

Paweł Zeidler

Czy można zaobserwować orbitale? O problemie obserwowalności i realności przedmiotów teoretycznych

1. WSTĘP

2 września 1999 roku ukazał się 401 numer prestiżowego czasopisma naukowego *Nature*, zawierający doniesienie o dokonaniu ważnego odkrycia naukowego. O znaczeniu, jakie przypisali mu redaktorzy numeru, świadczyło zarówno umieszczenie na jego okładce zdjęcia, przedstawiającego wyraźnie widoczne kontury rozkładu gęstości ładunku, bardzo podobne do podręcznikowych przedstawień orbitalu $3d_z^2$ dla atomu wodoru, a także wybity — powiększoną i wytłuszczoną czcionką — tytuł, który komunikował, iż orbitale zostały zaobserwowane. Niezależnie od artykułu naukowego, w którym opisano przeprowadzone eksperymenty¹, zamieszczony został odredakcyjny artykuł wstępny, którego autor twierdził, że *po raz pierwszy w dziejach nauki zaobserwowano, i to w sposób bezpośredni, orbitale atomowe*.² Tym samym orbitale, które wcześniej uważano za nieobserwowalne konstrukty teoretyczne, stały się — w opinii autorów obu artykułów — przedmiotami obserwowalnymi, co definitywnie rozstrzygało problem ich fizycznej realności.

Można by zatem uznać, że pytanie postawione w tytule niniejszego artykułu jest retoryczne, skoro czasopismo *Nature*, cieszące się w środowisku naukowym bardzo dużą renomą i stosujące niezwykle wysokie wymagania w odniesieniu do publiko-

¹ Artykuł J. M. Zuo i współpracowników nosi tytuł *Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O* [Zuo, Kim, O’Keeffe, Spence 1999, s. 49-52].

² Artykuł C. Humphreysa ma wielce wymowny tytuł: *Elektrons seen in orbit* [Humphreys 1999, s. 21-22].

wanych prac naukowych, nadało tak doniosłą rangę wynikom badań eksperymentalnych, uzyskanym przez grupę badaczy pod kierunkiem Jian-Min Zuo. Jednakże Eric Scerri, redaktor naczelny czasopisma *Foundations of Chemistry*, przesłał do redakcji *Nature* list, w którym wyraził wątpliwości, czy rezultaty dokonanych obserwacji zostały prawidłowo zinterpretowane. Jego zdaniem, sposób konstrukcji orbitali atomowych i molekularnych wyklucza, niejako z definicji, możliwość ich zaobserwowania, co sprawia, że obserwowane rozkłady ładunków nie mogą być utożsamiane z odpowiednimi orbitalami.³ Redakcja czasopisma *Nature* nie zdecydowała się na publikację listu, co spowodowało, że Scerri przedstawił swoje zastrzeżenia w artykułach zamieszczonych na łamach innych czasopism.⁴

Moim zamierzeniem jest ustosunkowanie się do kontrowersji powstałej w związku z interpretacją wyników badań eksperymentalnych uzyskanych przez J. M. Zuo i jego współpracowników. W tym celu poddam analizie pojęcie obserwowalności, które jest przydatne z punktu widzenia praktyki doświadczalnej współczesnych nauk przyrodniczych, omówię rozróżnienie obserwacji na bezpośrednią i pośrednią oraz zagadnienie teoretycznego i informacyjnego obciążenia obu typów obserwacji. W świetle dokonanych ustaleń rozważę kwestię obserwowalności i realności różnego typu przedmiotów teoretycznych postulowanych w nauce.

W filozoficznej refleksji nad nauką pojęcie *obserwowalności* było już wielokrotnie analizowane, lecz termin „obserwacja”, a zwłaszcza „obserwacja bezpośrednia”, jest przez samych uczonych używany w sposób dość niefrasobliwy, co prowadzi do różnych nieporozumień. Doszło do nich w omawianym przypadku *bezpośredniego zaobserwowania* orbitali atomowych i molekularnych. Ich rozjaśnienie będzie przedmiotem drugiej części artykułu. W jego trzeciej części krótko omówię podstawowe założenia teoretyczne, które umożliwiają posługiwanie się *orbitalami* w opisie układów wieloelektronowych, by w kolejnej części podjąć problem interpretacji wyników badań eksperymentalnych uzyskanych przez J. M. Zuo i współpracowników, a tym samym odpowiedzieć na pytanie sformułowane w tytule artykułu. W ostatniej części artykułu rozważę niektóre metodologiczne aspekty możliwych rozwiązań sporu o status ontologiczny orbitali.

2. O PROBLEMIE OBSERWOWALNOŚCI I REALNOŚCI PRZEDMIOTÓW TEORETYCZNYCH

W filozofii nauki dość długo pokutowało przekonanie przeciwstawiające przedmioty teoretyczne przedmiotom obserwowalnym. Te pierwsze były rozumiane jako nieobserwowalne przedmioty postulowane przez teorie naukowe. Przekonanie to było ugruntowane w — dokonanym przez neopozytywistów — podziale terminów

³ W 2000 roku doniesiono o zaobserwowaniu orbitali molekularnych. Zob. [Pascual, Gómez-Herrero, Rogero, Baró, Sánchez-Portal, Artacho, Ordejón, Soler 2000, s. 78-82].

⁴ Zobacz [Scerri 2000b, s. 1-3] oraz [Scerri 2001, s. 76-88].

na obserwacyjne i teoretyczne. Przyjmowali oni, że terminy obserwacyjne są interpretowane przez przedmioty obserwowalne, a terminy teoretyczne uznawali za niezinterpretowane semantycznie albo zakładali, że odnoszą się do przedmiotów nieobserwowalnych. Nieobserwowalność przedmiotów postulowanych przez teorie naukowe prowadziła do kontrowersji dotyczących ich realności, gdyż to obserwowalność była uznawana za podstawowe kryterium istnienia.

Powyższe przekonanie poddał krytyce Grover Maxwell, który sformułował szereg argumentów na rzecz tezy, że obserwowalność nie może być uznana za rozstrzygające kryterium fizycznej realności [Maxwell 1962, s. 3-27]. Zakres przedmiotów i zjawisk, które uznajemy za obserwowalne, ulega w nauce ciągłej zmianie wraz z rozwojem badań naukowych i technologii, a próby sformułowania kryterium, które umożliwiłoby oddzielenie tego, co obserwowalne, od tego, co nieobserwowalne, uznał za bezsensowne. Przynajmniej niektóre przedmioty postulowane przez teorie naukowe mogą z czasem stać się pośrednio, a nawet bezpośrednio, obserwowalne. Uważał również, że niemożność zaobserwowania przedmiotów, która jest spowodowana ich niewielkimi wymiarami, nie może być podstawą odmawiania im realności fizycznej, jeśli są one przedmiotami tego samego typu, co przedmioty obserwowalne.⁵ Dlatego *obserwowalność*, a zwłaszcza *obserwowalność bezpośrednia*, nie może być traktowana jako mocne kryterium istnienia przedmiotów postulowanych przez teorie naukowe, co nie zmienia faktu, że rezultaty szeroko rozumianej obserwacji naukowej są uznawane przez badaczy za istotne przesłanki na rzecz akceptacji bądź odrzucenia hipotez egzystencjalnych.

