

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ

LUCAS ALEX DO NASCIMENTO

**IMPACTO DAS REPRESENTAÇÕES DO ORBITAL ATÔMICO PARA  
A CONSOLIDAÇÃO O CONCEITO**

RIO DE JANEIRO

2021

LUCAS ALEX DO NASCIMENTO

**IMPACTO DAS REPRESENTAÇÕES DO ORBITAL ATÔMICO  
PARA A CONSOLIDAÇÃO DESSE CONCEITO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Instituto de Química, na Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Messias Cardozo

Coorientador: Prof. Dr. Waldmir Araújo Nascimento

RIO DE JANEIRO

2021

LUCAS ALEX DO NASCIMENTO

**IMPACTO DAS REPRESENTAÇÕES DO ORBITAL ATÔMICO  
PARA A CONSOLIDAÇÃO DESSE CONCEITO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado ao Instituto de Química, na Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Química.

Aprovado em 14 de janeiro de 2021.

---

Prof. Dr. Marco Antonio Chaer do Nascimento

---

Prof. Dr. Osvaldo Frota Pessoa Junior

RIO DE JANEIRO

2021

*Para Diogo e Thaisi*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores neste trabalho, Thiago e Barroco, por toda a paciência, atenção e suporte no desenvolvimento da pesquisa e escrita. Sou muito grato por toda a disponibilidade que me foi dada durante esse período.

Aos meus pais, Valter e Tania e aos meus irmãos, Diogo e Thaisi, por todo o suporte e apoio dados ao longo desses anos de Graduação. Não foi fácil e sem vocês teria sido muito mais difícil. A Juruna (*In memoriam*) e Adriana pelo carinho e por me ajudarem reconhecer e dar valor a essa jornada. Um agradecimento especial à minha tia Silvia que sentou para conversar comigo quando eu tinha 14 anos e me ajudou a ter um encaminhamento profissional que me trouxe até aqui e à Talita que sempre me incentivou muito nessa trajetória.

Aos meus amigos de Graduação, Centro Acadêmico e PsIQ: Paulo, Gustavo, Pedro, Douglas, Walner, Renan, Amanda, Bixete, Xavier, Thayná, Igor, Rabelo, Marcos Aurélio, Julia, Dantas, Priori, Bittar, Beatriz Guerra, Roger, Kleber, Thaissa, Camilla, Juliana Loiola, Juliana Falcão, Luciene, Mariana (Magé), Paula, Felippo, Mariana Abrantes, Douglas Freire, Mariana Cruz, Oséias, Pedro Sansoldo, Rodrigo (Digão), Milaca, Dioguera, Larissa Manuela, Marcella, Elisa, Geisa, Jaime, Adel, Ramonzito, Tarouca e qualquer outra pessoa que eu possa vir a ter esquecido de citar aqui. A Rafael de Paula Campos (*In memoriam*) e Maira Nudelman (*In memoriam*) que sempre serão uma parte da minha história e da minha gratidão pelos momentos bons e lições que ficam em quem eu sou. Todos vocês contribuíram muito para o meu crescimento pessoal e profissional e foram a minha rede no Rio ao longo desses anos todos. Me sinto muito privilegiado por ter encontrado vocês nesse caminho.

Aos meus amigos do Laboratório de Química Biológica de Doenças Neurodegenerativas: Phelippe, Raphael, Eduardo e Vanderlei. Sou muito grato pelo clima do laboratório e pelo aprendizado no tempo que passei lá.

Ao corpo docente do Instituto de Químico como um todo. A todo corpo de funcionários e a toda assistência estudantil da UFRJ.

