



Oswaldo Pessoa Jr.

Neste artigo, exploramos o significado das representações pictóricas de orbitais atômicos e moleculares apresentadas em textos didáticos de Química. Salientando a existência de diferentes interpretações da teoria quântica, algumas mais realistas, outras mais positivistas, sugerimos que diferentes avaliações do significado das representações pictóricas podem ser adotadas no caso de átomos com um único elétron. Para o caso de átomos multieletrônicos, descrevemos uma recente controvérsia a respeito da observabilidade de orbitais em ligações covalentes

► interpretação, orbital, representação pictórica, teoria quântica ◀

Recebido em 10/10/06; aceito em 18/10/07

Afora o modelo atômico de Bohr, a teoria dos orbitais moleculares é o primeiro contato que o aluno de Ensino Médio costuma ter com a Física Quântica. Isso é feito por meio de uma representação pictórica¹ dos orbitais atômicos e moleculares.

A Figura 1 (Aichinger; Mange, 1980, v. 2, p. 2-13) é uma representação visual de um átomo de carbono, na conformação adotada em ligações triplas, como no gás acetileno C_2H_2 . O que são os curiosos “balões” com as etiquetas p e sp ? Os autores os apresentam como “nuvens eletrônicas”, que fazem parte de um modelo molecular específico: o modelo dos

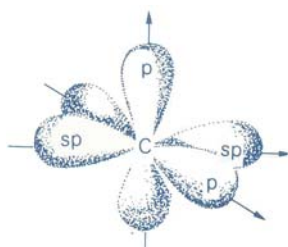


Figura 1: Orbitais híbridos “ sp ” e orbitais puros “ p ”, responsáveis respectivamente por ligações mais fortes (σ) e mais fracas (π).

orbitais moleculares. Sem maiores esclarecimentos a respeito da natureza dessas nuvens, utilizam-nas para explicar vários tipos de ligações do átomo de carbono. Até que ponto tal representação corresponde à realidade?

A Figura 2, retirada de outro texto do Ensino Médio (Sienko; Plane, 1980), representa a chamada ligação π envolvendo dois orbitais atômicos p , como ocorre no acetileno. Segundo a explicação dos autores, “o orbital molecular formado consiste de duas nuvens eletrônicas com forma de salsicha” (p. 90). Esclarecem da seguinte maneira a natureza dos “balões” que representam as “nuvens eletrônicas”: os pontos que aparecem

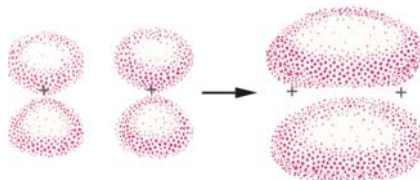


Figura 2: A combinação dos orbitais atômicos p de dois átomos forma o orbital molecular alongado π .

na Figura 2 exprimem a “probabilidade, ou possibilidade relativa, de um elétron se encontrar em um dado lugar dentro do átomo [...]”. A intensidade de sombreado mostra a probabilidade relativa de localizar o elétron” (p. 55).

Em alguns textos mais recentes de Ensino Médio, um cuidado maior é dispensado na contextualização do modelo dos orbitais em conceitos da Física Quântica. A Figura 3 (Feltre, 1996) é uma representação visual dos orbitais p de um átomo de flúor, no qual o sombreado dos orbitais atende apenas a motivos estéticos. Anteriormente, o autor apresenta um breve relato histórico do “princípio da dualidade partícula-onda” (e também do princípio da incerteza), no qual explica:

Segundo o modelo dos orbitais, o elétron é uma partícula-onda que se desloca (ou vibra) no espaço, mas com maior probabilidade dentro de uma esfera (orbital) concêntrica ao núcleo. Devido à sua velocidade, o elétron fica como que ‘es-

parramado' dentro do orbital, assemelhando-se, então, a uma 'nuvem eletrônica'. (p. 75)

Em algumas representações pictóricas, os orbitais atômicos e moleculares são visualizados como algo fluido, homogêneo e suave, como uma nuvem uniforme e contínua. Em outras figuras, a nuvem é composta de pontinhos separados, que representariam os elétrons como partículas. Devemos levar a sério tais representações, ou seja, elas correspondem parcialmente ou integralmente a algo no mundo real? Ou devemos encará-las apenas como um auxílio para a memorização da teoria das ligações químicas, instrumento com o qual podemos prever e explicar propriedades de diferentes moléculas?

O início da Química Quântica

A teoria das ligações químicas baseada no conceito de valência surgiu por volta de 1852, com o inglês Edward Frankland. Ela foi estendida pelo alemão Friedrich August Kekulé que, em 1857, estabeleceu a quadrivalência do carbono, proposta independentemente pelo escocês Archibald Couper no ano seguinte. Trabalhando em Gent, na Bélgica, o alemão descobriu que a molécula de benzeno C_6H_6 é constituída por uma cadeia cíclica de seis átomos de carbono. Mais tarde, Kekulé anunciou: "Salvo engano, fui eu quem introduzi a idéia da atomicidade dos elementos na Química [...] a natureza dos radicais e de seus compostos deve ser derivada da natureza dos átomos" (*apud* Parting-

ton, 1957, p. 288). Como aponta Partington, Kekulé de fato se enganou ao não reconhecer a prioridade de Frankland.

Em 1916, o norte-americano Gilbert Newton Lewis apresentou a teoria eletrônica da valência, que partia da teoria do átomo de Bohr. Supôs que a camada externa de gases nobres tem oito elétrons e que, em outros átomos, há uma tendência a se completar os oito elétrons por meio (i) do ganho ou da perda de elétrons externos, formando íons negativos ou positivos, numa ligação "iônica", ou (ii) do compartilhamento de pares de elétrons com outros átomos, formando ligação "covalente". Seu compatriota, Irving Langmuir (1919), estendeu a teoria para átomos mais pesados, com a ligação "dativa" (Partington, 1957, p. 361-369).

A capacidade explicativa da Química aumentou ainda mais a partir de 1927, com a formulação de um novo arcabouço teórico para descrever a física dos átomos, a chamada Mecânica Quântica, conforme apresentaremos na próxima seção. Com essa nova teoria, o dinamarquês Øyvind Burrau descreveu o caso simples da molécula ionizada de hidrogênio H_2^+ , que possui apenas um elétron. Seguindo os passos da teoria do átomo de hélio de Heisenberg (que envolve dois elétrons correlacionados), Walter Heitler e Fritz London (1927) conseguiram formular a teoria quântica da molécula de hidrogênio. Um conceito novo que surgiu nesses trabalhos foi o de "energia de troca", responsável pela estabilidade da molécula de hidrogênio².