Wydaje się, że dla analizy praktyki badawczej współczesnego przyrodoznawstwa przydatny sposób rozumienia terminu „obserwacja bezpośrednia” zaproponował Dudley Shapere [1982, s. 487]. Obserwacji bezpośredniej dokonujemy — jego zdaniem — wtedy, gdy: a) *receptor (zmysłowy bądź instrument) odbiera informację od przedmiotu obserwowanego*; b) *odbiór informacji następuje bezpośrednio, tzn. bez zakłóceń*. Do tak rozumianej *obserwacji bezpośredniej* odnosi się, zwłaszcza wtedy, gdy receptorem jest instrument pomiarowy, teza o jej teoretycznym obciążeniu, która dotyczy wszystkich elementów składowych obserwacji ujętej jako proces przekazywania informacji. Opis procesu przekazywania informacji za pomocą sygnału, zgodnie z klasyczną teorią komunikacji C. Shannona i W. Weavera, zakłada znajomość teorii źródła wysyłającego sygnał, teorii ośrodka, przez który on przebiega, a który może być źródłem szumów, oraz teorii odbiorcy — rejestratora sygnału, tj. aparatu percepcyjnego człowieka lub instrumentu pomiarowego. Shapere, w kilku kolejnych artykułach, analizował bardzo wnikliwie rolę tzw. informacji podstawowych (*background information*), bez których obserwacja bezpośrednia nie byłaby możliwa.⁶ Je-

⁵ Z przeprowadzonej krytyki obserwowalności jako kryterium istnienia Maxwell wyprowadził skrajnie realistyczny wniosek. Twierdził, że wszystkie przedmioty postulowane przez empirycznie potwierdzone teorie naukowe należy uznać za fizycznie realne [Maxwell 1962, s. 9].

⁶ Zob. na ten temat [Shapere 1982, s. 485-525], [Shapere 1985, s. 26-29], a zwłaszcza [Shapere 2000, s. 153-164].

go koncepcja informacji podstawowych znacznie wykracza poza klasyczną koncepcję *obciążenia teoretycznego* obserwacji, gdyż obejmuje nie tylko zakładaną wiedzę teoretyczną, odnoszącą się do wszystkich składowych procesu przekazywania informacji, lecz także wiedzę zdobytą w trakcie wcześniejszej praktyki eksperymentalnej. Shapere związał swoją koncepcję obserwacji z procesem percepcji i przeciwstawił ją podejściu, które ujmuje obserwację naukową w kontekście uzyskiwania ewidencji empirycznej dla teorii naukowych.

Aby odpowiedzieć na tytułowe pytanie tego artykułu, skoncentruję się na analizie samego procesu obserwacji naukowej, a więc odwoływać się będę do koncepcji obserwacji bezpośredniej Shapere'a. Sądzę jednak, iż jest ona zbyt szeroka i nie pozwala ukazać istotnych różnic, jakie zachodzą między różnego rodzaju obserwacjami naukowymi. Dlatego zaproponuję jej zawężenie, wykorzystując w tym celu koncepcję obserwacji pośredniej Giovanniego Boniolo [Boniolo 2000, s. 187; 2007, s. 77-80].⁷ Np. za wielkość obserwowaną bezpośrednio uznaję długość fal w widmie uzyskanym dzięki zastosowaniu metody spektroskopii w podczerwieni, lecz wartości takich wielkości, jak np.: częstotliwości drgań odpowiednich wiązań w cząsteczce, długości określonych wiązań lub kąty między wiązaniami, będę uważał za pośrednio obserwowalne. Nie są one bowiem bezpośrednio rejestrowane w metodzie spektroskopii w podczerwieni, lecz są wyznaczane z odpowiednich równań, do których podstawiono wyniki obserwacji bezpośrednich (długości fal) i wartości pewnych stałych, które wchodzi w skład informacji podstawowych. Wielkości, których wartości są uzyskiwane w powyżej opisany sposób, będę nazywał *pośrednio obserwowalnymi*. Pośrednia obserwowalność jest stopniowalna, gdyż zależy od złożoności przeprowadzonych wnioskowań i obliczeń. Gdy z rezultatów obserwacji bezpośrednich wnioskujemy o właściwościach przedmiotów postulowanych przez teorie naukowe, to odwołujemy się nie tylko do złożonej wiedzy teoretycznej, lecz wykorzystujemy także różnorodne informacje podstawowe [Boniolo 2007, s. 77-80].⁸ Np. wnioskując o właściwościach cząsteczek związków chemicznych z ich widm w podczerwieni, musimy, obok szeregu założeń teoretycznych, dysponować informacjami dotyczącymi między innymi: charakterystyki zastosowanego promieniowania, właściwości użytego rozpuszczalnika, grubości kuwety, stopnia czystości próbki itp. Wykorzystanie tych i innych informacji oraz odpowiednich praw jest niezbędne, gdy na podsta-

⁷ G. Boniolo posługuje się zwrotem „observability by inference”, który należałoby tłumaczyć jako „obserwowalność przez wnioskowanie”. Sformułowanie to brzmi jednakże co najmniej niezręcznie i dlatego będę używał zwrotu „obserwowalność pośrednia”. W kontekście niniejszych rozważań termin ten nie będzie zatem oznaczał obserwacji przedmiotu teoretycznego, dokonanej za pomocą odpowiednich przyrządów, lecz będzie odnosił się do stwierdzenia właściwości przedmiotu teoretycznego, która została wywnioskowana z wyników obserwacji bezpośredniej w sensie Shapere'a. Oczywiście „to, co jest obserwowalne dzisiaj pośrednio, jutro może być obserwowalne bezpośrednio” [Boniolo 2007, s. 79].

⁸ Wskazanie na istotną rolę informacji podstawowych w procesie obserwacji łączy koncepcje obserwacji bezpośredniej Shapere'a i obserwacji pośredniej Boniolo.

wie zarejestrowanego widma w podczerwieni stwierdza się występowanie określonego typu drgań odpowiednich wiązań w cząsteczkach związku chemicznego, a na tej podstawie z kolei wnioskuje się o obecności określonych grup funkcyjnych, długości odpowiednich wiązań i o kątach między wiązaniami.⁹ Dopiero te dane, wraz z wynikami innych eksperymentów, umożliwiają postawienie hipotezy egzystencjalnej, mówiącej o istnieniu cząsteczek o określonym składzie i strukturze.¹⁰ Można zatem powiedzieć, że obserwacja cząsteczek danego związku chemicznego za pomocą metody spektroskopii w podczerwieni ma bardzo pośredni charakter, gdyż bazuje na szeregu wnioskowań i operacji matematycznych.

Shapere objaśniał pojęcie *obserwacji bezpośredniej* na przykładzie obserwacji wnętrza Słońca za pomocą neutronów. Różni się ona od przykładu pośredniej obserwacji składu i struktury cząsteczek związków chemicznych. W przypadku obserwacji bezpośredniej w sensie Shapere'a zakładana wiedza teoretyczna nie dotyczy przedmiotów obserwowanych, tzn. koncepcje teoretyczne odnoszące się do tych przedmiotów nie wpływają na rezultat obserwacji. W przypadku obserwacji pośredniej taki wpływ ma miejsce. Rejestracja widma w podczerwieni nie wymaga znajomości teorii budowy cząsteczek, lecz gdy w oparciu o obserwowane bezpośrednio długości fal wyznaczamy np. długości wiązań w cząsteczce, to wówczas od przyjętego modelu budowy cząsteczki związku chemicznego zależy sposób definiowania długości wiązania, a tym samym uzyskane wartości tej wielkości.

W kontekście prowadzonych rozważań nad obserwowalnością należy przeanalizować praktykę uczonych w zakresie uznawania przedmiotów teoretycznych za fizycznie realne. Bez wątpienia, gdy stawiane jest w naukach przyrodniczych pytanie o istnienie przedmiotów postulowanych przez teorie naukowe lub chociażby przedmiotów postulowanych przez prawa eksperymentalne i prawa przyczynowe, to ma się na myśli ich istnienie fizyczne. Jednakże pojęcia: „realności fizycznej” i „istnienia fizycznego” są, jak zauważył Ernest Nagel, notorycznie niejasne [Nagel 1970, s. 136-141]. W praktyce badawczej nauk przyrodniczych ta niejasność wyraża się poprzez kontrowersje dotyczące mocy uzasadniającej, jaką dla tez egzystencjalnych mają poszczególne kryteria istnienia. Na kryteria te nakłada się warunek efektywności, co oznacza, że mają one pozwalać na rozstrzygnięcie w skończonej liczbie kroków, czy specyfikujące je warunki są w poszczególnych sytuacjach spełnione. Nie wymaga się natomiast, aby konstytuujące te kryteria metody uzasadniania istnienia były niezawodne.¹¹

⁹ Zob. np. [Silverstein, Webster, Kiemle 2007]. Metodologiczno-epistemologiczne problemy związane z budową spektrometrów, zasadami wykonywania za ich pomocą pomiarów oraz odczytem i interpretacją wyników omówiono w [Rothbart, Slayden 1999, s. 111-126].