À Monique, por todo amor, compreensão e suporte ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

*[...] O que importa para mim, querida Sofia, é que  
você não esteja entre aqueles que dão o mundo  
por visto [...]*

## RESUMO

O conceito de “orbital atômico” surgiu em 1932 e sua definição é alvo de disputas desde então. De lá para cá, as definições que circulam em livros de ensino superior, artigos científicos e dicionários, parecem contraditórias, em forma e conteúdo, e foram material de discussões que buscaram enquadrar o conceito sob as óticas ontológicas e epistemológicas. O orbital atômico é um elemento da mecânica quântica que exemplifica o rompimento nas formas da Física retratar a realidade (da Clássica para a Moderna); se com a mecânica quântica não é possível descrever de maneira determinista a trajetória de uma partícula, seria possível representar pictoricamente, e de forma fidedigna, estruturas atômicas e subatômicas? Dentre as diversas formas em que o conceito é utilizado, destacam-se três: 1- o orbital como a função de onda de um sistema monoelétrônico; 2- o orbital atômico como uma “nuvem” de densidade eletrônica; 3- o orbital atômico como uma região de alta probabilidade de se encontrar o elétron. Essas noções podem ocorrer de forma conciliada, como se existisse uma continuidade entre elas, ou de forma não conciliada, como uma descontinuidade conceitual para o entendimento do orbital atômico. Entender como esses conceitos se relacionam e quais são os seus lugares dentro da teoria quântica é fundamental para se obter um caminho mais livre de contradições e disputas, no qual o consenso possa consolidar um entendimento homogêneo capaz de conectar diferentes áreas.

## **ABSTRACT**

The concept of "atomic orbital" emerged in 1932, and its definition has been the subject of disputes ever since. Since then, the definitions that circulate in higher education books, scientific articles and dictionaries, seem contradictory in form and content, and have been material for discussions that sought to frame the concept from ontological and epistemological perspectives. The atomic orbital is an element of quantum mechanics that exemplifies the disruption in the ways of physics portraying reality (from Classical to Modern); If with quantum mechanics it is not possible to describe in a deterministic way the trajectory of a particle, would it be possible to represent pictorially, and reliably, atomic and subatomic structures? Among the different ways in which the concept is used, three stand out: 1- the orbital as the wave function of a monoelectronic system, 2- the atomic orbital as a cloud of electronic density 3- the atomic orbital as a region of high probability of finding the electron. These notions can occur in a conciliated way, as if there was a continuity between them, or in a non-reconciled way, as a conceptual discontinuity in the understanding of the atomic orbital. Understanding how these concepts relate to each other and what their places are within quantum theory is fundamental to obtain a path freer of contradictions and disputes, in which the consensus can consolidate a homogeneous understanding capable of connecting different areas.