Para estender a teoria quântica das ligações químicas para moléculas

mais complexas, aproximações teriam que ser introduzidas. Para um átomo único com mais de um elétron, um método de aproximações sucessivas para a construção de funções de onda foi iniciado por Douglas Hartree e aperfeiçoado por Vladimir Fock e John Slater, em torno de 1930 (Berry, 1966, p. 290). Para moléculas, a abordagem de Heitler e London foi desenvolvida por Slater (1929) e mais extensamente por Linus Pauling (1931) no "método da ligação de valência", que considera que pares de elétrons se localizam entre dois átomos de uma molécula. Um método diferente, que não considera que os elétrons estejam localizados, mas distribuídos em "orbitais moleculares" que se estendem por toda molécula (o que é mais próximo do espírito do método de Hartree-Fock), foi proposto em 1929 por Friedrich Hund e Robert Mulliken. Ambos os métodos (de Pauling e de Mulliken) coexistiram por várias décadas, apesar de o último acabar sendo considerado superior (Brush, 1999, p. 44-45, 285-292; Simões; Gavroglu, 2001).

Elementos de teoria quântica

Para tentar responder às questões levantadas no início do texto, vamos agora considerar algumas questões conceituais e filosóficas relacionadas com a teoria quântica³.

Uma boa maneira de apresentar a Física Quântica é por meio do experimento da dupla fenda para um elétron único⁴. Nesse experimento de interferência (quer seja de luz ou de elétrons), observam-se franjas na tela detectora (Figura 4a), com máximos e mínimos de intensidade, explicados pela suposição de que há ondas que

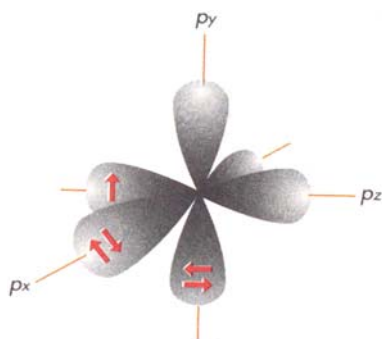


Figura 3: Representação de um átomo isolado de flúor, onde cada setinha representa um elétron com certa orientação de "spin".

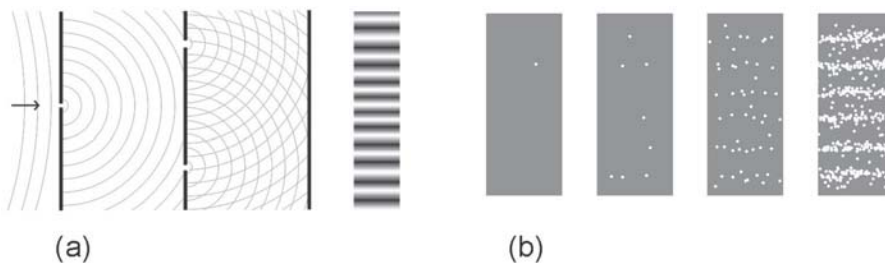


Figura 4: (a) Experimento da fenda dupla, no qual o padrão de interferência sugere uma representação em termos de ondas; (b) formação ponto a ponto do padrão de interferência.

se superpõem de maneira construtiva ou destrutiva. Se o processo de formação das franjas puder ser acompanhado em detalhe, o que se observa é a formação gradual do padrão pelo acúmulo paulatino de pontos (Figura 4b). Todos concordam que um elétron ou fóton (quantum de luz) é medido em uma posição bem definida. No entanto, será que o elétron ou o fóton sempre tiveram uma posição bem definida enquanto se propagavam em direção à tela fosforescente? Nesse ponto, há discordância entre as interpretações, como veremos na seção seguinte.

Outro experimento importante foi realizado em Frankfurt, em 1921, por Otto Stern e Walter Gerlach. Passando um feixe de átomos de prata por um campo magnético não homogêneo, observaram que os átomos são detectados em dois pontos separados e não em um contínuo de pontos como seria de se esperar na Física Clássica (Figura 5a).

Quando um átomo é detectado no ponto de cima, diz-se que ele foi medido no estado $|+z\rangle$, e intuitivamente pensa-se em uma setinha apontando para cima, no sentido $+z$, como na Figura 3. Quando o átomo aparece em baixo, diz-se que ele foi medido no estado $|-z\rangle$, e a setinha aponta para baixo (a curiosa notação “[...]” para um estado quântico foi introduzida por Paul Dirac).

Antes da medição, porém, o átomo único foi preparado em uma *superposição* desses dois estados, que podemos imaginar como uma setinha apontando no sentido $+x$, de tal forma que $|+x\rangle = c_1 |z\rangle + c_2 |-z\rangle$, no qual $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$. Qualquer estado de momento angular do átomo pode ser representado a partir desses dois estados em z , apenas variando os valores dos números complexos c_1 e c_2 , sujeitos à condição de normalização $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. De maneira análoga, qualquer estado pode ser representado como uma superposição de *qualquer par* de estados ortogonais (nosso sistema tem dimensão 2; se tivesse di-

mensão 5, precisaríamos de cinco estados mutuamente ortogonais). Há assim uma espécie de simetria, chamada “simetria de representação”, em que nenhuma base é privilegiada.

No entanto, durante o processo de medição, uma dessas bases se torna privilegiada. Na Figura 5, é a base $|+z\rangle, |-z\rangle$. Se exprimirmos o estado do átomo nessa base, fica fácil calcular as probabilidades de se obter os diferentes resultados possíveis (que é $|c_1|^2$ e $|c_2|^2$). Assim, a escolha da base de representação não significa que essa base seja privilegiada no sistema antes da medição, mas é apenas uma estratégia para facilitar os cálculos, exprimindo quais são os “auto-estados” associados à medição que será feita.

Interpretações da teoria quântica

Até aqui, neste artigo, mencionamos representações pictóricas (como as das Figuras 1, 2, 3) e representações matemáticas (como a da Figura 5b). Uma diferença entre as duas é que as primeiras procuram reproduzir o aspecto visual do objeto, ao passo que as segundas são mais abstratas. Concentrando-nos na representação pictórica, não está claro no que consistiria o “aspecto visual” de átomos e moléculas, já que eles são entidades tão diminutas. O que a teoria quântica teria a dizer sobre isso? O que é um átomo na realidade, por trás dos traços luminosos e marcações de ponteiro que obtemos no laboratório? Para além das previsões feitas pela Física Quântica, o que ela nos diz sobre a melhor maneira de representar átomos e moléculas? Uma resposta a essa pergunta consiste numa “interpretação” da teoria quântica. Esperaríamos, talvez, que essa teoria nos fornecesse uma única

representação pictórica da natureza, mas o que acontece de fato é que há muitas propostas diferentes de como interpretá-la, algumas inclusive rejeitando que se possam utilizar representações visuais.

É curioso que a Mecânica Quântica foi descoberta a partir de duas abordagens diferentes⁵. A “Mecânica Matricial”, dos alemães Werner Heisenberg, Max Born e Pascual Jordan, punha ênfase na correta descrição dos resultados de medição, sem se preocupar com a visualização de uma realidade que explicaria intuitivamente esses resultados. Essa ênfase exclusiva nas observações pode ser chamada de *positivismo* (ou mais precisamente “instrumentalismo”⁶). Por outro lado, o austríaco Erwin Schrödinger derivou - a partir da idéia do francês Louis de Broglie de que toda matéria oscila como uma onda - a chamada “Mecânica Ondulatória”, que fornecia um retrato intuitivo da realidade do mundo microscópico. Esse retrato permitia uma visualização não só dos resultados das medições, mas também da realidade que estaria por trás das observações, uma realidade que seria percebida com as ondas que intuimos na Física Clássica. Por essa razão, tal abordagem pode ser classificada como *realista*.

No período 1927-32, pelo menos quatro “interpretações” diferentes foram propostas para a teoria quântica.

1) As interpretações *ondulatórias realistas*, imaginadas por Schrödinger e por alguns outros cientistas, tinham diversos aspectos contra-intuitivos como, por exemplo, a necessidade de postular “colapsos não-locais”. Uma onda que se espalhasse no espaço poderia subitamente se concentrar em uma região pequena, em torno de um detector, violando a noção

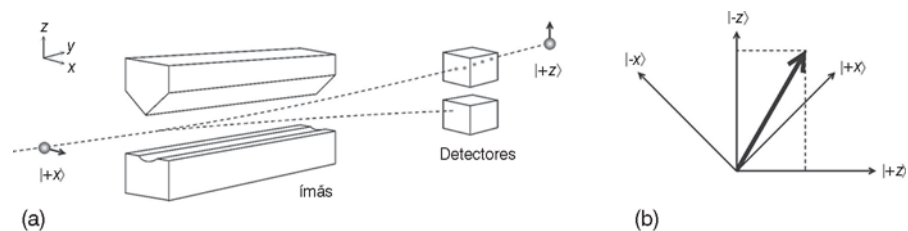


Figura 5: (a) Experimento de Stern-Gerlach; (b) representação vetorial de um estado quântico, expresso a partir de duas bases diferentes.

de que todo efeito físico se propaga no máximo com a velocidade da luz.

2) Havia também uma interpretação *dualista realista*, proposta por de Broglie, segundo a qual um elétron, por exemplo, seria constituído de uma partícula, que é observada nas medições, e de uma onda associada, responsável por efeitos tipicamente ondulatórios como a “difração” e a “interferência”. Essa interpretação, ao que parecia, não tinha o problema dos colapsos não-locais, mas acabava postulando a existência de “ondas vazias”, que não carregariam energia e poderiam não ser detectáveis. Diante de diversas críticas, feitas especialmente pelo austríaco Wolfgang Pauli, de Broglie abandonou sua visão realista em 1928.

3) Na década de 1920, a postura positivista na ciência era bastante forte, e uma atitude natural diante da Física Quântica era atribuir realidade apenas ao que era observado, por exemplo, aos pontos descontínuos deixados pela passagem de uma partícula carregada em um detector chamado “câmara de nuvem”. A teoria quântica falava em uma “função de onda ψ ”, mas para eles essa “onda de probabilidade” deveria ser vista apenas como uma entidade matemática que, seguindo a regra introduzida por Max Born em 1926, forneceria a probabilidade de se detectar uma partícula em certa posição. Se perguntados “qual a realidade de um elétron”, diriam que essa pergunta “não tem sentido”, a não ser que ela fosse reformulada para a pergunta “como o elétron aparece quando ele é medido” e, nesse caso, a resposta seria que ele aparece de maneira pontual. Heisenberg defendeu uma visão *corpuscular positivista* em 1927.

A partir de 1929, surgiu com John Slater a noção de que a Mecânica Quântica seria uma teoria intrinsecamente estatística, que só descreve um coletivo (*ensemble*) de partículas ou quanta e não um indivíduo. Essa tradição buscou uma posição mais realista, envolvendo autores como Popper, Blokhintsev, Margenau, Landé e Ballentine (1970), sendo que esse último autor argumenta que até Einstein se filiaria a essa postura rea-

lista. Paralelamente a essa tradição pequena, mas ruidosa, um grande número de físicos adotou mais silenciosamente o lema de que “a Mecânica Quântica é uma teoria apenas estatística”, dentro de uma postura positivista. Parece-me inclusive que, com o declínio da interpretação de Copenhague após 1970, essa *visão corpuscular positivista dos coletivos estatísticos* tem se tornado a preferida entre os físicos profissionais.

4) O dinamarquês Niels Bohr formulou em 1928 uma interpretação de cunho positivista que acabou se tornando a ortodoxia na Física Quântica, a chamada “interpretação de Copenhague”, baseada no conceito de “complementaridade”. Essa visão é basicamente positivista, mas em vez de se prender apenas ao que é observado, salienta que, para entender um experimento em Física Quântica, após o seu término, devemos usar ou um quadro corpuscular ou um quadro ondulatório, apesar de nunca ambos simultaneamente. Assim, essa interpretação pode ser classificada como *dualista positivista*. Essa visão é positivista porque não devemos associar nenhum modelo mental pictórico antes do fim do experimento, mas ela tem um elemento de realismo, pois após o término do experimento, podemos fazer uma extrapolação para o que aconteceu no passado.

Vejamos agora como essas quatro interpretações tratam do experimento da dupla fenda para elétron único, ilustrado na Figura 4.

1) A visão *ondulatória realista* dirá que o elétron se propagou como uma onda, o que explica as franjas de interferência. Para explicar porque ele aparece como um ponto na tela detectora, dirá que a onda “sofreu um colapso”, tornando-se pacote de onda muito comprimido.

2) A visão *dualista realista* considera que o ponto na tela é devido à presença ali do corpúsculo do elétron, que seguiu uma trajetória contínua, passando por apenas uma das fendas. Para explicar as franjas de interferência, consideram que a partícula é guiada por uma “onda piloto”, como um surfista que só desliza onde há ondas (e não onde a interferência é

destrutiva).

Vemos que as interpretações realistas dão uma resposta clara a perguntas que se referem a situações que não são observadas. Antes da detecção, um partidário da visão 2 dirá que *não sabe* onde o elétron está, mas tem certeza que *está* bem localizado em algum lugar. O realista se para o *ser* das coisas (a existência das coisas - “ontologia”) do *conhecimento* das coisas (“epistemologia”). Já o positivista tende a juntar ambos. Para o positivista, na ciência, só faz sentido falar de coisas que podemos conhecer. Para a pergunta sobre se o elétron tem posição bem definida *antes* da medição, o positivista responde que essa pergunta não tem sentido, é mal-formulada ou está para além do escopo da ciência.

3) Para o *positivismo corpuscular dos coletivos estatísticos*, a teoria quântica só se aplicaria para o diagrama da extrema direita da Figura 4b (ou para o limite de infinitas detecções) e não para os diagramas que contêm poucos pontos, como os da esquerda. Não faz sentido perguntar o que está acontecendo antes da detecção. O fato é que a teoria quântica é um excelente instrumento, testado exaustivamente, para prever o comportamento estatístico de entidades microscópicas.

4) O *dualismo positivista* da interpretação de Copenhague considera que o experimento da dupla fenda é um “fenômeno ondulatório”, de forma que podemos associar um quadro mental da Física Ondulatória Clássica para entendê-lo. Nesse quadro, não se coloca a questão por qual fenda passou o elétron, pois isso só deve ser perguntado para fenômenos corpusculares. Se perguntado como, em um quadro ondulatório, pode-se explicar o aparecimento de pontos na tela, Bohr diria que isso se deve a um princípio ainda mais fundamental da teoria quântica, o chamado “postulado quântico” de Max Planck.

Interpretando os orbitais de um átomo com um único elétron

Retornemos agora às questões formuladas no início do artigo. Qual a maneira correta de encarar os

orbitais que são representados pictoricamente nos textos de Química? Nossa discussão sobre as interpretações da teoria quântica sugere que não há uma maneira única de encará-los! No final desta seção, veremos como os quatro pontos de vista a respeito do experimento da dupla fenda são aplicados para explicar os orbitais eletrônicos.

Para iniciar a discussão, devemos considerar um sistema de apenas um elétron, como o átomo de hidrogênio. O primeiro fato a ser explicado a respeito desse átomo (e de qualquer outro átomo ou molécula) são suas "linhas espectrais": quando energia é fornecida aos átomos, luz é emitida em apenas algumas frequências bem definidas, justamente as mesmas linhas que são absorvidas pelos átomos quando são iluminados por luz de espectro contínuo. No início do século XX, a idéia era que os átomos (ou seus elétrons) vibrariam *com a mesma* frequência que a luz absorvida e emitida. Isso mudou com o modelo quântico para o átomo de Bohr (1913): a luz absorvida ou emitida corresponderia à *diferença* de energia entre dois estados atômicos.

No modelo de Bohr, cada estado atômico discreto se associaria a uma energia bem definida do elétron, que se situaria em uma órbita estacionária a certa distância do núcleo. Para o átomo de hidrogênio, identificam-se níveis de energia básicos numerados por $n = 1, 2, 3$ etc. A Mecânica Ondulatória aperfeiçoou a descrição desses estados, introduzindo dois outros números quânticos. Um deles está associado ao momento angular do elétron, representado pelas letras s, p, d, f etc. ou pelos números $\ell = 0, 1, 2, 3$ etc. Os subníveis de um átomo de hidrogênio corresponderiam então aos estados $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f$ etc., mas a energia de cada nível, na ausência de campos externos, seria dada apenas por n . Já em átomos com mais de um elétron, os subníveis s, p, d, f etc. têm energia diferente, devido à influência dos outros elétrons. Quando colocado em um campo magnético externo, esses subníveis se desdobram mais ainda no chamado efeito Zeeman normal,

regidos pelo terceiro número quântico m_ℓ .

Para a Mecânica Ondulatória, um estado de um elétron é representado pela chamada "função de onda" $\psi(x,y,z)$, que corresponde a um certo estado $|\psi\rangle$ na notação de Dirac (ver Pessoa, 2003, p. 69). O módulo quadrado $|\psi(x,y,z)|^2$ fornece a função de probabilidade de se encontrar um elétron nos diferentes pontos x,y,z , ou a "densidade eletrônica".

Para exemplificar, tomemos como nosso sistema de estudo o subnível $3d$ do átomo de hidrogênio. Para esse sistema, os livros didáticos mencionam que há cinco orbitais, conforme aparecem na Figura 6 (obtida de Aichinger; Mange, 1980, v. 1, p. 7-14) e recebendo os nomes indicados. Uma representação um pouco diferente é apresentada na Figura 7, modificada de um texto universitário de Física Moderna (Eisberg; Resnick, 1979, p. 324), no qual a representação do subnível $3d$ aparece ao lado de outras densidades eletrônicas para o átomo de hidrogênio. Cada uma das figuras é um "auto-estado de energia" do sistema, significando que cada estado é estacionário, ou seja, se o elétron está inicialmente nesse estado, ele permanece nele indefinidamente⁷.

Segundo o *princípio quântico de superposição*, que tocamos ao analisar a simetria de representação na Figura 5, dados dois estados possíveis de um sistema, sua soma ponderada geralmente também é um estado possível. Isso significa que o estado do elétron pode ser uma soma de dois ou mais dos estados representados na Figura 7. Considerando o subnível $3d$, um elétron pode estar no estado $|d_{xy}\rangle$ ou no estado $|d_{x^2-y^2}\rangle$. Ou então, pode estar no estado superposto $(1/\sqrt{2})|d_{xy}\rangle + (i/\sqrt{2})|d_{x^2-y^2}\rangle$, que é um auto-estado do componente de momento angular, correspondendo ao número quântico $m_\ell = 1$. Assim, uma diferença entre as Figuras 6 e 7 é que os estados utilizados pelos químicos não são todos auto-estados do momento angular, como os dos físicos. No entanto, já vimos que não é uma diferença importante, dada a simetria de representação dos esta-

dos quânticos: o importante é exprimir um estado qualquer do subnível $3d$ como uma superposição em uma base de cinco estados ortogonais.

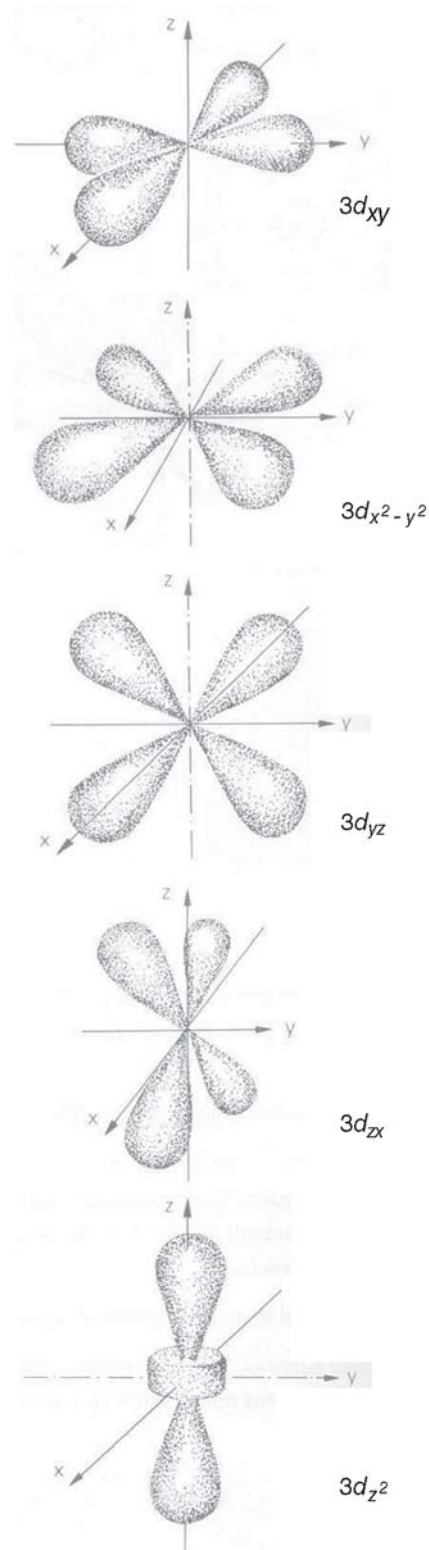


Figura 6: Orbitais $3d$, segundo a representação em textos didáticos de Química, feita a partir das distribuições angulares.

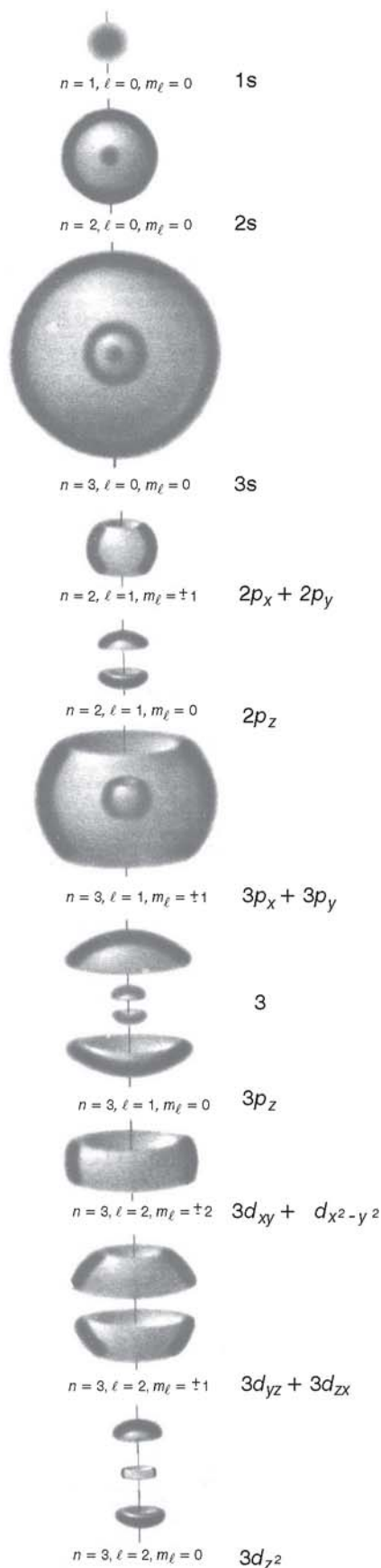


Figura 7: Representação visual dos estados estacionários do elétron em um átomo de hidrogênio.

Há um detalhe que é mais fácil de visualizar na Figura 7 do que na 6. Para um dado n e l , a soma dos auto-estados resulta numa distribuição esfericamente simétrica. Por que isso não é visível na representação de “balões” da Figura 6? O que ocorre é que as figuras dos textos de Química não representam a distribuição radial $R_{nl}^2(r)$ da densidade eletrônica (que no estado $3s$, por exemplo, tem três máximos, como se vê na Figura 7), mas apenas a distribuição angular $\vartheta_{lm}^2(\theta)$.

Um ponto importante é que, para qualquer orbital p_z , a distribuição angular $\vartheta_{lm}(\theta)$ da função de onda ψ_{pz} é $\cos\theta$, o que em coordenadas esféricas resulta em um círculo (ver os “halteres” em Aichinger; Mange, 1982, v. 1, topo da p. 7-13, e a Figura 8, obtida de Levine, 1991, p. 137). No entanto, ao exprimirmos a densidade de probabilidade (densidade eletrônica) $|\psi_{pz}|^2$, sua distribuição angular $\vartheta_{lm}^2(\theta) = \cos^2\theta$ resulta em balões alongados como os da Figura 3. Outra maneira de representar orbitais é por meio da superfície de contorno de densidade de probabilidade constante, que se aproxima da Figura 7 (Levine, 1991, p. 136-140). Isso indica que os orbitais (balões alongados) desenhados nos livros didáticos representam a distribuição angular da densidade eletrônica e não da função de onda.

Outra questão é entender a “hibridização”, apresentada na Figura 1 no chamado caso sp . Para tanto, consideremos como nosso sistema o nível 2 do átomo de carbono, envolvendo os subníveis $2s$ e $2p$. Esse sistema tem dimensão 4, como se depreende da Figura 7, na qual está indicada a base envolvendo os estados ortogonais $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$. Ora, qualquer estado de nível 2 de um átomo pode ser representado como superposição de outra base ortogonal, como $|2sp_{+x}\rangle$, $|2sp_{-x}\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$, na qual os estados híbridos podem ser definidos como $|2sp_{\pm x}\rangle = |2s\rangle \pm |2p_x\rangle$. Se ambas as representações são equivalentes, qual é a vantagem da base com hibridização? A vantagem é que, após a ligação química, são esses auto-estados (da base com hibridização) que corres-

pondem àquilo que é observado experimentalmente (em analogia com os auto-estados na direção z da Figura 5b). Alguns cientistas argumentam que o papel da medição, no caso das transformações químicas, é desempenhado pelo ambiente (ver Primas, 1983).

No entanto, afinal, qual é o significado dos orbitais? Conforme já adiantamos, isso vai depender da interpretação adotada! Todos concordam que, se pudéssemos medir a posição exata de um elétron no átomo, a probabilidade de encontrar os diferentes valores possíveis seria dado por $|\psi(x,y,z)|^2$, ou seja, pelo grau de sombreado na Figura 7. Entretanto, o que significa esse estado quântico quando ninguém faz uma medição de posição do elétron? A “nuvem eletrônica” existe como tal quando ninguém está observando? A função de onda $\psi(x,y,z)$ tem alguma realidade?

1) Para a interpretação ondulatória realista, o elétron não observado no átomo seria uma espécie de fluido homogêneo, com a carga distribuída homogêneamente, ponderada de acordo com a função $|\psi(x,y,z)|^2$. Algumas interpretações falam em uma “onda de probabilidade”, uma “potencialidade” objetiva que teria um estatuto de realidade diferente das “atualizações” a que estamos acostumados no mundo macroscópico (essa terminologia é oriunda de Aristóteles).

2) A interpretação dualista realista tem uma concepção curiosa a respeito desses estados. Quando a função de onda $\psi(x,y,z)$ só envolve números reais, como nos estados com $m_l = 0$ (para a expressão matemática das funções de onda, ver Eisberg; Resnick, 1979, p. 312, ou Levine, 1991, p. 135), essa interpretação prevê que o corpúsculo (o elétron) permanece parado! Essa foi uma das razões que deixou Einstein insatisfeito com a teoria de Bohm. Quando a função de onda inclui um número imaginário i (raiz de -1), essa interpretação prevê que o corpúsculo se movimenta em uma órbita em torno do núcleo. Em ambos os casos, porém, não esqueçamos que há também um “potencial

quântico” associado, ou seja, uma onda piloto.

A interpretação dos auto-estados de energia da Figura 7 é feita de maneira direta pelas visões realistas. Pode-se discordar dessas interpretações, especialmente com base em problemas que se tornam agudos para duas ou mais partículas interagentes, mas as visões realistas se adaptam bem a representações pictóricas como as da figura. Já para as visões positivistas, tais figuras são vistas mais como um auxílio didático do que como uma representação de átomos.

3) O positivismo corpuscular não diz nada além do que todos concordam. Se fizéssemos uma série de medições de alta resolução da posição do elétron em diferentes cópias do átomo de hidrogênio, cada qual preparada no mesmo estado, obteríamos uma distribuição de posições pontuais que se pareceria com uma “nuvem eletrônica” da Figura 7. Isso explica porque os orbitais são desenhados por meio de pontos, como na Figura 2.

4) A interpretação de Copenhague é basicamente positivista, mas ela conserva alguns traços realistas, dentre eles a tese (condizente com seu dualismo) da simetria das representações (como na Figura 5b): representar um estado atômico como uma soma (integral) de auto-estados de *posição* seria equivalente a uma soma de auto-estados de *energia* (ou de momento). Como geralmente se mede a energia de um átomo, é preferível usar uma base de representação de auto-estados de energia, como os das Figuras 6 ou 7. Questões relevantes surgem no caso em que o estado inicial do átomo for uma superposição de estados com energia distintas (ver Pessoa, 2003, p. 121-125). Para o dualismo positivista, se medirmos a energia do átomo, diremos que o átomo sempre teve energia bem definida (pois o “estado superposto” é apenas uma representação matemática), e não faria sentido atribuir uma posição bem definida ao elétron. Entretanto, se medíssemos a posição do elétron, este não poderia ser visto como tendo momento e energia bem definidos (isso é expresso pelo princípio de

incerteza).

A recente controvérsia sobre a observação de orbitais

Em 1999, químicos da Universidade Estadual do Arizona (Zuo e col., 1999) obtiveram imagens de alta resolução da densidade eletrônica de um átomo de cobre em um cristal de cuprita Cu_2O , combinando informação obtida por difração de raios-X e por difração de feixe convergente de elétrons. A Figura 9 é uma reconstrução tridimensional da imagem bidimensional obtida - após sofisticado tratamento de dados -, na qual as regiões em azul representam uma densidade eletrônica mais baixa, correspondendo a um “buraco do orbital d ”, na direção da ligação covalente Cu-O. Essa diminuição da densidade é explicada por uma “hibridização” dos estados $3d_{z^2}$ e $4s$, associada a uma ligação metálica mais intensa entre os átomos de cobre da rede cristalina (indicados pelas regiões vermelhas da figura).

Para os autores, “a correspondência entre nosso mapa experimental e os diagramas clássicos dos orbitais d_{z^2} esboçados nos livros didáticos é notável” (Zuo e col., 1999, p. 51). Na mesma edição da *Nature*, um comentarista declarou que “a forma clássica dos orbitais eletrônicos, dos livros didáticos, foi agora diretamente observada [...] a qualidade dos mapas de densidade de carga permitem, pela primeira vez, que um ‘retrato’ experimental direto fosse tirado da forma complexa do orbital d_{z^2} ” (Humphreys, 1999, p. 21). O título do artigo de Zuo e col. é “Observação direta de buracos de orbitais d e ligação Cu-Cu em Cu_2O ”, e o do comentário de Humphreys, “Elétrons vistos em órbita”.

Essas afirmações levaram alguns autores a protestarem, em especial Eric R. Scerri, filósofo da Química que trabalha na Universidade da Califórnia, em Los Angeles. Nas páginas do *Journal of Chemical Education*, Scerri e o grupo de Arizona travaram um importante debate. O argumento de Scerri (2000) envolve a superposição de dois pontos distintos, que busco destrinchar e esclarecer abaixo:

(i) O termo “orbital” designa uma *função de onda* ψ que, segundo as

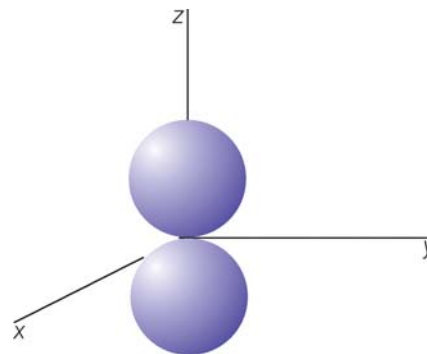


Figura 8: Distribuição angular da função de onda do orbital p_z , com forma de “halteres”.

interpretações ortodoxas da teoria quântica (numeradas 3 e 4 nas seções anteriores), é apenas uma construção matemática, não podendo ser observada. O que pode ser observado é a densidade eletrônica que, segundo a teoria quântica, corresponde a $|\psi|^2$.

(ii) Orbitais atômicos como d_{z^2} , rigorosamente falando, são estados de um único elétron sem interação com outros elétrons. Em átomos de muitos elétrons, estes se tornam correlacionados, e não se pode atribuir um estado separado para cada elétron. No entanto, para esses sistemas, existem um método de aproximação, o de Hartree-Fock, que supõe que os elétrons ocupam orbitais bem definidos, para em seguida calcular as correções introduzidas pelos outros elétrons (ver discussão em Jenkins, 2003). Assim, a noção de orbital atômico pode ser

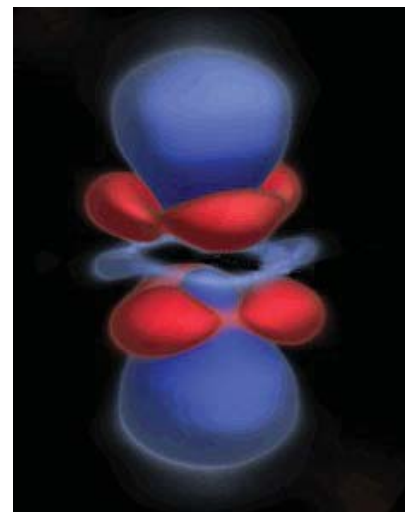


Figura 9: Mapa de densidade eletrônica em Cu_2O , segundo Zuo e col. (1999). Fonte: Arizona State University, Tempe.

útil em métodos aproximativos, mas a rigor eles não correspondem a algo na realidade.

Os autores do trabalho experimental aceitaram a crítica (ii), mas alegaram que o uso corrente do termo “orbital” pode ser associado a $|\psi|^2$, ou seja, à densidade eletrônica. Rejeitam, portanto, a crítica (i). Em outras palavras, eles consideram que para um átomo mono-eletrônico é possível em princípio observar um “orbital” puro, como os desenhados na Figura 5, pois definem “orbital” como o quadrado da função de onda e não como a própria função de onda, como sugere Scerri. Creio que esse ponto pode ser concedido a Zuo e col.

Com relação ao ponto (ii), porém, apesar de concordarem com o argumento de Scerri, salientam que “seria perverso não mencionar a semelhança inquestionável de nosso resultado final com o modelo mono-eletrônico simples de uma distribuição de densidade de carga de orbital d ” (Spence e col., 2001, p. 877). Esse é um ponto importante. Se de fato a imagem obtida for muito semelhante à de um orbital (de densidade mono-eletrônica) d_z^2 , então esse fato precisa ser explicado. Talvez a explicação seja que a aproximação dos orbitais é boa para o sistema considerado e, nesse caso, poder-se-ia falar em uma “observação aproximada”, da mesma maneira que se diz que “vejo o seu pai” ao olhar para um filho que lhe é parecido.

Em sua tréplica, Scerri (2002) volta a insistir no ponto (i):

A audiência que tem mais probabilidade de ficar confusa [...] é a comunidade de educação Química. Até aqui, tivemos a difícil tarefa de tentar salientar para os estudantes que, de acordo com a Mecânica Quântica, os elétrons não podem mais ser considerados como tendo trajetórias ou caminhos definidos. Afinal de contas, esta é a única razão categórica para negar a observabilidade dos orbitais, ao invés de apelar para a natureza aproximada de sistemas de muitos elétrons. De fato, de acordo

com a Mecânica Quântica convencional, os orbitais são inobserváveis mesmo no caso do átomo de hidrogênio. (p. 310)

Creio que essa argumentação de Scerri não se sustenta. A questão das trajetórias dos elétrons é outra, pois toda discussão de orbitais pode ser travada dentro de um quadro ondulatório, realista ou positivista. E ele insiste na identificação de “orbitais” com “função de onda”, o que é meramente uma questão semântica. Na verdade, já vimos que se fôssemos representar as *funções de onda* dos orbitais p , desenhá-riamos esferas (pois a distribuição angular $\vartheta_{lm}(\theta)$ é dada por $\cos\theta$ ou $\sin\theta$), e não os balões alongados que corresponderiam a $\cos^2\theta$ ou $\sin^2\theta$ do módulo quadrado da função de onda ou as mais elaboradas superfícies de contorno desse módulo quadrado.

No entanto, Scerri e outros autores, como Ogilvie (1990), têm razão em lembrar que, em átomos ou moléculas de mais de um elétron, o orbital hidrogênico não representa corretamente o estado de um elétron, já que os elétrons estão emaranhados em estados de mais de uma partícula.

Conclusões

O que dizer então das representações pictóricas de orbitais em textos didáticos de Química? O conceito de “orbital” é proveniente da teoria quântica, e argumentamos que essa teoria pode ser interpretada de diferentes maneiras, tanto realistas quanto positivistas. Assim, o significado das representações pictóricas de orbitais vai depender de nossa postura interpretativa. Examinamos alguns aspectos do problema e, no final, não descartamos o interesse em se explorar didaticamente as “observações” de orbitais.

O fato de uma teoria poder ser interpretada de diferentes maneiras não significa, a meu ver, que não haja objetividade na ciência. Em minha visão pessoal, existe verdade objetiva na ciência, há fatos que estão “lá fora” esperando para serem descobertos (por exemplo, que a célula cristalina da cuprita é cúbica), apesar de a expressão lingüística e representação mental

desses fatos serem construídos psicológica e socialmente. No entanto, mesmo dentro de uma epistemologia objetivista, devemos reconhecer que há questões científicas gerais que não estão sujeitas ao teste experimental. Cabe a cada um de nós decidir se ele prefere se ater a uma dessas interpretações em particular ou se ele fará uso de diferentes interpretações em diferentes situações ou momentos na carreira de cientista ou na sala de aula.

Não pudemos abordar as questões interpretativas envolvendo mais de um elétron correlacionado por falta de espaço e de estudo. Esse caso foi mencionado na controvérsia sobre a visualização de orbitais e no comentário sobre as “forças de troca”. Vale dizer que nos Fundamentos da Mecânica Quântica há um grande problema conceitual em aberto, que envolve a noção de “não-localidade” que ocorre para pares de partículas correlacionadas (ver Pessoa, 2006, p. 274-277).

Notas

¹De maneira simplificada, podemos dividir as representações mentais em duas classes. As representações lingüísticas envolvem cadeias de unidades (letras, fonemas, notas musicais, símbolos lógicos ou matemáticos etc.) ligadas segundo regras de formação. As representações pictóricas, também chamadas imagéticas ou visuais, geralmente se referem a corpos bi ou tridimensionais, parados ou em movimento. Diagramas moleculares parecem possuir características de ambas as classes.

²É um desafio para a área de Ensino de Química explicar didaticamente os traços essenciais desse fenômeno de “força de troca”, mesmo que de maneira incompleta. A explicação envolve as sutilezas da Mecânica Quântica, incluindo a questão das partículas idênticas e do princípio de exclusão de Pauli para partículas de spin $1/2$ (Berry, 1966, p. 295-298) (para uma discussão histórica e filosófica, ver Carson, 1996).

³O relato sucinto que se segue pode ser aprofundando com a leitura dos capítulos iniciais de Pessoa (2003).

⁴O experimento da fenda dupla foi realizado para a luz por Thomas Young,

em 1802, e para feixes fraquíssimos por Geoffrey Taylor, em 1909. Para elétrons, diferentes experimentos de interferência foram realizados na década de 1950, sendo que o arranjo da fenda dupla foi implementado por Claus Jönsson, em 1961, mas não para elétrons únicos. Experimentos de interferência capazes de discernir fótons, elétrons ou nêutrons individuais começaram na década de 1980.

⁵Antes dessa nova teoria, havia vários modelos e receitas hoje conhecidos como “teoria quântica velha”, que partiu do trabalho de Max Planck em 1900 e teve contribuições importantes de Albert Einstein, Niels Bohr, entre outros. Para uma introdução histórica à velha e à nova teoria quântica, ver em português: Freire; Carvalho (1997) e Marin (2006). Em inglês, dois clássicos são Jammer (1996) e Kragh (1999).

⁶Ernest Nagel (1961, p. 117-152), em um dos melhores textos didáticos de filosofia da ciência (em nível univer-

sitário) do século XX, delinea três posturas básicas com relação à natureza de teorias científicas: realismo (proposições envolvendo termos teóricos, que não se referem a entidades observáveis, também têm valor de verdade), instrumentalismo (só faz sentido atribuir valor de verdade para termos de observação, a teoria é apenas um instrumento para se fazerem previsões) e descritivismo (os termos teóricos têm valor de verdade apenas na medida em que podem ser traduzidos para termos de observação). O “positivismo”, segundo Kolakowski (1981, p. 15-22), envolveria pelo menos quatro atitudes distintas: o instrumentalismo (“fenomenalismo”), o nominalismo (ou seja, a negação de que idéias abstratas ou “universais” tenham existência independente), a separação entre fato e valor, e a tese da unidade metodológica da ciência. Segundo esse autor, o conjunto dessas teses teria sido adotado pela primeira vez pelo filósofo escocês David Hume,

antes do termo “positivismo” ser cunhado por Auguste Comte.

⁷Na realidade, sabemos que o elétron em um estado excitado tem a tendência a decair, mas isso se deve à sua interação com as flutuações do vácuo, fenômeno que está para além do escopo deste artigo. Os estados representados na Figura 5 também são auto-estados do operador quadrado do momento angular L^2 , e para cada número quântico m_l , tem-se um auto-estado do operador componente do momento angular L_z . Cada um desses auto-estados pode ser populado por dois elétrons, cada qual com um número quântico m_s de spin diferente, mas isso não é representado na figura.

Oswaldo Pessoa Jr., formado em Física e Filosofia pela Universidade de São Paulo (USP), mestre em física experimental pela Universidade Estadual de Campinas e doutor em filosofia da ciência pela Indiana University, é professor de filosofia da ciência no DF da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da USP. E-mail: opessoa@usp.br.

Referências

AICHINGER, E.C.; MANGE, G.C. *Química básica 1. Química 2 (Orgânica)*. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária, 1980.

BERRY, R.S. Atomic orbitals. *Journal of Chemical Education*, v. 43, p. 283-99, 1966.

BRUSH, S.G. Dynamics of theory change in Chemistry: Part I. The benzene problem 1865-1945. Part 2. Benzene and molecular orbitals, 1945-1980. *Studies in the History and Philosophy of Science*, v. 30, p. 21-79, p. 263-302, 1999.

CARSON, C. The peculiar notion of exchange forces - I: Origins in quantum mechanics, 1926-1928. II: From nuclear forces to QED, 1929-1950. *Studies in the History and Philosophy of Science*, v. 27, p. 23-45, p. 99-131, 1996.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

FELTRE, R. *Química*. v. 1. 4ª ed. São Paulo: Moderna, 1994.

FREIRE JR., O.; CARVALHO NETO, R.A. *O universo dos quanta*. São Paulo: FTD, 1997.

HUMPHREYS, C.J. Electrons seen in orbit. *Nature*, v. 401, p. 21-2, 1999.

JAMMER, M. *The conceptual development of Quantum Mechanics*. New York: McGraw-Hill, 1966.

JENKINS, Z. Do you need to believe in orbitals to use them? Realism and the autonomy of Chemistry. *Philosophy of Science*, v. 70, p. 1052-62, 2003.

KOLAKOWSKI, L. *La filosofía positivista*. Madri: Ediciones Cátedra, 1981.

KRAGH, H. *Quantum generations: a history of Physics in the twentieth century*. Princeton: Princeton University Press, 1999.

LEVINE, I.N. *Quantum Chemistry*. 4ª ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1991.

MARIN, L.C. (Ed.). *Quânticos: os homens que mudaram a Física*. São Paulo: Duetto, 2006 (Coleção Gênios da Ciência 13 - Scientific American Brasil).

NAGEL, E. *The structure of science*. New York: Harcourt, 1961.

OGILVIE, J.F. The nature of the chemical bond - 1990. *Journal of Chemical Education*, v. 67, p. 280-9, 1990.

PARTINGTON, J.R. *A short history of Chemistry*. 3ª ed. Londres: Macmillan, 1957.

PESSOA JR., O. *Conceitos de Física Quântica*. v. 1. São Paulo: Livraria da Física, 2003.

_____. *Conceitos de Física Quântica*. v. 2. São Paulo: Livraria da Física, 2006.

PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and reductionism*. 2ª ed. Berlin: Springer, 1983.

SCERRI, E.R. Have orbitals really been observed? *Journal of Chemical Education*, v. 77, p. 1492-4, 2000; v. 79, p. 310, 2002.

SPENCE, J.C.H.; O'KEEFE, M.; ZUO, J.M. Have orbitals really been observed? *Journal of Chemical Education*, v. 78, p. 877, 2001.

SIENKO, M.J.; PLANE, R.A. *Química*. 7ª ed. Trad. Giesbrecht, E.; Mennucci, L.; Osorio, V.K.L.; Kuya, M.K. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1980.

SIMÕES, A.; GAVROGLU, K. Early ideas in the history of Quantum Chemistry. Em: REINHARDT, C. (Org.). *Chemical sciences in the 20th century*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, p. 51-74. URL: http://www.quantum-chemistry-history.com/Simo_Dat/Issues/SimGavr1.htm

ZUO, J.M.; KIM, M.; O'KEEFE, M.; SPENCE, J.C.H. Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O. *Nature*, v. 401, p. 49-52, 1999.

Abstract: Pictorial Representation of Quantum Mechanical Entities in Chemistry – In this paper, we examine the meaning of pictorial representations of atomic and molecular orbitals in Chemistry textbooks. Emphasizing the existence of different interpretations of Quantum Theory, some more realist, other more positivist, we suggest that different assessments of the meaning of pictorial representations may be adopted, in the case of atoms with a single electron. For the case of many electron atoms, we describe a recent controversy concerning the observability of orbitals in covalent bonds.

Keywords: interpretation, orbital, pictorial representation, quantum theory