¹⁰ W praktyce badawczej chemii, gdy stawia się hipotezy egzystencjalne, to dookreśla się warunki termodynamiczne, w których cząsteczki danego związku są trwałe.

¹¹ Metodologiczne problemy kryteriów istnienia przedmiotów teoretycznych omówiła M. Czarnocka w książce *Kryteria istnienia w naukach przyrodniczych* [Czarnocka 1986].

Nie ulega wątpliwości, że obserwacja bezpośrednia jest uważana w nauce za mocne kryterium fizycznej rzeczywistości. Jest tak zwłaszcza wówczas, gdy można dokonywać obserwacji przedmiotów tego samego rodzaju za pomocą różnych technik obserwacji. Jest to tzw. *argument z koincydencji* stosowany zwłaszcza wówczas, gdy uzasadniamy realne istnienie przedmiotów mikroskopowych, które nie są obserwowalne *gołym okiem*. Zagadnienie to szczegółowo analizował Ian Hacking na przykładzie obserwacji dokonywanych za pomocą różnych technik obserwacji mikroskopowej [Hacking 1983, s. 186-209].¹² Niewątpliwie do poważniejszych kontrowersji dochodzi wówczas, gdy uzasadnia się istnienie przedmiotów teoretycznych w oparciu o rezultaty obserwacji pośrednich. Im bardziej złożone są wnioski, prowadzące od danych uzyskanych z obserwacji bezpośredniej do rezultatów obserwacji pośredniej, tym bardziej są one teoretycznie i informacyjnie obciążone. Powoduje to, że hipotezy egzystencjalne formułowane na podstawie obserwacji pośrednich łatwiej jest kwestionować. Jednakże analiza praktyki badawczej nauk laboratoryjnych, chociażby w zakresie — omawianej już w tym artykule — identyfikacji cząsteczek związków chemicznych, wykazuje, że obserwacja pośrednia odgrywa kluczową rolę w zakresie uzasadniania hipotez egzystencjalnych.

Można powiedzieć, precyzując dotychczasowe rozważania odnoszące się do praktyki stawiania i uzasadniania hipotez egzystencjalnych w nauce, że eksperci z danej dziedziny wiedzy określają zbiór wartości parametrów jakościowych i ilościowych, które powinny charakteryzować indywidua, aby można je uznać za przedmioty danego typu. To, że wartości tych parametrów są ustalane w oparciu o obserwacje bezpośrednie i pośrednie, sprawia, iż przedmioty te są traktowane przez badaczy jako fizycznie realne. Są jednak filozofowie nauki, którzy uznają za niewystarczający powyższy sposób przypisywania fizycznej rzeczywistości przedmiotom teoretycznym.

Hacking, analizując moc uzasadniającą wyniki różnego typu eksperymentów naukowych w odniesieniu do tez egzystencjalnych, podzielił wszystkie eksperymenty na: dokonywane na przedmiocie badanym (obserwacje bezpośrednie i pośrednie) oraz eksperymenty polegające na manipulowaniu przedmiotem teoretycznym. Zdaniem autora *Representing and Intervening*, te drugie posiadają znacznie większą moc uzasadniającą [Hacking 1980, s. 262-275]. Uważa on na przykład, że dopiero dzięki temu, iż manipulując wiązką elektronów byliśmy w stanie wytworzyć nowe zjawiska, mamy wystarczająco mocne podstawy, by sądzić, że elektrony istnieją.¹³

¹² Hacking wskazywał na powody, dla których argument z koincydencji nie jest niezawodny, a zarazem przekonywał, że jego moc uzasadniająca wzrasta, gdy obserwacja ma charakter aktywny, tzn. gdy manipulujemy przedmiotem obserwowanym.

¹³ W praktyce badawczej chemii, w zakresie stwierdzania istnienia cząsteczek o określonym składzie i strukturze, zazwyczaj wystarczają eksperymenty przeprowadzane na przedmiocie badanym. W rzadkich przypadkach konieczne jest odwołanie się do eksperymentów polegających na manipulowaniu danym przedmiotem. Przykładem w tym względzie może być stwierdzenie istnienia benzenu, którego cząsteczki, ze względu na nietrwałość, nie mogły być bezpośrednio, a nawet pośrednio zaobserwowane. Uzasadniono hipotezę, mówiącą o ich istnieniu, projektując i przeprowa-

Problem realności przedmiotów teoretycznych postulowanych w nauce rozpatrywany jest często w kontekście potwierdzenia empirycznego praw, w których występują terminy mające denotować te przedmioty [Nagel 1970, s. 136-140]. Np. twierdzi się, że każdy pozalogiczny termin występujący w przyjętym prawie (eksperymentalnym lub teoretycznym) denotuje coś fizycznie realnego, pod warunkiem, że prawo to jest dobrze empirycznie potwierdzone. Bozon Higgsa jest postulowany przez model standardowy cząstek elementarnych. Wyniki niektórych eksperymentów potwierdzają poprawność tego modelu, a tym samym uzasadniają hipotezę egzystencjalną, mówiącą o istnieniu bozonów Higgsa. Jest to jednak uzasadnienie słabsze od tego, którego dostarczyłaby bezpośrednia bądź pośrednia obserwacja tej cząstki.¹⁴

Z punktu widzenia przeprowadzonych powyżej rozważań nie jest możliwy podział przedmiotów teoretycznych, który nie byłby zrelatywizowany do aktualnego stanu badań, a zwłaszcza do poziomu rozwoju technologii, od którego zależy zakres i dokładność obserwacji naukowej. Zakładając powyższą relatywizację można wyróżnić: a) przedmioty teoretyczne, o istnieniu których wnioskuje się na podstawie rezultatów obserwacji bezpośrednich lub/i obserwacji pośrednich; b) przedmioty teoretyczne, o istnieniu których wnioskuje się w oparciu o rezultaty manipulowania tymi przedmiotami; c) przedmioty teoretyczne, których nie można zaliczyć — przynajmniej na danym etapie badań naukowych — do wyżej wymienionych grup, lecz są one postulowane przez teorie naukowe posiadające potwierdzenie empiryczne, np. wspomniany już bozon Higgsa. Można jednakże wyróżnić przedmioty teoretyczne, które ze względu na sposób ich konstrukcji, nigdy nie będą mogły być zaobserwowane ani nie będzie można nimi manipulować w sensie Hackinga, choć postulujące je teorie naukowe są empirycznie bardzo dobrze potwierdzone. W kolejnej części artykułu będę starał się wykazać, że orbitale atomowe i molekularne są przedmiotami teoretycznymi tego ostatniego typu.

3. KONSTRUKCJA ORBITALI ATOMOWYCH I MOLEKULARNYCH ORAZ PROBLEM ICH FIZYCZNEJ REALNOŚCI

W mechanice falowej Schrödingera stan elektronu w atomie wodoru opisuje się za pomocą funkcji falowych nazywanych orbitalami.¹⁵ Konkretnie postaci tych funkcji są tak dobierane, by uzyskana energia stanu podstawowego atomu była zgodna z obserwowaną w eksperymencie. Ze względów matematycznych, dokładne anali-

dzając odpowiednie przemiany chemiczne, które doprowadziły do uzyskania nowych produktów, które by nie powstały, gdyby cząsteczki benzynu nie tworzyły się w czasie zachodzących przemian [Zeidler, Sobczyńska 1995/1996, s. 517-538].

¹⁴ Rezultaty eksperymentów przeprowadzanych w akceleratorze pracującym w CERN pod Genewą mogą zmienić ten stan rzeczy i bozon Higgsa może stać się cząstką pośrednio obserwowalną.

¹⁵ Funkcja ta zależy wyłącznie od współrzędnych przestrzennych elektronu. Jeśli uwzględni się również jego spin, to wówczas funkcja falowa nazywana jest spinorbitalem.

tyczne rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera jest możliwe wyłącznie dla atomu wodoru. W przypadku cząsteczek, energię stanu podstawowego, zgodną z obserwowaną, uzyskano dla zjonizowanej cząsteczki wodoru H_2^+ , przy założeniu, że elektron porusza się w polu wytworzonym przez oba jądra. Funkcja falowa jest funkcją prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w przestrzeni wokół jądra atomowego, a dokładną interpretację fizyczną posiada kwadrat bezwzględnej wartości tej funkcji. Jest on interpretowany jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w danym miejscu wokół jądra. W praktyce badawczej chemii bardzo ważną rolę odgrywają reprezentacje graficzne orbitali, które obrazują możliwe *rozkłady ładunków* wokół jąder atomów. Jednakże, gdy rozpatrujemy atomy lub cząsteczki wieloelektronowe, to pojawiają się poważne kłopoty obliczeniowe. Chcąc w odniesieniu do takich układów posługiwać się pojęciem *orbital*, należy przyjąć przybliżenie jednoelektronowe, zgodnie z którym każdemu elektronowi w atomie bądź cząsteczce przypisuje się funkcję falową, zwaną odpowiednio: orbitalem atomowym lub orbitalem molekularnym. Gdy rozpatruje się atomy wieloelektronowe, to w równaniu falowym Schrödingera zaniedbuje się w hamiltonianie oddziaływania między elektronami i zakłada się, że jest on sumą hamiltonianów jednoelektronowych, a każdy elektron porusza się wokół nieskończonego ciężkiego jądra w uśrednionym polu wszystkich pozostałych elektronów. Przybliżoną energię stanu podstawowego oblicza się za pomocą metody wariacyjnej Hartree–Focka, która zwana jest również metodą pola samouzgodnionego. Jest to metoda „ab initio”, czyli metoda, w której oblicza się „wszystko od początku”, bez wprowadzania parametrów pochodzących z doświadczenia, z wyjątkiem tzw. stałych uniwersalnych, np. ładunku i masy elektronu. W metodzie tej, mówiąc w uproszczeniu, podstawia się funkcję falową o założonej postaci do wyrażenia na energię, a następnie tak długo się ją modyfikuje, aż uzyska się minimum energii stanu podstawowego rozpatrywanego atomu. Jednakże elektrony oddziałują na siebie siłami odpychania kulombowskiego i stan każdego z nich zależy od konfiguracji pozostałych elektronów w atomie. Im atom zawiera większą liczbę elektronów, tym założenie jednoelektronowe staje się coraz bardziej dyskusyjne, gdyż różnice między energią stanu podstawowego pochodzącą z obliczeń a energią obserwowaną w eksperymencie są coraz większe.

W przypadku orbitali molekularnych konieczne jest jeszcze uprzednie wprowadzenie przybliżenia adiabaticznego, odseparowującego ruch jąder od ruchu elektronów, oraz przybliżenia Borna–Oppenheimera, które nakazuje liczyć energię stanu podstawowego dla danego położenia jąder atomów tworzących cząsteczkę, a więc dla określonej struktury cząsteczki. Dopiero wówczas, zakładając przybliżenie jednoelektronowe, można skonstruować orbital molekularny jako liniową kombinację orbitali atomowych i zastosować metodę pola samouzgodnionego.¹⁶

¹⁶ Dokładniej rzecz ujmując, orbitale atomowe izolowanych atomów cząsteczki mogą stanowić bazę funkcyjną dla utworzenia reprezentacji orbitali molekularnych za pomocą metody pola samouzgodnionego. Metody molekularnej mechaniki kwantowej, a wśród nich metoda polegająca na

W 1990 roku John Franklin Ogilvie opublikował artykuł, w którym utrzymywał, że orbitale nie istnieją [Ogilvie 1990, s. 280-289]. Większość przesłanek jego argumentacji jest dobrze znana każdemu chemikowi teoretykowi, a uświadamia je sobie również wielu chemików eksperymentatorów. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej przybliżenie jednoelektronowe należy odrzucić, gdyż poszczególne elektrony nie mogą być związane z konkretnymi funkcjami falowymi. Jedną z podstawowych zasad mechaniki kwantowej mówi bowiem o nierozróżnialności elektronów w atomie lub cząsteczce. Z tego między innymi względu atomy i cząsteczki powinny być traktowane holistycznie, a w szczególności nie znajduje uzasadnienia wyróżnianie atomów i orbitali atomowych jako składników cząsteczki. Nie ma więc fizykalnego uzasadnienia dla konstruowania funkcji falowej dla całego atomu jako liniowej kombinacji funkcji falowych poszczególnych elektronów. Inną ważną przesłanką tego rozumowania, którą fizycy i chemicy teoretycy dobrze znają, głosi, że energię stanu podstawowego atomu lub cząsteczki, zgodną z wyznaczoną eksperymentalnie, można obliczyć także wtedy, gdy założy się postaci funkcji falowych zasadniczo odmienne od „klasycznych” orbitali. Jednakże, w przeciwieństwie do tych ostatnich, nie posiadają one klarownego sensu fizycznego. Np. dla cząsteczek skończona baza funkcji, tworzona w celu zastosowania metody pola samouzgodnionego, nie musi być zbudowana z orbitali atomowych, lecz z dowolnych funkcji, które są dogodnie ze względów numerycznych i dają dostatecznie zwartą reprezentację orbitali molekularnych [Nalewajski 2001, s. 172].

Podobnie orbitale zhybrydyzowane są jedynie konstruktami matematycznymi, które można zastąpić innymi funkcjami, którym nie sposób przypisać określonej interpretacji fizycznej. Dlatego, zdaniem tego autora, formułowana w książkach teza, że metan posiada strukturę tetraedryczną ze względu na hybrydyzację sp^3 atomu węgla, nigdy nie znalazła eksperymentalnego i teoretycznego uzasadnienia. Z wymienionych i kilku jeszcze innych powodów należy, zdaniem Ogilvie, uznać, że takie przedmioty jak orbitale nie istnieją.

Linus Pauling, odnosząc się do powyższej tezy, zauważył, że rozstrzygnięcie dyskutowanego problemu zależy od sposobu rozumienia czasownika „istnieć”. Jego zdaniem, orbitale są przedmiotami naszych myśli, lecz nie istnieją jako byty fizyczne [Pauling 1992, s. 519-522]. Są one postulowane przez określone metody molekularnej mechaniki kwantowej, a zatem można je uznać za byty *inteligibilne*, które podlegają racjonalnej analizie. W odniesieniu do problemu hybrydyzacji atomu węgla w metanie, Pauling odwołał się do swoich wcześniejszych prac, w których stwierdzał, że hybrydyzacja sp^3 jest rezultatem tzw. zjawiska rezonansu.¹⁷ Zjawisko rezonansu jest *de facto* rezultatem przyjęcia pewnej metody matematycznej, prowadzącej do minimalizacji energii. Pauling wykazał, że tetraedryczna struktura czterech wią-

konstruowaniu orbitali molekularnych z orbitali atomowych, zostały szczegółowo omówione w podręcznikach z tego zakresu. Zob. np.: [Kołos 1975], [Kołos, Sadlej 2007], [Piela 2003].

¹⁷ Zob. zwłaszcza [Pauling 1960, s. 111-120].

zań czterowartościowego atomu węgla jest stabilna, gdyż ma niższą energię niż inne możliwe struktury. Zgodność energii obliczonej stanu podstawowego metanu, przy założeniu hybrydyzacji sp^3 atomu węgla, z energią wyznaczoną eksperymentalnie, potwierdza trafność wybranej metody. Można więc powiedzieć, że użyteczność matematycznych konstrukcji, jakimi są orbitale zhybrydowane sp^3 , została eksperymentalnie potwierdzona.

O niezwyklej przydatności orbitali atomowych i molekularnych do przewidywania i wyjaśniania przebiegu przemian chemicznych nie trzeba przekonywać żadnego chemika. Użyteczność orbitali atomowych i molekularnych sprawiła, że spór o ich status ontologiczny nie miał wpływu na praktykę badawczą chemików. Chemicy teoretycy uznawali je za byty wyłącznie postulowane — inteligibilne — a eksperymentatorzy byli skłonni przypisywać im fizyczną realność.¹⁸ Dopiero doniesienie o zaobserwowaniu orbitali d_z^2 jonów miedzi w kryształach tlenku miedzi I postawiło na porządku dziennym problem ich statusu ontologicznego. Jeśli przyjąć, że interpretacja wyników przeprowadzonych eksperymentów była trafna, to należy uznać, że z postulowanych przedmiotów teoretycznych orbitale stały się przedmiotami obserwacji bezpośredniej, co powinno przemawiać na rzecz tezy mówiącej o ich fizycznej realności.

4. CO I W JAKI SPOSÓB ZAOBSERWOWAŁA GRUPA BADACZY POD KIERUNKIEM ZUO?

Z rozważań zawartych w poprzedniej części artykułu wynika, że pojęcie *orbital* nie odnosi się — ściśle rzecz biorąc — do układów wieloelektronowych, a więc orbitale nie mogą być w takich układach zaobserwowane. Jeśli zatem nie orbitale, to co zaobserwowała grupa badaczy pod kierunkiem Zuo?

Chemicy z Uniwersytetu Stanowego w Arizonie zastosowali połączone metody dyfrakcji zbieżnej wiązki elektronów oraz dyfrakcji promieni X na kryształach tlenku miedzi I (Cu_2O). Tlenki miedzi należą do wnikliwie badanych wysokotemperaturowych nadprzewodników.¹⁹ Zastosowana metoda umożliwiła wykreślenie map rozkładu gęstości ładunku, a dzięki temu można było zobrazować *d-dziury* na atomach miedzi oraz wykazać istnienie wiązań Cu–Cu. Uzyskane wyniki były istotne, gdyż przyjmuje się, że *d-dziury* są odpowiedzialne za nadprzewodnictwo w wysokich temperaturach.²⁰

Zazwyczaj, w celu wykreślenia map gęstości elektronowej, korzystano wyłącznie z metody dyfrakcji promieni X. Jednakże metoda dyfrakcji elektronów pozwala na,

¹⁸ Stanowiska w sporze o status ontologiczny orbitali zostały omówione w [van Brakel 2000, s. 133-143].

¹⁹ Odkrycia nadprzewodników wysokotemperaturowych dokonali Bednorz i Müller w 1986 roku, a rok później otrzymali za nie Nagrodę Nobla.

²⁰ W tlenku miedzi II (CuO) za nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe odpowiedzialne są *dziury* na atomie tlenu.

wolny od ekstynkcji, pomiar tych elementów wysoko-uporządkowanej struktury krystalicznej, które są czułe na elektrony walencyjne. Metoda ta została zastosowana również w celu oszacowania wielkości błędu spowodowanego ekstynkcją, którym obarczone są dane otrzymane z pomiarów dyfrakcji promieniowania X. Uznano, że zaobserwowany rozkład ładunku wokół kationu Cu^+ można wytłumaczyć hybrydyzacją d elektronów z nieobsadzonymi stanami s i p o wysokich energiach. Hybrydyzacja ze względu na symetrię jest dozwolona wyłącznie dla orbitali $3d_z^2$ oraz $4s$. Jeśli do niej dojdzie, to część stanu d_z^2 pozostanie niezajęta i powstanie tak zwana „dziura d -orbital”. Autorzy artykułu zinterpretowali odpowiednie fragmenty rozkładu ładunku jako nieobsadzone $3d_z^2$ orbitale, gdyż przypominały one swoim kształtem, znany z podręczników, rozkład ładunku odpowiadający orbitalowi $3d_z^2$ atomu wodoru.

W pierwszej kolejności rozważę kwestię: czy dokonana obserwacja rozkładu ładunku była obserwacją bezpośrednią, jak twierdzili autorzy artykułów opublikowanych w *Nature*, czy obserwacją pośrednią? Odpowiadając na powyższe pytanie, ograniczę się do analizy wyłącznie jednej składowej zastosowanej metody, a mianowicie do metody dyfrakcji promieni X, gdyż pod względem sposobu obserwacji metody te się od siebie nie różnią. Do dyfrakcji promieni X dochodzi na ładunkach atomów lub cząsteczek tworzących odpowiednie kryształy. Z punktu widzenia badacza stosującego metodę rentgenografii strukturalnej, kryształ może być traktowany albo jako zbiór oddzielnych punktów rozpraszających, albo jako trójwymiarowy obszar o zmiennej gęstości elektronów.²¹ Pierwsze podejście umożliwia wyznaczenie współrzędnych atomów w kryształach; drugie pozwala na wykreślenie rozkładu ładunku, które było celem dyskutowanej obserwacji. Funkcja rozkładu gęstości elektronowej jest bardzo złożona, lecz periodyczna natura kryształu, określona przez odpowiednie parametry, może być przedstawiona za pomocą szeregu Fouriera.²² Znajomość współczynników odpowiednich wyrazów szeregu Fouriera umożliwia wyznaczenie gęstości elektronów i położenia atomów. Po odpowiednich przekształceniach otrzymuje się funkcję rozkładu gęstości elektronowej, która umożliwia z kolei wyznaczenie gęstości elektronowej w dowolnym punkcie komórki elementarnej jako rezultat sumowania, wyznaczonych z dyfraktogramu, amplitud natężeń fal ugiętych. Z powyższego opisu wynika, że bezpośrednio obserwowalne są amplitudy ugiętych fal „odczytywane” z dyfraktogramu, podczas gdy gęstość elektronową w danym punkcie komórki elementarnej wylicza się z odpowiedniego równania, a więc jest ona wielkością obserwowaną pośrednio w sensie Boniolo.²³ Zawarte w podręczni-

²¹ Omawiając zagadnienie zastosowania metod rentgenograficznych w analizie strukturalnej wykorzystuję informacje, które można znaleźć w odpowiednio zaawansowanych podręcznikach chemii fizycznej, krystalografii, a zwłaszcza fizyki fazy skondensowanej. Zob. przede wszystkim [Oleś 1998], a także [Barrow 1973, s. 340-363].

²² Podobną postać posiada funkcja rozkładu radialnego opisująca dyfrakcję elektronów [Barrow 1973, s. 359].

²³ Gęstość elektronową można wyznaczać z dyfraktogramów promieniowania X wykorzystując różne metody, lecz zawsze jej wyznaczenie będzie miało charakter pośredni.

kach poświęconych rentgenografii strukturalnej opisy: dyfraktometrów, stosowanego promieniowania rentgenowskiego, sposobów przygotowania kryształów, sposobów rejestracji i „odczytywania” refleksów na dyfraktogramie ujawniają zakładaną wiedzę teoretyczną i informacje podstawowe, które są niezbędne do przeprowadzania pomiarów.²⁴ Jeszcze bardziej złożona wiedza jest wykorzystywana w celu interpretacji uzyskanych dyfraktogramów. Już samo wskaźnikowanie odbić (prążków) na dyfraktogramie zakłada znajomość rodzajów sieci krystalicznych. Wyznaczenie wartości tych wskaźników umożliwia obliczenie wartości parametru strukturalnego, wyrażającego amplitudę wiązki, ulegającej dyfrakcji na płaszczyźnie określonej przez te wskaźniki.²⁵ Dopiero wykorzystanie transformaty Fouriera pozwala wyliczyć gęstość elektronową jako funkcję parametru strukturalnego. Nie ulega zatem wątpliwości, że rozkłady ładunku są wielkościami pośrednio obserwowalnymi, których uzyskanie jest *obciążone* teoretycznie i informacyjnie.

Drugie kluczowe pytanie dotyczy prawomocności wnioskowania, które doprowadziło autorów artykułów zamieszczonych w *Nature* do sformułowania wniosku, że zaobserwowany został orbital d_z^2 . W poprzedniej części artykułu argumentowałem, że pojęcie *orbital* nie odnosi się do układów wieloelektronowych, a więc orbitale nie mogą być zaobserwowane ani bezpośrednio, ani nawet pośrednio. W rozważaniach tych zakładałem jednakże, iż jedyną wartością obserwowaną jest energia stanu podstawowego atomu lub cząsteczki, a postać funkcji falowej jest jedynie postulowana. Jednakże, jak wykazały rozważania zawarte w tej części artykułu, wielkością pośrednio obserwowalną jest również rozkład ładunku. Można by zatem przyjąć, że rezultaty eksperymentów przeprowadzonych przez Zuo i współpracowników potwierdzają zastosowaną metodę aproksymacji, w której elektrony w układach wieloelektronowych reprezentowane są przez orbitale.

Metoda orbitali nie jest jednakże jedyną metodą aproksymacji, która prowadzi do uzyskania rozkładu ładunku zgodnego z obserwowanym. Należy przede wszystkim zwrócić uwagę na metodę funkcjonałów gęstości, która umożliwia bezpośrednio wyznaczenie wartości gęstości elektronowej, a w której nie operuje się pojęciem funkcji falowej. „Podstawą teorii funkcjonałów gęstości [...] nie jest funkcja falowa, ale gęstość elektronowa [...] zdefiniowana w trójwymiarowej przestrzeni, a także dostępna z doświadczeń dyfraktometrycznych” [Kołos, Sadlej 2007, s. 133]. Również i ta metoda posiada charakter przybliżony, lecz ma wyraźną przewagę nad innymi metodami, gdyż nie tylko — jak już stwierdziłem — pozwala bezpośrednio wyznaczyć

²⁴ Przekonuje o tym zwłaszcza lektura książki A. Olesia, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego* [1998], a także informacje zawarte w: [Barrow 1973, s. 340-350] lub [Bojarski, Gigla, Stróż, Surowiec 2008, s. 358-382].

²⁵ We współczesnej rentgenografii strukturalnej wykorzystuje się automatyczne dyfraktometry, których praca jest sterowana odpowiednimi programami komputerowymi. Automatycznie dokonywana jest rejestracja sygnałów (obserwacja bezpośrednia), a *opracowanie* uzyskanych danych eksperymentalnych i wyznaczenie wartości wielkości pośrednio obserwowalnych umożliwiają odpowiednie programy [Oleś 1998, s. 30].

wartość gęstości elektronowej, lecz „można ją stosować do badania dużych układów molekularnych, w tym także układów biologicznych i ciała stałego” [Kołos, Sadlej 2007, s. 135].

Istnieje wiele metod przybliżonych, które są wykorzystywane do aproksymowania energii stanu podstawowego cząsteczek wieloelektronowych. To, czy wybierze my metodę wiązań walencyjnych, metodę orbitali molekularnych czy funkcjonałów gęstości, zależy nie tylko od postawionego problemu badawczego, lecz także od bardzo wielu okoliczności o charakterze pragmatycznym, np. złożoności matematycznej zastosowanej metody czy kosztów obliczeń. Jak zauważyła Nancy Cartwright, wyniki badań eksperymentalnych jedynie ograniczają wybór procedury aproksymacyjnej. Jeżeli dopuszczają one kilka procedur, to wybór między nimi jest uzasadniony względami pragmatycznymi [Cartwright 1983, s. 100-127]. Nie ma zatem żadnych podstaw, aby przedmiotom teoretycznym, postulowanym przez określoną metodę aproksymacji, przypisywać status realnie istniejących bytów.

Przeprowadzone powyżej rozważania uzasadniają postawienie tezy, że uznając pośrednią obserwowalność za wystarczająco mocne kryterium fizycznej realności obserwowanego przedmiotu można rozkładowi ładunku przypisać fizyczną realność, lecz nie można na tej podstawie wnioskować, że zaobserwowany został, chociażby pośrednio, odpowiedni orbital. Orbitale w układach wieloelektronowych (atomach lub cząsteczkach) mogą być uznane za przybliżone opisy rozkładu ładunku, lecz termin *orbital* nie posiada odniesienia przedmiotowego, któremu można przypisać fizyczne istnienie. Sformułowanie powyższego wniosku nie oznacza jednak, że orbitale nie mogą być traktowane, w sposób zaproponowany przez Linusa Pauling, jako konstrukty matematyczne mające charakter bytów inteligibilnych.

Zagadnienie statusu ontologicznego orbitali było przedmiotem wcześniej opublikowanej przeze mnie pracy, w której odniosłem się również do kwestii zadziwiającej skuteczności orbitali atomowych i molekularnych w praktyce badawczej współczesnej chemii.²⁶ W ostatniej części artykułu powrócę do tego zagadnienia koncentrując się na kilku jego ważnych aspektach.

5. JAK WYJAŚNIĆ EFEKTYWNOŚĆ ORBITALI ATOMOWYCH I MOLEKULARNYCH JAKO NARZĘDZI PRAKTYKI BADAWCZEJ WSPÓŁCZESNEJ CHEMII?

Zwolennicy realizmu w sporze o status poznawczy wiedzy naukowej za ostateczny argument na rzecz swojego stanowiska uznają argument z sukcesu nauki: *jeśli się nie akceptuje stanowiska realizmu naukowego, to trzeba uznać, że sukces nauki jest cudem*.²⁷ Przyjmuje się na ogół, iż w skład stanowiska realizmu naukowego wchodzi dwie centralne tezy: a) *terminy dojrzałej nauki zazwyczaj do czegoś się od-*

²⁶ Zob. [Zeidler 2007, s. 191-201].

²⁷ Zob. [Putnam 1984, s. 140].

noszą, tzn. istnieją przedmioty należące do denotacji tych terminów; b) prawa teorii należącej do dojrzałej nauki są zazwyczaj aproksymacyjnie prawdziwe.²⁸ Realiści naukowcy twierdzą zatem, że jeśli nie akceptujemy powyższych tez, to nie mamy innej możliwości wyjaśnienia sukcesu nauki. Sukces nauki rozumiany jest zazwyczaj szeroko, przede wszystkim jako sukces teorii naukowych. *Teoria odnosi sukces, gdy jest wykorzystywana w różnorodnych kontekstach wyjaśniających, prowadzi do potwierdzonych przewidywań, pozwala ingerować w przebieg zjawisk i kreować nowe zjawiska, a także wtedy, gdy jest skuteczna technologicznie.*²⁹ Zwolennicy powiązania realizmu z sukcesem nauki nie tylko twierdzą, że realistyczne tezy wyjaśniają sukces nauki, lecz uważają zarazem, że sukces nauki potwierdza stanowisko realizmu. Właśnie ta druga kwestia jest interesująca w kontekście rozważań nad statusem ontologicznym orbitali atomowych i molekularnych.

Larry Laudan rekonstruuje rozumowanie zwolenników stanowiska realistycznego pod postacią abdukcyjnego wnioskowania, zgodnie z którym: *jeśli główne terminy teorii naukowych rzeczywiście posiadają odniesienia przedmiotowe, to zazwyczaj teorie te osiągają empiryczny sukces* (przesłanka 1) *i naukowe teorie osiągają empiryczny sukces* (przesłanka 2), *to główne terminy tych teorii rzeczywiście posiadają odniesienia przedmiotowe* (wniosek) [Laudan 1984b, s. 220].³⁰ Laudan podważa konkluzję powyższego rozumowania, odwołując się do wyników badań historycznych nad nauką. Podaje przykłady teorii, których główne terminy, z punktu widzenia współczesnej wiedzy, nie posiadają odniesień przedmiotowych, a które w swoim czasie odniosły sukces, jak np.: teoria flogistonu, ciepłika, liczne teorie eteru. Jednakże niektórzy zwolennicy realizmu naukowego twierdzą, iż wymienione teorie nie należą do dojrzałej nauki i że do tej pory nie podano przykładów takich teorii z zakresu współczesnego zmatematyzowanego przyrodoznawstwa. Powyższe zastrzeżenie z całą pewnością nie odnosi się do teorii orbitali atomowych i molekularnych. Są to teorie bardzo szeroko stosowane, które odniosły olbrzymi sukces we wszystkich składających się nań aspektach, a ich podstawowe terminy nie posiadają odniesień przedmiotowych [Scerri 2001, s. 81-85]. Istnieje zasadnicza różnica między przykładami podanymi przez Laudana a teorią orbitali atomowych i molekularnych. Teorie: flogistonu, ciepłika czy eteru, przestały, wraz z rozwojem badań doświadczalnych, odnosić eksplanacyjne, prognostyczne i technologiczne sukcesy. Natomiast teoria orbitali atomowych i molekularnych ma ciągle niezwykle stymulujący wpływ na

²⁸ Zob. sformułowania realizmu naukowego [Boyd 1984, s. 41] lub [Laudan 1984b, s. 219-220]. Dwie podstawowe tezy konstytuujące stanowisko realizmu są uzupełniane o tezy dodatkowe, dotyczące konwergencji i retencji wiedzy naukowej. Larry Laudan nazywał zrekonstruowane przez siebie stanowisko realizmu naukowego realizmem konwergentnym. Zob. [Laudan 1984b, s. 219-221].

²⁹ Choć sposób definiowania *sukcesu nauki* był przedmiotem szczegółowych dyskusji, to teza, że nauka odnosi sukcesy, nie była kwestionowana ani przez realistów, ani antyrealistów. Zob. na ten temat np. [Laudan 1984a, s. 86-90] lub [Devitt 1984, s. 87-91].

³⁰ Takie samo wnioskowanie można przeprowadzić w odniesieniu do drugiej centralnej tezy realizmu naukowego. Zob. [Laudan 1984b, s. 220].

praktykę badawczą chemii, lecz z samych założeń tej teorii wynika, że nie mogą istnieć byty przez nią postulowane.

Nie ulega zatem wątpliwości, że teoria orbitali atomowych i molekularnych stawia pod znakiem zapytania, w stopniu znacznie większym niż przykłady podane przez Laudana, ścisłe powiązanie sukcesu nauki z tezą realizmu naukowego.³¹ Powyższa konkluzja sprawia, że nadzwyczajna efektywność orbitali atomowych i molekularnych, zwłaszcza w eksperymentalnej praktyce badawczej chemii, jest tym bardziej zagadkowa. Właśnie z tego powodu problem statusu ontologicznego orbitali był rozpatrywany w kontekście zagadnienia autonomii chemii. Wielu filozofów chemii uznało, że pojęcie *orbital* jest specyficznie chemiczne, gdyż to chemicy, wbrew postulatowi mechaniki kwantowej, posługują się tym pojęciem w odniesieniu do układów wieloelektronowych. W tym celu przyjmują przybliżenie jednoelektronowe, a w przypadku molekuł również adiabaticzne i Borna–Oppenheimera, których wprowadzenie jest uzasadnione wymogami praktyki badawczej chemii. Można zatem mówić o swoistego rodzaju emergencji, o pojawieniu się na poziomie chemicznym nowego rodzaju bytów. Jak twierdzi Scerri, ich realistyczne traktowanie ugruntowuje autonomię chemii względem fizyki.³² Zack Jenkins uważa jednakże, iż nie należy łączyć problemu statusu ontologicznego orbitali z zagadnieniem redukcji chemii do fizyki [Jenkins 2003, s. 1052-1062]. Jego zdaniem, kwestia istnienia orbitali powinna być rozpatrywana w kontekście wyjaśniania praktyki badawczej chemii, a nie jako problem metafizyczny.

Gdy śledzi się sposób, w jaki orbitale traktują chemicy eksperymentatorzy w swojej praktyce badawczej, to nie sposób zaprzeczyć, że uznają oni orbitale atomowe i molekularne za byty fizyczne. To właśnie z ich przekonaniem w tym względzie polemizował Ogilvie, gdy — przytaczając argumentację dobrze znaną wszystkim chemikom teoretykom, a także wielu eksperymentatorom — twierdził, że orbitale nie istnieją. Jednakże podana w drugiej i trzeciej części artykułu argumentacja, wymierzona w przypisywanie realności fizycznej orbitalom atomowym i molekularnym, nie uchyla pytania o wpływ przekonań badaczy, w kwestii statusu ontologicznego orbitali, na efektywność ich praktyki badawczej. Starłem się wykazać, w artykule już wcześniej przywoływanym, że myślenie teoretyczne, którego postulatami są orbitale, wyznacza podstawy myślenia aplikacyjno-praktycznego, które steruje eksperymentalną praktyką badawczą chemii [Zeidler 2007, s. 198-200]. Efektywność orbitali, które są jednym z podstawowych narzędzi praktyki badawczej chemii, jest tak duża przede wszystkim dlatego, że orbitale mają swoje graficzne, wyobrażeniowe reprezentacje, którymi operują chemicy eksperymentatorzy, gdy wyjaśniają bądź projektują przebieg przemian chemicznych.³³ Zauważmy, że od strony semiotycznej,

³¹ Dotyczy to także drugiej centralnej tezy realizmu, mówiącej o aproksymacyjnej prawdziwości podstawowych praw teorii naukowych. Jeśli podstawowe terminy występujące w tych prawach nie posiadają odniesień przedmiotowych, to nie mogą one być aproksymacyjnie prawdziwe.

³² Zob. np. [Scerri 2000a, s. 405-425].

³³ Zob. na ten temat [Woody 2000, s. 612-627].

przejście od orbitalu, będącego funkcją prawdopodobieństwa o określonej postaci, do orbitalu, jako graficznego jej przedstawienia, jest przejściem od znaku symbolicznego do znaku ikonicznego. Można, jak sądzę, bronić tezy, że warunkiem skutecznego manipulowania orbitalami w trakcie projektowania przebiegu reakcji chemicznych jest ich uprzedmiotowienie, a nawet przypisanie uprzedmiotowionym orbitalom realności fizycznej. Zabieg ten jest dobrze uzasadniony zwłaszcza wówczas, gdy operujemy reprezentacjami graficznymi orbitali. Tak jak w codziennym życiu, aby skutecznie działać, jesteśmy zdroworozsądkowymi realistami i uznajemy za fizycznie realne otaczające nas przedmioty, tak w praktyce eksperymentalnej wyobrażeniowo dostępnym przedmiotom teoretycznym, za pomocą których projektujemy nasze działania, przypisujemy status bytów istniejących realnie. W omawianym przypadku to nie możliwość manipulowania orbitalami uzasadnia tezę o ich realnym istnieniu, lecz przekonanie o ich fizycznej realności jest niezbędne, aby można było nimi efektywnie manipulować. Manipulowanie orbitalami ma jednakże odmienny sens od manipulowania przedmiotami teoretycznymi, o którym pisał Hacking. Autor *Representing and Intervening* miał na myśli fizyczne manipulowanie przedmiotami teoretycznymi w celu wytworzenia nowych zjawisk. Tymczasem manipulowanie orbitalami odbywa się na etapie projektowania przebiegu przemian chemicznych, a więc ma charakter wyłącznie konceptualny, choć i ono prowadzi do wykreowania nowych przedmiotów (zjawisk). Nancy Cartwright twierdziła, że uznanie pewnych przedmiotów teoretycznych za realne jest związane z zaakceptowaniem wyjaśniania przyczynowego, w którym występują one jako przyczyny, o ile możemy tymi przedmiotami manipulować w sensie Hackinga. Ponieważ w przypadku orbitali warunek ten nie jest spełniony, to choć odgrywają one ważną rolę w wyjaśnianiu przyczynowym w chemii, to fakt ten nie może być uznany za argument przemawiający na rzecz ich fizycznej realności.

Powyżej zaproponowane rozwiązanie problemu realności orbitali można uznać za niewielką transformację konstatacji Basa van Fraassena, który twierdził, że uczeni, którzy są zaangażowani w dany program badawczy, uznają za realne przedmioty przez ten program postulowane, co nie oznacza, że muszą akceptować hipotezy egzystencjalne, mówiące o istnieniu tych przedmiotów [van Fraassen 1980, s. 80-83]. Stawiam zatem tezę, że przypisywanie przez chemików określonego statusu ontologicznego orbitalom zależy od kontekstu badawczego, w którym się one pojawiają. Gdy są rozważane przez chemików teoretyków, to są przez nich uznawane za przedmioty postulowane, którym można przypisać, co najwyżej, status bytów inteligibilnych. Natomiast, gdy orbitale są stosowane w ramach praktyki eksperymentalnej chemii, to uznawanie ich za byty fizyczne wzmacnia przekonanie o ich prognozy i manipulacyjnej skuteczności. Nie oznacza to jednak, iż chemicy są skłonni akceptować hipotezę egzystencjalną, zgodnie z którą orbitale miałyby być fizycznie realnymi przedmiotami.

BIBLIOGRAFIA

- Barrow G. M. (1973) *Chemia fizyczna*, Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M. (2008) *Krystalografia*, Warszawa, PWN.
- Boniolo G. (2000) *What does it Mean to Observe Physical Reality?*, [w:] *The Reality of Unobservable. Observability, Unobservability and Their Impact on the Issue of Scientific Realism*, ed. Agazzi E., Pauri M., Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers, s. 177-190.
- Boniolo G. (2007) *On Scientific Representations. From Kant to a New Philosophy of Science*, New York, Palgrave Macmillan.
- Boyd R. N. (1984) *The Current Status of Scientific Realism*, [w:] *Scientific Realism*, red. Leplin J., Berkeley, Los Angeles, London, University of California Press, s. 41-82.
- Cartwright N. (1983) *How the Laws of Physics Lie*, Oxford, Oxford University Press.
- Czarnocka M. (1986) *Kryteria istnienia w naukach przyrodniczych*, Wrocław, Ossolineum.
- Devitt M. (1984) *Realism and Truth*, Princeton, Princeton University Press.
- Hacking I. (1983) *Representing and Intervening*, Cambridge, Cambridge University Press.
- Humphreys, C. J. (1999) *Electrons Seen in Orbit*, „Nature”, 401, s. 21-22.
- Jenkins Z. (2003) *Do You Need to Believe in Orbitals to Use Them? Realism and the Autonomy of Chemistry*, „Philosophy of Science”, 70, s. 1052-1062.
- Kolos W. (1975) *Chemia kwantowa*, Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Kolos W., Sadlej J. (2007) *Atom i cząsteczka*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Laudan L. (1984a) *Explaining the Success of Science: Beyond Epistemic Realism and Relativism*, [w:] *Science and Reality: Recent Work in the Philosophy of Science*, ed. Cushing J. T., Delaney C. F., Gutting G. M., Notre Dame, University of Notre Dame Press, s. 83-105.
- Laudan L. (1984b) *A Confutation of Convergent Realism*, [w:] *Scientific Realism*, ed. Leplin J., Los Angeles, London, Berkeley, University of California Press, s. 218-249.
- Maxwell G. (1962) *The Ontological Status of Theoretical Entities*, [w:] *Minnesota Studies in the Philosophy of Science*, vol. III, ed. Feigl H., Maxwell G., Minneapolis, University of Minnesota Press, s. 3-27.
- Nalewajski R. F. (2001) *Podstawy i metody chemii kwantowej*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Ogilvie J. (1990) *The Nature of the Chemical Bond — 1990*, „Journal of Chemical Education”, 67, s. 280-289.
- Oleś A. (1998) *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Pascual J. I., Gómez-Herrero J., Rogero C., Baró A. M., Sánchez-Portal D., Artacho E., Ordejón P., Soler J. M. (2000) *Seeing Molecular Orbitals*, „Chemical Physics Letters”, 321, s. 78-82.
- Pauling L. (1960) *The Nature of the Chemical Bond (third edition)*, Ithaca, New York, Cornell University Press.
- Pauling L. (1992) *The Nature of the Chemical Bond — 1992*, „Journal of Chemical Education”, 69, s. 519-521.
- Putnam H. (1984) *What is Realism?*, [w:] *Scientific Realism*, ed. Leplin J., Los Angeles, London, Berkeley, University of California Press, s. 140-153.
- Rothbart D., Slayden S., W. (1999) *Epistemologia eksperymentu*, [w:] *Chemia: laboratorium myśli i działań*, red. Sobczyńska D., Zeidler P., Poznań, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Filozofii UAM, s. 111-126.
- Scerri E. (2000a) *The Failure of Reduction and How to Resist the Disunity of the Sciences in the Context of Chemical Education*, „Science and Education”, 9, s. 405-425.

- Scerri E. (2000b) *Have Orbitals Really Been Observed?*, „Journal of Chemical Education”, 77, s. 1-3.
- Scerri E. (2001) *The Recently Claimed Observation of Atomic Orbitals and Some Related Philosophical Issues*, „Philosophy of Science”, 68 (Proceedings), s. 76-88.
- Shapere D. (1982) *The Concept of Observation in Science and Philosophy*, „Philosophy of Science” vol. 49, s. 485-525.
- Shapere D. (1985) *Observation and the Scientific Enterprise*, [w:] *Observation, Experiment, and Hypothesis in Modern Physical Science*, ed. Achinstein P., Hannaway O., Cambridge Massachusetts, London, MIT Press, s. 21-45.
- Shapere D. (2000) *Testability and Empiricism*, [w:] *The Reality of Unobservable. Observability, Unobservability and Their Impact on the Issue of Scientific Realism*, ed. Agazzi E, Pauri M., Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers, s. 153-164.
- Silverstein M., Webster F., Kiemle D. (2007) *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- van Brakel J. (2000) *Philosophy of Chemistry. Between the Manifest and the Scientific Image*, Leuven, Leuven University Press.
- van Fraassen B. C. (1980) *The Scientific Image*, Oxford, Oxford University Press.
- Woody A. I. (2000) *Putting Quantum Mechanics to Work in Chemistry: The Power of Diagrammatic Representation*, „Philosophy of Science”, 67 PSA, s. 612-627.
- Zeidler P., Sobczyńska D. (1995/1996) *The Idea of Realism in the New Experimentalism and the Problem of the Existence of Theoretical Entities in Chemistry*, „Foundations of Science”, vol. 4, nr 4, s. 517-538.
- Zeidler P. (2000) *The Epistemological Status of Theoretical Models of Molecular Structure*, „Hyle”, 6, s. 17-34.
- Zeidler P. (2007) *Status ontologiczny orbitali atomowych i molekularnych w kontekście autonomii chemii*, „Przegląd Filozoficzny”, R. 16, nr 3, s. 191-201.
- Zuo J. M., Kim M., O’Keeffe M., Spence J. C. H. (1999) *Direct Observation of d-orbital Holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O*, „Nature”, 401, s. 49-52.