## SUMÁRIO

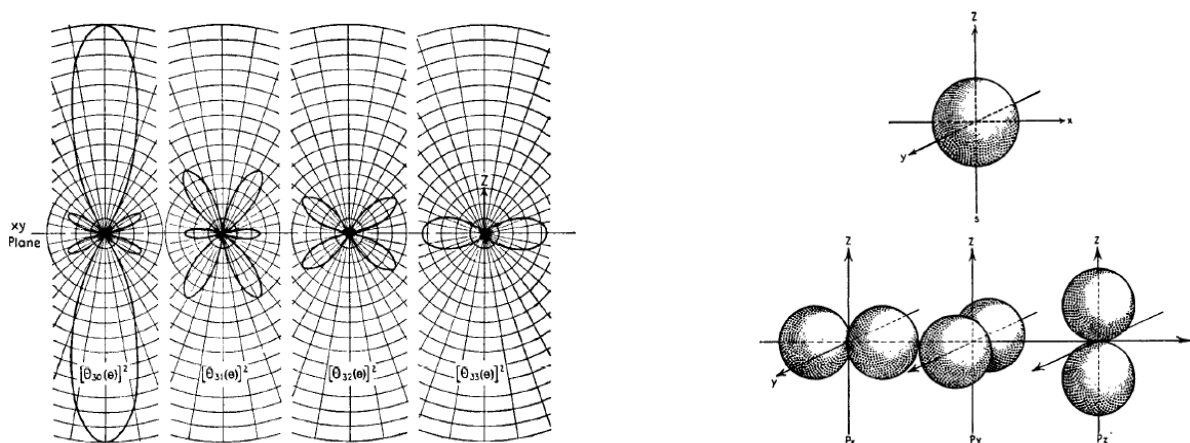
1	INTRODUÇÃO .....	10
2	OBJETIVOS.....	13
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	14
3.1	TEORIA E SEMIÓTICA.....	14
3.1.1	Primeiridade.....	23
3.1.2	Secundidade .....	24
3.1.3	Terceiridade .....	26
3.2	POSTULADOS .....	27
3.2.1	Postulado I .....	28
3.2.2	Postulado II.....	29
3.2.3	Postulado III.....	30
3.2.4	Postulado IV .....	30
3.2.5	Postulado V.....	31
3.2.6	Postulado Acessório (Postulado de Born).....	31
4	DISCUSSÃO .....	32
4.1	O QUE É O ORBITAL ATÔMICO? DISSENSOS EM ARTIGOS DE PERIÓDICOS E NA LITERATURA DE QUÍMICA.....	32
4.2	O ORBITAL ATÔMICO MEDIANTE OS POSTULADOS .....	42
4.3	FUNÇÃO DE ONDA E ORBITAL: UMA PERSPECTIVA CRONOLÓGICA.....	49
4.4	UMA ANÁLISE SEMIÓTICA DA DESCONTINUIDADE CONCEITUAL DO ORBITAL ATÔMICO .....	62
5	CONCLUSÕES.....	71
6	REFERÊNCIAS .....	73

## 1 INTRODUÇÃO

O termo orbital atômico foi utilizado pela primeira vez por Mulliken, em 1932, como um sinônimo para funções de onda para um elétron, no contexto da tentativa de elucidar os espectros eletromagnéticos de espécies químicas por meio de suas estruturas eletrônicas. A linguagem usada para descrever os estados do elétron (partícula descoberta aproximadamente 35 anos antes por Thomson) acompanhou o rompimento na forma de se fazer e, sobretudo, entender ciência, proporcionado pelo desenvolvimento de uma Mecânica Quântica recém-nascida.

Desde então, o conceito de orbital atômico não só se consolidou na teoria atômica estrutural, como também avançou para além da espectroscopia, sendo utilizado nas teorias de ligação química, modelo de reatividade etc. Essa consolidação da utilização do orbital atômico como ferramenta para a elucidação e previsão de fenômenos químicos, parece não ter sido capaz de solidificar o caráter ontológico do mesmo. Por exemplo, quase um século depois da publicação de Mulliken, são recorrentes na literatura definições como as encontradas no *Oxford Dictionary of Chemistry* (2008), que se distanciam bastante da definição dada pelo autor do conceito: “Orbital: uma região em que o elétron pode ser encontrado em um átomo ou molécula. [...] O orbital pode ser entendido como uma distribuição de carga elétrica (média ao longo do tempo)”. (DAINTITH, 2008, p. 386, tradução nossa).

Referenciando Mulliken (1932), em *Introduction to Quantum Mechanics* (1935) PAULING & WILSON, recorre à denominação “orbital” para se referir às funções de onda do átomo de Hidrogênio. Diferente de Mulliken, Pauling foca em uma abordagem focada na estrutura do átomo, contrastando a abordagem dada em seu livro com a dada anteriormente pelo que ele vem chamar de “velha teoria quântica”; campo que teria como agente central Niels Bohr com seu átomo planetário. Dentre vários outros aspectos que divergem no texto desses dois autores, algo que se destaca é a representação gráfica e pictórica feita por Pauling para as funções de onda e para os módulos quadrados das funções de onda, também chamados de funções de densidade de probabilidade (Figura 1).



**Figura 1** - À esquerda: representações gráficas da parte angular de algumas das funções de densidade de probabilidade (quadrado da parte angular das funções de onda) do átomo hidrogenoide. A direita: representações gráficas da parte angular das funções de onda s e p do átomo hidrogenoide. Adaptado de (PAULING, 1935)

Primordialmente, o surgimento da Física Quântica foi acompanhado pelo levantamento de questões filosóficas devido às dificuldades encontradas em representar e expressar os conceitos inaugurados por essa teoria. Essas questões são usualmente discutidas, porém, com enfoque mais voltado para a própria filosofia da Mecânica Quântica em uma abordagem mais panorâmica; tratam-se os paradigmas centrais, como por exemplo, aqueles que surgem do Princípio da Incerteza de Heisenberg e que se contrapõem a então “encerrada” Física Clássica; físicos e filósofos da física como Mario Bunge e Max Jammer desenvolveram trabalhos nesse sentido. Contudo, a maneira como os elementos extraídos da Mecânica Quântica é tratada corriqueiramente, no contexto do ensino de ciências ou mesmo em artigos científicos, ainda parece pouco problematizada.

A publicação do artigo “*Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu<sub>2</sub>O*” (ZUO et al., 1999) na revista *Nature* ilustra esse problema; nesse trabalho, os autores afirmaram ser possível observar buracos de orbitais d (orbitais d vazios), o que fomentou uma discussão na literatura sobre a questão. Na ocasião, o resultado foi classificado como um dos eventos mais significativos em química para 1999 (ZUER, 1999) e um dos destaques do ano em física (YAM, 1999). Em resposta, o químico e filósofo da ciência Eric Scerri publicou o artigo “*Have Orbitals Really Been Observed?*” (2000) que inaugura uma sequência de publicações (incluindo uma resposta dos autores do artigo inicial) onde é tratada a natureza ontológica e epistemológica do orbital atômico.

Como exemplifica o caso acima, parece que existem poucos esforços no sentido de esclarecer de que forma os modelos e ferramentas derivados da Mecânica Quântica e adequados para as Ciências Químicas, como o orbital atômico, passaram a ser utilizados na elucidação de fenômenos ou ensinados em livros didáticos, e ainda, como essa evolução gerou confusões ou contradições conceituais. Dentre as exceções, Rozentalski se destaca ao desenvolver um trabalho de análise do conceito de orbital atômico presente nos livros didáticos de Química Geral voltados para o ensino superior ao longo do século XX. Utilizando esse material, esse autor delimitou e investigou: 1. a base conceitual do orbital, se amparando nos debates sobre o estatuto ontológico e epistemológico do orbital relatados na literatura; 2. a representação icônica do orbital e 3. a representação simbólica do orbital, com 2 e 3 se amparando na semiótica peirceana.

A análise de Rozentalski é rica em elementos de filosofia da ciência, esclarecendo quais são as linhas epistemológicas que sustentam as formas conceituais de orbital atômico e qual o papel delas no debate na literatura, entretanto, por vezes, parece afastada da formalização da Química Quântica e dos trabalhos iniciais em Mecânica Quântica que dialogam com a base conceitual e até mesmo histórica do orbital atômico. Dessa forma, algumas questões permanecem abertas: de que maneira a formalização da Química Quântica enquadra o orbital atômico? As formas divergentes encontradas na literatura são previstas por essa formalização? E ainda: como esses conceitos aparentemente divergentes são conciliados em torno de um mesmo objeto (o orbital atômico)? Quais seriam as consequências dessa conciliação para o estatuto ontológico do orbital atômico? Além disso, quais foram os trabalhos que propiciaram o cenário para a elaboração do conceito de orbital atômico? Algum deles contribuiu para o caráter difuso do entendimento dessa entidade? Dado esse sentido, podemos investigar se há uma origem para a confusão e contradição acerca desse objeto.

Motivados por essas questões, empregaremos aqui esforços para desenvolver um trabalho para responder a essas perguntas, confiantes de que essa ação pode contribuir para a elaboração de uma tratativa sólida na forma de abordar esse conceito, tanto no contexto do ensino de química, como no contexto em que o conceito é requisitado para explicar fenômenos no campo da Química e Física.

## **2 OBJETIVOS**

Realizar uma exegese do conceito de orbital atômico, recorrendo a uma seleção de livros de ensino superior e de artigos da Mecânica Quântica de importância histórica, para 1) investigar o que possibilita que o status ontológico desse conceito apresente ainda hoje um caráter difuso e 2) analisar como os significados do conceito de orbital atômico se produzem.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção pretende-se abordar alguns dos alicerces que sustentam o conceito de orbital atômico. A subseção 3.1 traz as perspectivas epistemológicas assumidas para a discussão apresentada na seção 4, buscando evidenciar a importância e as possibilidades da representação na descrição de elementos e fenômenos de natureza física, comentando que enquanto alguns desses são facilmente mapeáveis ao mundo real, outros com papel também primordial não se prestam a esse tipo de mapeamento, expondo suas possibilidades e limitações. Em 3.2 apresentamos os postulados da Mecânica Quântica que, em geral, são apresentados nos livros de Físico-Química e que sustentam conceitos como o orbital atômico e a densidade de probabilidade.

#### 3.1 TEORIA E SEMIÓTICA.

Desde a revolução científica, a principal ferramenta e linguagem utilizada para descrever os fenômenos físicos é a matemática CHIBENI; após esse período, observaram-se diversas vezes avanços na Física e Matemática, como reflexo dessa simbiose. Do século XVI para cá, na maior parte dos casos, quando esses progressos não caminharam juntos, um sucedeu do outro. Por vezes, a necessidade da criação de modelos e teorias para explicar o mundo físico demandou a formulação de uma matemática que servisse à necessidade de encerrar um fenômeno a um modelo preditivo e reproduzível amparado por um conjunto de equações. Um exemplo que antecede a Revolução Científica e que parece ser um marco na formulação de uma matemática que atende a descrição do mundo físico é a geometria euclidiana:

As primeiras pinturas rupestres, com conteúdo geométrico, datam de vinte e cinco mil anos atrás. Já no âmbito histórico, ao longo das civilizações, o homem percebeu a aparente relação da forma e do comportamento da natureza com o universo das inferências numéricas, podendo, dessa forma, ter uma previsibilidade acerca do futuro e uma retro-visão que permite, a partir do presente, inquirir o passado. A **matemática parecia ser o espelho do real** e o espaço euclidiano, que talvez fosse o maior exemplo disso, permaneceu inquestionado por séculos [...] (grifo nosso, SELEGHIN, 2011, p.01).

Através da geometria euclidiana surgiu a possibilidade de relacionar a forma de objetos da natureza com o universo abstrato da matemática; esse é um marco na nossa capacidade de

entender, registrar e transmitir informações a respeito do mundo físico. Vamos voltar a atenção para as pinturas rupestres: essas pinturas são produzidas por um agente dotado de senso perceptivo, um agente que enxerga o mundo e em seguida o retrata. Ao longo do tempo e do avanço das civilizações, o desenvolvimento e acúmulo desses conteúdos perceptivos, que relacionam a forma e o comportamento da natureza com o universo das inferências numéricas, culmina em uma matemática que *parece* ser o espelho do real; o espaço euclidiano.

É nesse sentido intuitivo, de perceber sensorialmente o mundo, que com avanços de séculos de matemática e física foi e ainda é possível se utilizar do espaço euclidiano para descrever, através de funções, superfícies que podem mapear objetos e fenômenos físicos, realizando previsões e modelando o que pode acontecer no espaço físico. Por exemplo: a posição de um objeto ao longo do tempo, o mapeamento do gradiente de temperatura em uma superfície, o fluxo de uma corrente elétrica, entre outros. Entretanto, enquanto para Euclides a geometria está delimitada em um espaço tridimensional ( $\mathbb{R}^3$ ), associado às restrições perceptíveis da realidade física<sup>1</sup>, após o advento da Geometria Analítica há a ampliação do conceito de espaço euclidiano para maiores dimensões ( $\mathbb{R}^n$  com  $n > 3$ ) e a utilização de novas ferramentas, que não precisam se relacionar com nenhum elemento do espaço físico, para descrever e prever fenômenos físicos.

Assim, com as ferramentas matemáticas é possível representar fenômenos e realizar previsões através de uma abordagem abstrata, que mantém uma conexão próxima com o aspecto material do processo, como uma equação que modela a trajetória de um corpo no espaço. Entretanto cabe destacar que o que confere a “materialidade” à representação, nesses casos, não é somente a descrição dentro de um sistema de coordenadas cartesiano, mas a própria característica do que é representado. Nesse sentido, enquanto pinturas rupestres da antiguidade marcam o início do desenvolvimento de uma matemática capaz de traçar uma ponte pictórica entre o espaço matemático e o espaço físico, o desenvolvimento do conhecimento, de lá para cá, foi tal, que as teorias hoje conferem previsões acerca da materialidade rompendo com essa familiaridade (proporcionada pelas representações pictóricas, por exemplo). É possível, e cada vez mais frequente, descrever, modelar e prever fenômenos **sem** situá-los em um espaço matemático facilmente transponível para o espaço físico. Ou seja, inicialmente utiliza-se o

---

<sup>1</sup>Entende-se aqui por realidade física a realidade associada à materialidade, ou seja, realidade física como a realidade das coisas materiais e da matéria, daquilo que está sujeito a experimentação e a instrumentalização. Os processos relativos à realidade física se desdobrariam no espaço físico.

espaço euclidiano no sentido tradicional ( $R^3$ ) para descrever e mapear objetos e fenômenos físicos, mas a matemática se desenvolveu a ponto de esse espaço não precisar ser mais uma prerrogativa. É possível então descrever sistemas físicos utilizando as coordenadas cartesianas ou não. É nesse sentido que vamos admitir neste texto que teorias científicas, dentre inúmeras outras possibilidades, podem elaborar elementos que oferecem uma representação da realidade física e voltar nossa atenção para as possibilidades e formas de representação.

Podemos utilizar a teoria cinética dos gases para exemplificar como uma teoria científica pode elaborar elementos que servem como uma representação da realidade. A teoria cinética dos gases, por exemplo, elabora um objeto que se situa como um modelo: um gás ideal. A partir das hipóteses para esse objeto modelo (é um gás ideal, de tamanho desprezível, composto de moléculas que interagem somente por colisões completamente elásticas), é possível expressar equações que descrevem o comportamento dele e então delinear e prever (aproximadamente) o comportamento de gases não ideais (reais fisicamente falando). Ou seja, apesar de possuir elementos idealizados, essa teoria é capaz de representar o comportamento de elementos não ideais. Em suma: apesar de um gás ideal não existir materialmente, estabelecer a existência desse objeto em uma teoria é útil, pois pode contribuir para a compreensão do comportamento de gases reais. Nesse caso, tomamos um tipo de representação que tem características específicas que não são o enfoque desse texto: um modelo. Apesar disso, o que objetivamos demonstrar é o poder de uma teoria científica de elaborar elementos que, independentemente de sua natureza, por fim, servem como representações da realidade física.

Assim, dentre outras inúmeras possibilidades, as teorias são também um conjunto de enunciados que podem fornecer elementos que sirvam como *representações* do que é experienciado. Essa noção situa as teorias científicas também como uma manifestação de comunicação, pois é possível conectar o domínio próprio delas com a realidade física que as transcende, transmitindo informações a respeito desta, ou seja, com elas é possível comunicar fatos sobre a materialidade e os fenômenos relativos a ela (CUPANI; PIETROCOLA, 2002). A elaboração de elementos que, por fim, possam funcionar como representações da realidade, é útil quando esses elementos servem como uma simplificação dessa realidade, como no caso do modelo, exemplificado pelo gás ideal, ou mesmo quando esses elementos não façam uma referência tão clara e direta. O potencial de representação não se limita a capacidade de fazer uma referência boa, precisa e fiel a uma entidade material, mas sim no potencial de, quando



utilizado em conjunto com a teoria, possuir potencial assertivo para descrever a realidade<sup>2</sup>, transmitindo informações e comunicando fatos a seu respeito. Importante comentar que esse processo de descrição, muitas vezes se dá com esses elementos (como o gás ideal) atuando como signos que representam aqueles objetos (físicos) aos quais eles se referem. Ou seja, elaboram-se elementos que podem atuar como representantes de alguma entidade física ou de algum fenômeno que se desdobra mediante entidades físicas.<sup>3</sup> Em resumo, assumimos aqui que elementos como esses, um gás ideal, energia etc., elaborados dentro de teorias científicas, compõem um mundo representante da realidade física, que é o mundo representado.

A noção de representação foi examinada detalhadamente por Charles Sanders Peirce (1839-1914) no campo da Semiótica, o qual pode ser firmado como “a ciência que tem por objetivo o exame dos modos de constituição de todo e qualquer fenômeno como fenômeno de produção de significação e sentido” (SANTAELLA, 1983, p.13). Seguindo essa direção, “o que se busca descrever e analisar nos fenômenos é sua constituição como linguagem. [...] Nos fenômenos, sejam eles quais forem [...], a semiótica busca divisar e deslindar seu ser de linguagem, isto é, sua ação de signo.” (SANTAELLA, 1983, p.14). Os estudos de Peirce se situam na relação com a Fenomenologia, ou seja, seu empenho foi estudar os modos como as coisas aparecem à percepção e à mente, buscando descrever as características singulares ou unicidades do “total coletivo de tudo que está, de qualquer modo, ou em qualquer sentido, presente à mente, sem consideração sobre se corresponde a algo real ou não.” (PEIRCE Apud GORLÉE, 1987, p. 45, tradução nossa) É nesse sentido que a semiótica peirceana pode ser considerada uma aproximação à fenomenologia, pois se preocupa em estudar as coisas na forma como elas aparecem; como elas estão no mundo para o homem e como elas lhe ocorrem. Porém, Peirce dá um sentido mais amplo em comparação com a fenomenologia uma vez que incluiu como fenômeno tudo aquilo que pode ser percebido ou pensado: o som de uma sirene, o cheiro de uma refeição, um artigo científico, o formato das nuvens, uma equação matemática, o desenho de um unicórnio, tudo isso são fenômenos aptos a serem estudados pela fenomenologia peirceana. Ou seja, o esforço de Peirce vai no sentido de buscar descrever as características peculiares a determinados fenômenos que se apresentam a percepção e que podem ser tomados

---

<sup>2</sup> Estamos cientes de que o conceito de realidade pode apresentar significados diversos nas diferentes áreas do conhecimento: psicologia, sociologia, física etc., entretanto, assume-se aqui um recorte sobre realidade que está mais associado à realidade física.

<sup>3</sup> A energia em Física, por exemplo, apesar de ser imaterial, é uma entidade que se manifesta na matéria, se desdobra mediante entidades físicas, e pode atuar como um indicativo, um sinal, um signo para a sua transformação e dinâmica.

como signos; apesar da ampla possibilidade de existência desses fenômenos (total coletivo de tudo que está, de qualquer modo, ou em qualquer sentido), a ciência de Peirce busca descrever a especificidades deles.

O conceito de signo é central na semiótica peirceana e o ponto de partida para uma análise semiótica. Aquilo que se apresenta à percepção é tomado como signo, em potencial. O signo é um elemento triádico: é em si mesmo algo (um) de um objeto (dois) para um interpretante (três). Esses são os três elementos de organização do espaço semiótico na perspectiva peirceana. Há diferentes níveis de profundidade e complexidade nesse tipo de análise, e no presente texto utilizaremos, para atender aos objetivos de nossa análise, justamente a complexidade de uma ordem inicial.

Os termos Signo, Objeto e Interpretante dentro da semiótica peirceana possuem uma conotação diferente da usual. Peirce situou essas palavras que já estamos habituados em um universo próprio de sua teoria. Por exemplo, os próprios termos objeto e interpretante são também encarados como signos em potencial, ou seja, são localizados como elementos que em algum momento terão papel de signo, dentro de suas especificidades. Em segundo lugar: ao longo da obra de Peirce esses termos são definidos várias vezes, de forma que não existe uma forma absoluta de enunciar esses elementos; houve várias tentativas do autor de se aproximar de uma definição mais precisa e autêntica e nesse entorno se construiu (e ainda se constrói) o entendimento desses elementos que fundam o que para ele seria o Signo genuíno (estabelecido através da relação entre o signo em si ou representante, objeto e interpretante). Aqui iremos caminhar por formas que facilitem nossa análise, mas é importante destacar que para um entendimento mais robusto é necessário adentrar mais no terreno da semiótica. Em terceiro lugar: A obra de Peirce é gigantesca e nela, a relação entre os elementos da tríade anunciada é esmiuçada dando mais complexidade do que descreveremos aqui. Por exemplo, o objeto e o interpretante são desdobrados e conseqüentemente as relações entre esses elementos são ampliadas. Nosso objetivo aqui será situar a forma como essa tríade se estabelece, mas por conveniência nos daremos à liberdade de não adentrar mais na complexidade desse desdobramento. Nesse sentido, o Signo é (em si), algo que media uma relação entre o Objeto e o Interpretante. O Objeto é aquilo que determina (causa) o Signo, e o Interpretante é determinado pelo Signo, é a ideia provocada por ele (consequência). Com isso, vamos às elucidacões:

Defino um Signo como qualquer coisa que, de um lado, é assim determinada por um Objeto e, de outro, assim determina uma ideia na mente de uma pessoa, esta

última determinação, que denomino o Interpretante do signo, é, desse modo, mediatemente determinada por aquele Objeto. Um signo, assim, tem uma relação triádica com seu Objeto e com seu Interpretante (PEIRCE apud SANTAELLA, 1995, p.23)

Com essas definições é possível perceber que o Signo é definido somente de maneira relacional, ou seja, apesar da singularidade de cada um dos três elementos, eles só são definidos a partir da relação que estabelecem entre eles. Assim, vamos aqui buscar elucidar o que é Signo a partir dos seus elementos. Começando pelo Objeto:

Em relação ao objeto, o signo tem um caráter vicário<sup>4</sup>, ele age como uma espécie de procurador do objeto, de modo que a operação do signo é realmente a operação do objeto *através e por meio* do signo. [...] Isso significa, conseqüentemente, que o signo, na sua relação com o objeto, é sempre *apenas* um signo, no sentido de que ele não é nunca completamente adequado ao objeto, não se confunde com o objeto, nem pode prescindir dele. [...] Ao contrário, na relação triádica, o interpretante de um signo é a manifestação **de algum aspecto** do objeto *por meio e através* do signo (SANTAELLA, 1995, p.36, grifo nosso)

De maneira distinta, o que seria o Objeto?

Os Objetos – pois um signo pode ter qualquer número deles – podem ser uma coisa singular existente e conhecida que se acredita ter anteriormente existido ou coisa que se espera venha a existir ou uma coleção dessas coisas. (PEIRCE apud SANTAELLA, 1995, p.48)

É nesse sentido que o objeto seria o algo que determina o signo. Vamos tomar como exemplo o desenho do Homem Vitruviano de Da Vinci. O objeto (homem) **determinou** o signo (desenho de Da Vinci). Se existiu um homem que foi retratado ou não, isso não possui grande importância, pois nesse caso, esse signo se relaciona com o objeto “homem” em um sentido generalizado. Isso destaca fatos importantes sobre a noção de Signo e Objeto para Peirce: 1- um Signo pode se referir a mais de um objeto. