogênio “homopolar” (p. 455) com o objetivo de descrever, por meio da mecânica quântica, a formação da ligação química. O problema levava em consideração a ligação de dois átomos neutros de hidrogênio, ou seja, um sistema com dois núcleos e dois elétrons e buscaram soluções que evidenciavam o par compartilhado, descartando em seus cálculos, as condições de ionização.

Os autores chegaram à conclusão que há uma “probabilidade finita de o elétron de a [um dos átomos de hidrogênio] pertencer ao átomo de b [o segundo átomo de hidrogênio da molécula H₂]” (HEITLER e LONDON, 1927, p. 461). Veja bem que o entendimento dessa probabilidade remete diretamente ao par compartilhado de Lewis, por intermédio da mecânica quântica.

Ou seja, agora, devido aos aspectos da energia para a formação de uma molécula, temos um argumento pautado nessa nova mecânica, para a proposta do compartilhamento eletrônico, proveniente das ideias intuitivas de Lewis que surgiram de um modelo, de certo modo simples, em torno do átomo cúbico (FILGUEIRAS, 2016).

Outro detalhe ainda desse artigo, é que os autores obtiveram uma expressão matemática que indicava a “frequência com que os dois elétrons são trocados em média [entre os dois átomos de hidrogênio]” (p. 461), e esclareceram que à medida que os átomos se distanciam, essa frequência de troca dos elétrons diminui, ao que eles chamaram de “ressonância da mecânica quântica” (p. 461).

Ou seja, segundo esse trabalho a ligação química entre os dois átomos é dependente da ressonância, da troca dos elétrons entre os núcleos. Aqui nós temos um ponto principal para compreender a natureza da ligação química, pois a energia da ligação depende diretamente da

com a descoberta das novas técnicas de sínteses de compostos orgânicos. Pelo incentivo à formação de trabalhadores capacitados, as Universidades abriram suas portas ao financiamento privado permitindo que se desenvolvessem como grandes centros mundiais para o desenvolvimento da química, atraindo muitos jovens de várias nações (HAGER, 1995).

ressonância do par entre os átomos ligados, ou seja, elétrons com a mesma energia “trocam suas posições”. (HEITLER e LONDON, 1927, p. 461)

Porém umas das contribuições de extrema relevância para os autores considerada por Zhao *et al.* (2019) é que os elétrons na ligação podem interagir de dois modos específicos, em “combinações de fases” (p. 38) das funções de ondas eletrônicas sob forma de um efeito quântico favorável a ligação e uma segunda forma, antiligação, ao que ele chamou de “soluções antissimétricas⁹⁶” (HEITLER e LONDON, 1927, p. 462). Conceito de extrema importância e novo para a compreensão da ligação química.

Inclusive Heitler e London (1927) justificaram com base nessas soluções assimétricas que os elétrons da ligação que comutam com essas soluções assimétricas, são responsáveis pela justificativa do impedimento da formação de uma molécula diatômica de um gás nobre: “Na interação de dois átomos de gases nobres no estado fundamental, a solução [para a função de onda] que corresponderia à formação de uma molécula, é na quântica, teoricamente proibida” (HEITLER e LONDON, 1927, p. 463).

E necessariamente, de acordo com pesquisas anteriores como a de Böhr (1913b) a estabilidade para a formação de um composto é atrelada ao abaixamento da energia total do sistema e segundo Heitler e London (1927), esse abaixamento ocorre pela troca de posição continuamente dos elétrons entre os átomos de hidrogênio.

Isto é, a proposta de Heitler e London, sugeriu que as autofunções simétricas de dois átomos de hidrogênio levam à diminuição da energia, o que permite a formação da molécula. Atribuindo ao efeito de ressonância, a troca de posição dos elétrons que formam a ligação.

E mais, os autores mostraram que quando ocorre a formação da ligação química, os elétrons preferencialmente se localizam entre os núcleos e o spin dos dois elétrons na ligação entre os átomos de hidrogênio, inverte, ou seja, eles tornam-se “antiparalelos” (PANIAGUA E PUY, 1996, p. 53). Essa inversão é capaz de superar a repulsão entre os núcleos, ou seja, eles se atraem com uma força maior do que se repelem.

Os autores sugeriram que o abaixamento da energia potencial é responsável pela combinação que origina a molécula, a partir do deslocamento simultâneo dos dois elétrons ligantes dos átomos de hidrogênio (HEITLER e LONDON, 1927; PAULING, 1928b).

⁹⁶ Isso foi apresentado porque Heitler e London em relação a sobreposição das funções de onda eletrônicas. Os autores consideraram que os átomos de hidrogênio na molécula, interagem a partir da combinação das fases das funções de onda, pela simetria delas e pela não simetria delas (ZHAO *et al.*, 2019).

À medida que testaram configurações de átomos de hidrogênios excitados para uma investigação mais ampla, concluíram que a ligação homopolar entre os hidrogênios permite o maior abaixamento da energia: “Seria de esperar, encontrar com maior probabilidade uma molécula com dois átomos neutros” (HEITLER e LONDON, 1927, p. 471).

Uma das conclusões que Heitler e London (1927) chegaram era que, as autofunções simétricas que justificavam a ligação química, só eram possíveis para o átomo de hidrogênio se os elétrons estiverem desemparelhados em seus respectivos átomos. Além de verificar também o spin dos elétrons na ligação, indicando que devem ser opostos.

Isto é, fora da ligação não há uma restrição do spin dos elétrons nos átomos de hidrogênio, porém para a ligação química “os dois elétrons devem, portanto, ter spins diferentes” (HEITLER e LONDON, 1927, p. 466). Desse modo os autores confirmaram a proposta de Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958), no qual não é permitido a existência de dois elétrons com o mesmo spin na órbita de átomos que possuem apenas um nível eletrônico.

Em outras palavras, os autores, consideraram um sistema clássico de dois átomos de hidrogênio separados, sem ligação, vibrando a uma frequência ν e posteriormente, ao se ligarem, Heitler e London, compararam os dois átomos de hidrogênio na molécula “a dois sistemas clássicos, ambos vibrando com a mesma frequência ν , por exemplo, dois pêndulos”. (DUNITZ, 1997, p. 234)

A esta combinação em fase dos dois pêndulos, foi dada o nome de ressonância e como a frequência de vibração pode ir de um máximo a um mínimo quando eles se encontram ligados, essa variação de frequência de vibração foi interpretada como a “troca de direções de spin”. (DUNITZ, 1997, p. 233)

Por consequência, atacando a ligação química na molécula de hidrogênio, os autores afirmaram que, quando os elétrons da ligação possuem o mesmo spin, “não pode, portanto, levar à formação de moléculas [...], por assim dizer, vemos uma repulsão considerável que impede qualquer aproximação”. (HEITLER e LONDON, 1927, p. 467)

Por causa disso, temos o grande problema da proposta de Lewis para a ligação e podemos então, justificar o interesse de Pauling pela natureza da ligação química. Na proposta de Lewis há uma barreira teórica intransponível para a justificativa da formação da ligação do par compartilhado ou, conforme termo criado por Langmuir, da “ligação covalente” (LANGMUIR, 1920, p. 275), que era o entendimento da energia da ligação.

De acordo com o que vem sendo construído, não basta ter deficiência de elétrons nos níveis quânticos para o preenchimento da camada de acordo com a configuração do gás nobre mais próximo, mas os elétrons têm que ter diferentes spin para o favorecimento da ligação

química. Heitler e London (1927) concluíram ainda que, uma molécula não polar como a do hidrogênio, seria caracterizada “com maior probabilidade de se encontrar dois átomos neutros” (p. 471).

Segundo o trabalho de Wilson (1977) “o tratamento [de Heitler e London] forneceu basicamente uma justificativa muito necessária para a descrição da ligação covalente de Lewis” (p. 17) e permitiu construir a base para as contribuições de Pauling.

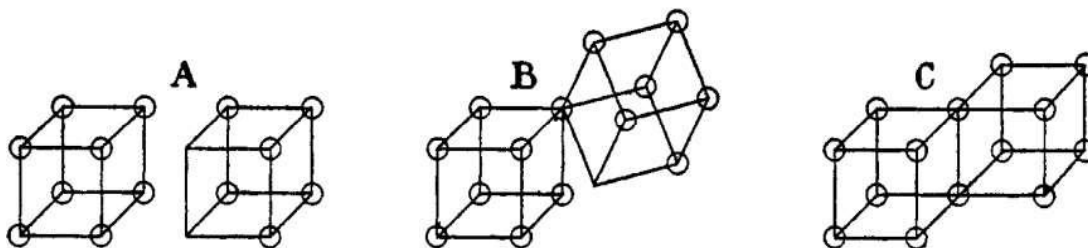
Para Pauling (1928a), Heitler e London em sua investigação teórica, alcançaram resultados “equivalentes” (f.01) à proposta de Lewis. Lewis (1916) determinou que, os elétrons em um átomo localizavam-se nos vértices de conchas cúbicas, nas quais, por meio do emparelhamento de dois elétrons, estabilizavam-se, alcançando como resultado, o preenchimento dos oito vértices do cubo.

Nessa perspectiva Lewis observou que o “grupo dos oito” (LEWIS, 1916, p. 768) apontavam para a estabilidade dos elementos, à medida que os gases nobres se encontravam disponíveis e que as combinações entre os elementos apontavam para isso. Entretanto, ao observar o comportamento do Hélio e do Hidrogênio, que se estabilizavam apenas pelo par de elétrons na concha mais externa do “átomo cúbico” (LEWIS, 1916, p. 767), ele supôs que, a combinação entre os elementos ocorria apenas para a formação do par de elétrons.

Além do arranjo de oito elétrons na concha externa, estava a unidade fundamental para a estabilidade atômica que era a formação do par compartilhado: “as moléculas são mantidas unidas apenas pelos pares de elétrons que são mantidos juntos pelos átomos componentes” (LEWIS, 1916, p. 781).

Aqui vale citar mais uma contribuição de Heitler e London (1927) nesse sentido: segundo eles “às forças atrativas que levam à formação das moléculas homopolares, cessam assim que a valência química existente, é saturada” (p. 468). Em outras palavras, o que Heitler e London escreveram foi que, à medida que ocorre o preenchimento do número de elétrons máximos nos átomos, não há mais formação de ligações entre eles. Essa citação corrobora claramente com a previsão de Lewis apresentada.

Figura 44 - Imagens que justificam a ligação química por Gilbert Lewis



Fonte: Gilbert Lewis, 1916, p. 775.

Após essa publicação Lewis parou de pesquisar a ligação química, devido a sua ocupação na Primeira Guerra, conforme o trabalho de Pacheco e Freitas-Reis (2020a). Ligado a sua falta de simpatia para a divulgação de suas ideias e sua intensa dedicação na chefia departamental da Escola de Química em Berkeley, coube a Irving Langmuir (1881-1957) a divulgação dessa teoria.

O que talvez tenha impulsionado a mais uma publicação de Lewis, alguns anos depois, em 1923 sobre a importância da valência, para a formação das ligações químicas, destacando a ideia do par de elétrons, a utilização da nova teoria de identificação de caráter ácido e básico de alguns compostos químicos.

Lewis (1923) afirmou que a proposta de Langmuir foi a de divulgar, já que todas as dimensões teóricas abordadas por ele, já haviam sido fundamentadas por Lewis no artigo de 1916, *The atom and the molecule*. Neste artigo, Lewis lançou a ideia do átomo cúbico, como modelo para explicar a estabilidade da lei periódica e da ligação química apolar, por meio do par de elétrons compartilhado.

Apenas para satisfazer o leitor, a seguir temos a citação da grande contribuição de Lewis a respeito do par compartilhado na ligação, extrapolando a formação de mais de uma ligação, a partir de mais de um elétron para o compartilhamento:

Dois átomos podem estar em conformidade com a regra de oito, ou regra do octeto, não só pela transferência de elétrons de um átomo para outro, mas também, compartilhando um ou mais pares de elétrons. Esses elétrons que são comuns aos dois átomos podem ser considerados pertencentes as camadas exteriores de ambos os átomos (LEWIS, 1923, p. 79).

A partir dessas ideias, Pacheco e Freitas-Reis (2021) refletiram sobre o desdobramento da teoria do par de elétrons de Lewis, na produção de Pauling. Nos arriscamos a afirmar que independente da teoria abordada, a interpretação da ligação como o par de elétrons pode até ter suas exceções, mas em Pauling, será confirmada.

4.4 ALGUNS ARTIGOS DE PAULING SOB VIÉS DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Portanto com o estudo acima podemos afirmar que as horas que passou com o pai no fundo da farmácia foram importantes em sua jornada nas ciências. Conforme já mencionado, após a morte de Herman, Pauling viu-se forçado a trabalhar para contribuir com as despesas da casa e isso, por pouco, não o comprometeu em sua vida acadêmica. Tal realidade não foi decisiva, porque um amigo lhe apresentou a química e isto o conquistou para seguir os estudos acadêmicos. Além disso, em sua graduação, conseguiu uma bolsa que o possibilitou largar o trabalho e dedicar-se inteiramente aos estudos.

Após se formar em Engenharia Química, fez doutorado em Química no CalTech⁹⁷ em cristalografia. Em seu estudo, por conhecer a obra de Lewis e Langmuir, seu método para a determinação estrutural de alguns cristais, partia da proposta teórica das ligações dos átomos, pelo par de elétrons, para depois, conferir os resultados experimentais.

Levando em conta a cronologia adotada até aqui para a produção e aproximação de Pauling as ciências, ele esteve na Europa para o pós-doutorado e imergiu no entendimento da mecânica quântica para entender o par de elétrons compartilhado. Após o tempo de estudos, no ano de 1927, ele retornou ao CalTech.

Segundo Hager (1995) com o retorno de Pauling da Europa, após seu pós-doutorado, Sommerfeld havia lhe passado todas as “ferramentas” (p. 140) para combinar o seu amplo desenvolvimento matemático e físico com as grandes possibilidades de aplicações da mecânica quântica à química. Após ter publicado um trabalho teórico sobre a polarização⁹⁸ dos hidrácidos do grupo 17 da tabela periódica, Pauling refletiu sobre o benzeno e a ressonância do anel.

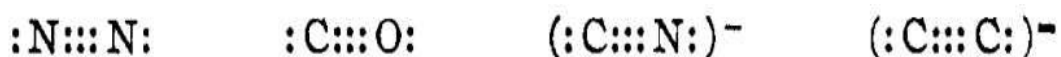
⁹⁷ No mês de setembro do ano de 1891 em Pasadena, Califórnia, Amos Gager Throop (1881-1894) estabeleceu em Pasadena a *Throop University*, precursora do CalTech. No final deste mesmo ano, a universidade iniciou suas atividades com 31 alunos matriculados e um corpo docente de seis membros. Quase uma década depois de sua inauguração, foi contratado o astrônomo George Ellery Hale (1868-1938) que elevou a importância da Universidade, transformando os cursos de engenharia, incentivando o ensino e a pesquisa científica. No ano de 1921, foram contratados Arthur Noyes e Robert Millikan que firmaram a ascendência da instituição, a qual antes da chegada dos dois já havia sido rebatizada com o nome de *California Institute of Technology* – CalTech (CALTECH. EDU, 2024).

⁹⁸ O artigo traz uma reflexão, com base em ferramentas matemáticas da física quântica sobre a constante dielétrica do HCl, HBr e HI. Em uma carta a Arthur Noyes (1866-1936) diretor do CalTech, o qual conseguiu o financiamento para seus estudos na Europa escreveu sobre a publicação de Sommerfeld com seu colaborador: “escreveram um artigo interessante no qual concluem que a ligação de elétrons compartilhados está presente em vários cristais, incluindo AlN, BeO, ZnS, AgI, etc” (PAULING, 1926a, f.02).

De modo a dar mais clareza ao interesse de Pauling para a ligação química vamos retomar alguns de seus artigos que apontaram para o entendimento do que levava os átomos a permanecerem unidos na ligação química e que foram publicados antes de completar seu pós-doutorado.

Considerando a ligação como o par de elétrons, Pauling e Hendricks (1926) determinaram por meio de aproximações matemáticas e comparações com as estruturas de Lewis, a estabilidade de alguns compostos isostéricos⁹⁹, verificando a energia potencial para os elétrons da camada mais externa. Para Lewis, a notação utilizada era a de “conchas” (LEWIS, 1916, p. 768)^{100, 101}.

Figura 45: Compostos isostéricos



Fonte: Pauling e Hendricks, 1926a, p. 641.

Pauling e Hendricks se propõe “usando as concepções atuais sobre estrutura atômica e a combinação química, calcular qualitativamente as estabilidades relativas as agregações atômicas semelhantes” (PAULING e HENDRICKS, 1926, p. 641), o que remete diretamente a ligação química.

O artigo nos leva a perceber que não basta apenas ter a possibilidade de ligação por meio do par de elétrons de Lewis, mas para que ocorra a formação da ligação, o sistema tem que possuir uma energia favorável que justifique a formação de um determinado composto e foi exatamente o que os autores fizeram nesse trabalho.

⁹⁹ Compostos que “possuem o mesmo número de núcleos e o mesmo número de elétrons, mas diferem-se nas cargas positivas dos núcleos” (PAULING e HENDRICKS, 1926, p. 641). De acordo com essa definição, apenas aquela apresentada por Pauling e Hendricks, cada um dos exemplos mencionados possui dois núcleos e 10 elétrons. Mas como podem ser formados por elementos diferentes, como no caso do CO, para cada átomo de elemento diferente, há uma quantidade distinta de prótons.

¹⁰⁰ Vale ressaltar que o termo concha foi definido por Lewis como, as regiões externas ao núcleo no qual são encontrados os elétrons para a realização do par de elétrons compartilhado por ligação. Foi citado por Lewis 28 vezes e a página citada, corresponde apenas, a primeira vez que o termo aparece no texto.

¹⁰¹ Caso haja a necessidade, vale destacar que o trabalho de Tager (2003) evidenciou alguns contrapontos importantes em uma pesquisa realizada com estudantes do ensino superior, sobre o conceito do átomo. Nesse trabalho, o autor afirma que: “o conceito atômico encontrado no ensino de ciências é um híbrido incoerente de modelos históricos e que isso explica porque, os alunos comumente atribuem aos átomos propriedades [...] que mais corretamente pertencem a outras entidades” (p. 02). Tal citação justifica, numa perspectiva mais atual, a preocupação de Pauling e Hendricks já em 1926. Por mais que o trabalho esteja diretamente relacionado a ligação química, o conhecimento atômico, se faz necessário para o bom entendimento da ligação e é por esse motivo que Pauling e Hendricks, aplicam condições matemáticas ao considerarem estruturas atômicas com base na proposta de Lewis.

Com base nas estruturas de Lewis, os autores chegaram a seguinte conclusão, apontada na figura abaixo:

Figura 46 - Fórmulas eletrônicas de Lewis de alguns compostos isostéricos e suas respectivas energias calculadas

THE MUTUAL POTENTIAL ENERGY OF ATOMIC KERNELS FOR CERTAIN CONFIGURATIONS					
Substance	Config-uration	Kernel potential energy ^a	Substance	Config-uration	Kernel potential energy ^a
Carbon dioxide	OCO	57.40	Cyanic acid	HCNO	61.30
	COO	62.61		HONC	62.47
Nitrous oxide	NON	63.05	Nitriles	RCN	40.00
	NNO	60.88		Isocyanides	RNC
Cyanate ion	NCO ⁻	51.32	Hydrocyanic acid	HCN	23.05
Fulminate ion	CNO ⁻	53.92		HNC	23.48
	CON ⁻	55.67	Cyanogen	NCCN
Isocyanates	RNCO	82.61	NCNC		75.80
Cyanates	ROCN	84.96	Cyanogen fluoride	CNNC	78.59
Fulminates (nitrile oxides)	RCNO	83.48		NCF	56.97
	RONC	88.12	CNF	60.00
.....	RCO	85.81			
.....	RNO	88.12			

Fonte: Pauling e Hendricks, 1926, p. 641.

Segundo a figura anterior, as estruturas que possuem maiores valores de energia potencial entre os isómeros não possuíam estruturas estáveis e em alguns casos, não poderiam ser verificados experimentalmente¹⁰², ainda que possuíssem fórmulas estruturais permitidas pela formação do par de elétrons compartilhado.

Os autores chegaram à conclusão que, quanto menor o valor obtido para energia potencial, maior seria a estabilidade para a fórmula de Lewis apresentada do composto e portanto, essa estrutura seria possível de ser verificada na prática.

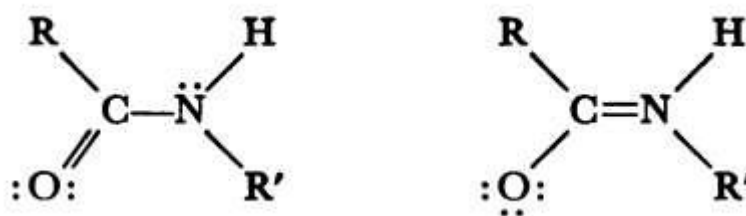
Verificaram que, pelas estruturas de Lewis (1916 e 1923), fórmulas que obedecem a formação do par de elétrons, alguns compostos poderiam existir (LEWIS, 1916; LEWIS, 1923). Porém em situações nas quais não são apresentadas “dificuldades matemáticas insuperáveis” (PAULING e HENDRICKS, 1926, p. 641), os valores elevados das energias potenciais dos compostos, indicavam que a estrutura prevista não era estável.

¹⁰² Segundo os autores, foi realizado raio X de alguns desses isómeros, como o do dióxido de carbono e do óxido nítrico, bem como os espectros de infravermelho para verificar os resultados e confirmar os padrões qualitativos que os respectivos cálculos apontavam. A conclusão que chegaram é que, segundo a interpretação de seus cálculos, valores altos de energia potencial entre isómeros, evidenciavam ausência de estabilidade para a fórmula de Lewis de um determinado composto químico.

Alguns destes isómeros não são verificados na prática e, caso existam, possivelmente se auto convertam naquele de menor valor de energia potencial se fossem gerados¹⁰³, entretanto os autores demonstraram a possível existência desses compostos, por meio de uma análise direta das fórmulas de Lewis, justificadas pelo par de elétrons.

Posteriormente, para Pauling (1956) a compreensão dessa auto conversão será importante. Ela levou a determinação da estrutura de uma determinada molécula por dois ou mais modo distintos, conforme apresentado pelo próprio autor:

Figura 47 - Fórmulas estruturais de uma amida



Fonte: Pauling, 1956, p. 256.

Veja que na figura acima, Pauling (1956) mostrou duas possibilidades estruturais para o par compartilhado entre C-O ou entre C-N. Desse modo, com essa possibilidade alternativa de definir a estrutura de um composto, a ressonância pode ser caracterizada como: “híbrido da ligação de valência individual das estruturas, ou como híbrido da ressonância entre essas estruturas” (PAULING, 1956, p. 256).

Ainda no ano de 1926, Pauling escreveu um outro artigo que também se relaciona as ligações químicas. Neste trabalho ele contemplou a estrutura do benzeno e de alguns outros compostos aromáticos. A análise deste artigo é importante para o nosso contexto, porque, posteriormente, entre os anos de 1931 a 1933, Pauling publicou uma série com sete artigos que se propôs a discutir a natureza da ligação química. Em um desses trabalhos, aplicou a proposta de ressonância para explicar a estrutura do benzeno e de outros compostos aromáticos.

Pauling (1926b) em seu artigo remeteu ao modelo atômico de Böhr e deixou claro que, para sistemas mais complexos, como os que envolviam mais de um núcleo se fazia necessário adicionar as ideias daqueles que refletiram sobre as ligações químicas posteriores, para depois

¹⁰³ Como o trabalho desenvolvido em questão, remete a natureza da ligação e no momento, estamos apenas criando uma aproximação do par de elétrons de Gilbert Lewis na produção de Linus Pauling, não centramos nossa investigação sobre a possibilidade de tais isómeros serem ou não encontrados na prática.

escrever sobre o seu principal objetivo no artigo que era as estruturas eletrônicas do benzeno e de alguns compostos aromáticos.

Há uma citação bem interessante de Pauling (1926b) nesse artigo ao escrever sobre o par eletrônico:

Lewis mostrou que há uma forte tendência ao pareamento de elétrons [para a ligação química]. Em termos do átomo de Böhr o pareamento dos elétrons deve ser interpretado como significando que duas órbitas de elétrons formam um grupo estável, através de alguma força inexplicável, talvez magnética, como sugerido por Lewis. (p. 1132-1133)

Aparentemente a proposta de Pauling se mantém ligada a de Lewis e as contribuições de Böhr, o que ampara a nossa retomada anterior ao artigo dele sobre o átomo e a molécula. Pauling (1926b) trouxe uma definição importante, outrora conhecida por alguns cientistas, mas dispersa ao entendimento dos leitores, que é a definição de um composto iônico e de um composto molecular, vejamos:

Em um composto iônico a ligação de valência é o resultado da transferência de um elétron de um átomo para outro e os íons eletricamente carregados, se mantêm unidos por atração eletrostática. Em um composto molecular, a ligação de valência resulta do compartilhamento de pares de elétrons por dois núcleos atômicos (p. 1133).

Essa citação do trecho do artigo de Pauling, permite-nos recordar que o trabalho de Lewis, o qual vai nortear e amparar a produção de Pauling em relação a ligação química, tem origem em um debate inicial que diferencia os compostos polares dos não polares e, essa definição, de acordo com a evolução da ciência desde o ano de 1913, foi marcada pelo trabalho de Bray e Branch (1913).

Não é o composto químico que classifica a natureza da ligação química, mas a natureza da ligação química que permite a classificação de um determinado composto. Além disso, Pauling verificou que a nuvem eletrônica do íon pode sofrer deformação à medida que os íons de cargas contrárias se aproximam, aumentando a atração entre eles. (PAULING, 1926b, p. 1133).

Ao descrever a ligação química em moléculas formadas por dois elementos, Pauling falou que ao se ligarem “o grupo resultante atuará como um único átomo” (PAULING, 1926b, p. 1135). Portanto uma molécula diatômica terá suas propriedades em virtude do vínculo entre os dois átomos e não será considerada com seus dois átomos separadamente.

Pauling também evidenciou nesse trabalho que a ligação química ocorre por meio das orbitas compartilhadas pelos elétrons de valência e afirmou que, da mesma forma que os átomos neutros possuem suas camadas direcionadas em posição ao seu núcleo, com a ligação química

entre dois núcleos suas órbitas também assumam uma posição coerente em função dos dois núcleos que influenciam os elétrons da ligação simultaneamente (PAULING, 1926b).

Nessa perspectiva o autor também estudou o arranjo espacial para os compostos formados por carbono e evidenciou que, por meio dos raios X, alguns desses compostos possuem carbono tetraédrico com o mesmo “arranjo de elétrons tetraédrico que possui o diamante” (PAULING, 1926b, p. 1137), assumindo uma estrutura com “oito elétrons em pares na órbita” (PAULING, 1926b, p. 1137).

A proposta do carbono ligado a quatro ligantes, dispostos espacialmente no vértice de um tetraedro, já havia sido publicada nos trabalhos de Jacobus Henricus Van't Hoff (1852-1911). Ele indicou que “as quatro valências do carbono ocupam os vértices de um tetraedro regular, cujo centro seria ocupado pelo carbono” (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992, p. 221). A mesma característica do carbono foi enunciada em um trabalho independente por Achille Le Bel (1847-1930) (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992).

Porém, não é sempre assim para os compostos formados por carbono. Pauling construiu possibilidades diferentes daquelas encontradas para os arranjos tetraédricos, a exemplo do íon carbonato, no qual afirmou, por meio do estudo dos raios X, que os quatro elétrons se encontram no mesmo plano “cercados pelos três átomos de oxigênio” (PAULING, 1926b, 1137).

Entretanto, o que mais nos chamou atenção para esse trabalho é o início de sua proposta de eletronegatividade. Embora, o nosso contexto não nos permita definir eletronegatividade como Pauling o fez em decorrência de seu entendimento sobre as ligações químicas, nesse artigo que estamos analisando, ele afirmou sobre a “tendência de um núcleo em manter os elétrons em órbita” (PAULING, 1926b, p. 1137).

E quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre dois elementos unidos por uma ligação química, mais susceptível é o composto a ionização, isto é, de se dissociar em dois íons carregados. Para caracterizar a polarização de uma ligação química, os químicos utilizam ainda hoje a escala de eletronegatividade construída experimentalmente pelo americano Linus Pauling [...]. (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992, p. 336)

Vale resgatar aqui, que segundo Pauling (1984), o deslocamento do par de elétrons da ligação entre átomos diferentes já havia sido discutido por Lewis em seu livro de 1923: “Lewis discutiu o caráter iônico parcial das ligações covalentes escrevendo que o par de elétrons está no meio do caminho entre os dois átomos idênticos, mas pode ser deslocado para um ou outro, entre um par de átomos não idênticos”. (PAULING, 1984, p. 202)

A saber essas ideias foram entendidas por Lewis afirmando que “o grupo de elétrons da ligação é um grupo de dois” (LEWIS, 1923, p. 78) porém, para desenvolver essas ideias, ele

refletiu sobre as linhas de forças que atraem o par eletrônico entre átomos diferentes, que possuem diferentes cargas positivas em seus núcleos, deformando a nuvem eletrônica entre os dois núcleos unidos pelo par de elétrons compartilhado.

Lewis chegou à seguinte conclusão:

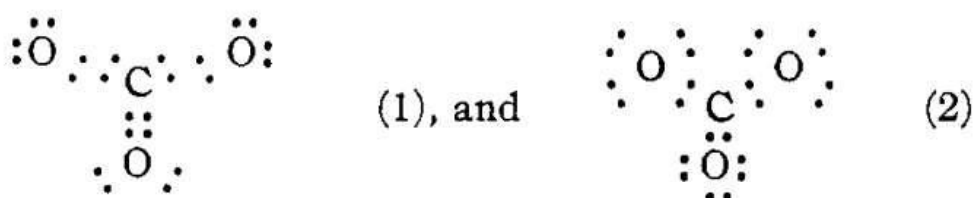
Podemos supor que o estado fundamental da molécula de hidrogênio é aquele em que o par de elétrons é colocado simetricamente entre os dois átomos. No hidreto de sódio, por outro lado, podemos considerar o par da ligação mais perto do hidrogênio do que do sódio, tornando o hidrogênio negativo; enquanto que no ácido clorídrico a ligação é deslocada para o cloro, deixando o hidrogênio com carga positiva. LEWIS, 1923, p. 83)

Pelo trabalho de Lewis podemos prever que, quanto menor for a eletronegatividade entre dois átomos, menor será a tendência de dissociação.

Pauling afirmou no artigo que o “flúor [...] teria uma forte tendência para reter oito elétrons” (PAULING, 1926b, p. 1137), por consequência, “os compartilharia com relutância” (PAULING, 1926b, p. 1137). Isso por si só, já põe em pauta a flexibilidade no caráter de algumas ligações químicas.

Prosseguiu comparando o oxigênio com o carbono, falando que o primeiro atrairia mais os elétrons que o segundo e prosseguiu comparando, segundo as estruturas de Lewis, qual conformação seria correta. Vejamos a figura apresentada:

Figura 48 - Fórmulas eletrônicas para o íon carbonato



Fonte: Pauling, 1926b, p. 1137.

Embora sutil, há uma diferença entre as duas fórmulas apresentadas no artigo de Pauling, o qual afirmou que a forma possivelmente predominante seria a segunda, devido a simetria dos pares compartilhados no mesmo plano, justificados pelos estudos de raios X, com ângulos de “120° de distância” (PAULING, 1926b, p. 1138).

Veja bem, escrevemos anteriormente que Pauling propunha uma fórmula e verificada a sua estrutura por meio dos raios X e conseguimos perceber aqui, esse mesmo movimento. Ainda segundo essa tendência de compartilhamento, efetivada também pela cristalografia dos raios X, Pauling apresentou que B, C e N possuiriam a tendência de formar “arranjos estáveis com seis

órbitalas eletrônicas” (PAULING, 1926b, p. 1138) ou seja, possuiriam a tendência de ter três ligações químicas envolvendo três pares de elétrons.

Em seguida destacou que:

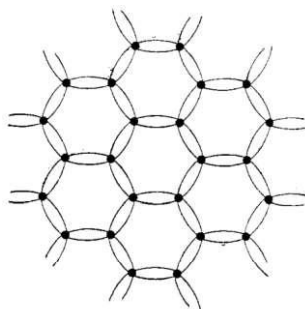
Estrutura cristalina do grafite [...] têm os átomos em cada camada [do cristal] coplanares [...]. Sugere que [...] estão dispostos nos cantos de hexágonos compactos, conectados por órbitas de elétrons. [...] essas órbitas têm a mesma posição que aquelas em torno do íon carbonato (PAULING, 1926b, p. 1138).

A citação acima esclareceu, portanto, a fórmula de Lewis para os compostos de carbono e permite o seguinte questionamento: se o carbono possui quatro elétrons em sua valência e a priori a ligação química, tem demonstrado todos os indícios de ser o par de elétrons, o que ocorre com aquele elétron do carbono sobrando?

Pauling refletiu sobre isso também e relacionou o elétron que ‘sobra’ a alta condução de calor e eletricidade do grafite, afirmando que nesse cristal, ele se comporta “semelhante aos elétrons de valência dos metais, de posição indeterminada” (PAULING, 1926b, p. 1138).

Encerrou a discussão afirmando que a estrutura do benzeno “é semelhante a estrutura do grafite (PAULING, 1926b, p. 1138). Para nos situar a imagem proposta por Pauling para o grafite se encontra abaixo:

Figura 49 - Fórmulas eletrônicas para grafite



Fonte: Pauling, 1926b, p. 1138.

Nessa imagem cada ponto preto indica um núcleo de carbono compartilhando 1 elétron com outro núcleo de carbono e assim sucessivamente, de modo que o elétron que não se liga, se encontra deslocalizado na estrutura, se encontra livre, entre os átomos, conforme escrevemos na página anterior.

Em seguida, Pauling (1926b) dedicou-se a entender a estrutura aromática do benzeno. Essa molécula foi descoberta por Faraday no ano de 1825 e diferente do que possamos ter em mente, não foi obtida de compostos que possuem aromas exuberantes, mas do gás de petróleo. (BROCK, 1993)

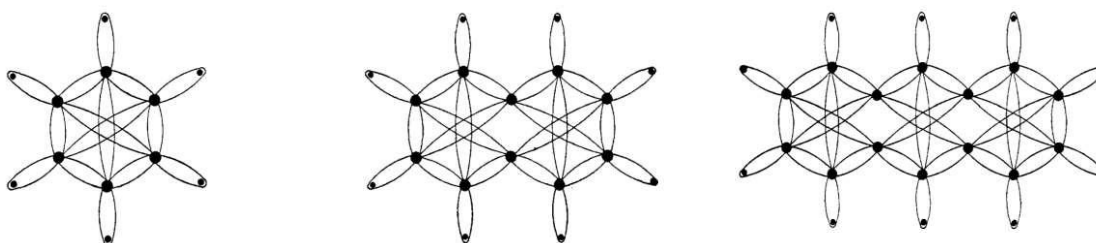
Segundo Bensaude-Vincent e Stengers (1992), ela somente foi preparada e caracterizada em 1831 por Eilhard Mitscherlich (1794-1863). Ainda segundo as autoras, como o benzeno possui a mesma fórmula mínima que o acetileno, ele foi chamado por Marcellin Pierre Eugène Berthelot (1827-1907), o qual propôs uma sequência de etapas para a obtenção do benzeno a partir do acetileno, de triacetileno.

No início de 1865, Kekulé [Friedrich August Kekulé (1829-1896)] submete à Sociedade Francesa de Química uma primeira concepção da estrutura dos compostos aromáticos: um núcleo de seis átomos de carbono formando uma cadeia fechada, com cadeias laterais permitindo a formação de derivados. A figura inclui as ligações simples e duplas e marca com um ponto as valências não saturadas. Num segundo artigo, Kekulé apresenta um hexágono, mas sem localizar as ligações. Por fim, num terceiro artigo, publicado em 1866, propõe um modelo espacial com a forma de um hexágono, em que as ligações simples e duplas alternam. (BENSAUDE-VINCENT e STENGERS, 1992, p. 219)

Veja que com a citação acima a fórmula do benzeno já havia sido determinada, bem como as ligações entre os átomos de carbono e sua síntese já havia sido estudada, entretanto, a grande questão em torno do como ocorriam as ligações, só pôde ser debatida por Pauling, a partir de sua viagem para Europa, conforme estamos analisando.

Para o benzeno, Pauling (1926b) propôs que sua estabilidade se deve “aos grupos de seis órbitas cruzadas” (p. 1139). Ou seja, o que Pauling está escrevendo é que as órbitas cruzadas criam um efeito de compartilhamento simultâneo dos seis elétrons entre os carbonos da cadeia fechada. Veja a imagem proposta por ele, para o benzeno, naftaleno e antraceno respectivamente:

Figura 50 - Fórmulas de Lewis para benzeno, naftaleno e antraceno



Fonte: Pauling (1926b), p. 1140 e 1141.

Desse modo, Pauling se opôs a exclusividade do carbono tetraédrico nos compostos químicos e justificou com base na formação das ligações químicas, a estabilidade do anel propondo a teoria da estabilidade da cadeia, a partir do cruzamento das ligações conforme podemos ver na figura anterior.

Veja que tanto na figura do grafite anteriormente, como nessas figuras acima, as órbitas que possuem os elétrons compartilhados se encontram deformadas. Pauling também se incomodou com isso e propôs que, essas deformações das órbitas na ligação química, não poderiam continuar da mesma forma que antes da ligação química.

Mudou a nomenclatura para tentar explicar essa região de compartilhamento eletrônico, segundo a qual, um outro núcleo exerce uma atração simultânea pelo elétron do átomo que se encontra ligado:

Uma vez que falta um tratamento matemático satisfatório, até mesmo para os casos mais simples de órbitas em torno de dois núcleos, nenhum tamanho e forma definidos podem ser atribuídos a essas órbitas compartilhadas. Sugiro por convenção que órbitas obtidas pela introdução na camada L de um segundo núcleo, sejam chamadas de λ , na camada M, as órbitas sejam chamadas de μ e assim por diante. (PAULING, 1926b, p. 1136)

Embora precoce, ousamos dizer que a compreensão do orbital, já estava urgente nesse momento, principalmente se percebermos o apelo para o desenvolvimento matemático feito por Pauling no início dessa citação. Segundo Weininger (2015):

O termo orbital denota uma região espacial ao redor de um átomo ou molécula onde se concentram elétrons de energias específicas. Quando um orbital atômico em um átomo, se sobrepõe espacialmente a um outro orbital atômico, eles formam um orbital de ligação que pode acomodar os elétrons constituindo a ligação. (p. 06)

A aplicação deste conceito irá desaguar em Pauling, ao aplicar a quântica para compreender o que é experimentalmente observado pelos raios X. Prosseguindo, Pauling fez uma ponderação importante a qual propõe que as órbitas da ligação química no benzeno, se encontram em planos “perpendiculares ao plano do núcleo” (PAULING, 1926b, p. 1141).

Devido as medições dos raios X, verificou que a largura dessas moléculas não se altera e à medida que o número de núcleos de benzeno aumenta, ocorreu um ligeiro aumento no comprimento, assumindo que a ligação, representada como cruzada na figura anterior, na verdade, diminui a distância carbono-carbono da cadeia hexagonal.

Para embasar ainda mais a importância dessa linha de construção nessa tese, a partir dos raios X e do entendimento da natureza dessa radiação, Pauling fechou o trabalho, falando que as justificativas propostas para a determinação estrutural do benzeno, naftaleno e antraceno “estavam em boa concordância” (PAULING, 1926b, p. 1142) com os dados “encontrados pelos Braggs” (PAULING, 1926b, p. 1142), pois o estudo de raios X e o desenvolvimento da técnica, conforme vimos no capítulo 02, obteve dos dois, uma enorme contribuição.

Com Sommerfeld em 1927, Pauling publicou um artigo que por meio da quântica calculou as “propriedades de átomos com muito elétrons” (DUNITZ, 1997, p. 226). Dentre as

contribuições do artigo, destacamos a utilização de modelos teóricos, como a mecânica ondulatória de Schrödinger, para fornecer valores utilizados no cálculo da refração molar e da suscetibilidade diamagnética em muitos átomos e íons.

Por fim, Pauling verificou que a investigação da difração dos raios X por cristais, pode fornecer um método para confirmação experimental das próprias funções de onda de Schrödinger.

Após a conclusão dos estudos de pós-doutorado, Pauling retornou ao CalTech, onde utilizou toda a sua bagagem e as ferramentas teóricas aprendidas, para refletir na ligação química, isto é, ele vai interpretar a ligação química por meio de todo o seu aporte matemático e físico aprendido em seu período na Europa (HAGER, 1995).

A jornada até aqui nos mostrou que o entendimento da ligação química está inteiramente ligado:

- A) A descoberta dos raios X - A aproximação dos cientistas à compreensão da radiação em uma ampola com alto vácuo, ampola de Crookes;
- B) A compreensão da natureza dos raios X - a sua capacidade de difratar por uma rede cristalina que levou a sua utilização como ferramenta para a determinação estrutural dos compostos químicos;
- C) A Linus Carl Pauling, americano que por meio de suas experiências de difração dos raios X, desejou compreender a ligação química, elucidada por Lewis (1916);
- D) Ao retorno de Pauling, após seu período de dedicação à compreensão da nova física na Alemanha junto de Sommerfeld. Após essa experiência, iniciou a produção de seus trabalhos que revolucionaram a compreensão de como os átomos se ligam.

Desse modo, adentramos nas produções de Pauling, sobre a ligação química, após seu retorno da Europa. Prosseguindo, o primeiro artigo de Pauling, diretamente relacionado a ligação química foi publicado aproximadamente dois anos após seu regresso da Europa e se relaciona diretamente ao par eletrônico da ligação química e nós partiremos agora para sua análise.

Segundo esse trabalho Pauling (1928b) recordou as ideias de Hitler e London por nós anteriormente analisadas e evidenciou o abaixamento da energia potencial após o compartilhamento eletrônico, relacionado diretamente a ligação química não polar. Pauling afirmou que os elétrons da ligação química, após emparelharem “não podem ser eficazes na formação de novas ligações”. (p. 359)

Essa informação é de extrema relevância porque indica que por mais que os elétrons continuem em movimento entre os dois núcleos ligados, após ter sido efetivado o vínculo entre

os átomos por meio da ligação, não podemos ter o compartilhamento simultâneo desse elétron para a formação de uma outra ligação química.

Pauling afirmou também que em decorrência do trabalho de Heitler e London, anteriormente por nós analisado: “o par de elétrons de Lewis, consiste agora de dois elétrons que estão em estados idênticos, exceto que seus spins são opostos” (PAULING, 1928b, p. 359-360).

O par eletrônico do trabalho de Heitler e London (1927) compreende o par da molécula de hidrogênio e que esses “estados idênticos” de Pauling, se encontram relacionados a energia dos elétrons nas órbitas, porém, ainda não temos generalização desses estados de energia para outros átomos ligados.

O que podemos nos arriscar neste momento é que, para a ligação química, um fator determinante é o spin dos elétrons serem opostos. Em decorrência da ligação e com um olhar na lei periódica e nas contribuições de Lewis (1916 e 1923), Pauling resgatou a estabilidade dos compostos formados pelos elementos do segundo período da tabela periódica.

Uma dessas contribuições vai ao encontro da congruência causada por Pauling da química com a física em virtude de seus estudos de pós-doutorado. Ao afirmar sobre a importância do desenvolvimento dessa nova física, o autor escreveu que a quântica “leva ao resultado que o número possível de ligações compartilhadas para um átomo da primeira linha [da tabela periódica] não é maior do que dois e para o hidrogênio não é maior do que um” (PAULING, 1928b, p. 360), o que, de algum modo, fortalece a teoria do par compartilhado de Lewis (1916) e sua teoria de valência (1923).

A respeito dessa teoria e segundo resenha escrita por Lowry (1924) do livro de Lewis (1923), “o termo valência foi [...] usado durante um período de mais de meio século, para descrever o poder de combinação de elementos em compostos inorgânicos e orgânicos” (LOWRY, 1924, p. 17).

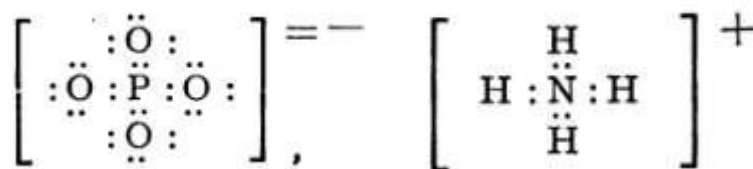
Então, faz-se necessário tentar definir as contribuições de Lewis sobre valência em poucas palavras, com o objetivo de não nos distanciarmos do tema. Assim para Lewis (1923) a teoria de valência se encontra relacionada e dependente da formação do par de elétrons de acordo com a quantidade de elétrons na última camada de cada átomo.

Não apenas num “poder de combinação”¹⁰⁴, mas na realização efetiva de uma ligação química entre dois átomos, tendo como norte o par de elétrons. A proposta de Lewis indicou que a formação das moléculas depende da formação dos pares de elétrons, o que explicou por

¹⁰⁴ Lowry, 1924, p. 17. Não foi colocada no texto corrente, porque foi citada logo acima.

exemplo a formação dos íons amônio, realizando quatro ligações, bem como a do íon fosfato, o qual também realiza quatro ligações químicas. Segundo a antiga teoria de valência, tais íons não teriam justificativas.

Figura 51 - Imagens dos íons amônio e fosfato



Fonte: Lewis, 1923, p. 86 e p. 87.

Logo, a ligação é o par de elétrons podendo ser compartilhado por ligação, um ou os dois elétrons daquele átomo que possui a maior valência (segundo proposta anterior), ou a maior tendência de realizar ligações químicas. Pauling (1928b) resgatou esse entendimento e com base em desenvolvimentos experimentais “de linhas espectrais e termoquímicos” (p. 360), apresentou uma nova interpretação para a comunidade.

Isto é, nos parece que a explicação da valência por meio da mecânica quântica é mais detalhada do que a de Lewis, à medida que não restringe o número de ligações compartilhadas possíveis para um átomo¹⁰⁵.

Através da mecânica quântica, a valência de um átomo é influenciada pelo desemparelhamento dos elétrons e pelo fenômeno de ressonância, que conforme foi analisado, sob a ótica de Heitler e London, foi fundamental para a compreensão da formação das ligações covalentes, da ligação do par compartilhado.

A primeira delas foi sobre a molécula do ácido fluorídrico, que embora houvesse uma possibilidade de explicação da formação desse composto de acordo com a teoria de Lewis, “a estrutura iônica [...] na qual o próton mantém os dois íons fluoretos juntos por forças eletrostáticas (incluindo a polarização), é obviamente permitida”. (PAULING, 1928b, p. 360)

Desse modo o composto HF seria predominantemente iônico e não molecular. Demonstrou que a polaridade de um composto pode ser determinada comparando as distâncias de equilíbrio internuclear calculadas e observadas. Apresentou ainda uma conclusão bem interessante para a ligação de hidrogênio justificando a formação dela a partir da existência de

¹⁰⁵ Esse assunto será retomado quando analisarmos o primeiro artigo de Pauling da série sobre a natureza da ligação química.

um hidrogênio entre dois átomos, que possuem uma alta tendência de receberem elétrons na ligação química:

Essa concepção de ligação de hidrogênio exigindo a presença de um próton, explica a observação de que apenas os átomos de alta afinidade eletrônica (flúor, oxigênio e nitrogênio) formam essas ligações. (PAULING, 1928b, p. 360)

Posteriormente em 1939, Pauling irá resgatar essa ideia. Devemos esclarecer que segundo estudos recentes, a formação das ligações de hidrogênio pode ser mais ampla. As ligações de hidrogênio ocorrem quando o Y --- H-X, sendo que os traços compreendem a atração do átomo X pelo hidrogênio, o qual por sua vez encontra ligado a outra espécie química e o X pode ser tantos átomos de Flúor, Oxigênio, Nitrogênio, Enxofre, Cloro e Carbono (OLIVEIRA, 2016).

No cenário anterior, o H tem de estar em defasagem de elétrons e X, tem de estar com uma carga negativa acumulada. O que permitiu a formação da ligação também, não em função do átomo, mas da quantidade de carga, existindo ligação de hidrogênio com elétrons π de cadeias carbônicas (OLIVEIRA, 2016).

Ou seja, nas palavras de Oliveira, em uma visão mais ampla das ligações de hidrogênio: “o tipo de ligação de hidrogênio formada não é função da força de interação, mas seguramente depende da estrutura intermolecular” (OLIVEIRA, 2016, p. 326). Ou seja, uma análise da ligação de hidrogênio não deve se restringir apenas ao tipo de átomo ligado, mas a molécula analisada.

Retornando ao artigo de Pauling (1928b), ele afirmou que para boro, carbono e nitrogênio, há a possibilidade de alterarem a quantização de sua camada L, que é a de valência, com o objetivo de compartilharem todos os seus respectivos elétrons. Essa modificação em sua energia, relativa aos elétrons da eletrosfera permitiria a formação estável de carbonos com dupla e tripla¹⁰⁶.

Ou seja, a formação de ligações químicas pelo compartilhamento de elétrons além de modificar a energia da molécula que será formada, também possibilita a formação de estruturas estáveis e fornece explicações para moléculas anômalas, por exemplo, aquelas que não possuem números pares de elétrons nas suas camadas eletrônicas.

O que nos levou ao próximo artigo de Pauling, relacionado diretamente a ligação química e publicado no mesmo ano. O autor aprofundou o estudo quântico da molécula de hidrogênio. Neste artigo ele verificou que a antiga Teoria Quântica falhou em explicar as

¹⁰⁶ Podemos notar que assunto irá culminar na teoria da hibridização do carbono.

propriedades da molécula de hidrogênio, do íon-hidrogênio e do hélio. Isso levou ao desenvolvimento da nova mecânica quântica que explicou com sucesso as propriedades dessas substâncias.

Segundo Pauling (1928c) a mecânica ondulatória de Schrödinger, baseada na equação de onda, forneceu uma abordagem mais simples para os cálculos e apresentou evidências matematicamente equivalentes, à mecânica matricial. Ainda segundo o autor, a equação de onda de Schrödinger é uma equação matemática que descreve o comportamento de partículas quânticas como elétrons, em termos de suas propriedades ondulatórias.

Pauling (1928c) então considerou, após se apoiar na nova mecânica quântica que os resultados teóricos se alinham às observações experimentais e que a aplicação da nova Quântica, levou a conclusão que dois átomos de hidrogênio podem formar uma molécula, enquanto dois átomos de hélio não.

Essa distinção torna-se significativa à medida que por meio da física, há a possibilidade de se explicar um comportamento químico, além do método, ter sido eficaz para a compreensão do comportamento e das interações dos átomos no nível subatômico.

Pauling (1928c) iniciou seu artigo falando da importância da interpretação teórica que a mecânica quântica permitiu realizar à química, citando um exemplo bastante motivador a leitura do artigo:

É de uma importância particular que a aplicação direta da mecânica quântica resulte na inequívoca conclusão de que dois átomos de hidrogênio formarão uma molécula, mas dois átomos de Hélio não; pois essa distinção é caracteristicamente química e seu esclarecimento marca a gênese da ciência da química teórica subatômica (PAULING, 1928c, p. 174).

Há então um tratamento algébrico e teórico, que permitiu construir a relação da energia envolvida na formação da molécula de hidrogênio molecular, para a molécula-íon de hidrogênio e tornaram possível a descaracterização da formação da molécula do Hélio. Pauling (1928c) esclareceu quais são os experimentos responsáveis por guiar o seu estudo epistemológico, a saber:

Potenciais de ionização, calores de dissociação, frequências de oscilações nucleares e os momentos de inércia. Os valores experimentais de todas essas grandezas são geralmente obtidos de dados espectroscópicos, [...] medições termoquímicas, [...] etc. Uma revisão dos valores experimentais e uma comparação com os resultados teóricos, foi publicada por Birge e foram usados como base para a discussão a seguir (PAULING, 1928c, p. 174).

Veja bem, no artigo os potenciais de ionização, calores de dissociação, frequências de oscilação nuclear e momentos de inércia foram determinados e estudados com precisão para a molécula de hidrogênio e molécula íon de hidrogênio (H_2^+). Segundo Pauling, os experimentos

que o permitiram determinar os valores dessas propriedades, foram aqueles que geraram dados espectroscópicos e de medições termoquímicas.

Além disso, de acordo com toda a base sólida obtida por meio de seu interesse na mecânica quântica para o entendimento da natureza da ligação química, Pauling esclareceu que investigações teóricas também foram conduzidas para a compreensão das estruturas analisadas.

Para o nosso contexto, este artigo de Pauling (1928c) corresponde ao primeiro capítulo do seu livro publicado sob o nome de *Natureza da Ligação Química*¹⁰⁷. Ele comparou duas situações que podem ocorrer com a molécula de hidrogênio, a formação de H_2 e a formação de H_2^+ .

Nesse aspecto, embora não haja menção direta das distâncias entre os núcleos de hidrogênio, Pauling, discute que ao ser ionizado, a molécula de H_2^+ resultante, possui uma distância nuclear maior entre os dois hidrogênios, do que a distância dos núcleos na molécula fundamental, devido ao aumento da repulsão.

Além disso, ele esclareceu que à medida que os núcleos de hidrogênio se afastam, a força que os une na molécula torna-se cada vez menor e por consequência, a energia vibracional, também diminui: “a frequência oscilatória dos sucessivos estados oscilatórios, torna-se cada vez menor” (p. 177). A frequência oscilatória diminui porque ela está relacionada a repulsão dos núcleos, que ao se aproximarem, diminuem a frequência oscilatória associada aos núcleos de hidrogênio da molécula de hidrogênio.

Afirmou ainda que, assim que o elétron da molécula é arrancado, “é ionizado por impacto” (PAULING, 1928c, p. 177) os núcleos do hidrogênio ficam em uma distância intermediária, entre o estado fundamental e o estado ionizado, e nesse momento há uma alteração da energia respectiva do estado antes da ionização.

Desse modo Pauling chamou atenção que a energia mínima necessária para arrancar o elétron, tem que compreender a uma quantidade crucial para a liberação do elétron. Foi verificado que com a ionização, há mudança na oscilação nuclear da molécula e tanto o elétron arrancado como o núcleo, adquirem um estado de oscilação superior ao fundamental, o que o levou a concluir, que houve absorção de certa quantidade de energia recebida.

Vale esclarecer que o tratamento matemático de Pauling (1928c) levou em conta que a energia necessária para a formação dos íons, foi obtida pelo somatório dos termos da equação da função de onda relacionados à interação dos núcleos e do elétron. Além disso, relacionado a

¹⁰⁷ Publicado a primeira edição em 1939. Em nosso estudo, estamos utilizando a segunda edição, publicada em 1948.

dissociação de H_2 , Pauling (1928c) esclareceu que a energia de dissociação é um parâmetro importante na compreensão da estabilidade da molécula de hidrogênio e que os resultados obtidos se encontram dentro do limite de erro permitido pela análise por espectroscopia.

Ao comparar ainda o calor de dissociação e o estado de maior energia “oscilatória-rotacional” (p. 177), Pauling (1928c) afirmou que esses valores são bem próximos um do outro e que isso indica que “de fato, a energia oscilatória-rotacional [...] deve ser um limite inferior para o calor de dissociação” (p. 177). Isso nos parece bem plausível à medida que o movimento vibracional da molécula aumenta, maior poderia ser a susceptibilidade de ocorrer um rompimento da ligação do elétron com a molécula.

Ele encerrou essa exposição afirmando que “as medições termoquímicas estão satisfatoriamente em concordância com os resultados espectroscópicos” (p. 177), portanto, o que vimos nesse artigo foi outro método de trabalho, no qual Pauling foi dialogando com dados experimentais, alguns dos quais, não foram por ele obtidos e utilizando toda a sua experiência adquirida em seus estudos na Europa, para verificar a sua ideia teórica, fundamentada em sua experiência no tratamento dos dados.

Que ideia foi essa? A ligação compartilhada com um único elétron e não o par de elétrons. Este ponto foi inovador, e posteriormente será debatido por Pauling em um de seus artigos sobre a natureza da ligação química.

Em outra seção sobre o átomo de hidrogênio, por meio de modelos algébricos, Pauling (1928c) verificou que no seu estado fundamental, ele “é esfericamente simétrico” (p. 182) e a localização do elétron ao redor do núcleo “tende ao infinito” (p. 182). Terminou essa seção afirmando que o elétron pode possuir apenas dois sentidos de rotação espacial, chamado de “vetor spin” (PAULING, 1928c, p. 182).

Escreveu que: “assumir que o vetor spin pode tomar qualquer uma das duas orientações possíveis no espaço [...] é de particular importância para os estudos da química” (PAULING, 1928c, p. 182), porque são essas orientações espaciais do par de elétrons que podem permitir a ligação química, à medida que o par de elétrons, conforme vimos na produção de Heitler e London, deve possuir spins opostos no compartilhamento.

Em seguida o autor, escreveu sobre o fenômeno da ressonância, seguindo a mesma linha de produção anterior, resgatando as produções anteriores. Dedicou esforços para aplicar o conceito de ressonância ao átomo de Hélio. Foi considerado que os dois elétrons que orbitam o núcleo do Hélio poderiam ser encontrados em determinadas situações de energia, em órbitas consecutivas e distintas.

Chamou esse sistema de “hélio excitado” (PAULING, 1928c, p. 184), e as soluções das funções de onda para esses dois elétrons em órbitas distintas, apontavam para a possibilidade de que, simultaneamente, os elétrons poderiam dar um salto “de uma órbita para outra, ao mesmo tempo em que outro elétron faz o salto reverso”. (PAULING, 1928c, p. 184)

A esse fenômeno de alternância dos elétrons foi dado o nome de “energia de intercâmbio ou energia de ressonância” (PAULING, 1928c, p. 184). Veja bem que já temos uma grande contribuição de Pauling para o entendimento da ligação química, a ressonância em sistemas multieletrônicos! Ou seja, os elétrons podem alternar de posição constantemente nos átomos, o que difere em muito da proposta elucidada por Lewis.

Por mais que seja influenciado pelo par de elétrons, por meio dos estudos de Frits e London, Pauling extrapolou que, na ligação química, há um constante deslocamento do elétron entre os núcleos a baixa da energia do sistema molecular e este é um dos fatores, que garantem o vínculo atômico, isto é, a ligação química.

Vale destacar que pela interpretação da mecânica quântica, o termo ‘entre’ não significa a região mediana nas distâncias nucleares, mas como uma orientação probabilística ao entorno, dos dois núcleos (GILLESPIE e MATTA, 2002).

Podemos concluir que, após uma série de artigos que evidenciavam as estruturas e propriedades de muitos cristais, Pauling com este trabalho, abraçou a ligação química, iniciando mais propriamente dito o seu percurso rumo as respostas que tanto almejava para a formação das moléculas, com base em todo seu aporte aprendido sob supervisão de Sommerfeld.

O próximo artigo por nós analisado, também relaciona a mecânica quântica e a ligação química, mas agora, sob o viés de um químico que a aprendeu no seu pós-doutorado na Alemanha, numa área dominada por físicos.

Nesse artigo publicado na seção de carta ao editor de uma revista cujo os maiores públicos leitores eram físicos, o autor chamou atenção diretamente deles, para o artigo por ele publicado sobre a natureza da ligação química, no *Journal of the American Chemical Society*: “o objetivo desta carta é chamar a atenção dos físicos para um artigo publicado [...] no qual eles [os resultados relacionados a natureza da ligação química] são apresentados em detalhes”. (PAULING, 1931b, p. 1185)

No artigo, Pauling também apresentou as conclusões de suas medições experimentais para o estudo da estrutura do dissulfeto de carbono. Esclareceu que as medições precisas da estrutura do dissulfeto de carbono forneceram evidências sobre a natureza da ligação química. Ao estudar o comportamento e propriedades do dissulfeto de carbono, Pauling obteve uma

melhor compreensão de como os átomos de carbono formam ligações duplas e os fatores que influenciaram a formação das ligações.

Sobre este último ponto, Pauling (1931b) havia esclarecido que, por exemplo, as autofunções¹⁰⁸ s e p para o carbono poderiam se combinar, levando o átomo a formar quatro ligações químicas equivalentes em arranjos espaciais tetraédricos: “esta mudança na quantização, permite a formação de quatro ligações tetraédricas equivalentes, pelo carbono” (PAULING, 1931b, p. 1185).

Pauling (1931b), apresentou alguns resultados obtidos por meio de seus esforços matemáticos, indicando que as ligações químicas, quando não há combinações entre os orbitais atômicos, são entendidas apenas como sobreposições desses orbitais e que as combinações dos orbitais s e p na ligação, originam novos orbitais que justificam a geometria e a quantidade de ligações em alguns átomos:

Foi mostrado que quando é quebrada a quantização das autofunções s-p através da formação de ligações químicas, as melhores autofunções de ligações que podem ser formadas, a partir das autofunções de s e p sozinhas, são autofunções tetraédricas, de modo que as duas, três ou quatro ligações formadas, tenderão a formar ângulos de $109^{\circ}28'$ entre si. (PAULING, 1931b, p. 1185)

Conforme esclarecemos, esta carta visou chamar atenção de físicos para o trabalho por ele publicado em decorrência da aplicação dos seus conhecimentos teóricos as observações práticas a partir da formação de substâncias. Em relação aos compostos de carbono, Pauling (1931b) verificou que a combinação entre as autofunções s e p, podem originar quatro autofunções tetraédricas, que apontam as ligações covalentes para os vértices do tetraedro regular. Neste sentido foi verificado também sobre a impossibilidade nas duplas ligações, das rotações espaciais em torno dessa ligação.

Veja que na citação acima, até os ângulos entre os ligantes, nesse sistema híbrido formado por orbitais híbridos s e p são explanados. Além disso, Pauling (1931b) certificou por meio dos dados das análises com o dissulfeto de carbono, que a ligação dupla bloqueia a rotação livre da ligação e afirmou que em situações, nas quais ocorrem ligações com orbitais d e estes se combinam a s ou p, várias configurações espaciais podem ser formadas, entretanto a mais forte é uma disposição quadrática: “Uma autofunção entre d com s e p permite a construção de

¹⁰⁸ Mulliken (1932) criou o termo orbital, para se referir as autofunções. Logo, como o termo orbital surgiu depois, nesta tese, tentaremos preservar as citações de acordo com as fontes primárias, o que não impedem de se intercalarem, na tentativa de deixar a leitura do texto mais fluida.

apenas quatro ligações fortes e estas estão direcionadas para os cantos de um quadrado”. (PAULING, 1931b, p. 1185)

O estudo com o dissulfeto, o ajudou a validar as teorias e modelos existentes relacionados a ligação química. As medições precisas de Pauling para algumas propriedades do composto, poderiam levar à confirmação da estrutura molecular. O que, segundo exposto no parágrafo anterior, é crucial para o entendimento do arranjo espacial dos átomos e dos padrões de ligação dentro da molécula.

Deste modo, esse levantamento de dados, segundo Pauling, poderia contribuir para o desenvolvimento de modelos de ligações aplicados a outros compostos, refinando modelos em diferentes tipos de ligações químicas (PAULING, 1931b). De acordo com o exposto até aqui nesta tese, nossa análise, leva-nos a série de publicações de Pauling sobre a natureza da ligação química.

4.5 A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Nosso caminho percorrido até aqui, buscou esclarecer o desdobramento do contexto familiar e pessoal de Pauling em sua aproximação às ciências. Além disso foi verificado a influência de alguns professores no desaguar de Pauling nas ligações químicas. Neste capítulo ainda, foram analisadas algumas obras de Pauling, relacionadas a ligação química e outras obras de outros autores que, talvez tenham mudado a compreensão de Pauling sob o modo como os átomos se ligam para formarem as substâncias.

Levando em conta apenas aqueles pesquisadores que tiveram contato direto com Pauling, foram destacados os estudos de Lewis e de Heitler e London. Partindo então de todas essas informações e considerando esta base sólida por nós apresentada até aqui, iremos de uma maneira mais direta, quanto possível, apresentar os artigos publicados por Pauling, pertencentes a série *The Nature of Chemical Bond*.

Pauling (1931a) assegurou que devido ao trabalho anteriormente analisado nesta tese de Heitler e London (1927), sobre a ligação na molécula de hidrogênio, que primeiramente a ressonância é um fenômeno característico do par de elétrons e que não há uma alteração da energia do sistema, quando os elétrons se encontram trocados, ou seja, em núcleos diferentes após a ocorrência da ligação entre os Hidrogênios.

Entretanto, quando o número de elétrons compartilhado é superior a um, Pauling, afirmou que a chance de ocorrer a ligação química diminui. Para exemplificar, respaldou essa hipótese falando da impossibilidade de existir a molécula de Hélio (He_2) e a molécula de H-He,

enquanto que, segundo seu estudo, de acordo com os cálculos obtidos, era possível a existência da molécula de Li.

Gilbert Lewis em 1916 esclareceu que a ligação química ocorre no último nível entre os elétrons de átomos que possuem quantidades de elétrons diferentes daquelas dos gases nobres mais próximos. Desse modo, a ligação se restringe a formação do par de elétrons entre dois átomos ligados.

Heitler e London (1927) esclareceram que há um abaixamento da energia de uma molécula de hidrogênio quando na ligação ocorre o emparelhamento simultâneo dos dois elétrons de cada um dos átomos de H e que esse abaixamento da energia ocorre em virtude do constante movimento dos elétrons entre os dois núcleos da ligação, ao que nós destacamos como fenômeno de ressonância. Além disso, a ligação química ocorria na molécula de hidrogênio em virtude do desemparelhamento eletrônico em cada um dos átomos.

Por esse motivo não havia formação da ligação entre dois átomos de Hélio e um átomo de Hidrogênio e outro de Hélio, conforme exposição de Pauling (1931b). Ou seja, confirmamos com base em nossa análise anterior, que segundo o estudo desses dois cientistas, a formação do par de elétrons de acordo a perspectiva de Lewis, era permitida e possível.

Segundo essa vertente, a proposta de Pauling dá sequência a teoria de ligação de valência completada por Lewis na ligação do par de elétrons, a partir do seu átomo cúbico. Sendo assim, vamos esclarecer rapidamente no que consiste o entendimento da ligação por meio da compreensão da valência.

Podemos destacar duas vertentes para uma explicação da ligação química: a teoria dos orbitais moleculares, conhecida como TOM e não será abordada nessa tese, por ser encontrada fora do nosso contexto e a teoria de ligação de valência, conhecida por TLV, tendo a proposta de Pauling, como a principal representante.

Duarte (2001) esclareceu que segundo essa teoria além dos elétrons na ligação estarem desemparelhados em seus respectivos átomos, as aproximações algébricas decorrentes dos cálculos derivados da mecânica quântica, indicam que para sistemas com muitos elétrons, as autofunções se assemelham em suas energias, a autofunção do átomo de hidrogênio: “logo a energia para desemparelhar ou excitar os elétrons é relativamente baixa” (p. 18).

Outro detalhe é que para a ligação química, as autofunções de um único elétron se sobrepõe (BALL, 2010) e como os elétrons de valência, possuem autofunções de raio médio maior do que os elétrons localizados em níveis mais internos, a superposição delas é mais eficiente, à medida que garante a menor energia para o sistema resultante dessa combinação.

Uma das críticas atribuídas a essa teoria, se encontra na exclusão da participação dos outros elétrons na ligação química, visto que, indiretamente eles influenciam nas autofunções dos elétrons ligantes. Além disso, a análise exclusiva da superposição das autofunções para a ligação química, dificulta a compreensão do caráter resultante da ligação, se iônica ou covalente e essa análise, a princípio “super enfatiza o caráter covalente da ligação química” (DUARTE, 2001, p. 18).

Pauling (1931a) propôs seis regras necessárias para guiar o leitor no entendimento das ligações químicas. Ele irá acrescentar mais observações a respeito da ligação química (GREENBERG, 2017), “permitindo a formulação de um extenso e poderoso conjunto de regras para a ligação de pares de elétrons que complementam as de Lewis” (PAULING, 1931a, p. 1367).

As três primeiras, derivadas diretamente da ligação do par compartilhado de Lewis, enquanto que as três últimas, derivadas da interpretação da mecânica quântica, aprendida em seu pós-doutorado. Vamos citar as regras abaixo e imediatamente após, vamos explicá-las e prosseguir com a análise do artigo pioneiro sobre a natureza da ligação química:

1. A ligação do par de elétrons é formada pela interação de um elétron desemparelhado em cada um dos dois átomos.
2. Quando a ligação é formada, os spins dos elétrons se opõem, então, eles não podem contribuir para a suscetibilidade paramagnética da substância.
3. Dois elétrons que formam o par compartilhado, não podem ser utilizados para formar ligações em pares adicionais.
4. Para a formação de uma única ligação do par de elétrons, somente são considerados os termos de ressonância de uma única função de onda, própria de cada átomo.
5. De duas autofunções com a mesma dependência de r , aquela com maior valor na direção da ligação, dará origem à ligação mais forte e para uma dada autofunção, a ligação tenderá a ser formada na direção do maior valor para a autofunção.
6. De duas autofunções dependentes de θ e φ , aquela com o menor valor médio de r , isto é, aquela que corresponde ao menor nível de energia do átomo, será formada na direção da autofunção de maior valor. (PAULING, 1931a, p. 1368-1369)

A primeira regra afirmou que a ligação química era formada por meio da interação de um elétron desemparelhado em cada um dos dois átomos. A segunda afirmou que os spins dos elétrons se opõem quando a ligação química é formada. Isso significa que eles têm direções de rotações opostas na ligação. Como o paramagnetismo se refere a capacidade de uma substância se magnetizar sob influência de um campo magnético externo, o resultado dos spins opostos dos elétrons na ligação, é que o par não pode contribuir para a suscetibilidade magnética da substância.

A terceira regra afirmou que os elétrons compartilhados de uma ligação química, não podem participar de outras ligações, isto é, uma vez envolvidos no par compartilhado, eles não podem ser utilizados para formar outras ligações com o mesmo, ou com outros átomos. A quarta regra esclareceu que a ressonância da ligação ocorre de acordo com uma única autofunção de cada átomo da ligação.

A quinta regra, afirmou que a direção da ligação química mais forte entre dois átomos, coincide com a direção da autofunção de maior valor. Isso significa que como as autofunções são funções matemáticas que descrevem o comportamento do elétron no átomo, aquela de maior valor, tem a maior probabilidade de encontrar o elétron no eixo da ligação e contribuirá com a maior força para a ligação.

Isto é, torna-se mais provável que o elétron seja encontrado na região do espaço onde a autofunção tem um maior valor, indicando uma ligação mais forte naquela direção coincidente. A última regra caracteriza que o abaixamento da energia na formação do par, garante a estabilidade da ligação química. Vale a pena destacar que, Pauling (1931a), por meio das três últimas regras, determinou arranjos espaciais dos átomos nas ligações, isto é, as geometrias, ângulos e forças das ligações. Por meio delas, também determinou o possível formato espacial das autofunções das ligações químicas, conforme veremos nas próximas páginas.

Portanto, Pauling não irá em seu trabalho, destituir a produção de Lewis, afirmando a predominância da Quântica no seu processo interpretativo, mas com essa ferramenta, complementar e preencher as lacunas que não foram bem entendidas pela abordagem de Lewis sobre a ligação química. Uma justificativa do par de elétrons, foi fornecida no início do artigo, confirmada pela ressonância dos elétrons entre os núcleos dos átomos ligados

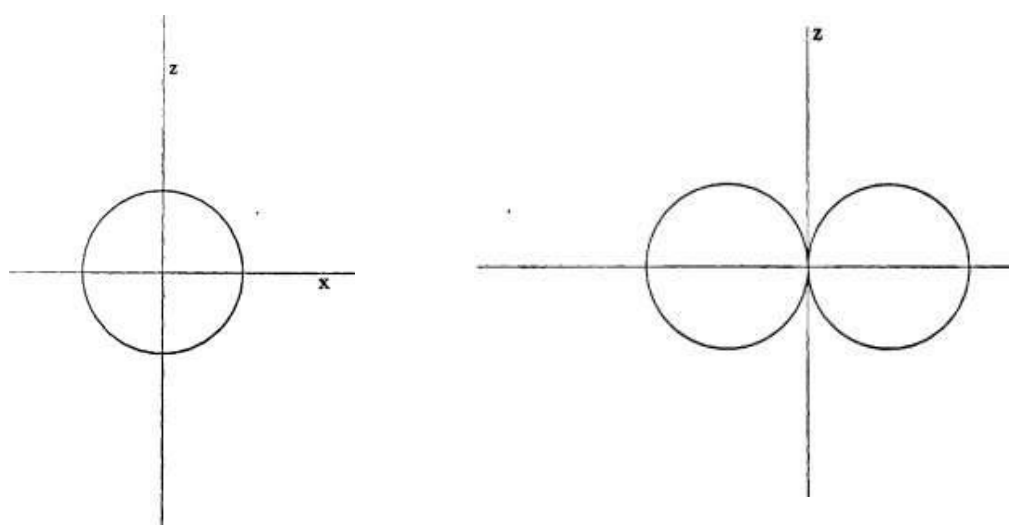
A energia de um sistema não perturbado com um elétron em um núcleo e o outro no outro núcleo, é a mesma que com os elétrons trocados. Portanto podemos esperar encontrar ligações de pares de elétrons aparecendo frequentemente. (PAULING, 1931a, p. 1368)

Veja que na citação anterior, não foi descartado o par de elétrons de Lewis e muito menos ficou restringida a ligação do par entre dois átomos para qualquer sistema químico. Logo em seguida Pauling (1931a) descreveu as propriedades encontradas com base na mecânica quântica sobre a ligação do par de elétrons. Pontuou que a ligação ocorre com elétrons desemparelhados, os spins dos elétrons na ligação são opostos e os elétrons compartilhados em uma ligação não podem participar de outra ligação.

Amparou todas as restrições segundo a linguagem utilizada na mecânica quântica, e sem apresentar os cálculos completos, esclareceu que o formato da autofunção s , corresponde a função de onda permitida para o átomo de hidrogênio.

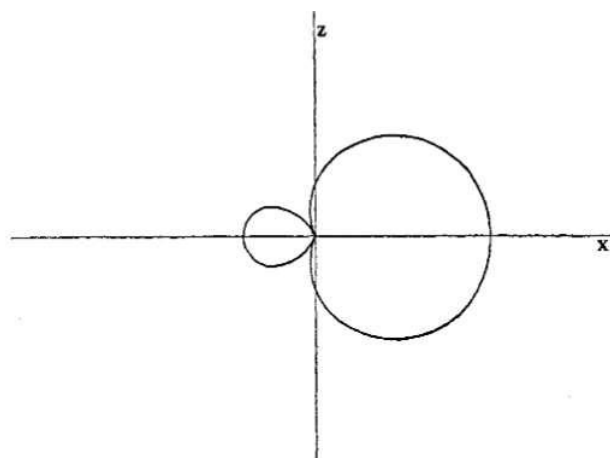
Segundo os estudos, Pauling determinou que a feição da autofunção s era esférica e que as ligações que ocorrem por meio dela, eram mais fracas do que aquelas derivadas das autofunções p , que podem ter mais combinações de ligação no espaço (PAULING, 1931a).

Figura 52 - Imagens do formato espacial das autofunções s e p segundo o artigo de Pauling



Fonte: Pauling, 1931, p. 1371 e p. 1372.

Figura 53 - Combinação das duas autofunções anteriores



Fonte: Pauling, 1931a, p. 1377

Conforme demonstrado acima pelas figuras das autofunções e da combinação da autofunção s e p , segundo Pauling, compreender a importância e o formato das autofunções, pela segunda regra de Pauling, pode indicar que o resultado dos spins opostos dos elétrons dos diferentes átomos na ligação, não colabora para a suscetibilidade magnética da substância.

A terceira regra afirmou que os elétrons compartilhados de uma ligação química, não podem participar de outras ligações, isto é, uma vez envolvidos no par compartilhado, eles não podem ser utilizados para formar outras ligações com o mesmo, ou com outros átomos. A quarta regra esclareceu que a ressonância da ligação ocorre de acordo com uma única autofunção de cada átomo da ligação.

A quinta regra, afirmou que a direção da ligação química mais forte entre dois átomos, coincide com a direção da autofunção de maior valor. Isso significa que como as autofunções são funções matemáticas que descrevem o comportamento do elétron no átomo, aquela de maior valor, tem a maior probabilidade de encontrar o elétron no eixo da ligação e contribuirá com a maior força para a ligação. Isto é, torna-se mais provável que o elétron seja encontrado na região do espaço onde a autofunção tem um maior valor, indicando uma ligação mais forte naquela direção coincidente.

A última regra caracteriza que o abaixamento da energia na formação do par, garante a estabilidade da ligação química. Vale a pena destacar que, Pauling (1931a), por meio das três últimas regras, determinou arranjos espaciais dos átomos nas ligações, isto é, as geometrias, ângulos e forças das ligações. Por meio delas, também determinou o possível formato espacial das autofunções das ligações químicas, conforme veremos nas próximas páginas.

Portanto, Pauling não irá em seu trabalho, destituir a produção de Lewis, afirmando a predominância da Quântica no seu processo interpretativo, mas com essa ferramenta, complementar e preencher as lacunas que não foram bem entendidas pela abordagem de Lewis sobre a ligação química. Uma justificativa do par de elétrons, foi fornecida no início do artigo, confirmada pela ressonância dos elétrons entre os núcleos dos átomos ligados

A energia de um sistema não perturbado com um elétron em um núcleo e o outro no outro núcleo, é a mesma que com os elétrons trocados. Portanto podemos esperar encontrar ligações de pares de elétrons aparecendo frequentemente. (PAULING, 1931a, p. 1368)

Veja que na citação anterior, não foi descartado o par de elétrons de Lewis e muito menos ficou restringida a ligação do par entre dois átomos para qualquer sistema químico. Logo em seguida Pauling (1931a) descreveu as propriedades encontradas com base na mecânica quântica sobre a ligação do par de elétrons. Pontuou que a ligação ocorre com elétrons

desemparelhados, os spins dos elétrons na ligação são opostos e os elétrons compartilhados em uma ligação não podem participar de outra ligação.

Amparou todas as restrições segundo a linguagem utilizada na mecânica quântica, e sem apresentar os cálculos completos, esclareceu que o formato da autofunção s , correspondente a função de onda permitida para o átomo de hidrogênio. Segundo os estudos, Pauling determinou que o formato para autofunção s era esférico e que as ligações que ocorrem por meio dele eram mais fracas do que aquelas derivadas das autofunções p , que podem ter mais combinações de ligação (PAULING, 1931a).

Segundo Pauling (1931a) compreender a importância e o formato das autofunções, auxilia na percepção prática na determinação do arranjo das moléculas e de propriedades eletrônicas que esclarecem sobre a natureza da ligação química e sobre o comportamento de moléculas e de materiais.

Por meio do estudo dessas autofunções e de suas combinações, Pauling (1931a) propôs que o arranjo tetraédrico do carbono poderia ser obtido pela combinação linear entre as autofunções s e p , de modo a produzir “ligações mais fortes que as ligações simples entre um orbital s e um orbital p ” (RAMOS *et al.*, 2008, p. 25).

Ele extrapolou essas ideias para a combinação entre uma autofunção s e $2p$ e um s e $1p$ permitindo ao carbono a obtenção de geometrias trigonal e linear respectivamente. Mesmo sem propor o nome de hibridização, o conceito acima, remete diretamente ao fenômeno.

Deste modo, como resultado desta combinação, como a autofunção s é esférica e a p possui uma equivalência sobre os planos x , y e z , a combinação das duas na origem dos eixos coordenados permite a construção de um tetraedro:

Esta autofunção é equivalente e ortogonal e possui seu valor máximo [...] em um ângulo de $109^{\circ}28'$ com a primeira ligação [...] a partir do centro a dois vértices de um tetraedro regular. A terceira e quarta ligações [...] também são equivalentes as outras e possuem seus valores máximos ao longo de linhas em direção aos outros vértices de um tetraedro regular. (PAULING, 1931a, p. 1378)

Conforme podemos perceber, as combinações das autofunções são capazes de explicar o dado observado sobre as quatro ligações simples do carbono em vários compostos, como o exemplo do metano. Além disso, uma importante novidade que atribuímos a Pauling neste trabalho, é o seu pioneirismo ao que será conhecido anos mais tarde como hibridização.

Além disso, destacamos que Pauling utilizou o diagrama de energia para explicar que, amparado pela nova mecânica, o oxigênio com distribuição $2s^2 2p^4$ possuía dois elétrons

desemparelhados no estado fundamental para o subnível p. Nesse ponto vale novamente retornar ao método de Pauling já esclarecido por nós neste capítulo¹⁰⁹.

Pauling utilizou seu conhecimento a respeito do número de elétrons de valência dos elementos e realizou ao longo do artigo, previsões relacionadas ao arranjo dos átomos nas moléculas e sobre a existência dos elétrons desemparelhados:

Para algumas moléculas poliatômicas podem ser feitas previsões sobre o arranjo atômico a partir do conhecimento da estrutura eletrônica ou vice-versa. Assim $\cdot\text{C}::\text{N}$: pode formar uma ligação σ_0 através do elétron desemparelhado do carbono e essa ligação se estenderá ao longo do eixo CN. Portanto, as moléculas $\text{H}:\text{C}::\text{N}$, $\text{N}::\text{C}::\text{N}$: e $\text{Cl}:\text{C}::\text{N}$: devem ser lineares. Isto foi verificado por dados espectrais de banda. (PAULING, 1931a, p. 1185)

Estendeu seu raciocínio e considerou além da possível geometria, o número de ligações e sobre o ângulo entre os ligantes. Vejamos um exemplo por Pauling discutido sobre o isocianeto que foi apresentado na forma de duas possíveis estruturas eletrônicas:

Uma decisão entre as duas alternativas poderia ser tomada determinando o arranjo atômico de um isocianeto, pois a ligação tripla dá uma molécula linear, com ângulo de 180° e a ligação dupla, resulta em uma molécula retorcida, com ângulo entre os ligantes variando de 90° a $109^\circ 28'$. (PAULING, 1931a, p. 1186)

Conforme verificado, o método de Pauling buscava prever com base no seu conhecimento químico e depois, verificar por meio dos dados empíricos, se suas suposições estavam de acordo. Para exemplificar este método de Pauling, na tentativa de explicar o paramagnetismo da molécula de O_2 , ele construiu a hipótese da ligação de três elétrons, que segundo sua suposição, forneceria evidências e explicações para as energias de ligações e os ângulos observados na molécula.

Entretanto, apesar das possibilidades investigadas para a molécula, o texto mencionou uma necessidade de um melhor tratamento matemático para a definição da natureza da ligação do O_2 (PAULING, 1931a).

Atualmente, segundo o trabalho de Pereira *et al.* (2017), a evidência do caráter paramagnético da molécula, só foi possível pelo desenvolvimento da Teoria dos Orbitais Moleculares e seu estabelecimento posterior as ideias desenvolvidas e publicadas de Pauling sobre a ligação de valência.

Aqui vale uma análise que extrapola o interesse dessa tese. No artigo analisado, Pauling utilizou como ferramenta a distribuição eletrônica, que no Brasil, tornou-se conhecida e

¹⁰⁹ Na página 129, quando escrevemos que Pauling antes da análise cristalográfica, tendo o conhecimento das possibilidades na ligação de valência dos elementos, imaginava a estrutura antes de levar o cristal aos raios X.

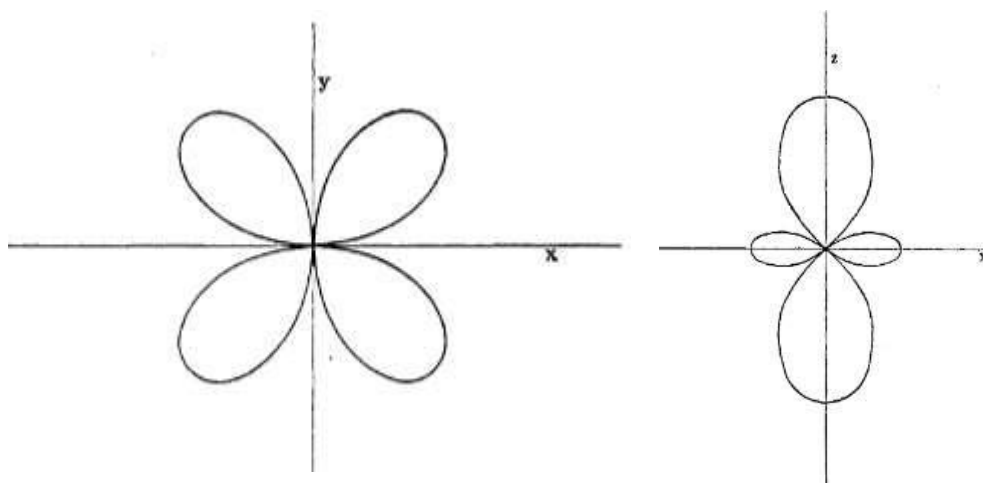
divulgada nos livros didáticos como “Diagrama de Linus Pauling” (BIANCO e MELONI, 2019, p. 149).

Entretanto não encontramos provas que evidenciam que o diagrama foi feito por Pauling. Porém ele foi acrescentado em seu livro de 1939, o que indica que, pelo modo como foi utilizado por Pauling, já era uma linguagem comum para aqueles que estudavam o emparelhamento dos elétrons e os arranjos eletrônicos espaciais em moléculas. O que vale uma pequena orientação sobre a validade de no Brasil, o diagrama de distribuição eletrônico ser ou não chamado de diagrama de Pauling. Segundo nossa proposta esse tipo de divulgação está incorreta.

Além de todos os pontos discutidos no primeiro artigo da série de Pauling a respeito das ligações químicas, ele verificou que as autofunções poderiam se combinar para a realização das ligações químicas em átomos dos elementos de transição que formam os compostos conhecidos como complexos metálicos.

Ele confirmou que esses compostos possuem número de coordenação de 4 a 6, ou seja, os metais desse grupo se encontram ligados a outros 4 ou 6 átomos ou íons. Nesse sentido, Pauling esclareceu que as autofunções d podem se combinar as demais autofunções s ou p para a formação das ligações químicas. Ele ainda informou sobre a força resultante das ligações quando ocorrem essas combinações e sobre o arranjo espacial dos átomos (PAULING, 1931a).

Figura 54 - Representação das autofunções d



Fonte: Pauling, 1931a, p. 1387-1388

Ele fechou o artigo fazendo uma discussão recorrente sobre o magnetismo das moléculas e íons, nesta série de trabalhos intitulados *The nature of chemical bond*. Com base em seu estudo teórico, pôde prever momentos magnéticos de compostos químicos e fazer

previsões sobre as ligações, sobre o arranjo espacial e entender as propriedades magnéticas em processos físicos e químicos. Em geral, nessa última parte do trabalho, Pauling dedicou-se aos elementos conhecidos como terras raras.

Em relação a esses elementos ele esclareceu que o momento magnético desses átomos ocorria em virtude do desemparelhamento eletrônico existentes no que ele chamou de “subcamadas 4f” (PAULING, 1931a, p. 1393) dentro de camadas 5s e 5p. Segundo o autor, essas camadas 5s e 5p externas, protegiam as camadas 4f incompletas e por isso, os elementos terras raras conservavam seus momentos magnéticos, mesmo após a realização de ligações químicas.

A diferença entre esses tipos de elementos de transição e os outros, como os do grupo do ferro, é que o subnível incompleto do ferro, por exemplo, se encontrava mais externo o que permitia que outros átomos, íons, moléculas e solventes, interagissem com força suficiente para “destruir, completamente ou parcialmente” (PAULING, 1931a, p. 1393) o sistema no átomo, responsável pela susceptibilidade magnética.

Como Pauling deu sequência a ligação do par de elétrons, o emparelhamento eletrônico nesses átomos, tenderia a acabar com essas propriedades magnéticas. Para esses metais de transição, é a disponibilidade das autofunções d que influenciavam nos momentos magnéticos, nas ligações e no arranjo espacial. Para aqueles complexos octaédricos, segundo Pauling, há uma dependência direta de suas propriedades magnéticas à formação da ligação do par de elétrons.

O segundo artigo desta série, Pauling (1931c) discutiu as ligações de um único elétron, como a que pode ocorrer em compostos borados, como o B_2H_6 e B_4H_{10} . Além disso, também apresentou a ligação com três elétrons, como as que podem ocorrer em compostos nitrogenados e em complexos com Fe trivalente. Estas ideias, embora inovadoras não resistiram a proposta para o entendimento da ligação química, por meio da Teoria dos Orbitais Moleculares (JONES, 2022).

Seguindo essa abordagem, para o caso das ligações de um elétron e de três elétrons o que na verdade ocorre, são ligações fracionárias, isto é:

Onde um átomo forma mais de uma ligação, com um único orbital, utilizando um único par de elétrons. O princípio subjacente da ligação deficiente em elétrons é usar todos os orbitais de baixa energia, uma vez que a ocupação de um par de meia ligação, [...] pode levar a uma energia mais baixa do que a ligação simples com um orbital desocupado. [...] No contexto das ligações B-H-B, os dois elétrons ocupam um orbital ligante e um orbital não-ligante, enquanto que um orbital não ligante e os antiligantes se encontram vazios. (JONES, 2022, p. 3)

Embora essa teoria tenha se desenvolvido pouco depois da proposta de Pauling, ela não aparece no livro que contém todos os seus trabalhos sobre a natureza da ligação química, e nem nas revisões posteriores que coincidem com a ascensão da teoria dos orbitais moleculares (PEREIRA, *et al.*, 2017).

De acordo com Hager (1995), Coffeey (2008), Gonçalves-Maia (2016) e Jones (2022), Pauling ao longo de sua carreira não aceitava propostas de colegas de pontos de vista diferentes, talvez seja por isso, que o entendimento das ligações químicas por meio da teoria dos orbitais moleculares, não tenha aparecido no livro de Pauling, conquanto foram produzidas novas edições do livro, atualizadas.

Refletindo um pouco sobre isso, se Pauling não aceitava propostas diferentes das suas e conforme escrito por Jones (2022): “atacava cientistas com pontos de vistas diferentes do seu próprio” (p. 3), novas ideias, para novas teorias e novas construções, que dependiam diretamente de outros colegas, podem ter permanecido, ao longo de sua carreira, longe dos seus olhares.

Para argumentar esse ponto de vista, Jones (2022) levou em consideração o amplo debate em torno da ligação de um único elétron descrito por Pauling (1931c). Esse tipo de ligação ocorre quando os átomos compartilham um único elétron. Neste ponto, Pauling citou o trabalho de um colega que concluiu que esse tipo de ligação somente ocorre, quando em uma determinada molécula, um dos átomos envolvidos é o hidrogênio.

Entretanto, Pauling (1931c) verificou que essa conclusão pode não ser válida, à medida que, ao considerar moléculas formadas por Li_2^+ e Na_2^+ , que apresentam energias de dissociação muito próximas as estruturas Li_2 e Na_2 , poderia levar a uma análise que viabilizaria alguma estabilidade, caso as moléculas fossem comprovadas. Isto é, para restringir apenas aos átomos de hidrogênio, deveria ser desconsiderado que outros compostos com ligações de um único elétron, não pudessem ser descobertos ou obtidos em nenhuma circunstância.

Foi nesse caso, que Pauling criticou os trabalhos de alguns colegas, generalizando a produção dos cientistas ingleses, que valorizavam as ligações de um único elétron e restringiam apenas às moléculas com átomos de hidrogênio: “O uso abundante das ligações de um elétron por alguns autores ingleses não tem justificativa” (PAULING, 1931c, p. 3229). Esta crítica foi destaca por Jones (2022).

Além disso, o autor também esclareceu que Pauling criticou a descoberta do cientista israelense Dan Shechtman (1941-) sobre seus estudos relacionados aos quase-cristais, responsáveis pela premiação do Nobel em 2011. Em entrevista ao jornal *The Guardian* em 2013, Shechtman chegou a dizer que Pauling em uma conferência científica disse publicamente:

“Danny Shechtman está falando bobagem, não existem quase-cristais, apenas quase-cientistas” (SHECHTMAN, 2013, sem paginação).

Ainda nesta entrevista Shechtman falou que Pauling “era muito insistente, muito seguro de si quando falava; ele era um orador extravagante” (SHECHTMAN, 2013, sem paginação). Essa segurança de Pauling e sua insistência, somada a certeza de que suas próprias ideias estavam corretas, podem ter levado os pares de Pauling a se distanciar do cientista.

“O prêmio Nobel de Dan Shechtman celebrou não só uma descoberta fascinante e bela, mas também uma determinação obstinada contra o ridículo da mente fechada de seus pares, incluindo os principais cientistas da época” (SHECHTMAN, 2013, sem paginação). Entretanto, o que nos marca nessa narrativa contada na entrevista, é que Pauling era insistente de acordo com as bases sólidas, construídas de seus conhecimentos obtidos ao longo de sua jornada acadêmica.

Gonçalves-Maia (2016) na introdução de sua biografia, esclareceu um pouco isso: “Pauling era um cientista firme, de convicções fortes. Envolveu-se em vários confrontos, rivalidades, quase sempre com razão, quase sempre com sucesso” (p. 10). Portanto, o ponto aqui, é destacar a influência que alguns conflitos podem ter no resultado final de uma determinada pesquisa por exemplo.

Neste sentido, até mesmo ideias de sua própria autoria, ou seja, ideias de Pauling, podem ter sido comprometidas, à medida que, talvez, dependessem de dados gerados por outros colegas para se concretizarem. Caso os pares de Pauling, possuíssem qualquer receio em fornecer o material para ele, ele poderia traçar outros caminhos e interpretações que, não necessariamente, eram os mais corretos e na ausência de dados, não condiziam com a realidade experimentada e observada.

Considerando o construto coletivo necessário à ciência, essas novas ideias, podem ter sido comprometidas por esses desencontros. Desencontros esses que surgiram no próprio CalTech com seu colega de trabalho Robert Andrews Millikan (1868-1953) que não aceitava a atenção de Noyes a Pauling.

Durante anos, Noyes manteve seu jovem gênio satisfeito, negociando novos espaços, apoiando as exigências salariais de Pauling e organizando promoções. Ele também interferiu em Millikan, que estava ficando irritado com o jovem professor assertivo. As repetidas ameaças de Pauling de ir embora, a menos que recebesse o que queria, deram a Millikan a impressão de um sujeito um pouco agressivo e cheio de si. (HAGER, 1995, p. 201)

Outro fato que ilustra bem as convicções fortes de Pauling, foi sua desavença com Dorothy Wrinch (1894-1976) uma matemática e bióloga inglesa, que publicou suas ideias sobre

as cadeias das proteínas, as quais se opunham as de Pauling. Conforme reconsideraremos mais tarde nesta tese, a Fundação Rockefeller, foi uma grande financiadora dos projetos de Pauling relacionados as proteínas.

O instituto financiava simultaneamente a pesquisa de Wrinch e ela, depois da publicação de Pauling e Coryell (1936), havia publicado um artigo com ideias contrárias as dele, sobre as estruturas das proteínas na forma de ciclois. Foi então, que a fundação, organizou um encontro entre os dois nos dias 26 e 27 de janeiro de 1938, para que pudessem dialogar sobre as estruturas divergentes (PAULING, 1987).

Alguns erros do trabalho de Wrinch foram pontuados por Pauling nessa conversa, segundo Pauling (1987, p. 286): “Formulei oito afirmações sobre o trabalho de Wrinch e mostrei a ela para seus comentários”. Segundo ele, ela não soube responder as suas questões. Para ele, o motivo era porque seu desenvolvimento era teórico e o ponto de vista estrutural, defendido pela pesquisa de Pauling, pautava-se “num princípio básico de investigação em física e química. O princípio de que a comparação com a natureza, através da observação e da experiência, é essencial” (PAULING, 1987, p. 286).

Posteriormente, a Fundação pediu que Pauling enviasse um relatório que avaliava a produção de Wrinch e a revisão que ele fez das publicações dela sobre a estrutura das proteínas, que apontava para uma falta de estabilidade da estrutura proposta na forma de ciclois¹¹⁰ (HAGER, 1995), levou a um artigo no qual, somado ao relatório, desmantelaram a carreira de Wrinch:

Pauling disse a Weaver [administrador das bolsas de pesquisas do Rockefeller] que os artigos de Wrinch eram desonestos, que tinha facilidade no uso da terminologia de químicos e biólogos, mas seus argumentos às vezes não são confiáveis e suas informações são superficiais. Ele disse que a revisão do trabalho dela o levou a pensar que era hora de publicar suas próprias ideias sobre a estrutura das proteínas. [...] Depois do relatório e do artigo de Pauling, a carreira de Wrinch estava em ruínas. Weaver recusou-se a renovar sua bolsa e ela não conseguiu encontrar outro financiamento para pesquisa. (COFFEY, 2008, p. 260)

A citação acima e o que vem sido construído mostra que a oposição de Pauling no caso da teoria de Wrinch para o arranjo da cadeia de polipeptídios, teve grande influência. Segundo

¹¹⁰ Segundo Langmuir (1939) seria uma estrutura cíclica, no qual o H do grupo amino é transferido para o grupo carbonila, o que o levava a configuração de um álcool. Deste modo, a unidade básica do aminoácido continuaria tendo o carbono central quiral e nas extremidades um resíduo de grupo amino, com duas valências disponíveis e no resíduo ácido, uma hidroxila com duas valências disponíveis. Segundo Langmuir, esta configuração teria “aumentado enormemente o número de estruturas possíveis permitidas a partir de uma unidade de quatro braços, em comparação com aquelas obtidas por unidades de dois braços” (p. 600), de cadeia linear.

a própria Wrinch a respeito da estrutura na forma de ciclos, “eles [Pauling e Niemann] não a refutam. Em particular, as suas declarações pretendem provar que uma estrutura em ciclo para uma proteína, seria menos estável do que uma estrutura em cadeia polipeptídica” (WRINCH, 1941, p. 333). Após a reunião com Pauling, “ela se sentiu pessoalmente atacada” (JULIAN, 1984, p. 891) pois não havia uma estrutura definida para as cadeias de proteínas.

Essa afirmação vai ao encontro da própria alegação de Wrinch. Logo após a publicação do trabalho de Pauling e do relatório enviado ao Rockefeller: “Pouco ou nada se sabe, sobre a estrutura de qualquer proteína desnaturada” (WRINCH, 1941, p. 331). As configurações vão surgir mais de uma década depois, pelo próprio Pauling inclusive e segundo Julian (1984), a teoria de Wrinch em relação as configurações em ciclos de cadeias de proteínas “estimularam muito pensamento e trabalho” (p. 891), sendo defendida pelo próprio Langmuir (JULIAN, 1984).

Retomando a análise das ligações de números ímpares, Pauling sugeriu que há existência de ressonância entre estados diferentes no emparelhamento de elétrons ímpares, por exemplo, como no caso dos compostos como NO o que justificava a existência e estabilidade destas ligações químicas.

Para explicar o conceito da ligação de um único elétron, o autor por meio das fórmulas eletrônicas de Lewis, para os elétrons localizados no último nível eletrônico, esclareceu que nos compostos borados citados no parágrafo anterior, as estruturas previstas são capazes de explicar o comportamento químico destes compostos incomuns, que por realizarem ligação com um único elétron do hidrogênio, justificam a fácil liberação deste elemento em água, além de serem agentes redutores poderosos.

Figura 55 - Ligações com um único elétron



Fonte: Pauling (1931c), destaque dos autores

Pauling (1931c) pontuou sobre os possíveis estados de ressonância das moléculas e por meio deles, buscou justificar a ligação de um único elétron, conforme exposto na figura acima, ou até mesmo a ligação de três elétrons, que existiam em estados teóricos alternados, com o mesmo valor de energia. Assim, ele informou que a ressonância se refere a energia da molécula

e é obtida pela diferença entre a energia da forma mais estável e a média da energia de todas as demais formas disponíveis.

Para organizar os estados de ressonância possíveis em uma molécula, Pauling (1931c) esclareceu que esses estados podem ser encontrados a partir das diversas maneiras possíveis de organizar os elétrons de valência em uma molécula, o que resulta em diversos arranjos possíveis para uma mesma molécula, mas não esclareceu bem essa propriedade. No quinto artigo da série, nos pareceu que ele irá fazer isso melhor. Vamos guardar certa cronologia por enquanto.

O texto esclareceu que as formulas eletrônicas não devem ser entendidas como os arranjos das moléculas, mas como as possibilidades dos átomos envolvidos por meio das ligações químicas. Como para Pauling a ligação é o par de elétrons, as ligações de um e três elétrons são apenas possibilidades.

Este último tipo foi esclarecido que as forças de ressonância para este caso são sempre repulsivas, o que seria bem difícil a estabilidade desta ligação. Entretanto, Pauling (1931c) considerou que, caso os núcleos sejam idênticos, ou quase idênticos, os cálculos teóricos indicavam a possibilidade na formação da ligação, o que, por meio de estruturas de ressonância, levaria a estabilidade da ligação, por exemplo, entre dois átomos que possuam um par e apenas um elétron respectivamente, como para He_2^+ .

Posteriormente no artigo, o autor atacou essa análise para justificar estruturas de ressonâncias possíveis em moléculas conhecidas, de acordo com as ligações com um e com três elétrons (1931c). Retomou a molécula do oxigênio e indicou que a ligação de três elétrons poderia ser uma justificativa para o paramagnetismo da molécula: “Portanto, a molécula normal de oxigênio contém um par de elétrons numa ligação e duas ligações de três elétrons”. (PAULING, 1931c, p. 3233)

Pelo nosso conhecimento atual, vimos muitas limitações no modelo aplicado por Pauling para entender a ligação química, porém, este segundo artigo, deve ter o ajudado a produzir mais conceitos abordados nos demais artigos desta série. No terceiro artigo de Pauling sobre a natureza da ligação química (1932a) ele avaliou a mudança de caráter das ligações entre os compostos químicos, ou seja, os limites para um determinado composto ser considerado molecular ou iônico.

Investigou neste trabalho a transição entre os dois estados. Vamos adiantar que ele não chegou em lugar algum, isto é, a transição entre as duas formas permaneceu indefinida, entretanto ele buscou se a transição entre os dois tipos de ligação ocorreria continuamente ou mostraria no processo descontinuidades. Isto é, o que Pauling (1932a) buscou verificar era se existem tipos intermediários entre os dois extremos.

Inicialmente Pauling (1932a) esclareceu que as propriedades de qualquer composto químico estão vinculadas essencialmente a dois fatores. O primeiro refere-se a forma como os átomos são unidos, que resultam do entendimento se a ligação química é iônica, covalente ou metálica.

O segundo fator de acordo com Pauling (1932a) é o arranjo espacial dos átomos, que indica como os átomos podem influenciar uns nos outros e influenciar o comportamento físico-químico geral da estrutura. Portanto, de acordo com o estudo realizado nesta tese, entender o arranjo espacial, descrever completamente a posição dos átomos numa estrutura química, indica o comportamento de um determinado composto em algumas situações.

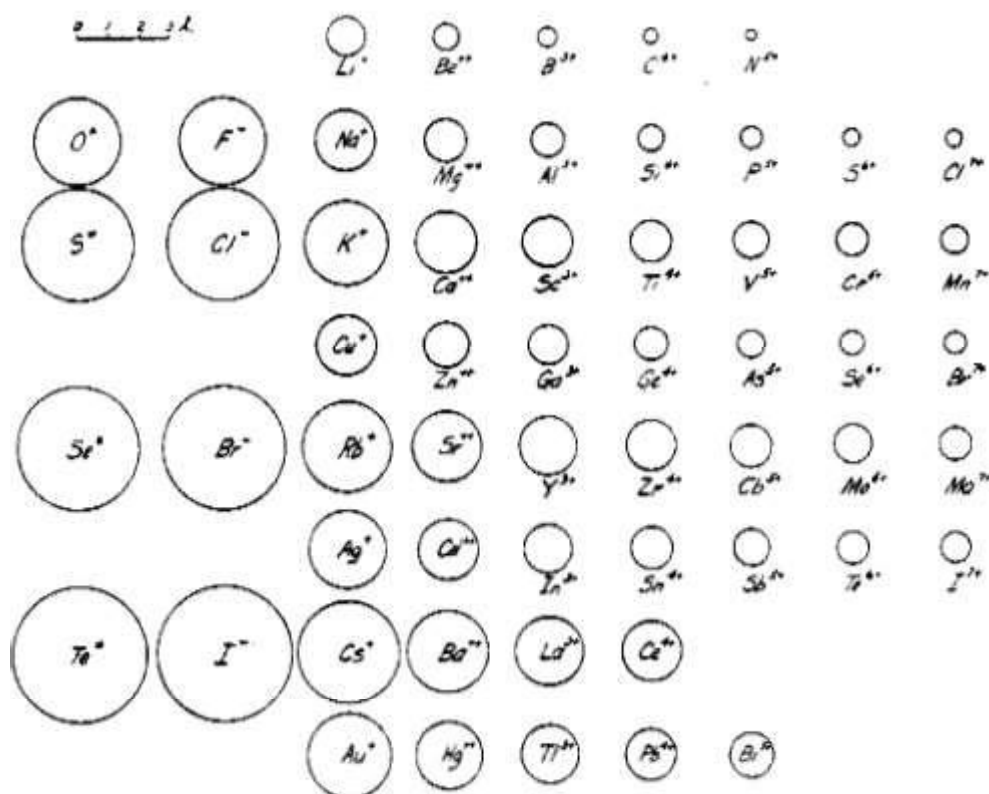
Conforme vimos nesta tese, este entendimento só foi possível graças ao interesse dos cientistas nos raios e no desenvolvimento de todo o aparato necessário à descoberta dos raios X. Posteriormente, a evolução deste entendimento e a especialização da comunidade científica para interpretar as manchas de difração pelos cristais, levaram ao conhecimento espacial dos átomos em cristais e amadureceram o entendimento da ligação química:

A descrição satisfatória do arranjo dos átomos em um cristal ou molécula requer a determinação completa da posição dos átomos, uns em relação aos outros. [...] é claro que existe uma estreita relação entre o arranjo atômico e o tipo de ligação química. (PAULING, 1932a, p. 989)

Ou seja, à medida que o arranjo espacial dos átomos muda, há uma mudança nas interações entre os átomos e por consequência, no tipo de ligação. Entretanto, Pauling salientou que em sistemas que possuem o mesmo tipo de ligação, por exemplo ele utilizou os fluoretos dos elementos do 3º período da tabela periódica, mas que diferem em suas temperaturas de fusão, o fator estava relacionado ao arranjo espacial que influenciava na interação entre os compostos: “a volatilidade não depende principalmente do tipo de ligação, mas do arranjo dos átomos e da distribuição das ligações” (PAULING, 1932a, p. 989).

Seu método de investigação neste artigo, foi primeiramente caracterizar os diferentes tipos de ligações químicas. Sobre os compostos iônicos, Pauling (1932a) apresentou um conjunto de raios iônicos estudados a partir dos raios X, conforme se encontra na imagem a seguir:

Fig. 56 - Raios Iônicos



Fonte: Pauling, 1932a, p. 990.

Conforme é possível observarmos, merece destaque na figura o entendimento do tamanho dos íons em uma rede cristalina. Além disso, pesquisas como a de Fontes *et al.* (2001) indicam que a substituição de íons em estruturas minerais, ocorrem normalmente pela semelhança entre os tamanhos dos íons, o que foi também destacado por Pauling (1932a): “esta é a razão pela qual a hidroxila e o íon flúor [fluoreto] muitas vezes substituem um ao outro de forma isomorfa em minerais como o topázio” (p. 991). Deste modo, devida a essas possibilidades de reflexão, os tamanhos dos íons são interessantes na análise das propriedades e do comportamento de alguns cristais.

De acordo com o texto, Pauling (1932a) propôs que a ligação iônica ocorre entre um cátion e um ânion e é formada pela transferência de um ou mais elétrons do cátion para o ânion, resultando na formação de íons com cargas opostas que se atraem mutuamente e que se mantêm unidos por atração eletrostática, que segundo o autor, influencia nos pontos de fusão e ebulição dos compostos.

Sobre a ligação covalente, o autor iniciou explicando o ponto de vista defendido em sua carreira sobre o par de elétrons. Afirmou que a mecânica quântica permitiu um acréscimo de entendimento nas questões que a teoria do par não alcançou, por exemplo: “força e a mútua orientação das ligações que podem ser formadas por vários átomos” (PAULING, 1932a, p. 993). Isto é, como vimos, devido a construção teórica em relação a função de onda, foi possível explicar o arranjo espacial dos átomos em moléculas e em cristais, dentre eles, a justificativa para o carbono tetraedro e os ângulos entre os ligantes nos compostos orgânicos.

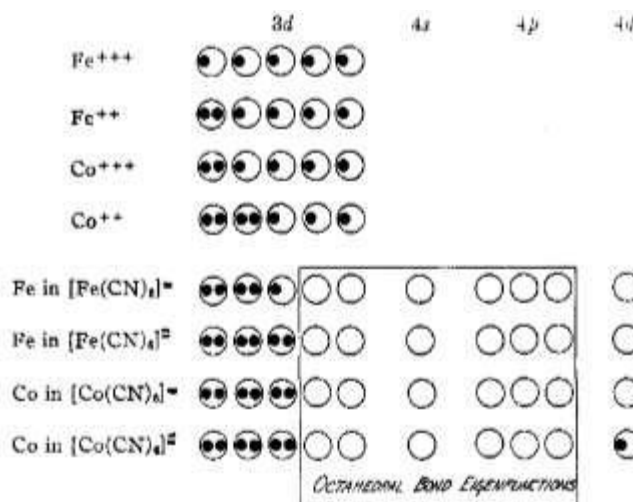
Na maioria dos átomos que formam quatro ou mais ligações, as autofunções s e p não mantêm sua identidade, mas ao invés disso, se combinam para formar novas funções próprias, adequadas a essas ligações. [...] Este resultado fornece imediatamente a justificativa da mecânica quântica do átomo químico do carbono tetraédrico com todas as propriedades, como a rotação livre em torno de uma ligação simples. (PAULING, 1932a, p. 994)

Pauling (1932a) ainda retomou a relação das combinações das autofunções para o número elevado de ligações de pares de elétrons compartilhados que os metais de transição podem fazer, combinando as autofunções d com as autofunções s e p dos elétrons de valência, reforçando umas das regras iniciais propostas no seu primeiro artigo (1931a), no qual as ligações ocorreriam no espaço, onde a direção das combinações originasse autofunções mais fortes, esperando que o níquel bivalente, complexos de paládio, cobre, prata e ouro trivalentes, possuam configuração quadrática ao invés de tetraédrica.

Para os complexos formados por cobalto trivalente, paládio quadrivalente e platina ele ressaltou que as combinações das autofunções resultam em seis autofunções fortes e equivalentes, direcionando as ligações para os cantos dos octaedros. Esclareceu que na formação das ligações octaédricas, há um número limitado de autofunções 3d que podem utilizadas para serem ocupadas por elétrons não ligados.

O que retorna ao que falamos anteriormente sobre as configurações eletrônicas e os diagramas de energia. Embora apenas se assemelhe ao diagrama conhecido nossa hipótese é que como o autor não referenciou esta construção, ele já era de uso comum para o entendimento de dados espectroscópicos e por isso foi simplesmente apresentado e apenas a parte específica que se encontraria dentro do contexto das combinações das autofunções para a formação da ligação química.

Figura 57 - Diagrama que representa uma parte da configuração eletrônica de alguns metais de transição



Fonte: PAULING, 1932a, p. 995

Veja que não há distinção de diferenças de energias nos subníveis, algo que sustenta ainda mais nossa hipótese contrária a citar o diagrama, como de autoria de Pauling. Prosseguindo no artigo, o autor vai buscar, depois de resgatado tudo que havia produzido em termos das ligações químicas, esclarecer sobre o possível limite entre as duas formas de ligações, ou seja, se a transição entre as formas de ligações é contínua ou não.

Embora tenha apresentado uma reflexão bem ampla sobre esse assunto, o texto sugeriu que não há uma definição sobre essa questão, ou seja, em sua análise o autor não determinou uma regra constante que determina o tipo das ligações em diferentes estados que mantém moléculas unidas antes de uma determinada transição. Segundo os parâmetros utilizados, “nenhuma fórmula eletrônica sozinha, pode ser atribuída a uma molécula” (PAULING, 1932a, p. 996).

Fechamos a análise deste artigo esclarecendo que como Pauling não conseguiu determinar o tipo de ligação na transição, conforme indicado no parágrafo anterior, ele se embasou nessa hipótese e propôs que ao invés de mudarem repentinamente de uma ligação para outra, o modelo alterna em um estado ressonante intermediário. As ligações químicas poderiam segundo sua hipótese, ser melhor definidas por meio da ressonância entre os estados de ligações e uma determinada ligação química, poderia ter mais característica de um tipo ou de outro e não seria puramente iônica ou puramente covalente.

Na última parte do artigo ele evidencia bem isso:

Foi desenvolvido um método para análise do tipo de ligação baseado em curvas de energia eletrônica. Sua aplicação mostra que as moléculas de haletos

alcalinos são essencialmente iônicas, HF é bastante iônico, enquanto HCl, HBr e HI contém ligações de pares de elétrons. O estado normal para o CO corresponde a ambas estruturas :C::O: e :C:::O, sendo esta última predominante. (PAULING, 1932a, p. 1003)

De acordo com a citação acima, Pauling afirmou que são “essencialmente”, “contém ligações de pares” e “predominante”, isto é, essas expressões demarcam um contínuo estado de transição entre as moléculas, podendo existir um predomínio de uma forma em relação a outra.

No quarto artigo da série, acreditamos ter encontrado o assunto de maior relevância e com a maior aplicabilidade dos conceitos propostos por Pauling para as ligações químicas, à medida que, como consequência deste trabalho, foi possível fazer previsões mais assertivas sobre a forma de ligação predominante em determinados compostos. Nesse artigo ele vai analisar a eletronegatividade, como tema principal do trabalho e suas implicações na compreensão da natureza da ligação química.

Entretanto, a eletronegatividade, conforme já vimos a utilização de Langmuir, não possui sua origem em Pauling. O trabalho de Jensen (1996) esclareceu que ele remonta as obras de Amedeu Avogadro (176-1856) e de Berzelius do início do século XIX. O autor coloca duas bases de conhecimentos fundamentais para o desenvolvimento da eletronegatividade: a afinidade química que pode demonstrar semelhanças e diferenças no caráter químico entre os elementos¹¹¹ e a relação deste caráter as propriedades elétricas observáveis.

Neste sentido, a afinidade se relacionava a atração dos elementos, que formavam substâncias de propriedades distintas àqueles originais. A segunda base para o desenvolvimento da eletronegatividade, se encontra dependente da descoberta da eletricidade no final do século XVIII e de suas implicações como a atração entre as partículas de cargas opostas (JENSEN, 1996).

Avogadro combinou o antagonismo relacionado ao conceito da neutralização dos ácidos “a todas as interações de produtos químicos, sejam elas envolvendo substâncias simples ou compostas” (JENSEN, 1996, p. 12). Deste modo, ele criou uma escala de acidez universal, em que cada substância poderia ser agrupada por sua característica de acidez e quanto menos ácido, mais alcalina ela seria (JENSEN, 1996).

A partir do oxigênio, que Avogadro considerou um dos mais ácidos, as substâncias poderiam ser distribuídas e quanto maior a separação delas, maior seria a interação entre elas, maior a afinidade química. Entretanto, ao se aproximar do trabalho de Humpry Davy (1778-

¹¹¹ Como estamos falando de final do século XIX a nomenclatura utilizada não era similar a nossa. Ao escreverem sobre os elementos, os autores referiam-se a “corpos” (Jensen, 1996, p. 12), entretanto, utilizaremos a noção atualmente conhecida ao longo desta tese.

1829) verificou que em sua escala, havia uma classificação implícita relacionada a carga elétrica.

A separação ácida marcava a tendência que as substâncias agrupadas possuíam de adquirir carga negativa, logo quanto mais alcalino, maior seria a tendência de adquirir carga positiva, o que, segundo Jensen (1996) não deixa de ser uma escala de eletronegatividade.

Por último temos a aproximação de Berzelius que ao estudar a formações das substâncias por meio de reações químicas e relacioná-las aos seus tipos de cargas, considerou que os átomos eram possuidores de cargas elétricas e que elas poderiam variar dependendo das combinações, menos o oxigênio, que segundo ele “possui caracteres eletroquímicos absolutos e invariáveis”. (BERZELIUS, 1813, p. 153)

Neste sentido, ele propôs uma relação entre a afinidade química e a eletricidade característica das substâncias. Quanto maior a afinidade, maior seria a intensidade dessa eletricidade, chamada de “polaridade elétrica” (BERZELIUS, 1813, p. 153). Sendo assim, nas combinações químicas uma determinada substância assumiria um polo positivo, enquanto que a outra, um pólo negativo e concluiu que: “um corpo que predomina o polo positivo, isto é, que contém um excesso de eletricidade positiva, constitui um corpo eletropositivo e vice-versa” (BERZELIUS, 1813, p. 153).

A partir das decomposições experimentadas por Berzelius ele propõe que “daqui por diante, eu [Berzelius] irei chamar aqueles corpos coletados em volta do polo negativo de eletropositivos e aqueles, coletados ao redor do polo positivo de eletronegativos” (BERZELIUS, 1813, p. 157), o que nos leva a extrapolar que além de Pauling e Langmuir, a criação do termo segundo esta pesquisa tem demonstrado, possui origem em Berzelius.

Além disso, antes mesmo da escala de eletronegatividade proposta por Pauling em 1932b, Avogadro já havia dado o pontapé inicial para essa compreensão. Entretanto, no artigo de 1932b, por meio de estudos relacionados as energias de ligação, a tabela de Pauling permite fazer considerações iniciais dos tipos de ligações. Pauling seguiu o conceito que já havia sendo trabalhado por Langmuir, no qual a eletronegatividade relaciona-se a capacidade de um determinado átomo de atrair elétrons.

Seu estudo permitiu relacionar as valências dos elementos e foi capaz de construir uma escala numérica de eletronegatividade. Uma propriedade inferida por Pauling (1932b) e discutida no artigo é a “aditividade” (p. 3572) que de acordo com o texto, ela permite a determinação da energia de ligações simples e por consequência da eletronegatividade. Logo, uma boa utilização a partir da compreensão das energias de ligação, é sua utilização para a percepção do arranjo estrutural dos átomos em uma molécula.

Vale destacar ainda, que segundo o artigo, as propriedades de uma ligação são obtidas pelo estudo quântico relacionado a sobreposição das funções de onda de um único elétron e não são afetadas por outros átomos da molécula, o que simplificaria o entendimento, à medida que são descartadas as interferências de outras funções de onda dos demais elétrons dos átomos envolvidos na formação de uma determinada molécula.

Aqui temos outro ponto marcante que confirmou uma prática metodológica já analisada nesta tese. Suas suposições, pontos de partida arbitrários, baseados em um sólido entendimento da mecânica quântica e seu amplo domínio na cristalografia dos raios X que permitiram entender e localizar os átomos em estruturas espaciais de muitos compostos químicos.

Além de compreender a ligação do par de elétrons, todas essas características desenvolvidas, permitiram-lhe *insights* que, lhe influenciaram ao longo do tempo na determinação e compreensão de outras estruturas moleculares.

Não é essencial a discussão da divulgação dos desvios da aditividade, para que as quantidades de energias sejam conhecidas. Mas é conveniente lidar com valores definidos para as energias de ligação, mesmo que sejam relativos a um ponto de partida escolhido arbitrariamente então e os valores fornecidos, foram utilizados neste artigo. (PAULING, 1932b, p. 3574)

A propriedade aditividade indica que a energia de uma ligação covalente pode ser determinada pela adição, pelo somatório das energias das moléculas dos átomos individuais, envolvidos na ligação. Porém, conforme citado acima, Pauling afirmou que não havia necessidade do conhecimento dela para a compreensão da escala desenvolvida.

Na construção do artigo, Pauling (1932b) fez uma breve discussão sobre as ligações preferencialmente iônicas e aquelas preferencialmente covalentes. Nestas últimas partiu de átomos iguais para afirmar que se cada átomo contribui com um elétron na ligação do par compartilhado, a ligação seria considerada uma “ligação covalente normal” (p. 3571).

Para átomos diferentes, Pauling (1932b) considerou adicionar um termo iônica na equação da função de onda da ligação covalente normal, deste modo, um átomo considerado mais eletronegativo, atrairia mais os elétrons da ligação covalente.

Ainda em relação a essa propriedade, como ela é a soma das energias das ligações covalentes normais das moléculas dos átomos individuais, espera-se que a energia final seja maior do que a da ligação covalente normal e segundo o autor quanto maior o caráter iônico da ligação, maior será o valor da aditividade. Embasou essa hipótese nos dados empíricos dos hidretos de halogênios, no qual o valor da aditividade para o HF era superior e portanto, “amplamente iônico” (PAULING, 1932b, p. 3572).

Para nós entendermos a relação desta propriedade arbitrária e os dados empíricos das energias de ligação de alguns compostos e podermos compreender o caminho percorrido por Pauling no artigo, abaixo se encontra uma figura que o autor compara a atividade e as energias das ligações.

Figura 58 - Aditividade e energias de ligações

	H:H	F:F	Cl:Cl	Br:Br	I:I
Bond energy	4.44	2.80	2.468	1.962	1.535 v. e.
		HF	HCl	HBr	HI
Actual bond energy		6.39	4.38	3.74	3.07
Predicted from additivity		3.62	3.45	3.20	2.99
Δ		2.77	0.93	0.54	0.08
		ClF	BrCl	IBr	ICl
Actual bond energy		3.82	2.231	1.801	2.143
Predicted from additivity		2.63	2.215	1.748	2.001
Δ		1.19	0.016	0.053	0.142

Fonte: PAULING, 1932b, p. 1573.

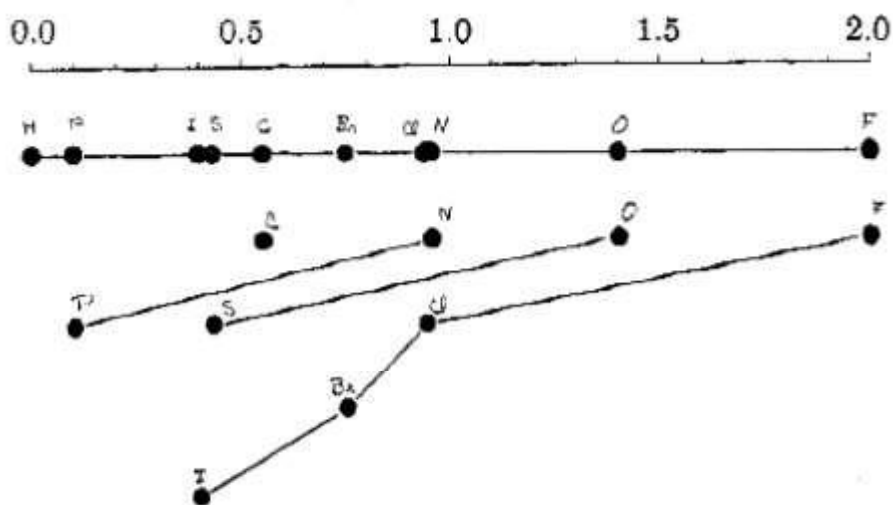
Na imagem anterior há a energia da ligação real e a energia da ligação prevista segundo a propriedade arbitrária, determinada por Pauling. A energia da ligação real, determinada experimentalmente enquanto que a energia prevista foi calculada segundo os parâmetros apresentados anteriormente, em relação ao somatório das energias das ligações nos átomos individuais. O delta é o desvio da aditividade, que quanto maior, mais forte a ligação (PAULING, 1932b).

Na tabela, para HF e HCl a energia da ligação real é maior do que a prevista, indicando que a ligação é mais forte que o esperado, entretanto para ClF e ICl, a energia real é menor que a energia prevista, sugerindo que a ligação é mais fraca do que o esperado, permitindo ao autor, adquirir informações e fazer previsões sobre a natureza da ligação e a força relativa em diferentes tipos de ligações químicas.

Pauling (1932b) fez essa comparação entre dados empíricos e a aditividade em boa parte do seu artigo. Utilizou exemplos de haletos, compostos nitrogenados com oxigênio e muitos compostos de carbono, até culminar numa tabela de eletronegatividade, cujo valor do delta, do desvio da aditividade, seria análogo a eletronegatividade.

Portanto, desta propriedade arbitrária, ele propôs a construção da tabela de eletronegatividade e aplicou sua hipótese pautada em métodos termoquímicos de determinações das energias de ligações. Abaixo se encontra um pequeno mapa proposto no artigo para a eletronegatividade de alguns elementos não metálicos.

Figura 59 - Escala de Eletronegatividade



Fonte: PAULING, 1932b, p. 3578.

Por fim, Pauling (1932) com base na escala acima, considerou que, embora a eletronegatividade não seja análoga a propriedade periódica conhecida como afinidade eletrônica, elas estão intimamente ligadas e concluiu frente ao sistema periódico que “o flúor e o oxigênio são de longe, os átomos mais eletronegativos, com o flúor mais eletronegativo que o oxigênio” (p. 3582).

Como consequência disso, ele propôs a molécula OF_2 não poderia ser chamada de óxido, mas de “fluoreto de oxigênio” (p. 3582). Para reiterar o raciocínio, ele destacou que e o Cl_2O poderia ser chamado de “óxido de cloro, sendo o elemento mais eletronegativo, escrito por último” (p. 3582).

Atualmente o conceito de eletronegatividade pode ser considerado de extrema importância e somado a proposta de Pauling, “é usado para compreender a polaridade das ligações, os momentos dipolares das ligações, as diferenças de energia das ligações e para obter uma compreensão qualitativa dos processos químicos” (ACCORINTI e LABARCA, 2020, p. 3474).

Accorinti e Labarca (2020) também reiteraram que a eletronegatividade, como Pauling esclareceu em seu trabalho, não é uma propriedade “que pode ser determinada experimentalmente” (p. 3474), entretanto, o seu entendimento pode levar a compreender a natureza da ligação química, além das relações entre os átomos em determinadas estruturas com determinados arranjos espaciais, levando a justificativa das propriedades observáveis de algumas moléculas.

Os três últimos artigos de Pauling, segundo a importância de refletir sobre o entendimento de Pauling em relação a natureza da ligação química, não apresentam ideias pioneiras, mas contemplam as mesmas propostas já publicadas nos artigos anteriores por Pauling. A dinâmica aqui é aplicar as ideias derivadas de seu conhecimento sobre a mecânica quântica e sobre o par de elétrons compartilhados, a exemplos que não foram abordados mais especificamente.

O quinto artigo de Pauling e Wheland¹¹² (1933a) possui como base teórica para o entendimento da ligação química a teoria da ressonância. Focando na análise de compostos orgânicos aromáticos, ele inferiu na determinação das estruturas de benzeno, radicais de hidrocarbonetos e naftaleno, baseado na mecânica quântica. Ele concluiu que a ressonância entre as estruturas é a principal responsável pela estabilidade nos hidrocarbonetos.

Segundo o desenvolvimento de Pauling, a ressonância nessas moléculas corresponde a uma mistura de estados, cinco para o benzeno e 42 estados para o naftaleno. Entretanto, notamos que Pauling, já não trata mais as autofunções por esse nome e as chama de funções orbitais. Atribuimos essa mudança a definição proposta no trabalho de Mulliken (1932).

Nesse sentido, Pauling e Wheland (1933a) tratou de combinar os orbitais s com dois orbitais p, ambos dos elétrons de valência e verificou que essas combinações formam órbitas no plano do anel de ligações simples entre dois carbonos adjacentes, sendo que o quarto orbital, permanece inalterado, perpendicular ao plano das ligações dos carbonos no anel.

Verificou que independente da forma adotada, devido a essas combinações dos três orbitais, todas as estruturas de ressonância possuem as mesmas configurações descritas, o que justifica a estabilidade destes compostos, inclusive dos possíveis radicais gerados por essas espécies químicas: “é a ressonância entre as estruturas que confere à molécula, suas propriedades aromáticas peculiares” (PAULING e WHELAND, 1933a, p. 365).

Ou seja, a deslocalização dos elétrons nos compostos aromáticos, leva a maior estabilidade e a propriedades químicas únicas. Em relação aos radicais livres, Pauling e Wheland (1933a) também afirmaram que é a deslocalização dos elétrons nas diferentes estruturas para um determinado radical de hidrocarboneto que possibilita a sua formação e estabilização. No artigo é possível percebermos que o método de Pauling se respalda nas

¹¹² Esse quinto artigo marca uma série de trabalhos que Pauling publicou com outros autores. No caso, George W. Wheland (1907-1962) na época em que trabalhou com Pauling, entre os anos 1932 a 1936, era um recém doutor de Harvard bolsista da *National Research Fellowship*, o qual dedicou-se em seu pós-doutorado com Pauling, à compreensão e propagação da teoria de ressonância, aplicada aos compostos orgânicos (STROM, 2013).

ligações de valência e na mecânica quântica para esclarecer que a ressonância, poderia ser responsável pela construção de muitos arranjos espaciais em moléculas orgânicas.

No mais, nesse artigo, Pauling questionou algumas situações em que as diferentes estruturas de ressonância não foram capazes de explicar a estabilidade de alguns compostos. Segundo o autor, nessas situações deveriam ser observadas a natureza de alguns tipos de ligações no interior da molécula que podem possuir um caráter iônico adicional em um determinado grupo funcional.

Por fim, essas “ligações assimétricas” (PAULING e WHELAND, 1933a, p. 374) presentes em grupos funcionais, são responsáveis pelas diferentes estabilidades entre alguns compostos orgânicos. No sexto artigo da série de Pauling e Sherman¹¹³ (1933b), publicado no mês seguinte a publicação do quinto artigo, a temática foi a mesma, entretanto, ao invés de cálculos genéricos, obtidos de aproximações respaldadas pela mecânica quântica, ele utilizou dados empíricos termoquímicos tabelados para as energias de ligação.

Foram muitos cálculos e muitas estruturas com suas respectivas energias de ressonância que respaldavam a contribuição de determinadas formas para o arranjo de uma molécula. Os autores verificaram em seus cálculos que o valor das energias de formação das moléculas era superior ao esperado e remeteram este excesso as contribuições das estruturas de ressonância, que de acordo com o trabalho anterior, possibilitavam um ganho de estabilidade na molécula.

No último artigo da série, Pauling e Sherman (1933c) fizeram o mesmo que o trabalho anterior e se não levarmos em conta os diferentes compostos analisados, o trabalho não trouxe novas contribuições. Além de afirmar que utilizou o mesmo tratamento na análise de outros compostos de cadeia orgânica, isto é, cálculos sustentados pela mecânica quântica e pela teoria de valência do par de elétrons.

Afirmou que a discussão era análoga àquela realizada em seu artigo anterior, sobre o benzeno e naftaleno, isto é, a estabilidade encontrada em alguns compostos a partir de suas diferentes configurações espaciais em equilíbrio por ressonância:

O tratamento da mecânica-quântica aplicada anteriormente ao benzeno, naftaleno e aos radicais livres dos hidrocarbonetos é usado no cálculo da energia de ressonância da conjugação extra em sistemas com duplas [...]. Esta discussão que é apresentada nas páginas seguintes, é muito semelhante àquela fornecida anteriormente para benzeno, antraceno e os radicais livres de hidrocarbonetos e, da mesma forma, levou a uma esclarecedora análise qualitativa e explicação semiquantitativa das propriedades dos sistemas. (PAULING e SHERMAN, 1933c, p. 679)

¹¹³ Segundo Boletim do CalTech do ano de 1934, Jack Henry Sherman foi um químico que graduou-se e recebeu seu doutorado no CalTech, no ano anterior a publicação do artigo com Pauling.

Ao longo de todos os trabalhos analisados, podemos perceber que Pauling conciliou o que aprendeu com os físicos em seu doutorado para reinterpretar a química, mantendo a proposta clássica de Lewis, do par compartilhado entre átomos. Dentre os assuntos que podemos destacar das grandes contribuições de Pauling nesta série de artigos, temos o desenvolvimento da teoria de valência que respaldou sua análise teórica em relação às ligações químicas.

Além disso, Pauling verificou que era possível combinações entre os orbitais atômicos para permitir a estabilidade de muitas moléculas a partir de novas possibilidades de ligações. Ele também desenvolveu uma tabela numérica de eletronegatividade, que permitiu uma fundamentação geral sobre uma tendência de tipos de ligações químicas entre as moléculas.

Por fim nos últimos três artigos, por meio da teoria da ressonância, ter apontado que em muitos compostos, especificamente orgânicos, que se unem por meio de duplas ligações, poderiam possuir mais de uma estrutura eletrônica que justificavam o arranjo espacial dos átomos e elas, contribuía de igual forma para a estabilidade da molécula.

Um das grandes críticas ao desenvolvimento quântico de Pauling remete a superposição dos orbitais (PAN e FRENKING, 2021), algo que já esclarecemos como limite para a teoria de valência, visto que, de acordo com esta forma de pensar, só podem ocorrer combinações construtivas entre os orbitais, o que restringe ainda mais o pensamento sobre as ligações químicas.

Segundo essa proposta, somente ocorrem ligações químicas entre átomos que possuem elétrons desemparelhados o que deixaria de fora a análise de compostos como o BeH_2 , nos quais poderiam aproveitar os orbitais vazios no nível de valência e desemparelhar seus elétrons, de modo que a energia resultante desta deslocalização dos elétrons, ainda seria menor que a energia gasta para a excitação dos elétrons (DUARTE, 2001).

5 A DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL DO DNA E OS ESTUDOS DE LINUS PAULING

Ao longo desta tese vimos que a pesquisa desenvolvida até aqui, além de relacionar a importância do contexto histórico para o entendimento das ligações químicas a partir dos raios catódicos, teve alguma influência no surgimento de técnicas experimentais e teóricas capazes de lançar luz sobre a compreensão da ligação química para a determinação de estruturas cristalinas.

Deste modo podemos afirmar que a técnica de difração dos raios X esclareceu sobre a distância entre os átomos e que todo o contexto discutido nesta tese, potencializou a compreensão da ligação química, influenciando nos estudos que levaram Pauling à Europa para se aprofundar na proposta do par compartilhado de Lewis.

Neste sentido, acreditamos ter conseguido extrapolar a visão clássica de Lewis sobre a ligação química do “par de elétrons compartilhado” (PACHECO e FREITAS-REIS, 2020, p. 145), apresentando o resultado da pesquisa de Pauling publicada sob o nome *The Nature of Chemical Bond*. Com base nesses dados, Pauling se debruçou para compreender a força das ligações e a eletronegatividade, que o levou a uma distinção geral entre tipos de ligações. Além disso, seus estudos sobre as combinações dos orbitais, foi um dos pioneiros para o desenvolvimento da proposta de hibridização.

Vejamos um trecho de uma carta de Pauling, escrita a Charles Coulson (1910-1974), por ocasião da publicação do livro de Coulson:

Pode ser que quando falo de hibridização eu esteja usando um significado diferente para o termo, do que outras pessoas por aí dizem. Isso me leva a outro comentário sobre seu livro. A menos que eu tenha cometido um grave descuido com o trabalho de outras pessoas, descobri (ou inventei) a hibridização e fui o primeiro a publicar a maior parte do material contido no seu capítulo 8 que possui o título Hibridização (posso dizer que não utilizei essa palavra nos meus primeiros artigos). A primeira menção à combinação do orbital s e dos orbitais $3p$ para formar quatro orbitais direcionados aos cantos de um tetraedro regular foi feita em meu artigo de 1928. Uma discussão detalhada da hibridização, com discussão das integrais de sobreposição e da força dos orbitais de ligação, dos orbitais híbridos tetraédricos, dos híbridos trigonais e lineares e assim por diante, foi apresentada em meu artigo de 1931. Acho que meu artigo de 1931 poderia muito bem, ter sido referenciado. (PAULING, 1952, f. 02)

Coulson era um matemático que desenvolveu princípios teóricos relacionados a aplicação da mecânica quântica à química e ao entendimento das ligações químicas. Na visão de Simoes e Gavroglu (1999) e de acordo com o explícito na carta acima, ele foi duramente

criticado por Pauling por não ter sido creditado, pelo pioneirismo dos estudos em relação a hibridação.

Pauling, embora não tivesse sugerido o nome hibridização, forneceu as bases para seu entendimento, relacionado as combinações das autofunções para as possibilidades de ligações do carbono (PARK, 2000). Sendo assim nesse primeiro momento, por meio de um viés histórico, faremos algumas ponderações que desembocaram na determinação estrutural dos ácidos nucleicos. Em seguida passaremos a análise do trabalho de Pauling e de alguns de seus contemporâneos que culminaram na proposta da dupla hélice.

Ele que, segundo o que expomos nesta tese, aplicou a difração dos raios X na determinação da estrutura de muitos compostos, aplicou a mecânica quântica e ampliou o método de Heitler e London para a ligação de valência (LAMOUREUX e OGILVIE, 2021). Neste capítulo faremos um breve recorte que pretende esclarecer pesquisas desenvolvidas no processo até a determinação da estrutura do DNA.

Será destacado o artigo de Pauling que visa justificar sua aproximação à biologia, com seu interesse nas estruturas de biomoléculas e posteriormente serão evidenciados os trabalhos de seus contemporâneos que se relacionam diretamente à sua proposta da tripla hélice.

5.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE O CONTEXTO PARA A DESCOBERTA DO DNA

Nosso recorte se inicia esclarecendo que o trajeto percorrido parte da produção do monge Gregor Mendel (1822-1884), de origem camponesa o qual no ano de 1865 deu duas palestras na Sociedade de História Natural de Brünn sobre as combinações que poderiam surgir entre ervilhas plantadas por ele ao longo de oito anos, em um canteiro do mosteiro que morava (GLIBOFF, 2015).

Em suas *lectures*, ele esclareceu que as fecundações ocorriam entre plantas das mesmas espécies e que as características em ervilhas seguiam regras estatísticas e obedeciam a padrões herdados dos antepassados (MENDEL, 1866)¹¹⁴.

¹¹⁴ Inicialmente o trabalho foi escrito em alemão e publicado no ano de 1866. No ano de 1901 ele foi traduzido ao inglês por William Bateson e a citação, corresponde a essa versão traduzida e publicada no ano de 1996, com algumas pequenas correções e alterações realizadas por Roger Blumberg, dentro do projeto *MendelWeb* idealizado e publicado pela *Electronic Scholarly Publishing Project*. Nesta tese não foi analisada a obra original, mas sim, a versão traduzida ao inglês disponível no endereço: <http://www.esp.org/foundations/genetics/classical/gm-65.pdf>. Tendo em vista o que foi esclarecido, nós autores achamos importante manter a citação indireta com o nome do próprio Mendel e a data original da publicação.

Esse trabalho não foi notado até o ano de 1900 quando foi redescoberto. Esse termo, indica que talvez o trabalho de Mendel havia sido esquecido, entretanto segundo Gliboff (2015), o trabalho de Mendel não foi esquecido, mas segundo os padrões de pesquisas da época, o trabalho não foi devidamente valorizado.

Segundo o autor, os pares de Mendel possivelmente faziam parte de uma comunidade maior que, além da combinação entre as espécies, dedicava-se a análise da procriação, “o que a princípio, obscureceu a importância de Mendel” (p. 118). Ainda de acordo com Gliboff (2015), à medida que mais características herdadas apareciam nas ervilhas de Mendel, elas não foram justificadas no estudo do monge.

Na perspectiva de Martins e Prestes (2016), a pesquisa de Mendel estava congruente a “formação de híbridos em ervilhas” (p. 246). Segundo as autoras, Mendel foi metódico em seu trabalho para observar a transmissão de caracteres dos pais aos filhos. Neste sentido, Mendel propôs uma análise algébrica e estatística para refletir sobre seus resultados, ponto de destaque em seu trabalho frente a seus contemporâneos (MARTINS e PRESTES, 2016).

Logo após o trabalho de Mendel, destacamos a contribuição de Friedrich Miescher (1844-1895) que “em 1869 descobriu os ácidos nucléicos” (CHARGAFF, 1971, p. 637), num material denominado “nucleína” (SEVALHO, 2017, p. 153). Desenvolveu suas pesquisas em um laboratório sob orientação de Ernst Hoppe-Seyler (1825-1895), que embora cético sobre a aplicação de técnicas de análise de química orgânica para o isolamento dos componentes nucleares, “deu rédea solta para Miescher prosseguir”. (GREENSTEIN, 1943, p. 525):

Miescher, além de ter descoberto o composto químico conhecido como DNA (DAHM, 2005), determinou alguns constituintes básicos do material presente na nucleína: oxigênio, nitrogênio e fósforo, utilizando para isso células de pus com a justificativa de possuírem um volume nuclear maior em relação ao volume celular. Além de ser o primeiro a tornar o material nuclear conhecido, Miescher demonstrou que a densidade do núcleo era superior a densidade do restante da célula (GREENSTEIN, 1943).

Além disso, Miescher acreditava que o estudo químico das células após a descoberta da nucleína, poderia esclarecer muitas de suas funções ou propriedades:

Este trabalho estabeleceu o padrão para a parte principal dos trabalhos subsequentes de Miescher e formou a base frequentemente divulgada de que, o estudo dos fenômenos químicos dos tecidos, esclareceria muitos dos processos inacessíveis ou obscuros ao exame de um microscópio. (GREENSTEIN, 1943, p. 525)

Posteriormente, foi verificado que a alta concentração de nitrogênio nas amostras de nucleína indicavam que as estruturas presentes eram formadas por bases nitrogenadas e um dos

orientandos de Miescher, Richard Altmann (1852-1900) em 1899 isolou o polímero ácido da nucleína, o que levou a mudança para o nome de ácido nucléico (SOUTO, SANTOS e BORGES, 2017).

Outro cientista importante no processo foi Walther Flemming (1843-1905)¹¹⁵ que descreveu as etapas de divisão celular em detalhes nas décadas de 1870 a 1890 do século XIX, publicando alguns trabalhos relacionados (PAWELETZ, 2001). Foi considerado o cientista que “descobriu o processo de mitose e o comportamento dos cromossomos durante a divisão celular” (THIEMANN, 2003, p. 14).

A hipótese da hereditariedade foi vinculada por Edmund Wilson (1856-1939) aos cromossomos e considerava que durante a divisão celular, os entes físicos relacionados as características diversas de um organismo, se encontravam distribuídos ao longo dos cromossomos (ARCANJO, 2020).

Logo o que temos até aqui é que, fora do processo de divisão celular, o interior celular, contém uma região chamada de “núcleo” onde, em seu interior se encontram os ácidos nucléicos distribuídos e que no período de sua duplicação, “vê-se que o núcleo é constituído de uma série de partículas, usualmente fibroides ou com forma de bastão, chamadas de cromossomos”. (SCHRÖDINGER, 1997, p. 32)

Desse modo a atenção da comunidade científica, mais precisamente da química, em virtude do progresso na composição do material do interior celular, ao se aplicar as técnicas de análises químicas, foi direcionada para os ácidos nucléicos. No início do século XX, Phoebus Aaron Theodor Levene (1869-1940) determinou que o polímero DNA, continha apenas quatro formas básicas de estruturas químicas: “os nucleotídeos adenina (A), guanina (G), citosina (C) e timina (T). [...] em 1909 propôs a ‘teoria do tetranucleotídeo’”. (THIEMANN, 2003, p. 14)

Segundo Bensaude-Vincent (1992) a química estava diretamente relacionada ao conjunto de descobertas que levaram a compreensão do DNA, à medida que foi graças a essa ciência e suas técnicas que foi possível: “purificar as moléculas, reconstituir uma operação vital por mistura dos constituintes purificados” (p. 348). Na verdade, à medida que seguimos nossa

¹¹⁵ Neste ponto vale ressaltar que Fleming em 1928, após ter servido na Primeira Guerra em um laboratório de pesquisa aos ferimentos de guerra. Em decorrência de sua dedicação, descobriu a penicilina, a qual, além de aumentar a expectativa de vida da população, potencializou investimentos para estudos relacionados a obtenção de novos medicamentos antibióticos, além de mobilizar estudos clínicos e investimentos para obtenção de novas ferramentas tecnológicas que favoreceram a pesquisa e a indústria. Neste ponto, vale destacar também que com mais recursos envolvidos, notou-se um aumento do mercado farmacêutico otimizado pela cura de doenças infecciosas causadas por bactérias (PEREIRA e PITA, 2005).

construção, essa citação traz à tona a aproximação da construção coletiva em torno da descoberta da estrutura do DNA e a relação deste feito, à Química.

Foi aí que Thomas Hunt Morgan (1866-1945), a partir da proposta de Wilhelm Johannsen (1857-1927) de que os entes responsáveis pela hereditariedade seriam chamados de “genes” (ARCANJO, 2020, p. 2), desenvolveu sua pesquisa. A partir do ano de 1910, vinculou esses elementos portadores de hereditariedade aos cromossomos, à medida que trabalhou com moscas de frutas¹¹⁶ em seu laboratório (THIEMANN, 2003).

Com o avanço físico e químico de técnicas e teorias, havia a necessidade de se conhecer “qual a natureza química do gene?” (WATSON, 2005, p. 46). O físico Erwin Rudolf Joseph Alexander Schrödinger (1887-1961) em 1943 publicou um livro chamado ‘O que é a vida’ e escreveu que os genes eram componentes chave das células vivas e que portavam as características hereditárias, localizadas nos cromossomos:

O que realmente afirmamos em cada caso particular é que um par de ancestrais era diferente em um certo aspecto bem definido (por exemplo, um tinha olhos azuis e o outro castanho) e que a progênese mostrará um ou outro desses aspectos. O que fomos capazes de localizar no cromossomo foi o local dessa diferença. (Chamamo-lo, em linguagem técnica, *locus* ou, se pensarmos na hipotética estrutura material que o sustenta, ‘gene’). [...] Acabamos de introduzir o termo gene para designar o material hipotético portador de uma característica hereditária definida. (SCHRÖDINGER, 1997, p. 40)

De acordo com o texto, o gene então, localizava-se nessa estrutura e no ano de 1944, Oswald Avery (1877-1955), Colin MacLeod (1909-1972) e Maclyn McCarty (1911-2005) como resultado dos experimentos com cepas da bactéria causadora da pneumonia, concluíram que o DNA era o princípio transformador dos organismos. Sendo encontrado em todo o cromossomo, ele portava os caracteres hereditários, divididos em genes e possuíam em sua estrutura química quatro bases nitrogenadas. (WATSON, 2005)

O trabalho de Avery e de seus colaboradores, portanto em 1944, indicava que o DNA era a chave da hereditariedade, ao trabalharem com cepas de bactérias. Pelo parâmetro da pesquisa filosófica publicada por Scheid, Ferrari e Delizoicov (2005):

As bactérias não eram aceitas por toda a comunidade científica como sendo geneticamente comparáveis aos outros seres vivos, dando origem à suspeita de que o ‘princípio transformador’ poderia ser algo exclusivo desses seres primitivos (p. 227)

Segundo o próprio Watson escreveu em seu livro:

a maioria dos químicos expressou dúvida quanto ao DNA ser uma molécula suficientemente complexa para agir como repositório de uma quantidade tão vasta de informações biológicas. Continuaram acreditando que as proteínas, o

¹¹⁶ *Drosophila melanogaster*

outro componente dos cromossomos, acabariam por se revelar a substância da hereditariedade. (WATSON, 2005, p. 52)

Portanto, de acordo com a citação, o movimento da comunidade científica era de priorizar os estudos das proteínas (SCHRÖDINGER, 1997), enquanto que a atenção ao DNA, principalmente por, aparentemente, não ser complexo como uma proteína, como demonstrou Pauling, Corey e Brandson em 1951, foi deixada de lado. Nas palavras de Thiemman (2003): “segundo os parâmetros da época, ele [Schrödinger] supôs que os genes seriam uma classe especial de proteínas” (p. 15).

Para Scheid, Ferrari e Delizoicov (2005), essa atenção as proteínas, estava atrelada a uma concepção que apontava para uma maior complexidade das proteínas em relação ao DNA, talvez, pelos constituintes fundamentais descobertos: açúcar e fosfato ligados a uma, de apenas quatro bases nitrogenadas, enquanto que para as proteínas, tínhamos ao menos vinte aminoácidos, unidos por estruturas em hélice, como veremos nesta tese, a partir dos estudos de Pauling.

o estado do conhecimento da época permitia considerar as proteínas como candidatas mais prováveis ao papel de portadoras do material genético, porque se pensava que a estrutura do DNA era simples. Os conhecimentos disponíveis até então, indicavam que as proteínas eram mais complexas estruturalmente que o DNA. Foi esse estado de conhecimento, na época, que imprimiu na personalidade dos cientistas um estilo de pensamento, isto é, uma determinada abordagem para a busca de soluções para os problemas. Esse estado do conhecimento pode ter sido o responsável pela desmotivação dos pesquisadores para buscar entender como o DNA poderia ser a molécula portadora dos genes. (SCHEID, FERRARI e DELIZOICOV, 2005, p. 226)

Segundo Thiemann (2003) em 1949, Erwin Chargaff (1905-2002) verificou que, em quantidades distintas, todos os seres vivos possuíam as mesmas bases nitrogenadas e no ano seguinte, em 1951, Linus Pauling determinou a estrutura espacial na qual cadeias de aminoácidos se organizavam em uma estrutura tridimensional conhecida como alfa-hélice de proteína.

Portanto o ponto de partida para verificar a incorreção de Pauling na tripla hélice se encontra nesse movimento da comunidade científica, no qual as proteínas eram demasiadamente importantes para a compreensão dos processos celulares e que, conforme destacamos, os genes poderiam ser feitos de proteínas.

E Pauling:

Foi a primeira pessoa a propor algo solidamente correto sobre a estrutura de uma macromolécula biologicamente importante. Ao fazer isso, ele poderia sugerir um novo método sensacional a ser estendido aos ácidos nucleicos. (WATSON, 2014, p. 55)

Ou seja, o método de Pauling se aplicado ao DNA, como foi realizado com a alfa-hélice, poderia dar certo novamente. Entretanto, antes de analisar o trabalho de Pauling sobre a estrutura de uma proteína, a nossa pergunta é, o que talvez tenha motivado Pauling, após suas produções sobre a estrutura química e sobre a natureza da ligação química a se aventurar no estudo sobre a estrutura de biomoléculas?

5.2 PAULING E AS ALFA-PROTEÍNAS

Ao analisarmos as produções de Pauling, verificamos que a partir da metade da década de 1930 ele publicou muitos trabalhos que se relacionavam diretamente às moléculas biológicas. Segundo entrevista com John Greenberg em 1984¹¹⁷, depois da chegada de um geneticista Thomas Morgan (1866-1945) ao CalTech, Linus, que já era professor e pesquisador do instituto, aproximou-se de Morgan e se interessou pelo mecanismo molecular das funções hereditárias e começou a trabalhar com a hemoglobina.

Assumimos, portanto, que o contato com Morgan, foi de grande influência na aproximação de Pauling à pesquisa com as biomoléculas. Partindo dessa premissa, investigaremos seu primeiro trabalho segundo essa perspectiva e posteriormente passaremos a seu artigo sobre a estrutura da proteína, com o objetivo de esclarecer o método de Pauling para desvendar a estrutura do DNA.

Pauling (1936) publicou um artigo em decorrência de seus estudos magnéticos relacionados a hemoglobina e como o trabalho em questão é o ponto de partida de Pauling em sua aproximação às biomoléculas, ele será analisado. Embora não tenhamos encontrado nenhuma referência que indique ou confirme, a nossa hipótese é que, como a mãe de Pauling faleceu de anemia aos 45 anos, ele tenha se interessado pela compreensão desta molécula, por motivos pessoais.

No início do artigo, sobre as propriedades magnéticas da hemoglobina e de outras moléculas associadas, ele verificou que existia uma diferença magnética entre o sangue venoso e arterial. Se debruçou em compreender três tipos distintos de hemoglobina complexadas com o Ferro: “oxiemoglobina e carbonomonoxiemoglobina que não contém elétrons desemparelhados e ferroemoglobina (a própria hemoglobina) que contém quatro elétrons desemparelhados” (PAULING e CORYELL, 1936, p. 210).

¹¹⁷ Disponível sob a forma de material impresso no endereço: https://oralhistories.library.caltech.edu/18/1/OH_Pauling_L.pdf. Acessado em 16 de maio de 2023.

Aplicou o compartilhamento eletrônico para determinar as fórmulas estruturais dos compostos de coordenação do ferro com as moléculas de hemoglobina e com os gases oxigênio e monóxido de carbono e ainda aplicou sua proposta de ressonância nas ligações químicas, para se orientar nas fórmulas estruturais dos complexos estudados.

Uma das conclusões do artigo de Pauling foi a justificativa para as propriedades magnéticas encontradas experimentalmente a partir das fórmulas construídas além de propor que a alteração da estrutura da hemoglobina, nas três formas, estava relacionada a variação da quantidade de oxigênios na molécula (PAULING e CORYELL, 1936).

Nesse sentido, além de esclarecerem como a molécula de oxigênio poderia estar ligada ao ferro na hemoglobina, os autores verificaram a possível mudança da valência do ferro com oxigênio molecular, monóxido de carbono e dióxido de carbono por exemplo. Discutiram ainda, com base na análise das ligações e dos dados obtidos por difração de raios X, se os três compostos complexados possuíam características moleculares ou tipicamente iônicas.

No segundo trabalho publicado nesse ano, desta vez, com a contribuição de Alfred Mirsky (1900-1974), Pauling (1936) se interessou em estudar o processo de desnaturação de algumas proteínas e propuseram criar uma teoria que justificasse o processo, à medida que definiram que a “desnaturação é a perda de algumas propriedades altamente específicas da proteína nativa” (MIRSKY e PAULING, 1936, p. 439).

A contribuição com Mirsky, surgiu logo após ele ter publicado um artigo sobre a desnaturação de hemoglobina e de outras proteínas. Pauling, leu este artigo e percebeu que não possuía habilidades suficientes para trabalhar com proteínas, embora nos anos anteriores, ele tivesse demonstrado a teoria de ressonância em compostos orgânicos e por meio da mecânica quântica, tivesse avançado no entendimento das quatro ligações do carbono (PAULING, 1993).

Boa parte dos financiamentos que obtinha de suas pesquisas era proveniente da Fundação Rockefeller de Pesquisas Médicas em Nova Iorque e ela “não tinha nenhum interesse nas estruturas de minerais de sulfeto. Em vez disso, naquela época, o interesse deles era em grande parte em bioquímica” (PAULING, 1993, 1060). Foi daí que Pauling viajou até Nova Iorque e conversou com Alfred Mirsky sobre a possibilidade de conduzir pesquisas no CalTech durante um período de tempo curto, para que pudesse aprender “como lidar com proteínas no laboratório” (PAULING, 1993, 1061).

E foi o que aconteceu. Aqui devemos destacar a relação do financiamento ao desenvolvimento de uma pesquisa. O Instituto Rockefeller não tinha interesse nas pesquisas de minerais, mas estava disposto a financiar estudos relacionados as biomoléculas.

Os estudos de Pauling relacionados a caracterização do processo de desnaturação da proteína, apontavam diretamente para a necessidade de se entender a estrutural da molécula. À medida que no processo de investigação de Mirsky e Pauling (1936), ocorreria uma modificação das ligações entre os grupos de átomos no interior da proteína analisada, isto indicava que a mudança do arranjo, era responsável pela perda da especificidade.

Compararam as hemoglobinas de diversas espécies de animais e enquanto ativas, foram facilmente distinguidas experimentalmente, o que não ocorreu após a desnaturação. As proteínas tornaram-se insolúveis em solução aquosa, e os grupos que possuem átomos de enxofre ligados entre si, ou átomos de enxofre ligados com hidrogênio foram detectados “enquanto que na proteína nativa correspondente, apenas uma fração desses grupos é detectável”. (MIRSKY e PAULING, 1936, p. 440)

Outro indicativo de uma mudança nas ligações químicas entre os átomos e portanto, uma mudança nos grupos dentro da longa cadeia da proteína. Os autores verificaram também que a desnaturação da hemoglobina do complexo de ferro ligado ao monóxido de carbono é bem mais difícil que aquela com o oxigênio ou com apenas a proteína ligada no Ferro. Isso apontou para a estrutura molecular, indicando que grupos de ligantes causavam uma maior ou uma menor estabilidade ao complexo (MIRSKY e PAULING, 1936)

Eles não entraram em detalhes da estrutura em si das proteínas porque na época, havia “poucas informações confiáveis” (MIRSKY e PAULING, 1936, p. 442), entretanto afirmaram que as longas cadeias se dobravam nas ligações de hidrogênio, e que esse tipo de ligação, de característica “eletrostática” (p. 442), era responsável por diminuir a distância dos átomos de oxigênio e nitrogênio do hidrogênio, ou seja, essa atração, aproximava as partes das moléculas que possuíam esse grupo, permitindo que partes da longa cadeia se sobrepusessem uma sobre a outra.

Afirmou, portanto, com base na quebra das ligações de hidrogênio a partir do processo de desnaturação por reagentes ou por calor que, “a molécula fica livre para assumir qualquer uma de um grande número de configurações. [...] não seria possível a cristalização a partir de moléculas com formatos variados, por exemplo, nem diferenciar proteínas parecidas” (p. 443).

Veja que a citação confirma sobre a importante relação das ligações químicas para o arranjo espacial das longas cadeias de proteínas e do exercício de seu papel biológico, a partir de sua configuração espacial. Portanto o processo de desnaturação, envolvia o rompimento das ligações de hidrogênio ao longo da cadeia.

Comentaram por fim, que os reagentes que causavam a desnaturação da proteína eram compostos que “afetavam a formação das ligações de hidrogênio” (p. 444). Para confirmar isso

apresentaram que o caráter da proteína se alcalina ou ácida, era em virtude de grupos amino ou carboxilas livres, assumindo então que, sem ligações de hidrogênio devido a desnaturação, o pH se tornava neutro.

O que indicava que um grande número de ligações de hidrogênio foi desfeita, alterando diretamente o seu caráter, disponibilizando esses grupos que, antes estavam pareados por ligações de hidrogênio. Além disso, os autores verificaram que havia desnaturação por incidência de luz ultravioleta e que a radiação permitia que a proteína fosse esticada disponibilizando alguns grupos a ataques de reagentes pela mudança conformacional da proteína.

Conforme destacado por Pauling anos mais tarde, ao falar da pesquisa publicada e desenvolvida em colaboração com Mirsky (1936), foi sugerido que as cadeias polipeptídicas possuíam configurações definidas. Nelas haviam interações intermoleculares principalmente ligações de hidrogênio. O aumento da temperatura poderia quebrar essas interações além de mudanças do pH do meio e que a desnaturação ocasionada por esses dois fatores, “destruiria a característica da proteína [...] e sua atividade enzimática” (PAULING, 1993, 1061).

Ou seja, Pauling e Mirsky (1936) sugeriram que sobre as cadeias polipeptídicas nativas, ou seja, as não desnaturadas, eram formadas estruturas enroladas de maneira definida e essas configurações espaciais eram mantidas, principalmente, por ligações de hidrogênio em várias direções.

Com isso, depois do destaque deste primeiro artigo, que de acordo com nossa abordagem marca o interesse assertivo de Pauling, pela compreensão das estruturas de biomoléculas, partiremos ao artigo que, de acordo com Gonçalves-Maia (2016), pode ter motivado Pauling a atacar, compreender e propor uma estrutura do DNA.

De acordo com o trabalho de Reutov e Schechter (2010): “Pauling decidiu construir o modelo mais preferido em termos de energia para a espinha dorsal da cadeia polipeptídica” (p. 383). O trabalho confirma nossa abordagem, para inferirmos primeiramente sobre o artigo de Pauling sobre a alfa-hélice.

Pauling, Corey e Branson (1951) esclareceram inicialmente no seu trabalho que durante mais de dez anos foram reunidos dados em relação a estrutura química dos aminoácidos e de outros compostos que se relacionavam as proteínas com o objetivo de, ao se conhecer parâmetros como “distâncias entre os átomos e os ângulos das ligações” (p. 205), os autores pudessem fazer uma previsão da configuração das cadeias das proteínas.

Segundo Hunter (2004), os estudos de Pauling e seus colaboradores anteriores a proposta da alfa-hélice, fizeram “emergir um princípio importante: a espinha dorsal

polipeptídica das proteínas consiste em três ligações diferentes alternadas ao longo da cadeia” (p. 172). Assim os autores consideraram que os aminoácidos deveriam ser equivalentes, “exceto pelas diferenças em suas cadeias laterais R” (PAULING, COREY e BRANDSON, 1951, p. 206).

Segundo Hunter (2004), essa ideia, foi apenas uma “suposição básica” (p. 172), porque de acordo com o autor, Pauling estava de cama e decidiu se aventurar nas estruturas de cadeias de proteínas com “caneta e papel” (p. 172) e por isso, sua suposição inicial de que as cadeias eram todas equivalentes e se diferenciavam apenas, por seus grupos laterais.

Essa informação, nos aponta sobre uma virtude na vida de Linus, que era a resiliência. Ao refletirmos sobre seu contexto familiar e acadêmico, nos indica que, mesmo sob condições limitadas de saúde ele seguiu envolvido na descoberta da estrutura destes compostos, utilizando todo o conhecimento prévio adquirido em sua jornada para a compreensão dos arranjos moleculares e das ligações químicas.

Pauling, Corey e Brandson (1951) consideraram que, com exceção da glicina, não há elementos de simetria nos “resíduos de aminoácidos” (p. 206). Este termo se refere a unidade de aminoácido dentro de uma longa cadeia de proteína. Em relação aos elementos de simetria destacados nos trabalhos, Atkins *et al.* (2014) explicaram que se referem a características ou propriedades específicas de um determinado composto, que permanecem inalteradas quando uma determinada operação é realizada sob uma estrutura: “operações de simetria são ações que deixam a molécula aparentemente inalterada” (p. 188).

Lembrei-me de que quando era estudante de pós-graduação, ouvi o professor Harry Bateman afirmar que a operação que converte um objeto em um outro objeto equivalente, em qualquer lugar no espaço, é uma translação ao longo de um eixo, acoplada a uma rotação em torno do próprio eixo. Eu sabia que repetir essa operação, daria uma hélice. (PAULING, 1993, p. 1062)

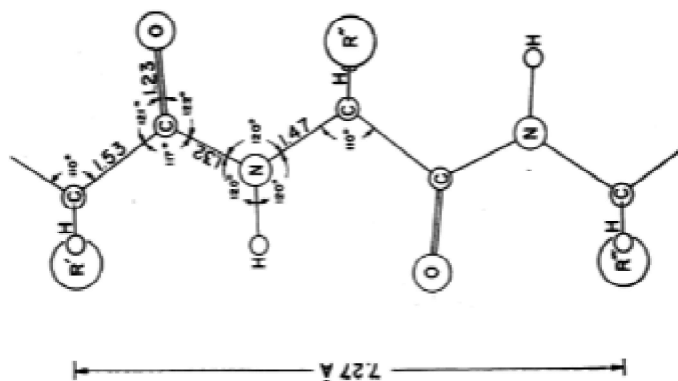
Os autores explicaram então, que a conversão de um aminoácido em outro equivalente envolvia a rotação em torno do próprio eixo e uma translação ao longo desse mesmo eixo e que portanto, as únicas possibilidades de cadeias que sustentam essas operações, seriam os arranjos helicoidais, onde os aminoácidos estariam dispostos em forma de hélice.

Segundo Pauling (1993), antes de iniciar a determinação da estrutura espacial de uma proteína, ele já possuía a fotografia da alfa-queratina publicada por William Thomas Astbury (1898-1961) membro da *Royal Institution*, além de possuir as informações publicadas anos antes por Robert Corey (1897-1971), pesquisador também do Rockfeller que foi ao CatlTech passar um ano com Pauling para estudarem as proteínas:

Eu senti que sabia o suficiente sobre a estrutura das cadeias polipeptídicas para determinar a estrutura da alfa-queratina analisando as fotografias de difração de Astbury e outras semelhantes, feitas em nosso próprio laboratório de raios X. (PAULING, 1993, p. 1062)

Destacamos que Pauling “sentiu que sabia o suficiente” porque, conforme vimos no capítulo anterior, além de sua formação no doutorado em difração dos raios X ele entendia como os átomos se ligavam para a formação das substâncias. Contando que as ligações peptídicas seriam formadas entre o “carbono carbonílico” e o nitrogênio, Pauling, Corey e Branson (1951) determinaram que nessas condições, havia uma ressonância da dupla entre as posições das ligações C-O e C-N e isso, colocaria todos esses átomos no mesmo plano, tal como a figura abaixo nos esclarece:

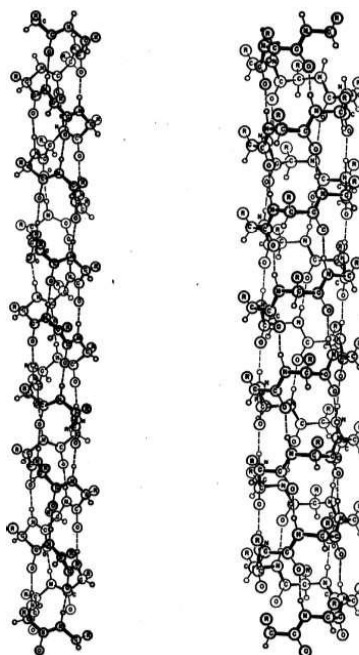
Figura 60 - Dimensões da cadeia de uma proteína



Fonte: PAULING, COREY e BRANSON, 1951, p. 206.

Esse entendimento de Pauling e de seus colaboradores sobre a ressonância da dupla, foi confirmado por estudos de difração de raios X em amidas e os valores de comprimentos de ligações e ângulos se encontram em destaque na figura. Isto posto, os autores vincularam que cada nitrogênio formava uma ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio de outro aminoácido da cadeia paralela, deste modo, Pauling e seus colaboradores obtiveram duas possíveis estruturas:

Figura 61 - Estruturas de cadeias de proteínas



Fonte: PAULING, COREY e BRANSON, 1951, p. 207.

As diferenças entre as hélices apresentadas, estava nas ligações de hidrogênio da estrutura em hélice. Os autores esclareceram que na primeira estrutura acima, as ligações de hidrogênio ocorrem entre os nitrogênios de uma amida e da terceira amida subsequente da hélice, enquanto que na configuração da direita, ocorre a ligação de hidrogênio com o “quinto grupo amida além dele” (PAULING, COREY, BRANSON, 1951, p. 208).

De acordo com o próprio Pauling o seu sucesso estava no fato de que, enquanto químico, buscou se doutorar em uma prática dominada por físicos, que não conheciam muito de estruturas químicas. Citou inclusive um encontro entre o chefe do departamento de química em Cambridge, Alexander Robertus Todd (1907-1997)¹¹⁸ e um dos maiores cristalógrafos que já existiram, Lawrence Bragg: “Todd disse que contou a Bragg que o grupo amida era planar, mas aparentemente, Bragg não entendeu o que ele disse” (PAULING, 1993, p. 1063).

Pauling e Bragg competiram discretamente por serem os primeiros a publicarem muitas estruturas, dentre elas as dos silicatos e das proteínas e nessas duas ocasiões, Pauling foi o vencedor. Para encerrar nossa análise vamos ilustrar com uma citação interessante que confirma essa disputa educada entre Pauling e Bragg. O texto a seguir irá trazer a narrativa da descoberta

¹¹⁸ Lord Todd como ficou conhecido, foi Nobel em química por seus estudos de nucleotídeos e coenzimas de nucleotídeos (disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1957/todd/biographical/>, acesso em 6 dez 2023.)

da alfa-hélice na perspectiva de Max Perutz (1914-2002), nobel de química de 1962 pelos seus estudos com as proteínas globulares (HAGER, 1995), vejamos:

Quando vi a alfa hélice [de Linus Pauling] e percebi que linda e elegante era a estrutura, eu fiquei estupefato e furioso comigo mesmo por não ter construído essa estrutura. Entretanto, por outro lado, eu me perguntei: ela estava realmente certa? [...] Eu configurei a câmara dos raios X [...], depois levei o filme para o quarto escuro com o coração na boca, me perguntando o que ele me mostrava e quando o resolvi, [...] excluía todas as estruturas além de uma alfa-hélice. Então na segunda-feira de manhã, invadi o escritório do meu professor, o escritório de Bragg e mostrei o filme a ele e Bragg disse: ‘o que fez você pensar nisso?’ eu disse: porque fiquei muito furioso comigo mesmo, por ter perdido aquela bela estrutura. Ao qual Bragg me respondeu friamente: ‘eu gostaria de ter deixado você com raiva antes’. (PAULING *In* OREGON STATE UNIVERSITY, 1950-1953, não paginado)

O que torna evidente o interesse de Bragg em ter chegado na estrutura, antes de Pauling. Com o objetivo de destacar a importância de saber química estrutural e entender as ligações entre os átomos, para melhorar a interpretação das fotografias de difração de raios X, Pauling fez uma crítica a Bragg e seus colaboradores de Cambridge quando publicaram descrições de uma série de estruturas helicoidais de cadeias polipeptídicas e que talvez, chegassem a alfa-hélice:

Do meu ponto de vista, todas essas estruturas estavam erradas, porque não envolviam planaridade em torno de nenhum átomo de nitrogênio. No entanto, pensei que era provável que com o passar do tempo, eles aprenderiam química suficiente para ver qual grupo peptídico tinha uma estrutura plana e descobririam a alfa-hélice, então o professor Corey e eu, decidimos publicar uma breve descrição da alfa-hélice [...]. (PAULING, 1993, p. 1063)

Após análise da estrutura da molécula publicada por Pauling e seus colaboradores, é possível identificar o método de Pauling em construir modelos baseados nos seus conhecimentos sobre as ligações químicas, para a proposta da hélice. Essa citação reforça também que ele utilizou das imagens publicadas por seus concorrentes na determinação estrutural de uma proteína, para refletir sobre a incoerência dos colegas e se motivar a publicar suas idéias, que segundo Hunter (2004) viriam a ser confirmadas depois, pelo próprio grupo de Bragg:

A chave para o sucesso de Linus, era sua confiança nas leis simples da química estrutural. A α -hélice não havia sido descoberta apenas pela contemplação de imagens de raios X; o pulo do gato, em vez disso, fora perguntar que átomos gostavam de ficar próximos uns dos outros. No lugar de papel e lápis, as principais ferramentas de trabalho era um conjunto de modelos moleculares que se assemelhavam superficialmente a brinquedos de crianças em idade pré-escolar. (WATSON, 2014, p. 67)

Embora a citação pareça menosprezar o método de Pauling, vale lembrar que, desde seu doutorado, por conhecer a química básica e se interessar pelo trabalho de Lewis, ele se pautou na construção das estruturas antes de sua verificação experimental, e com isso, obteve êxito na maioria de seus avanços. O próprio Pauling, deu um *insight* sobre sua metodologia para a descoberta da hélice de proteína:

Fazendo um desenho de uma cadeia polipeptídica em uma folha de papel e dobrando o papel sobre linhas paralelas, passando pelos átomos de carbono alfa, eu tentei trazer o grupo NH e o grupo C=O para orientação e distâncias corretas para corresponder a formação de uma ligação de hidrogênio aceitável, com NH----O a uma distância de cerca de 2,8 Å. Demorou algumas horas para encontrar essa estrutura e fazer cálculos sobre a distância dessa repetição. (PAULING, 1993, p. 1062)

Não demorou muito para que Pauling, por meio de seus modelos espaciais, montasse uma estrutura espacial para o DNA, visto que havia sido bem-sucedido em suas suposições para a alfa-hélice da proteína. Entretanto, como sabemos sua estrutura publicada, estava incorreta. Aqui vai o primeiro ponto para fundamentar essa tentativa de Pauling.

5.3 A PROPOSTA DA TRIPLA HÉLICE

Como podemos perceber no artigo anterior analisado sobre a a estrutura da proteína, além de seu conhecimento básico sobre química, ele precisou analisar as imagens de difração de raios X dos seus colegas de Cambridge, para julgar corretamente que sua proposta estava certa e se encorajar na publicação do seu artigo que lhe permitiu descobrir a estrutura da proteína.

Para o DNA a história não foi essa. As imagens produzidas pelo King's College que tinha como diretor John Randall (1905-1984) e vice-diretor Maurice Wilkins (1916-2004), que trabalhava junto de Rosalind Franklin (1920-1958) com difração de raios X de DNA cristalizado do timo de bezerros, não foram repassadas a Pauling. Segundo o próprio Watson (2014):

Maurice havia recebido uma carta de Linus na qual ele pedia uma cópia das fotografias radiográficas do DNA cristalino. Após alguma hesitação, ele respondeu que queria analisar os dados mais de perto antes de liberar as imagens. (p. 41)¹¹⁹

¹¹⁹ “Quando Pauling conversou com Gerald Oster, um professor [...] que visitava o CalTech no verão de 1951 [...], Oster [...] enviou a Pauling alguns de seus dados. No final de uma carta, Oster acrescentou uma ideia rápida. “Espero que você escreva ao prof. J. T. Randall do King's College. [...] Seu colega de trabalho, Dr. M. Wilkins me disse que possuía algumas imagens boas de fibras de ácido de nucléico” (HAGER, 1995, p. 397). Com esta citação fica claro, sobre o que levou Pauling a pedir as imagens para Wilkins.

Então coube a Pauling e Corey se aprofundarem no que possuíam, imagens borradas publicadas Astbury (1947), visto que, as condições para o desenvolvimento da sua pesquisa sobre o possível arranjo espacial do DNA, foram limitadas. Pauling e Corey (1953) traçaram utilizaram as informações que possuíam, produzidas por sua pesquisa no CalTech, mas também, informações disponíveis na literatura, para que pudessem prever um modelo para a estrutura do DNA.

No presente trabalho utilizamos dados de nossas próprias fotografias e as reproduções das fotografias de Astbury e Bell, especialmente aquelas publicadas por Astbury (1947). Astbury apontou que algumas informações sobre a natureza da estrutura do ácido nucléico podem ser obtidas a partir das fotografias de raios X, mas não foi possível derivar a sua estrutura, apenas levando em conta dos dados de raios X. (p. 85)

Neste artigo o autor indicou a necessidade de pesquisas futuras para a determinação do arranjo estrutural da molécula de DNA. Entretanto por meio das fotografias foi capaz de descrever algumas características. Verificou que a macromolécula possuía uma densidade elevada e justificou esta análise presumindo que as moléculas cristalizadas formam “colunas rígidas de nucleotídeos que se ajustam uns aos outros” (ASTBURY, 1947, p. 67) e que os nucleotídeos presentes, possuem uma pequena separação entre si.

Afirmou ainda que os componentes presentes nos nucleotídeos, devem ser planos devido as ligações duplas que podem aparecer na estrutura e no tipo de açúcar: “desejo enfatizar novamente que, não apenas os componentes bases dos nucleotídeos são planos ou quase planos, mas também o açúcar escolhido, está na configuração de furanose plana” (ASTBURY, 1947, p. 70).

Astbury (1947) trouxe também a informação de que o arranjo espacial se repete na estrutura e que os nucleotídeos “devem seguir numa ordem definida, um em relação ao outro” (p. 67). Além disso o autor, não distinguiu se a estrutura possuía os nucleotídeos “um em cima do outro, como uma grande pilha de placas” (p. 68) ou se eles “estão dispostos em espiral ao redor do longo eixo da molécula” (p. 68). Contudo, de acordo com o artigo, esta última estrutura foi descartada, à medida que ele considerou ser “altamente improvável” (p. 68) que os nucleotídeos planos, interajam neste tipo de configuração, visto que os grupos foram considerados planares.

Astbury (1947) também comparou imagens obtidas e verificou que as resoluções das fotografias estavam diretamente dependentes da quantidade de água do sistema cristalizado; “é evidente que as moléculas de água desempenham um papel essencial na estabilidade dos agregados cristalinos formados” (p. 71). Foi Franklin e Gosling (1953a) que resolveram esta

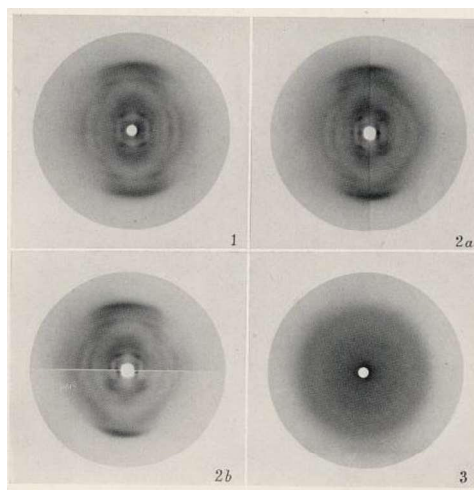
questão e propuseram que havia duas formas nítidas nas fotografias de raios X de acordo com a quantidade de água do sistema e explicaram que essas “formas eram reversíveis, podendo passar de uma para outra, variando a humidade do sistema analisado” (PACHECO, 2020b, p. 155).

Conforme estamos apresentando, Pauling e Corey (1953) guiaram-se nas imagens de Astbury (1947) e este artigo trouxe algumas previsões importantes. Dentre elas, após alguns testes químicos que indicavam a porcentagem de grupos na estrutura do DNA, o autor afirmou que: “o composto é formado de tal maneira que, os grupos de ácidos fosfóricos equilibram as cadeias laterais básicas” (p. 72).

Embora não conseguimos encontrar nenhuma relação evidente no artigo de Pauling e Corey (1953), que relacione a uma interpretação incoerente dos autores a esta fala do artigo de Astbury. Mas considerando que os autores propuseram um eixo central com os grupos fosfatos sustentando toda a cadeia do DNA, não há como não estimarmos, que a suposição incorreta dos fosfatos centrais por Pauling e Corey, tenha relação com essa interpretação limitada de Astbury.

Para entendermos o limite de técnica vamos apresentar as imagens publicadas por Astbury (1947) e por Franklin e Gosling (1953):

Figura 62 - Imagens de raios X de 1947

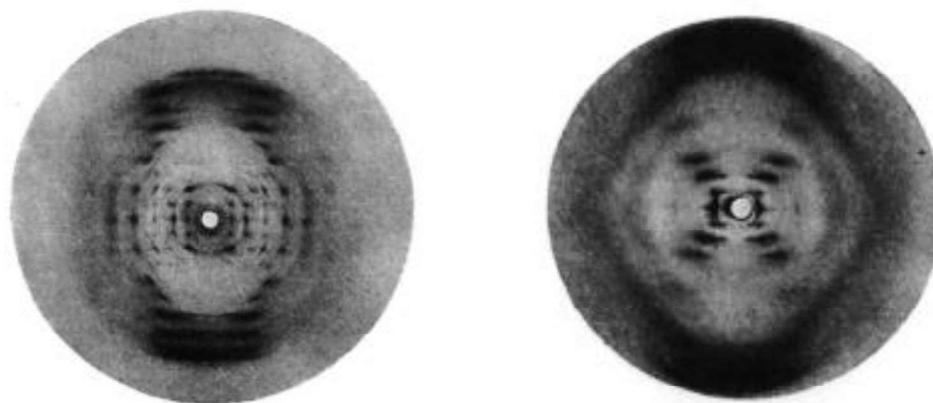


Fonte: Astbury, 1947, p. 76

Conhecendo as possibilidades das ligações de valência, tendo resolvido a estrutura em hélice da molécula de proteína, a imprecisão de Pauling na determinação da estrutura de tripla hélice, se encontra na impossibilidade de analisar as fotografias de raios X. Entretanto conforme podemos perceber, as imagens geradas por Astbury (1947) não são nítidas tais como as

produzidas nos anos seguintes por Franklin e Gosling (1953), que segundo Watson (2014), havia sido produzida em 1952 e não foi cedida a Pauling para a sua investigação:

Figura 63 - Imagens publicadas das fotografias de DNA



Fonte: Franklin e Gosling, 1953, p. 674.

De certo modo, a falha dele, não estava no seu controle e talvez por isso, não precisou se retratar após a publicação do seu artigo, visto que não possuía os dados fundamentais em mãos, que o possibilitassem uma melhor interpretação e por ventura, a descoberta da dupla hélice.

Na verdade, o artigo de Pauling e Corey (1953), como não possuía as imagens do *King's College* em mãos, foi um catalisador para o entendimento de Watson e Crick e Wilkins, para aplicar o método de Pauling de construção de modelos moleculares e encontrar a melhor estrutura que dava significado a imagem de difração de raios X:

Desse modo, não víamos nenhuma razão para que não pudéssemos elucidar o DNA da mesma forma. Tudo o que tínhamos que fazer era construir um conjunto de modelos moleculares e começar a brincar – com sorte, a estrutura seria uma hélice. Qualquer outro tipo de configuração seria muito complexa; e preocupar-se com complicações antes de excluir a possibilidade de que a resposta fosse simples seria tolice. Pauling nunca chegou a lugar algum perseguindo confusões. (WATSON, 2014, p. 67)

Em relação ao método de Pauling, que foi reproduzido por Watson e Crick temos outra citação importante, que evidencia a prática adotada por esses autores, no período de seis semanas, após terem lido o artigo da tripla hélice: “O que aconteceu foram seis semanas, do que mais tarde descreveram como ‘tentativa e erro’ – fazer cálculos químicos e mexer em modelos de papelão” (COBB e COMFORT, 2023, p. 659).

Esse é o primeiro motivo que respaldamos a incoerência da tripla hélice de Pauling. Ele não errou na determinação de uma estrutura a base de uma configuração em hélice. Depois de

termos apresentado que as imagens que se respaldou não tinham qualidade necessária, o segundo argumento nosso é, àquelas de boa resolução lhe foram negadas por seus concorrentes europeus: “afinal de contas, ele [Pauling] nunca vira as imagens de Maurice e Rosy” (WATSON, 2014, p. 149).

Por último, algo nos chama atenção que favorece a publicação incoerente de Pauling e Corey (1953), foi a repetição do método de criação de modelos, apontando para a dimensão em repetir o processo de criação deles, ‘Pauling nunca chegou a lugar algum perseguindo confusões’.

Isto é, de acordo com esta tese, a inexatidão de Pauling é o fator limite para a descoberta do DNA, à medida que é uma consequência da aplicação do método de criar modelos com base nos conhecimentos químicos do composto. Vale destacar que no artigo de Watson e Crick (1953), no qual esclarecem que o arranjo da macromolécula é em uma fita de dupla hélice e que este arranjo é o responsável pela transmissão dos caracteres hereditários, não há a indicação da contribuição do método do artigo de Pauling e Corey ao processo.

O que possui elucidação é que Watson e Crick afirmaram: “Uma estrutura para o ácido nucléico já foi proposta por Pauling e Corey. Eles gentilmente disponibilizaram seu manuscrito para nós, antes da publicação” (WATSON e CRICK, 1953, p. 737). Isso não foi bem verdade. Segundo o livro de Watson (2014) antes do Natal de 1952, Pauling, enviou uma carta a seu filho Peter Pauling (1931-2003) que dividia o escritório com Watson e Crick em Cambridge para lhe contar que já identificado uma estrutura para o DNA.

No início de 1953, “na primeira semana de fevereiro” (WATSON, 2014, p. 151), Pauling enviou outra carta e uma cópia do artigo que havia mandado para a publicação. Na carta, ele esclareceu que enviou uma segunda cópia do manuscrito para Bragg, mas que segundo Watson (2014): “A resposta de Bragg ao recebê-la foi coloca-la de lado” (p. 151), entretanto não foi essa a atitude de Watson, vejamos:

Sem dar chance para que Francis perguntasse sobre o manuscrito, saquei-o do bolso do casaco de Peter e comecei a lê-lo. Após gastar menos de um minuto com o sumário e a introdução, logo estava nas figuras que mostravam a localização dos átomos essenciais. Na hora, senti que algo não estava certo. (WATSON, 2014, p. 152)

Tal inquietude de Watson e em seguida de Crick, causada pela leitura do artigo de Pauling e Corey (1953) deve-se a análise da fotografia de Franklin e Gosling. No início do ano de 1953, ela ainda não havia sido publicada. Logo após a obtenção da imagem, ela foi extraviada sem o consentimento de Franklin, pelo chefe do laboratório em que trabalhava. A radiografia do DNA foi obtida, quase dois anos antes do artigo de Pauling e Corey sobre a estrutura do

DNA ter sido publicado. Conforme já esclarecemos nesta tese, quando escrevemos do pedido de Pauling para receber a fotografia de difração de raios X por Wilkins.

Assim, nosso estudo nos move à proposta de Rosalind Franklin (1920-1958) e sua classificação química da macromolécula de DNA por meio da difração dos raios X. De acordo com Silva (2010a, 2010b) e diferente do que alguns podem ter lido ou escutado, existia uma diferença de objetivos entre Watson e Crick e Franklin. O autor defendeu que Watson e Crick preocupavam-se com a função genética da macromolécula, no qual, o arranjo espacial em forma de um dupla hélice, poderia ser elucidado pela fotografia de Franklin.¹²⁰

Esta atenção as propriedades químicas da molécula da estrutura do DNA por Franklin e Gosling, podem ser confirmadas no artigo original dos dois em relação a hidratação da macromolécula, no qual, aparece a radiografia utilizada por Watson e Crick (1953) e utilizada também pelo vice-diretor do laboratório de Franklin, Wilkins (1953):

As ideias acima parecem incompatíveis com uma estrutura recentemente proposto para o DNA por Pauling & Corey (1953). Esses autores sugerem uma estrutura helicoidal de três filamentos em que os grupos fosfato formam um núcleo denso. É difícil ver como o inchaço e a dissolução do DNA na água poderia ser explicada em termos de tal estrutura. Além disso, se tal estrutura existisse no estado cristalino, seria necessário assumir um rearranjo intermolecular radical na passagem do estado cristalino ao úmido. Pois no estado úmido é preciso explicar não apenas a acessibilidade dos grupos fosfato e inacessibilidade do $-NH_2$ e Grupos $C=O$ durante a titulação, mas também, e muito mais importante, a disponibilidade de grupos fosfato para interação com proteínas. Uma vez que, como vimos, a transição do estado cristalino para o estado úmido é fácil e rapidamente reversível, uma mudança tão radical na estrutura [da tripla hélice] parece improvável. (FRANKLIN e GOSLING, 1953, p. 676)

Portanto, de acordo com o trecho acima destacado do artigo dos autores, fica evidente a preocupação química, no que há uma evidência das transformações da macromolécula em estruturas distintas pela quantidade de água do sistema, além de citarem a prática da titulação para a determinação de grupos presentes na estrutura. Além disso Cobb e Comfort (2023) reforçaram essa atenção as características químicas possíveis de serem obtidas com a resolução de Franklin e Gosling (1953).

Segundo estes autores, Franklin “enfrentou não apenas o sexismo rotineiro da época, mas também, formas mais sutis incorporadas na ciência – algumas das quais estão presentes até

¹²⁰ Veja bem, o caso conhecido de utilização dos dados cristalográficos de Franklin, sem seu devido reconhecimento é real e não será questionado aqui. Para uma leitura mais aprofundada sobre o tema sugerimos o capítulo publicado por Freitas-Reis e Pacheco (2023), disponível no link: <https://www.afhic.com/wp-content/uploads/2023/11/Reflexiones-filos%C3%B3ficas-e-hist%C3%B3ricas.pdf>.

hoje” (COBB e COMFORT, 2023, p. 657). Freitas-Reis e Pacheco (2023) propuseram que foi a divulgação da imagem de Franklin “sem seu consentimento” (p. 256) a real precursora para que os pesquisadores de Cambridge, Watson e Crick, pudessem publicar o artigo sobre a estrutura em hélice dupla, do DNA, sem terem sido “questionados sobre a utilização dos dados não publicados de Franklin” (p. 256).

Nesse momento apresentaremos duas citações que não deixam dúvidas sobre a utilização dos dados de Franklin sem sua permissão, ou seja, “sem o conhecimento e aprovação dela” (MARCOLIN, 2014, p. 102).

Para enfatizar o que dizia, mostrou-me uma imagem obtida mais de seis meses antes de Raymond Gosling, um pós-graduando de Franklin, que fotografara com raios X a chamada forma B do DNA. Até aquele momento, eu nem sabia que existia uma forma B! Franklin havia deixado de lado essa fotografia, preferindo concentrar-se na forma A, que, a seu ver, tinha mais chances de fornecer dados úteis (WATSON, 2005, p. 63).

Confirmando a citação anterior, temos:

Foi então que a carta mais importante foi revelada: desde meados do verão, Rosy tinha evidências de uma nova forma tridimensional do DNA, que apareceu quando as moléculas de DNA foram cercadas por uma grande quantidade de água. Quando perguntei o que o padrão lembrava, Maurice foi até a sala ao lado para pegar uma cópia da nova forma, que eles chamaram de estrutura ‘B’ (WATSON, 2014, p. 158).

Veja que a citação acima corrobora com o senso comum sobre a utilização dos dados de Rosalind Franklin sem seu consentimento. De acordo com Cobb e Comfort (2023), a história da dupla hélice envolve um desentendimento inicial entre Franklin e Wilkins sobre quem trabalharia com o DNA. No momento da contratação de Franklin, Wilkins estava de férias e a pesquisa do DNA, ficou sobre incumbência de Franklin, com ajuda de um orientando de doutorado e uma assistente (FREITAS-REIS e PACHECO, 2023).

Figura 64 - Primeira folha da carta de Randall, diretor do laboratório no King's College

UNIVERSITY OF LONDON KING'S COLLEGE.

From The Wheatstone Professor of Physics.
J. T. RANDALL, F.R.S.

TEMPLE BAR 5651
10 Lines. STRAND, W.C.2.

Dr. R. Franklin,
12 quai Henri IV,
Paris IV.

4th December, 1950

Dear Dr. Franklin,

I am sorry I have taken so long to reply to your letter of November 24th. The real difficulty has been that the X-ray work here is in a somewhat fluid state and the slant on the research has changed rather since you were last here.

After very careful consideration and discussion with the senior people concerned, it now seems that it would be a good deal more important for you to investigate the structure of certain biological fibres in which we are interested, both by low and high angle diffraction, rather than to continue with the original project of work on solutions as the major one.

Dr. Stokes, as I have long inferred, really wishes to concern himself almost entirely with theoretical problems in the future and these will not necessarily be confined to X-ray optics. It will probably involve microscopy in general. This means that as far as the experimental X-ray effort is concerned there will be at the moment only yourself and Gosling, together with the temporary assistance of a graduate from Syracuse, Mrs. Heller. Gosling, working in conjunction with Wilkins, has already found that fibres of desoxyribose nucleic acid derived from material provided by Professor Signer of Bern gives remarkably good fibre diagrams. The fibres are strongly negatively birefringent and become positive on stretching, and are reversible in a moist atmosphere. As you no doubt know, nucleic acid is an extremely important constituent of cells and it seems to us that it would be very valuable if this could be followed up in detail. If you are agreeable to this change of plan it would seem that there is no necessity immediately to design a camera for work on solutions. The camera will, however, be extremely valuable in searching for large spacings from such fibres.

I hope you will understand that I am not in this way suggesting that we should give up all thought of work on solutions, but we do feel that the work on fibres would be more immediately profitable and, perhaps, fundamental.

I think I must leave to you the question as to whether you come over here for a day or two to discuss these matters further. It now seems so near to the time when you will actually be working here that it is

Fonte: Randall, 1950, f. 01

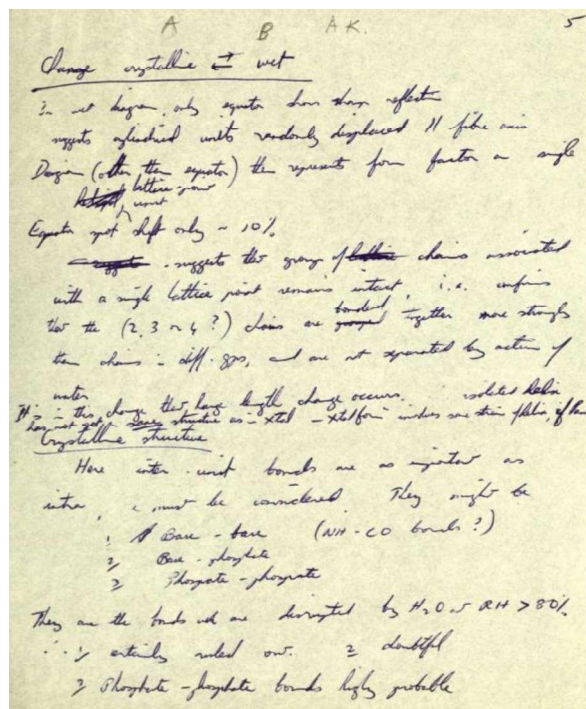
Nesta carta temos no terceiro parágrafo uma declaração importante de Randall e que segundo a publicação de Freitas-Reis e Pacheco (2023), possui uma parcela de responsabilidade no desentendimento entre os dois, Franklin e Wilkins: “No que diz respeito ao esforço experimental dos raios X, no momento haverá apenas você e Gosling juntamente com a assistência temporária de uma graduada de Siracusa, a Sra. Heller” (RANDALL, 1950, f. 01).

Essa carta originou o desentendimento entre Franklin e Maurice Wilkins (1916- 2004) porque Randall mencionou que apenas Rosalind e Gosling estariam trabalhando no DNA no momento. Entretanto, não consta que ela compartilharia o mesmo laboratório e pesquisa com Wilkins. A afirmação “no momento haverá apenas você” não garantia a exclusividade para o tempo futuro, ou seja, qual seria o papel de Franklin na investigação das fibras de DNA. Verificamos que Wilkins trabalhava com Gosling antes da chegada de Franklin e no momento da contratação de Franklin, Wilkins não estava presente no King's College. (FREITAS-REIS e PACHECO, 2023, p. 252)

Em relação a isso Cobb e Comfort (2023) esclareceram que Randall dividiu o trabalho do DNA de modo que Wilkins ficou com materiais de “qualidade inferior” (p. 658), o que permitiu a Franklin continuar a pesquisa de Wilkins, que havia descoberto que o DNA assumia

dois arranjos espaciais de acordo com a quantidade de água disponível em solução: a forma A e a forma B:

Figura 65 - Anotações do seminário ministrado por Franklin em 1951



Fonte: Franklin, 1951, p. 5.

Conforme imagem apresentada, ela inicialmente discute sobre os formatos espaciais obtidos por meio das fotografias. E “Franklin concentrou-se na forma A, Wilkins na forma B” (COBB e COMFORT, 2023, p. 658). Ainda de acordo com as anotações de Franklin (1951), ela entendeu as duas formas como em hélice, porém a forma A, era a mais rica em detalhes e ela “foi incapaz de resolver a estrutura” (COBB e COMFORT, 2023, p. 658).

Do ponto de vista de um químico, a decisão de Franklin de se concentrar na forma cristalina A foi perfeitamente lógica, assim como as conclusões que ela tirou ao analisá-la. Mas o seu foco na forma A, mais seca, ignorou a realidade muito húmida do interior de uma célula – o que significaria que o ADN assumiu a forma B, mais húmida. Juntamente com a sua insistência para que os dados de difração fossem totalmente analisados antes de qualquer modelagem ser tentada, isso prejudicaria os esforços de Franklin por mais de um ano. (COBB e COMFORT, 2023, p. 658)

Ou seja, sua preocupação com as propriedades químicas da molécula do DNA, no caso, direcionado ao equilíbrio químico em solução aquosa da molécula, podem ter comprometido sua atenção na resolução da estrutura espacial, além de toda a questão sexista envolvida no seu relacionamento com os colegas.

Para encerrarmos essa discussão, Cobb e Comfort (2023) verificaram que em uma palestra de Franklin e Gosling no início de 1953, Crick havia sido convidado. Segundo os autores, na ocasião, ela havia resolvido que o tipo de simetria abordada era de uma “molécula que tinha um número par de cadeias de açúcar-fosfato correndo em direções opostas” (p. 658).

Portanto, os dados não foram, segundo os autores, roubados, mas devido a interação entre os laboratórios do *King's College*, onde Franklin trabalhava e o laboratório de Cambridge, chefiado por Bragg, onde Crick trabalhava com Watson, é que a resposta foi obtida para o arranjo espacial. Portanto, consideramos que Watson e Crick (1953) estavam cientes dos detalhes do trabalho de Franklin e não usaram da verdade ao afirmarem no final do artigo da determinação da dupla hélice “estimulados pelo conhecimento de natureza geral” (p. 738).

Deste modo, passamos a última parte do nosso trabalho, a análise do artigo de Pauling e Corey (1953), para compreendermos os limites da determinação da tripla hélice. Iniciaremos argumentando que ao examinarmos o artigo de Pauling e Corey (1953) sobre a estrutura do DNA, os autores não afirmaram que a estrutura era essa, mas que de acordo com todas as informações possuídas, os autores estavam apresentando uma provável estrutura em tripla hélice para a macromolécula do DNA.

Isto é, pelo contexto trabalhado até aqui, nossa análise evidencia que a inconsistência de Pauling na especificação da estrutura do DNA, era possível, ainda que tenha sido proposta por um grande cientista. Analisando o desdobramento do trabalho, foi possível observar a pertinência da publicação de Pauling e Corey (1953), porque de certo modo, levou os olhares da comunidade científica para uma dupla hélice (WATSON e CRICK, 1953).

Neste sentido e de acordo com o contexto de produção de Pauling e generalizando essa ideia, não nos cabe questionar as ponderações certas ou erradas dos cientistas do passado, mas entendê-las mediante suas respectivas influências:

Assim, as explicações dadas por nossos antepassados aos fenômenos naturais como “verdadeiras” e “válidas” não podem ser reduzidas a erros oriundos da falta de conhecimento, mas sim aos critérios por eles adotados, evitando-se, dessa maneira, caracterizar a ciência do passado como inferior à ciência moderna (BELTRAN, SAITO e TRINDADE, 2014, p. 50-51).

Neste sentido, Pauling havia, com êxito construído por meio de interpretações matemáticas, dados de cristalografia coletados ao longo de uma carreira e muito papelão, a estrutura de uma alfa-hélice (SILVA, 2010a; WATSON, 2005). Pauling, por um método de

criar modelos com base em todo seu conhecimento ao longo de sua carreira, determinou a estrutura química de uma proteína.¹²¹

Por meio destes modelos, Pauling deu vida as suas concepções químicas e mergulhou a tal ponto nessa construção que, foi considerado por alguns, um excelente professor (PATTERSON, 2018). Pauling para muitos, encantou com sua fala vívida ao se tratar da química, vejamos:

No sentido mais elevado da palavra, todos os grandes cientistas são grandes professores: vivemos pelas lições que eles ensinaram. Mas nem todos os grandes cientistas são grandes professores no sentido prosaico do termo. Linus Pauling foi uma gloriosa exceção. Ele ensinou soberbamente em todos os níveis. Como palestrante era inigualável, fosse o público profissional ou leigo, jovem ou velho, amigável ou hostil. De muitas maneiras, ele era um ator fracassado: o discurso estranhamente cadenciado, o domínio da vívida frase, o gesto extravagante, a pausa dramática e a capacidade hipnotizante de tirar números de um chapéu e evocar imagens de átomos no espaço. (DAVENPORT, 1996, p. 02)¹²²

A citação acima, dá ênfase a capacidade de Pauling de se comunicar ao discursar sobre química perante uma plateia, independente da especificidade do público que o ouvia. À vista disso, vale esclarecer que em sua carreira, não encontrou apenas pessoas que o valorizaram. Mas seu excesso de entusiasmo, principalmente em suas exposições e palestras, pode ter distorcido um pouco sua imagem: “Ver Linus pulando para cima e para baixo na mesa de demonstração e agitando os braços como se fosse um mágico prestes a tirar um coelho da cartola fez com que eles se sentissem deslocados” (WATSON, 2014, p. 55).

Pauling e Corey (1953) inicialmente escreveram sobre a importância de se identificar as estruturas dos ácidos nucleicos e esclarecem que no atual momento que a comunidade científica estava, já se havia avançado sobre a participação deles na “transmissão de caracteres hereditários” (p. 84). Os estudos de Pauling sobre a ligação química, os quais foram retomados no capítulo anterior desta tese, apresentaram a relação entre o arranjo espacial dos átomos em uma molécula e suas propriedades químicas.

De acordo com os autores: “a compreensão da estrutura molecular dos ácidos nucleicos, pode nos ajudar a entender os processos fundamentais da vida” (PAULING e COREY, 1953, p. 84). Eles demonstraram também, que os ácidos nucleicos desempenham um papel importante

¹²¹ Ver primeira citação da página 199: Watson, 2014, p. 67.

¹²² O Journal of Chemical Education no ano de 1996, produziu em seu primeiro número um tributo a Linus Pauling e por esse motivo, embora, não tão recentes, as contribuições dessa fonte secundária, aparecerá com certa frequência em nossa análise, porque os autores dessa edição possuíam alguma relação profissional direta com Pauling.

para a transmissão dos caracteres hereditários. Tal significado foi retomado por Watson e Crick (1953) na conclusão do trabalho.

Watson e Crick (1953) concluíram afirmando: “Não escapou do nosso conhecimento que o emparelhamento específico que postulamos [dupla hélice] sugere imediatamente um possível mecanismo de cópia para o material genético” (p. 737), ou seja, pelo artigo, é possível interpretar que a estrutura em dupla hélice com suas bases nitrogenadas unidas por ligações de hidrogênio, permite a duplicação do material genético. Pelo que está sendo exposto até aqui, a apreensão do arranjo espacial é que permitiu esta concepção.

Comparando com a contribuição inicial de Pauling e Corey (1953), nos arriscamos em afirmar que pelos dois artigos, somente ocorre a transmissão do material genético devido a estrutura espacial em dupla hélice. Pauling e Corey (1953) esclareceram que até o momento da publicação do seu modelo, não havia ocorrido nenhuma previsão sobre a estrutura do ácido nucléico. Os autores, estavam iniciando uma corrida para o entendimento do DNA: “Esta é a primeira estrutura descrita com precisão para os ácidos nucléicos que foi sugerida por qualquer investigador” (PAULING e COREY, 1953, p. 84).

Os autores escreveram também que “a estrutura explica algumas das características das fotografias de raios X: mas os cálculos detalhados de intensidade ainda não foram feitos e a estrutura pode não ser considerada correta” (p. 84). Pauling não estava convencido da exatidão do modelo por ele proposto. Entendemos que essa frase final da citação, levou seus concorrentes europeus a uma maior atenção aos dados gerados por Franklin, Gosling e Wilkins, pela cristalografia de raios X do DNA.

Watson (2005; 2014) por dois momentos afirmou sobre essa importância dos dados de cristalografia para a determinação do DNA. Silva (2010a) afirmou que Wilkins, assim que leu o trabalho de Pauling já iniciou o processo de obter os cálculos, por possuir a imagem de cristalografia obtida de Franklin e Gosling (1953), imagem que havia sido gerada por eles a cerca de um ano antes da Publicação de Pauling.

Ou seja, que Pauling e Corey (1953) erraram, talvez já tivessem esse conhecimento, no entanto conseguiram movimentar a comunidade científica para o que estava sendo proposto, visto que foi a primeira estrutura descrita por qualquer pesquisador até o momento: “Nós agora formulamos uma estrutura promissora para ácidos nucléicos, fazendo uso de princípios gerais de estrutura molecular” (PAULING e COREY, 1953, p. 84).

Prosseguiram fornecendo informações sobre a composição química e a estrutura dos ácidos nucléicos, como a presença de íons fosfatos, açúcares e as bases nitrogenadas, além de discutir evidências obtidas pelos trabalhos de outros pesquisadores sobre a ligação entre o

açúcar e o fosfato (PAULING e COREY, 1953). A configuração espacial do grupo fosfato corresponde a parte importante da estrutura dos autores.

Os autores propuseram que as moléculas de DNA, possuem estrutura em hélice, “nós assumimos, portanto, que a estrutura a ser formulada é uma hélice” (PAULING e COREY, 1953, p. 86) semelhantes a determinação das proteínas. Fixaram a base da estrutura confinada a um corpo cilíndrico: “a molécula gigante seria cilíndrica, com seção transversal, aproximadamente circular” (PAULING e COREY, 1953, p. 86).

De acordo com os trabalhos utilizados em suas referências os autores sugerem que a molécula cilíndrica “é formada por três cadeias enroladas uma na outra” (PAULING e COREY, 1953, p. 87), possuindo como eixo central, os grupos fosfatos, conectados entre si, formando uma “espinha dorsal” (PAULING e COREY, 1953, p. 92). Os autores também não demonstraram muita satisfação com o empacotamento proposto, porque a proximidade dos átomos, não favoreceria a estabilidade da macromolécula.

Neste sentido, para os átomos mais próximos do eixo central, o empacotamento era menor, diminuindo a estabilidade da tripla hélice: “o problema de empacotar os átomos é mais difícil de resolver nas proximidades do eixo do que a uma certa distância dele, no qual há um maior afastamento entre um átomo e o seu equivalente da próxima unidade” (PAULING e COREY, 1953, p. 87). Esse desafio não foi encontrado no empacotamento dos átomos das proteínas nas proximidades do eixo, o que é importante para a estabilidade da molécula.

Por tentativa e erro, os autores buscavam formas de empacotar os átomos e só foi possível com um eixo central nos grupos fosfatos: “o núcleo compacto com resíduos de ácido fosfórico, HPO_4^{2-} , pode ser facilmente construído” (PAULING e COREY, 1953, p. 89).

Os autores confirmaram isso à medida que consideraram, devido ao arranjo tetraédrico dos grupos fosfatos, ser possível a disposição deles, no centro da estrutura, podendo atingir um maior empacotamento, ou seja, eles podem ficar mais próximos. Deste modo, os hidrogênios dos ácidos estariam ligados por meio de ligações de hidrogênio a outro oxigênio, de outro grupo fosfato acima e abaixo (PAULING e COREY, 1953).

Nesse sentido, os autores afirmaram:

Verifica-se que é muito difícil atribuir posições atômicas de tal forma que, os resíduos possam formar uma ponte entre um átomo de oxigênio externo de um grupo fosfato na camada acima, sem trazer alguns átomos em contato, mais próximo que o normal. (PAULING e COREY, 1953, p. 91)

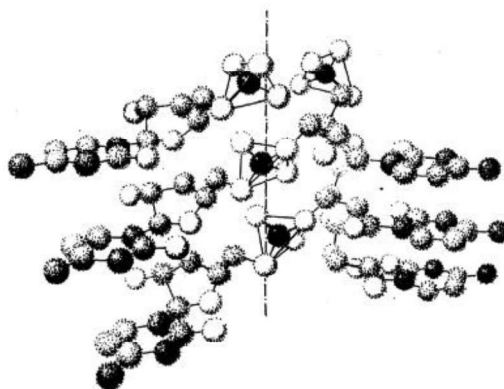
Para um leitor interessado e em condições de refazer ou refletir a produção de Pauling, essa afirmativa desperta para uma situação estabelecida em termos do arranjo proposto, que poderia estar incorreta. O que nos leva a próxima proposição dos autores. Depois de terem

discutidos as distâncias dos grupos dos átomos da molécula de DNA, por meio de equações que ajudaram na análise das coordenadas dos átomos na estrutura, eles afirmaram:

Os parâmetros atômicos fornecidos na tabela 1, representam a melhor solução que encontramos para o problema; esses parâmetros, no entanto, provavelmente podem ser refinados ainda mais. (PAULING e COREY, 1953, p. 91)

Esta fala favorece o nosso argumento anterior de que, embora tenham publicado um artigo com uma proposição incorreta para a estrutura do DNA, os autores de modo algum afirmaram que a estrutura era a definitiva. A todo tempo, demonstraram grande dificuldade na análise, principalmente na suposição do esqueleto de fosfatos, “infelizmente, não há determinações precisas da estrutura” (PAULING e COREY, p. 91). Além disso, como esclarecido anteriormente, foi apenas a primeira proposta, o que segundo o nosso trabalho desenvolvido até aqui, a estrutura em tripla hélice de Pauling e Corey, portanto, acrescentou mais que descartou.

Figura 66 - Imagem relacionada a obtenção do modelo de tripla hélice por Pauling



Fonte: Artigo de Pauling e Corey (1953)

A figura anterior esclarece sobre os anéis de açúcar ligados diretamente ao tetraedro dos fosfatos. Para o lado externo, ligados no açúcar se encontram as bases nitrogenadas. Por fim, os autores apresentaram a justificativa de alguns dos desvios, em termos de ângulos e distâncias entre os átomos na estrutura e buscaram relacioná-los de algum modo aos dados de raios X que possuíam em mãos.

Concluíram que o arranjo proposto era no formato de uma tripla hélice entrelaçadas e torcidas juntas. As bases nitrogenadas se combinam alternadamente em três colunas externas, “quase verticais” (PAULING e COREY, 1953, p. 94). Afirmaram que a proximidade dos

átomos não interferia na estereoquímica da molécula, não oferecendo obstáculos à sua “alta especificidade” (p. 96).

Tendo conhecimento dos fatores que aproximaram Pauling às ciências, à química e as ligações químicas e sabendo que ele se graduou em engenharia química, torna-se importante nos posicionarmos que todo esse arranjo espacial, pautado em dados limitados, em imagens de baixa resolução, além é claro de uma abordagem matemática única, desenvolvida em seu pós-doutorado, teria sido mais difícil se a sua formação tivesse sido em Química, ao invés de em Engenharia Química.

Coffey (2008) afirmou que o erro de Pauling, talvez esteja em torno do fato de ter suposto que, pelo fato de saber química, pudesse contribuir mais, do que biólogos, para o entendimento biológico do composto químico. De acordo com essa premissa, nossa tese vai ao encontro da afirmação do autor, porque, não há indícios que sustentam esse posicionamento, mas conseguimos verificar, na narrativa turbulenta da determinação da dupla hélice, que os dados obtidos, de resoluções nítidas para a forma cristalina do DNA, não foram enviados a Pauling.

Entretanto, na reunião da Sociedade Americana de História da Ciência, ao final do século passado, outubro de 1990, Pauling foi convidado a dar uma palestra cujo tema encontrava-se na influência do governo americano para a produção de conhecimento científico. Pauling, dentre as falas importantes destacou a cassação do passaporte no ano de 1952, pelo governo americano (BROCK, 1993).

Ano em que não obteve êxito ao pedir os dados de cristalografia ao Wilkins e ano em que Watson e Crick se mobilizaram para publicarem seu modelo estrutural na *Nature*. Por especulação, ainda segundo Brock (1993) nos parece que, caso Pauling não tivesse perdido o passaporte, talvez, como seu filho estava estudando na Europa, pudesse ir até lá e conseguir os dados de cristalografia pessoalmente, entretanto, ao ser indagado por uma jornalista sobre isso, ele respondeu: “Provavelmente não”. (BROCK, 1993, p. 463)

Como estamos percebendo e conforme esclarecido no capítulo anterior, Pauling era um acadêmico admirado desde sua graduação, haja vista o incentivo financeiro fornecido pelo *Oregon Institute*, enquanto se encontrava de férias, para prosseguir nos estudos de Engenharia Química.

Essa valorização de sua capacidade pode ser confirmada pela citação seguinte, na qual sua esposa o questiona sobre a descoberta da estrutura da dupla hélice: “Linus, se essa estrutura é tão importante, por que você não a resolveu?” (BROCK, 1993, p. 463), pergunta da esposa de Pauling ao marido, assim que souberam da publicação de Watson e Crick.

Porém como podemos perceber ao longo desta tese, inclusive utilizando textos dos livros publicados pelo próprio Watson que sim. Apesar do erro, o avanço de Pauling não pode ser desconsiderado à medida que os ganhadores do Nobel utilizaram o exemplo da construção de modelos de Pauling, e para analisar toda a disposição dos átomos, dependeram ainda que indiretamente, da teoria por ele publicada e divulgada em relação as ligações químicas.

Abir-Aim (2015) considerou que o engano de Pauling foi causado por ter evitado um encontro com Rosalind Franklin. Segundo o autor, mesmo depois de escrito o manuscrito “Pauling continuou a evitar um encontro com Franklin” (p. 108). Entretanto, Pauling teve seu passaporte recolhido no ano de 1952 e não pode nem ir numa conferência em sua homenagem na Inglaterra.

Na época, ele estava na vanguarda de um grupo de cientistas que corria para descrever a estrutura do DNA. Se ele tivesse tido permissão para participar da conferência, ele poderia ter visto as imagens de raio X do DNA, tiradas por cientistas britânicos e ele, em vez de James Watson e Francis Crick, poderia ter resolvido o enigma da dupla hélice. (OLMSTED, 2006, p. 273)

Logo, essa questão de ter evitado o trabalho de Franklin, perde o significado diante dos estudos anteriores publicados por Olmsted (2006). Ou detalhe é que, vale lembrar que Wilkins já havia negado o pedido de Pauling em ver as radiografias de Franklin, portanto, não vemos muita diferença, caso a viagem dele a Europa pudesse ter ocorrido¹²³.

Assim considerando uma eventual corrida para a determinação do arranjo espacial da molécula, talvez tenha acontecido uma precipitação na publicação do artigo por Pauling e Corey (1953). Entretanto, a tripla hélice, por meio de uma falta de conhecimentos, estimulou outros pesquisadores com mais informações disponíveis, a aplicar o mesmo método de Pauling e construir um modelo espacial coerente com os dados não compartilhados do DNA.

¹²³ Ainda que anteriormente, p. 221 desta tese, tivesse sido especulado que poderia ter tido outro resultado, caso sua ida a Europa fosse concretizada nessa época.

6 CONCLUSÕES

De acordo com o que foi apresentado nesta tese visando responder a questão: Baseado nas contribuições de Linus Pauling e de seus contemporâneos sobre a teoria das ligações químicas, tendo em vista os trabalhos e discussões que formam a base deste entendimento e levando em conta o contexto familiar, social e acadêmico do cientista, o que pode ter influenciado a determinação e compreensão equivocada de Pauling da estrutura espacial do DNA?

Neste sentido, conforme visto ao longo desta tese, a determinação estrutural de átomos nos cristais e posteriormente de grandes moléculas por difração dos raios X foi de extrema importância na construção da narrativa que levou a determinação da estrutura de dupla hélice de DNA, por Watson, Crick e Wilkins. Entretanto, foi necessário assumirmos a historiografia da descoberta dos raios X.

Diante desta necessidade, retomamos algumas contribuições de Crookes, Hertz e Lenard que potencializaram a descoberta de Röntgen publicada em 1895. Vimos a importância de um construto coletivo na descoberta que movimentou a sociedade no final do século XIX e que, gerou uma atenção da comunidade científica para a compreensão da natureza deste tipo de radiação.

Verificamos que este tipo de compreensão levou, a partir da publicação de Barkla, pautado na proposta de Thomson, nos quais alguns tipos de radiações eram frutos de oscilações eletromagnéticas do éter a considerar que os raios X, por serem polarizados de acordo com os experimentos por ele realizados, como de natureza de pulsos de éter.

Neste ponto, outro pesquisador que almejava retornar para a Inglaterra e era professor na colônia, Henry Bragg, pela aproximação que possuía dos raios X, tendo sido o primeiro a construir o equipamento na Austrália, discordou que esse tipo de radiação possuía o comportamento de pulsos eletromagnéticos e sugeriu que os raios X possuíam propriedades corpusculares.

Propôs a teoria do par neutro. Segundo essa proposta, os raios X eram formados por uma partícula positiva e outra negativa e ao atravessarem a amostra de um cristal, tal como Barkla sugeriu, essas partículas poderiam girar ao redor do eixo de deslocamento e assim, a polarização poderia ser observada. A diferença na compreensão dos dois, Henry Bragg e Barkla, levou a um intenso debate por meio da seção de correspondências na revista Nature, nos anos de 1907 e 1908.

Nosso estudo esclareceu que essa situação, não foi favorável a Bragg, que durante um tempo, se sentiu desmotivado em atuar na pesquisa. Outro fator que colaborou para o

entendimento da natureza dos raios X foram os experimentos conduzidos por von Laue em 1912. Após chegar em Munique no ano de 1909 para trabalhar com Sommerfeld, ele conduziu experimentos com os raios X e obtiveram como resultados, manchas em fotografias, que confirmaram que os raios X sofriam difração por uma rede cristalina.

Todavia, embora tivesse sido o primeiro a comprovar experimentalmente que os raios X se comportavam como a luz, pois a difração confirmava que tinham natureza de pulsos eletromagnéticos no éter, ele não soube explicar o fenômeno. A tarefa foi direcionada ao filho de Henry Bragg, Lawrence Bragg que sob orientação de Thomson, esclareceu a origem das manchas na fotografia de difração dos raios X por cristais.

Posteriormente, Lawrence Bragg tornou-se referência em cristalografia no mundo, pelo seus trabalhos na interpretação dos resultados experimentais com os raios X, contribuindo nos anos de 1920 com a formação de Dickinson, químico americano e orientador de doutorado de Linus Pauling. Bragg foi diretor do laboratório de Cavendish em Cambridge, na mesma época em que Francis Crick e James Watson propuseram a estrutura em dupla hélice para o DNA.

Vale destacar, portanto, o caminho por nós percorrido neste estudo: a descoberta dos raios X estimulou a pesquisa ao entendimento de sua natureza. Os estudos e a aplicação da técnica de difração dos raios X em cristais demonstraram sua importância ao revelar o arranjo espacial dos átomos em um cristal. Quando a técnica chegou aos Estados Unidos, Pauling foi um dos primeiros a se pós-graduar em cristalografia, fomentando ainda mais o desejo na compreensão da maneira como os átomos se ligavam.

Verificamos nestas páginas o percurso de Pauling nas ciências. Retomamos nossa análise desde a sua infância e caminhamos até o que nós consideramos como despertar do interesse de Pauling, as ligações químicas. Observamos que Pauling teve uma infância turbulenta a partir da perda do pai, quando o menino tinha apenas 09 anos.

Julgamos turbulenta porque o pai além de referência familiar, como era farmacêutico, sempre que possível levava o garoto para contemplar o universo das transformações químicas no fundo de sua loja, onde mantinha as produções das suas soluções. A partir disso, o menino viu-se responsável por contribuir na manutenção dos proventos familiares, o que levou o garoto, sempre que possível a pegar empregos temporários que ocorreram até a época em que estava na graduação em Engenharia Química.

Quando adolescente, um amigo o chamou para lhe mostrar um laboratório caseiro, construído numa parte sem uso em sua casa, foi aí que Pauling se interessou por química e buscou se profissionalizar nesta ciência. Entretanto, como não havia na Universidade de sua

região o curso de química, entrou para Engenharia Química. Após um tempo, cogitou a hipótese de largar a Universidade por causa de pressões de sua mãe para a manutenção da casa.

Foi aí, que um professor lhe ofereceu uma bolsa de estudos, o que conforme visto por nós nesta tese, foi responsável por aproximar Pauling da compreensão das ligações químicas e o prendeu de vez a vida acadêmica. Neste tempo, o escritório de Pauling na Universidade ficava na biblioteca, onde teve acesso mais fácil a obra de Gilbert Lewis em relação ao par de elétrons compartilhado e as suposições em relação a formação das ligações químicas pelo carbono e o arranjo tetraédrico espacial.

Consideramos, portanto, que a aproximação de Pauling a ligação química ocorreu quando conheceu a produção de Gilbert Lewis. Diferente do que alguns autores supõem, excluimos a influência da obra de Langmuir do processo, embora Pauling tenha tido contato com ela também, porque Langmuir apenas estendeu e divulgou as ideias de Gilbert Lewis.

Neste sentido, relacionamos a influência do trabalho de Lewis em todo o desenvolvimento futuro de Pauling, seja pela relação que os dois criaram entre si, com Linus, após seu pós-doutorado, indo trabalhar em Berkeley com Lewis. Ou seja, pelo interesse em desenvolver por meio da mecânica quântica, a proposta do par de elétrons compartilhado nas ligações.

A partir daí, foi analisado toda a obra publicada por Pauling em relação a natureza das ligações químicas. Observamos que seus estudos, além de esclarecerem sobre os arranjos espaciais das moléculas bem como ângulos e distâncias entre os átomos, indicaram relações entre as forças das ligações e a variação da energia do sistema após a ligações químicas.

Pauling aplicou também a teoria de ressonância para dialogar entre possíveis arranjos espaciais de moléculas e por meio dela debateu a mudança de ligação química entre sistemas iônicos e moleculares. Por meio desta teoria discutiu as possibilidades relacionadas aos compostos orgânicos aromáticos. Por fim, não menos importante, propôs uma tabela de eletronegatividade que ainda hoje, pode levar ao entendimento se uma determinada ligação tem maior tendência de ser iônica ou covalente.

Após esse processo, foi feito uma análise em todos os artigos publicados por Pauling para esclarecer quando pode ter ocorrido a aproximação de Pauling em pesquisas com biomoléculas, proteínas e no caso posterior, os ácidos nucléicos. Foi verificado que essa mudança foi acarretada por sua aproximação a Morgan, geneticista famoso que trabalhou com hereditariedade em moscas de frutas.

Além disso temos a participação de uma fundação de Nova Iorque, no financiamento de pesquisas relacionadas a hemoglobina e proteínas de um modo geral, sobre supervisão de

Pauling. Posteriormente, depois deste exame, nossa tese buscou analisar o trabalho de Linus e Corey sobre a tripla hélice com o viés nos artigos de seus contemporâneos e no contexto em torno das produções acadêmicas que envolveram a determinação da estrutura do DNA.

Embora Pauling tivesse sido impreciso na sua proposta estrutural, os dados que ele utilizou eram de baixa qualidade e a fotografia revelada por Franklin e seu orientando Gosling, não chegou em suas mãos. Quando Pauling pediu a imagem para Wilkins, ele não a forneceu, o que impediria a construção correta do arranjo espacial do DNA. Ou seja, o conhecimento sobre a macromolécula estava sendo produzida por um distanciamento de um oceano entre Pauling e Franklin.

Ao longo deste trabalho foi identificado que o método de Pauling consistia em, reconhecendo as possibilidades de ligações pelos átomos, ele propunha a estrutura e depois, verificava se o arranjo estava correto, por meio dos experimentos de difração de raios X que ele mesmo realizava, ou dados experimentais disponíveis na literatura. O método de Linus era peculiar, utilizando materiais alternativos como papel e papelão, além de desenhar as estruturas ele montava as cadeias com esse material.

Foi por meio dessa técnica que o Watson e Crick, recriaram espacialmente a combinação dos átomos que formavam a estrutura do DNA, sendo guiados pela imagem que Franklin e Gosling produziram da difração de raios X pelo cristal do DNA. Essa imagem foi fornecida por Wilkins sem o consentimento dos autores. Ele Wilkins trabalhava com Franklin e não se davam bem, talvez por isso, ele tenha pego a radiografia do DNA.

Por fim, de acordo com a construção realizada nesta tese, consideramos que Pauling não errou na determinação estrutural da tripla hélice. Mas, de acordo com as evidências disponíveis e levando em conta que as imagens de Franklin e Gosling foram negadas, o método de construção de Pauling, o conduziu a propor uma estrutura em tripla hélice.

Reiteramos que a tripla hélice de Pauling foi a responsável pela descoberta da dupla hélice. Tanto porque inaugurou uma possível corrida entre o laboratório de Cavendish, chefiado por Lawrence Bragg, tanto porque seus concorrentes, utilizaram o mesmo método de Pauling, para obter a estrutura correta. Eles mudaram apenas, o modo como os átomos se combinavam, a partir da leitura da fotografia de Franklin e Gosling.

Com nossos estudos acreditamos ser possível compreender o desenvolvimento de Pauling a respeito da ligação química, e ser possível refletir sobre a importância de ter publicado a sua tripla hélice, para a descoberta da dupla hélice de DNA. Isto é, foi possível verificar a relação importante de equívocos na ciência, como formadores de construções conceituais significativas.

Há uma relação íntima da estrutura de Pauling do DNA, com o acerto dos colegas posteriormente. Destacamos que foi possível perceber que Pauling e Corey não assumiram que a estrutura em tripla hélice estava correta, mas desde o início do artigo por eles publicado, assumiram que o arranjo por eles proposto, tinha suas limitações. Entretanto foi a publicação, sem prerrogativas consistentes que marcou o desenvolvimento e o *insight* de Watson e Crick para a construção correta da estrutura.

Sem contar na divulgação de Peter, filho de Pauling, aos colegas Watson e Crick. Peter fazia seus estudos de pós-graduação sob tutela de Bragg e dividia o escritório com os dois e expôs as conversas que o pai tinha. Nessa conversa Pauling lhe escreveu que havia descoberto a estrutura do DNA e enviou o manuscrito ao filho, que não havia sido ainda publicado. Watson e Crick então, localizaram o problema na estrutura e aplicaram o método dele, na proposição correta da dupla hélice.

Em relação as partes analisadas nesta tese: a descoberta dos raios X e sua utilização na determinação da estrutura química, na natureza das ligações químicas e no DNA, sugerimos, que há possibilidade de discutir o desenvolvimento da dualidade onda-partícula de De Broglie e as possíveis repercussões do estudo para a compreensão das ligações químicas.

Outro ponto interessante, seria a realização de um estudo que objetiva a aplicação e a utilização do assunto investigado nesta tese, para o oferecimento de uma sequência didática, que visa refletir sobre uma melhora na compreensão dos estudantes da educação básica ou do ensino superior, no tema relacionado as ligações químicas.

REFERÊNCIAS

- ABIR-AIM; P.G. “Pauling’s Boys” and DNA structure: collaborative failure in the transition from structural chemistry to molecular biology. *In*: KAJI, M.; FURUKAWA, Y.; TANAKA, H.; KIKUCHI, Y. (eds.). **The International Workshop on the History of Chemistry 2015**. Tokio: Japanese Society for the History of Chemistry, 2016, 209 p.
- ACCORINTI, H.; LABARCA, M. Commentary on the models of electronegativity. **Journal of Chemical Education**, v. 97, p. 3474-3477, 2020.
- ALLEN, H.S. Charles Glover Barkla, 1877-1944. **Obituary Notices of Fellows of the Royal Society**, Londres, v. 5, n. 15, p. 341–366, 1947.
- ANDERSON, D.L. **The Discovery of the Electron**. D. Van Nostrand Company, Inc. New Jersey, 1964, 135 p.
- ANDRADE, E.N.C.; LONSDALE, K.Y. William Henry Bragg 1862-1942. **Obituary Notices of Fellows of the Royal Society**, Londres, p. 276- 300, 1943.
- ARABATZIS, T. Cathode Rays. **Compendium of Quantum Physics: concepts, experiments, history and philosophy**. Springer, p. 89-92, 2009.
- ARRUDA, W.O. Wilhelm Conrad Röntgen: 100 anos da descoberta dos Raio X. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, v. 54, n. 3, p. 525-531, 1996.
- ASSMUS, A. Early history of x-rays. **SLAC Beam Line**, v. 25, n. 02, p. 10-24, 1995.
- ASTBURY, W. T. X-ray studies of nucleic acids. **Symp. Soc. Exp. Biol.**, n. 1, p. 66-76, 1947. Disponível em: <https://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/dna/papers/astbury-xray.html>. Acessado em: 6 de novembro de 2023.
- ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A.; **Química Inorgânica**, 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2014.
- AUTHIER, A. Optical properties of X-rays – dynamical diffraction. **Acta Crystallographica**, seção A, n. 68, p. 40-56, 2012.
- BALL, P. In retrospecto: Pauling’s primer. **Nature**, v. 468, n. 1036, p. 1, 2010.
- BARKLA, C.G. Secondary radiation from gases subject to X-rays. **Phil. Mag**, v. 5, n. 06, p. 685-698, 1903.
- BARKLA, C.G. Polarised Röntgen radiation. **Proc. R. Soc. Lond.** Londres, v. 74, p. 474–475, 1905.
- BARKLA, C.G. The Nature of X-rays. **Nature**, v. 76, n. 1983, p. 661-662, 1907.
- BARKLA, C.G. The Nature of Röntgen rays. **Nature**, v. 77, n. 1997, p. 319-320, 1908a.

BARKLA, C.G. The Nature of X-rays. **Nature**, v. 78, n. 2010, p. 7, 1908b.

BARKLA, C.G. The Nature of X-rays. **Nature**, v. 78, n. 2035, p. 665, 1908c.

BASSALO, J.M.F. A Crônica da Física do Estado Sólido: I. Do Tubo de Geissler às Válvulas a Vácuo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 15, n. 1-4, p. 127-138, 1993.

BELTRAN, M.H.R.; SAITO, F.; TRINDADE, L.S.P. **História da Ciência Para Formação de Professores**. Livraria da Física, São Paulo, 2014, 128 p.

BENSAUDE-VINCENT, B.; STENGERS, I. **História da Química**. Editora Piaget, Portugal, 1992, 402 p.

BERZELIUS, J. J. An explanatory statement of the notions or principles upon which the systematic arrangement is founded which was adopted as the basis of an essay on chemical nomenclature. **Journal of Natural Philosophy, Chemistry & the Arts**, v. 34, p. 153-166, 1813.

BIANCO, A. A. G.; MELONI, R. A. O conhecimento escolar: um estudo do tema diagrama de Linus Pauling em livros didáticos de química – 1960/1970. **Química Nova na Escola**, v. 41, n. 2, p. 148-155, 2019.

BÖHR, N. On the Constitution of Atoms and Molecules. **Philosophical Magazine and Journal of Science**. s. 6, v.26, n. 151, p. 1-25, 1913a.

BÖHR, N. On the Constitution of Atoms and Molecules. Part. III – Systems containing several nuclei. **Philosophical Magazine and Journal of Science**. s. 6, v.26, n. 151, p. 857-875, 1913b.

BRAGG, W.H. On Some Recent Advances in the Theory of the Ionization of Gases. **Report of the Tenth Meeting of the Australasian Association**. Dunedin, v. 10, p. 47-77, 1904.

BRAGG, W. H. On the properties and natures of various electric radiations. **Phil. Mag.** V. 14, p. 429-449, 1907.

BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. **Nature**, v. 77, n. 1995, p. 270-271, 1908a.

BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. **Nature**, v. 77, n. 2007, p. 560, 1908b.

BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. **Nature**, v. 78, n. 2021, p. 271, 1908c.

BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. **Nature**, v. 78, n. 2022, p. 293-294, 1908d.

BRAGG, W.H. The nature of X-Rays. **Nature**, v. 78, n. 2035, p. 665, 1908e.

BRAGG, W.H. **Studies in Radioactivity**. Macmillan and CO., Londres, 1912a, 218 p. Acessado no dia 13 de janeiro de 2021.

BRAGG, W.H. X-Rays and Crystals. **Nature**, v. 90, n. 2248, p. 360-361, 1912b.

BRAGG, W.H.; BRAGG, W.L. **X rays and Crystal Structure**. G. Bell and Sons, Ltd., Londres, 1915, 228 p.

BRAGG, W.H. Science and Faith. **Nature**, n. 3746, p. 181-183, 1941.

BRAGG, W.L. The Specular Reflection of X-rays. **Nature**, v. 90, n. 2250, p. 410, 1912a.

BRAGG, W.L. The diffraction of short electromagnetic waves by a Crystal. **Proc. Camb. phil. Soc.** Londres, v. 17, p. 43-57, 1912b. Acessado no dia 20 de setembro de 2021: <https://www.biodiversitylibrary.org/item/96059#page/61/mode/1up>.

BRAGG, W.L. The Growing Power of X-rays Analysis. p. 120-135. In EWALD, P.P. (eds). **Fifty Years of X-Ray Diffraction**. Springer, Boston, 1962, 720 p. Acessado no dia 10 de maio de 2021: <https://archive.org/details/fiftyyearsofxray00ewal/page/120/mode/2up>.

BRAGG, W.L. The History of X-Ray Analysis. **The Physics Teacher**. Londres, v. 03, n. 07, p. 295–300, 1965.

BRAY, W. C.; BRANCH, G. E. K. Valence and Tautomerism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 35, n. 10, p. 1440-1447, 1913.

BROCK, W. H. **The Norton history of chemistry**. W. W. Norton: New York, 1. ed., 1993, 768 p. Disponível em: <https://archive.org/details/nortonhistoryofc00broc/mode/2up>. Acesso em: 12 set. 2022.

BUCHWALD, J. Heinrich Hertz: A Short Life [Resenha]. **Physics Today**. Nova Iorque, v. 49, n. 09, p. 90-91, 1996.

CASTRO, L.O.; TAMIASSO-MARTINHON, P.; ROCHA, A.S.; SOUSA, C. Contextualização histórica do experimento de Franck-Hertz. **História da Ciência e Ensino: construindo interfaces**. São Paulo, v. 16, p. 54-66, 2017.

CEBULKY, E.S.; MATSUMOTO, F.M. A História da Química como Facilitadora da Aprendizagem do Ensino de Química. **Os Desafios da Escola Pública Paranaense na Perspectiva do Professor PDE**. Paraná, Secretaria da Educação. 2014, p. 15.

CESTARI Jr., D.H. O conceito da descoberta científica: os raios de Röntgen como estudo de caso. **Dissertação de Mestrado**, PUC-SP, São Paulo, 2015.

CESTARI Jr, D.H. Os embates a respeito da primazia sobre a descoberta dos raios X. **Anais eletrônicos do 15º Seminário de História da Ciência e da Tecnologia**. Florianópolis, 2016. Acessado dia 26 de outubro de 2020: https://www.15snhct.sbhc.org.br/resources/anais/12/1473993451_ARQUIVO_OsembatesarespeitodaprimaziasobreadescobertadosraiosX.pdf.

COFFEY, P. **Cathedrals of Science – the personalities and rivalries that made modern chemistry**. Oxford University Press: New York. 2008

CROOKES, W. On Repulsion Resulting From Radiation. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Londres, v. 170, p. 87-134, 1879a.

CROOKES, W. On the Illumination of Lines of Molecular Pressure and the Trajectory of Molecules. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Londres, v. 170, p. 135-164, 1879b.

CROOKES, W. Contributions to Molecular Physics in High Vacua. Magnetic Deflection of Molecular Trajectory - Laws of Magnetic Rotation in High and Low Vacua - Phosphorogenic Properties of Molecular Discharge. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Londres, v. 170, p. 641-662, 1879c.

CROOKES, W. The Mechanical Action of Light. **Quarterly Journal of Science**. Londres, s. 2, v. 5, p. 337-352, 1875.

CURIE, M.S. **Recherches sur les substances radioactives**. Tese (Doutorado em Ciências Físicas) – Faculdade de Ciências de Paris, Universidade de Paris, Paris, 1903.

DANIEL, D. Hermann von Helmholtz (1821-1894). **Philosophy Now: a magazine ideas**. Londres, n. 129, p. 1-11, 2019.

DAVENPORT, D.A. A Tribute to Linus Carl Pauling. **Journal of Chemical Education**, v. 73, n. 01, p. 2, 1996.

DICKINSON, R.G.; RAYMOND, A. L. The Crystal structure of hexamethylene-tetramine. **J. Am. Chem. Society**, v. 45, n. 1, p. 22-29, 1922.

DUARTE, H. A. Ligações Químicas: ligação iônica, covalente e metálica. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, p. 14-23, 2001.

DUNITZ, J.D. Linus Carl Pauling: 1901-1994. **National Academy of Sciences**. Washington D.C., 1997.

ECKERT, M. Max von Laue and the Discovery of X- Ray diffraction in 1912. **Ann. Phys.**, Berlin, v. 524, n. 5, p. 83-85, 2012.

EINSTEIN, A. Sobre o Desenvolvimento das Nossas Concepções Sobre a Natureza e a Constituição da Radiação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 27, n. 01, p. 77-85, 2005.

EWALD, P.P. Max von Laue. 1879-1960. **Biogr. Mems Fell. R. Soc.**, n. 6, p. 134-156, 1960.

FECHETE, I. William Lawrence Bragg: Forerunner to modern crystallography. **Comptes Rendus Chimie de l'Académie des Sciences: Elsevier**. Paris, v.19, p. 267-269, 2016.

FERNANDES, J.M.; FRANCO-PATROCÍNIO, S.; FREITAS-REIS, I. O químico e Físico William Crookes (1832-1919) e os Raios Catódicos: Uma adaptação Tátil do Tubo Para o Ensino de Modelos Atômicos Para Aprendizes Cegos. **História da Ciência e Ensino**, v. 17, p. 67-80, 2018.

FERREIRA, R. Linus Pauling: Por que Vitamina C? **Química Nova**, São Paulo, v.27, n. 2, p. 356-357, 2004.

- FILGUEIRAS, C. A. L. Gilbert Lewis e o centenário da teoria de ligação por par de elétrons. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1262-1268, 2016.
- SANTIN FILHO, O. Breve histórico dos cem anos da descoberta dos raios X: 1985-1995. **Química Nova**. São Paulo, v. 18, n. 06, p. 574-583, 1995.
- FIOLHAIS, C. Ver as coisas por dentro. **Gazeta da Física**, Lisboa, v. 37, n. 01, p. 16, 2014.
- FLECK, A. Frederick Soddy, 1877-1956. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, Londres, v. 03, p. 203-216, 1957.
- FONSECA, P.; ZAMORANO, A.; LUNA, H.; SANTOS, A.C.F. Estudo do Poder de Frenamento de Partículas Alfa na Matéria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 32, n. 02, p. 2305-2309, 2010.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.
- FORMAN, P. The Discovery of the Diffraction of X-Rays by Crystals; A Critique of the Myths. **History of Exact Sciences**, v. 06, n. 01, p. 38-71, 1969.
- FRANKLIN, R. E. Notes for Colloquium on Molecular Structure. **Franklin Papers FRKN 3/2**, Churchill College Cambridge, Reino Unido, p. 1-11, Novembro de 1951. Disponível em: <https://wellcomecollection.org/works/r3cay2ap/items>. Acessado dia 11 dez 2023.
- FRANKLIN, R.E.; GOSLING, R.G. The structure os sodium thymonucleate fobres.I. The influence os water content. **Journal Acta Crystallographica**, v. 6, p. 673-677, 1953.
- FRANKLIN, R.E.; GOSLING, R.G. The structure of sodium thymonucleate fibres. I. The influence of water contente. **Journal Acta Crystallographica**, v. 6, p. 673-677, 1953.
- FREITAS-REIS, I.; PACHECO, L.L. Rosalind Franklin e a descobeta do DNA: uma omissão científica causada por uma questão sexista. In: MARTINS, L.AI-C.P.; MARTÍNEZ, L.M.D.; FEDERICO, L.; PINO, G.G.; O' LERY, M.M. (ed.). **Reflexiones Filosóficas e Históricas: ciência, enseñanza de la ciência y política científica**. AFHIC: São Carlos, 2023, 457 p.
- FRIEDRICH, W., KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. **Annalen Der Physik**, Berlin, v. 346, n. 10, p. 971-988, 1912.
- GERLAND, F.F.G. Hertz Miscellaneous Papers. **Nature Publishing Group**, v. 55, n. 1410, p. 6-9, 1896.
- GIAROLA, R.S. Estudo Teórico-Experimental da resposta radiométrica de câmaras de ionização utilizadas em dosimetria em feixes de raios X para diagnóstico radiológico. **Dissertação de Mestrado**. IPEN-USP. São Paulo. 2014.
- GILLESPIE, R. J.; MATTA, C. F. Undertanding and interpreting molecular electron density distributions. **J. Chem. Ed.**, v. 79, n. 09, p. 1141- 1152, 2002.

GODOY, A.S. Pesquisa Qualitativa: tipos fundamentais. **Revista de Administração de Empresas**. São Paulo, v. 35, n. 03, p. 20-29, 1995.

GOMES, A. Hermann Ludwig Ferdinand Helmholtz (1821-1894). **GPET Física Unicentro**, Paraná, 2016. Acessado no dia 13 de novembro de 2020:
<https://www3.unicentro.br/petfisica/2016/11/13/hermann-ludwig-ferdinand-helmholtz-1821-1894/>.

GONÇALVES-MAIA, R. **Pauling**. Livraria da Física: São Paulo, 2016, 78 p.

GREENSTEIN, J. P. Friedrich Miescher, 1844-1895. **The Scientific Monthly**, v. 57, n. 6, p. 523-532, 1943.

GUARNIERI, M. How the Genie of Electronics Sprang Out. **Industrial Electronics Magazine**, v. 9, n. 1, p. 77-79, 2015.

HAGER, T. **Force of Nature**. Simon & Schuster: New York, 1995, 721 p.

HEITLER, W.; LONDON, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 44, n. 06, p. 455-472, 1927.

HICKS, G. The Mechanical Action of Light-Letters to the Editor. **Nature**, v. 13, p. 347, 1876.

HILDEBRAND, J.H. Gilbert Newton Lewis: 1875-1946. **Obituary Notices of Fellows of the Royal Society**, Londres, v. 5, n. 15, p. 491-506, 1947.

HON, G. H. Hertz: 'The electrostatic and Electromagnetic Properties of the Cathode Rays are Either Nilo r Very Feeble (1883)'. A Case-Study of na Experimental Error. **Stud. Hist. Phil. Sci.** Grã-Bretanha, v. 18, n. 3, p. 367-382, 1987.

HUNTER, G.K. **Light is a Messenger: the life and Science of William Lawrence Bragg**. Oxford University Press: New York, 2004, 301 p.

JAMES, F.A.J.L. Failing to Get the Message. **Metascience** , v. 15, p. 329–332, 2006.

JAUNCEY, G.E.M. The Birth and Early Infancy of X-Rays. **American Journal of Physics**. New York, v. 13, n. 06, p. 362-379, 1945.

JENKIN, J. William Henry Bragg in Adelaide: Beginning Research at a Colonial Locality. **Isis**. Chicago, v. 95, n. 1, p.58-90, 2004.

JENSEN, W. B. Electronegativity from Avogadro to Pauling: Part 1: orgins of the electronegativity concept. **Journal of Chemical Education**, v. 73, n. 1, p. 11-20, 1996.

JONES, R. O. The chemical bond in solids-revisited. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 34, n. 343001, p. 1-13, 2022.

JULIAN, M. M. Dorothy Wrinch and a search for the structure of proteins. **Journal Chemical Education**, v. 61, n. 10, p. 890-892, 1984.

LAMOUREUX, G.; OGILVIE, J. F. A critical history of hybrid atomic orbitals and hybridization. **Journal of Chemical Reviews**, v. 4, n. 2, p. 120-146, 2021.

LANGMUIR, I. The octet theory of valence and its applications with special reference to organic nitrogen compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 2, p. 274-292, 1920.

LANGMUIR, I. The structure of proteins. **Proceedings of the Physical Society**, v. 51, n. 4, p. 592-612, 1939.

LAUE, M.V. Concerning the Detection of X-Rays interferences. **Nobel Lecture**, p. 347-355, 1920 [1914]. Acessado dia 26 de agosto de 2021: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/laue/lecture>.

LENARD, P. On Cathode Rays. **Nobel Lecture**, p. 105-134, 1906. Acessado dia 30 outubro de 2020: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/lenard-lecture.pdf>.

LENARD, P. Ueber Kathodenstrahlen in Gases von Atmosphärischen Druck und im Äussersten Vacuum. **Annalen der Physik und Chemie**, Berlim, v. 51, n. 02, p. 225-267, 1894.

LENARD, P.; JONES, D.E.; SCHOTT, G.A. **Miscellaneous Papers**, Macmillan and CO.,Ltd, Nova Iorque, , p. 340, 1896. Acessado no dia 24 de outubro de 2020: <https://archive.org/details/cu31924012500306/page/n33/mode/2up?q=cathode+rays>.

LENARD, P. Über die Beobachtung langsamer Kathodenstrahlen mit Hilfe der Phosphoreszenz und über Sekundärentstehung von Kathodenstrahlen. **Annalen Der Physik**. Weinhein, v. 317, n. 11, p. 449–490, 1903.

LEWIS, G.N. The Atom and the Molecule. **Journal of the American Chemical Society**, Vol 38, 762-786, 1916.

LEWIS, G.N. **Valence and the Structure of Atoms and Molecules**. American Chemical Monograph Series. New York, 1923. 172 p.

LIMA, R.S.; PIMENTEL, L.C.F.; AFONSO, J.C. Raios X: Fascinação, Medo e Ciência. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.

LIMA, R.S.; PIMENTEL, L.C.F.; AFONSO, J.C. O Despertar da Radioatividade ao Alvorecer do Século XX. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 33, n. 22, p. 93-99, 2011.

LIN, S.K. What is Molecule? **International Jurnal of Molecular Sciences**, Basileia, v. 1, p. 6-7, 2000.

LOWRY, T. M. Valence and the structure of atoms and molecules. **Chemistry and Industry**, n. 1024, p. 17, 1924.

LUNNAZZI, J. J.; SOUZA, A. M. O radiômetro de Crookes é um cata-luz. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, p. e-20200357-1 - e20200357-8, 2021.

- LUNNON, R.G.; MAUDSLAY, A.P.; MONCKTON, H.W.; WANG, C.Y. Obituary. **Nature**, v. 127, n. 3196, p. 171, 1931.
- MADDOX, J. The sensational discovery of X-rays. **Nature**, v. 375, p. 183, 1995.
- MANES, G.I. The Discovery of X-Ray. **Isis**, v. 47, n. 3, p. 236-238, 1956.
- MANGILI, A. I. **História da Ciência e Ensino: construindo interfaces**, v. 6, p. 32- , 2012.
- MARCOLIN, N. A Matéria Desvendada. **Revista Pesquisa Fapesp**. São Paulo, v. 04, p. 102-103, 2014.
- MARTINS, L.A.C.P. History os Sciense: purposes, methods and problems. **Ciência & Educação**, Bauru, v. 11, n. 2, p. 305-317, 2005.
- MARTINS, L.A.C.P. Pasteur e a geração espontânea: uma história equivocada. **Filosofia e História da Biologia**, v. 04, p. 65-100, 2009.
- MARTINS, L.A.C.P.; PRESTES, M.E.B. Mendel e depois de Mendel. **Genética na Escola**, v. 11, n. 2, p. 244-249, 2016.
- MARTINS, R.A. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 4, p. 373-391, 1998.
- MARTINS, R.A.; ROSA, P.S. **História da Teoria Quântica**. Livraria da Física: São Paulo, 2014, 291 p.
- MARTINS, S.A.V. Determinação teórica da carga nuclear efetiva (Z_{ef}). **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 18, n. 04, p. 293-312, 1996.
- MAXWELL, J.C. A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. **Philosophical Transactions Royal Society Publishing**. Londres, v. 155, p. 459-512, 1865.
- MENDEL, G. Experiments in plant hybridization. **Brünn Natural History Society**, p. 1-39, 1866. Disponível em <http://www.esp.org/foundations/genetics/classical/gm-65.pdf>. Acessado no dia 09 de abril de 2023.
- MOULD, R.F. Sir William Crookes (1832-1919): Biography with special reference to X-Rays. **Journal of Oncology**, Gdansk, v. 67, n. 1, p. 79-88, 2017.
- MULLIKEN, R. S. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General Considerations. **Physical Review**, v. 41, n. 1, p. 49-71, 1932.
- NASCIMENTO, M.L.F. Um prêmio nobel de pai para filho e a celebração do centenário da cristalografia de raio X. **Revista do Instituto Politécnico da Bahia**, v. 21, a. 08, p. 10-15, 2015.
- NERY, A. L. P.; FERNANDEZ, C. Fluorescência e estrutura atômica: experimentos simples para abordar o tema. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 39-42, 2004.

NOGUEIRA, H.S.A.; PORTO, P.A. Entre Tipos e Radicais: A Construção do Conceito de Valência. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 01, p. 117-127, 2019.

NOYES, P. The downfall of determinismo. **Physics Today**, v. 37, n. 10, p. 95, 1984.

O'CONNOR, J.J.; ROBERTSON, E.F. Henrich Rudolf Hertz. University of St Andrews, Scotland, 2007. Disponível em: https://mathshistory.st-andrews.ac.uk/Biographies/Hertz_Heinrich/. Acessado no dia 22 de outubro de 2020.

OKI, M.C.M. Paradigmas, Crises e Revoluções: A História da Química numa Perspectiva Kuhniana. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 20, n. 06, p. 32-37, 2004.

OLIVEIRA, B. G. A formação de ligações de hidrogênio p...H, F...H E C...H nos complexos C₂H₂...2(HF), C₂H₂...3(HF) e C₂H₂...3(HF). **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 320-327, 2016.

OLMSTED, K. S. Linus Pauling: a case study in counterintelligence run amok. *In*: JOHNSON, L. K. (ed.). **Handbook of Intelligence Studies**. New York: Library of Congress, 2006. Disponível em: <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.4324/9780203089323.ch20>. Acessado dia 16 dez 2023.

OREGON STATE UNIVERSITY. Corvallis: Oregon State University (OSU), 1950-1953. Disponível em: <https://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/dna/narrative/page1.html>. Acessado no dia 04 de maio de 2020.

PACHECO, L.L.; FREITAS-REIS, I. **A Delicada Tessitura da Teoria do Par Compartilhado**. Brazil Publishing: Curitiba, 2020a, 166 p.

PACHECO, L.L. Rosalind Franklin e seus estudos determinantes para a estruturação do DNA: a pesquisadora para além do sexismo. *In*: FREITAS-REIS, I.; FERNANDES, K.B.; DEROSI, I.N. (org.). **Discutindo o Ensino de Ciências da Natureza a Partir da Formação de Professores, Inclusão e História da Ciência**. Brazil Publishing: Curitiba, 2020b, 195 p.

PACHECO, L.L.; FREITAS-REIS, I. Caminhos Preparatórios de Lewis e seu Interesse Pelas Ligações Químicas. **Educación Química**, Cidade do México, v. 31, n. 03, p. 2-14, 2020c.

PACHECO, L.L.; FREITAS-REIS, I. Influência do átomo cúbico e do par compartilhado de Lewis para a proposta de Pauling a respeito da Ligação Química. Encontro nacional de Ensino de Química, 20, **Anais [...]**, Pernambuco, p. 1-12, 2021. Acessado dia 29 de setembro de 2021: <https://even3.blob.core.windows.net/anais/245460.pdf>.

PACHECO, L. L.; FREITAS-REIS, I. Os alicerces científicos de Linus Pauling em sua história. **Revista Ponto de Vista**, v. 12, n. 1, p. 1-21, 2023.

PAN, S.; FRENKING, G. A critical look at Linus Pauling's influence on the understanding of chemical bonding. **Molecules**, v. 26, n. 4695, p. 1-14, 2021.

PANIAGUA, J. C.; PUY, J. La naturalesa de l'enllaç químic. Contribucions de Linus Pauling. **Butll. Soc. Ciènc.**, v. XVI, p. 53-79, 1996.

PARK, B.S. Chemical Translators: Pauling, Wheland and Their Strategies for Teaching the Theory of Resonance. **The British Journal for the History of Science**, v. 32, n. 1, p. 21-46, 1999.

PARK, B. S. The context of simultâneos Discovery: Slater, Pauling and the origins of hybridisation. **Studies in History and Philosophy of Modern Physics**, v. 31, n. 4, p. 451-474, 2000.

PAULING, L.C. [**Correspondência**] 20 de outubro de 1925, Pasadena, Califórnia [para] Sommerfeld, A. Munich, Alemanha, 1f. Sobre uma possibilidade de orientação de pós doutorado, com o objetivo de estudar algumas configurações das ligações não polares. Acessado dia 29 de junho de 2021:
<http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/corr/safe3.018.192-lp-sommerfeld-19251020-01.html>.

PAULING, L.C.; HENDRICKS, S.B. The prediction of the relative stabilities of isosteric isomeric ions and molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v.48, p. 641-651, 1926.

PAULING, L.C. [**Correspondência**] 22 de maio de 1926a, Munique, Alemanha [para] NOYES, A.A. Caltech, Califórnia, 3f. Pauling escreve para atualizar Noyes sobre suas pesquisas e interações acadêmicas enquanto esteve na Europa com uma bolsa Guggenheim. Ava Helen acrescenta uma nota sobre as experiências mais pessoais dela e de Linus enquanto moravam no exterior. Disponível em:
<http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/corr/corr278.1-lp-noyes-19260522-transcript.html>. Acessado em: 08 set. 2022.

PAULING, L. C. The dynamic modelo f the chemical bond and its application to the structure of benzene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 48, p. 1132-1143, 1926b.

PAULING, L. C. The Theoretical Prediction of the Physical Properties of Many-Electron Atoms and Ions. Mole Refraction, Diamagnetic Susceptibility, and Extension in Space. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 114, n. 767, p. 181-211, 1927.

PAULING, L.C. [**Correspondência**] 07 de março de 1928a, Pasadena, Califórnia [para] LEWIS, G.N. Berkeley, Califórnia, 1f. Sobre recentes e futuros trabalhos, bem como de suas principais ideias. Disponível em:
<http://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/bond/corr/corr216.1-lp-lewis-19280307.html>. Acesso em: 29 de ago. 2022.

PAULING, L. C. The shared-electron chemical bond. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 14, n. 04, p. 359-362, 1928b.

PAULING, L. C. The Application of the Quantum Mechanics to the Structure of the Hydrogen Molecule and Hydrogen Molecule-Ion and to Related Problems. **Chem. Rev.**, v. 5, n. 2, p. 173-213, 1928c.

PAULING, L. C. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 04, p. 1010 – 1026, 1929.

PAULING, L.C. The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 04, p. 1367-1400, 1931a.

PAULING, L. C. Quantum Mechanics and the Chemical Bond. **Physical Review Journals**, v. 37, p. 1185-1186, 1931b.

PAULING, L. C. The nature of the chemical bond. II. The on-electron bond and the three-electron bond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 53, n. 9, p. 3225-3237, 1931c.

PAULING, L. C. The nature of the chemical bond. III. The transition from one extreme bond type to another. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 3, p. 988-1003, 1932a.

PAULING, L. C. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 9, p. 3570-3582, 1932b.

PAULING, L. C.; WHELAND, G. W. The nature of the chemical bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of the Resonance Energy of Benzene and Naphthalene and the Hydrocarbon Free Radicals. **Journal of Chemical Physics**, v. 1, n. 6, p. 362-374, 1933a.

PAULING, L. C.; SHERMAN, J. The nature of the chemical bond. VI. The calculation from thermochemical data of the energy of resonance of molecules among several electronic structures. **Journal of Chemical Physics**, v. 1, n. 8, p. 606-617, 1933b.

PAULING, L. C.; SHERMAN, J. The nature of the chemical bond. VII. The calculation of resonance energy in conjugated systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 1, n. 10, p. 679-686, 1933c.

PAULING, L. C.; CORYELL, C. D. The magnetic properties and structure of hemoglobina, oxyhemoglobin and carbonmonoxhemoglobin. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 22, n. 4, p. 210-216, 1936.

PAULING, L. C. Roscoe Gilkey Dickinson 1894-1945. **Science**, v. 102, n. 2644, p. 216, 1945.

PAULING, L. C. [**Correspondência**] 25 de Setembro de 1952, Pasadena, Califórnia [para] COULSON, C. A. Headington, Oxford, Inglaterra, 5f. Sobre a resenha do livro de Coulson publicada na Nature e o desenvolvimento de muitas ideias relacionadas as ligações químicas. Acessado no dia 02 de dezembro de 2023:
<https://scarc.library.oregonstate.edu/coll/pauling/calendar/1952/09/25.html#corr68.4-lp-coulson-19520925.tei.xml>

PAULING, L.C.; COREY, R.B. A proposed structure for the nucleic acids. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 39, p. 84-97, 1953.

PAULING, L. Modern Structural Chemistry. **Science**, v. 123, n. 3190, p. 255–258, 1956.

PAULING, L.C. Entrevista de Linus Pauling [Entrevista concedida a] JOHN HEILBRON. **Niels Bohr Library & Archives - American Institute of Physics**, College Park: Maryland, 27 de março de 1964. Acessado dia 06 de junho de 2022: www.aip.org/history-programs/niels-bohr-library/oral-histories/3448.

PAULING, L.C. **The Nature of the Chemical Bond: and the Structure of Molecules and Crystals**. Cornell University Press, Nova Iorque, 1948 [1939], 450 p.

PAULING, L.C.; COREY, R.B. The Structure of Synthetic Polypeptides. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 37, n. 05, p. 241–250, 1951.

PAULING, L.C. G. N. Lewis and the Chemical Bond. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 3, p. 201-203, 1984.

PAULING, L. C. Dorothy Wrinch and the structure of proteins. **Journal of Chemical Education**, v. 64, n. 3, p. 286, 1987.

PAULING, L. C. How my interest in proteins developed. **Protein Science**, v. 2, n. 6, p. 1060-1063, 1993.

PEH, W.C.G. Part II – Controversies Surrounding and Following Röntgen’s Discovery. **Singapore Medical Journal**. Singapore, v. 36, p. 554-558, 1995.

PEREIRA, A. L.; PITA, J. R. Alexander Fleming (1881-1955): da descoberta da penicilina (19128) ao Prêmio Nobel (1945). **Revista da Faculdade de Letras – HISTÓRIA**, s. 3, v. 6, p. 129-151, 2005.

PEREIRA, A.M.R. **Estudo do Impacto da Descoberta dos Raios X e das suas Aplicações Médicas em Portugal**. Dissertação (Mestre em Química, Saúde e Nutrição) – Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

PEREIRA, C. F. C.; ROCHA, A. B.; TAMIASSO-MARTINHON, P; ROCHA, A. S.; SOUSA, C. Contextualização histórico-filosófica de orbitais atômicos e moleculares. **História da Ciência e Ensino: construindo interfaces**, v. 16, p. 18-35, 2017.

PHILLIPS, D.C. William Lawrence Bragg: 31 March 1890 - 1 July 1971. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, v. 25, p. 74–143, 1979.

POLANYI, M. My Time with X-rays and Crystals. p. 628-635. In EWALD, P.P. (eds). **Fifty Years of X-Ray Diffraction**. Springer, Boston, 1962, 720 p. Acessado no dia 10 de maio de 2021: <https://archive.org/details/fiftyyearsofxray00ewal/page/628/mode/2up>.

RIGUI, A. **Modern Theory of Physical Phenomena: Radio-activity, ions, electrons**. The Macmillan Company, Londres, 1904, 192 p.

ROBOTTI, N. The discovery of X-ray diffraction. **Rendiconti Fis. Acc. Lincei**, n. 24, s. 01, p. 7-18, 2013.

RÖNTGEN, W.C. Über eine neue Art von Strahlen. **Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg**. Berlim, v. 09, n. 132, p. 03-13, 1895.

ROSA, P. S. Louis de Broglie e as ondas da matéria. **Dissertação de Mestrado**, UNICAMP-IFGW, Campinas, 2004.

ROSBAUD, P. Prof. Max von Laue. **Nature**, v. 187, n. 4739, p. 738-740, 1960.

SCHEID, N.M.J.; FERRARI, N.; DELIZOICOV, D. A construção coletiva do conhecimento científico sobre a estrutura do DNA. **Ciência & Educação**, v. 11, n. 2, p. 223-233, 2005.

SCHRÖDINGER, E. **O que é a vida? O aspecto físico da célula viva. Seguido de: Mente e Matéria e Fragmentos Autobiográficos**. São Paulo: Editora UNESP, 1997.

SERAFINI, A. **Linus Pauling: a man and his science**. New York: Paragon House, 1991, 356 p.

SHECHTMAN, D. Entrevista de Dan Schechtman [Entrevista concedida a] ALOK JHA. **The Guardian**, 6 de janeiro de 2013. Acessado dia 04 de janeiro de 2024: <https://www.theguardian.com/science/2013/jan/06/dan-shechtman-nobel-prize-chemistry-interview>.

SILVA, M.R. Rosalind Franklin e seu Papel na Construção do Modelo da Dupla-Hélice do DNA. **Filosofia e História da Biologia**, v. 2, p. 297-310, 2007.

SILVA, M.R. Maurice Wilkins e a polêmica acerca da participação de Rosalind Franklin na construção do modelo da dupla hélice do DNA. **Filosofia e História da Biologia**, v. 5, n. 02, p. 369-384, 2010a.

SILVA, M.R. As Controvérsias a Respeito da Participação de Rosalind Franklin na Construção do Modelo de Dupla Hélice. **Scientia&Studia**, v. 08, n. 01, p.69-92, 2010b.

SILVA, R. C.; DA SILVA, R. M.; AQUINO, K. A. S. A Interação da Radiação Gama com a Matéria no Processo de Esterilização. **Rev. Virtual Quim.** Niterói, v. 6, n. 6, 1624-1641, 2014.

SIMOES, A.; GAVROGLU, K. Quantum chemistry qua applied mathematics. The contributions of Charles Alfred Coulson (1910-1974). **Historical Studies in the Physical and Biological Sciences**, v. 29, n. 2, p. 363-406, 1999.

SIMONI, R.D.; HILL, R.L.; VAUGHAM, M.; TABOR, H. Linus Pauling: Scientist and Social Activist. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 278, n. 51, p. 83-84, 2003.

STEPHENSON, R.J. The Scientific Career of Charles Glover Barkla. **American Journal of Physics**, v. 35, n. 02, p. 140-152, 1967.

STROM, E. T. George W. Wheland: forgotten pioneer of resonance theory, p. 75-115. *In* STROM, E. T.; WILSON, A. K. **Pioneers of Quantum Chemistry**, v. 1122. ACS Symposium Series: Washington DC, 2013.

THIEMANN, O.H. A Descoberta da Estrutura do DNA: de Mendel a Watson e Crick. **Química Nova na Escola**, nº 17, p. 13-19, 2003.

THOMSON, J.J. Cathods Rays. **Philosophical Magazine and Journal of Science**. Londres, s. 5, v. 44, n. 269, p. 293-316, 1897.

THOMSON, J.J. **Conduction of Electricity Through Gases**. Cambridge University Press, 1903, 700 p. Acessado no dia 25 de abril de 2021 em: <https://archive.org/details/conductionofele00thomuoft/page/n7/mode/2up>.

THOMSON, J.J. On the structure of atom: na investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure. **Philosophical Magazine and Journal of Science**. Londres, s. 06, v. 07, n. 39, p. 237-265, 1904.

TOMA, H.E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. **Química Nova na Escola**, nº 6, p. 8-12, 1997.

TOWNSEND, J.S.; THOMSON, J.J. The Diffusion of ions into gases. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Londres, v. 193, p. 129-158, 1900.

TOWNSEND, J.S. Jean Baptiste Perrin. 1870-1942. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Londres, v. 4, n. 12, p. 301-305, 1943. Acessado no dia 11 de fevereiro de 2021 em: <http://www.jstor.org/stable/769041>.

VIDAL, P.H.O.; PORTO, P.A. A História da Ciência nos Livros Didáticos de Química Do PNLEM 2007. **Ciência & Educação**, v. 18, n. 02, p. 291-308, 2007.

VOS, S. Linus Pauling American Hero. **ChemMatters**, p. 07-10, 2007. Disponível em: <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/resources/highschool/chemmatters/articles/bytopic/bonding/chemmatters-oct2007-linus-pauling.pdf>. Acessado no dia 01 de março de 2022.

WATSON, J. D.; CRICK, F. H. C. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. **Nature**, v. 171, n. 4356, p. 737-738, 1953.

WATSON, J. **DNA o Segredo da Vida**. Companhia da Letras: São Paulo, 2005 [2003], 470 p.

WATSON, J. **A Dupla Hélice**. Zahar: Rio de Janeiro, 2014 [1968], 205 p.

WEINBERG, S. **Discovery of Subatomic Particles**. Scientific American Library, New York, 1983, 232 p. Disponível em: <https://archive.org/details/discoveryofsubat1983wein/page/84/mode/1up?q=crookes>. Acessado no dia 05 de agosto de 2020.

WEININGER, S. J. Benzene and Beyond: Pursuing the Core of Aromaticity. **Annals Of Science**, v. 00, n. 00, p. 1-16, 2015.

WHITE, F. M. **Linus Pauling, scientist and crusader**. Walker and Company: New York, 1980, 90 p.

WHITTAKER, E.T. **A History of the Theories of Aether and Electricity**: from the age of Descartes to the close of the nineteenth century. Hodges, Figgis & CO. Ltd., Dublin, 1910, 475 p. Disponível em: <https://archive.org/details/historyoftheorie00whitrich/page/394/mode/2up?q=crookes>. Acessado no dia 05 de agosto de 2020.

WIEN, K. 100 Years of Ion Beams: Willy Wien's Canal Rays. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 29, n. 03, p. 401-414, 1999.

WILSON, E.B. Impact of the Heitler-London hydrogen molecule paper on chemistry. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 12, s. 11, p. 17-28, 1977.

WRINCH, D.M. The Geometrical attack on protein structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n. 2, p. 330-333, 1941.

WYNNE, B.C.G. Barkla and the J Phenomenon: A Case Study in the Treatment of Deviance in Physics. **Social Studies of Sciences**, v. 06, p. 307-347, 1976.

ZHAO, L.; SCWARZ, E.; FRENKING, G. The Lewis electron-pair bonding model: the physical background, one century later. **Nature Reviews: Chemistry**, v. 03, n. 01, p. 35-47, 2019.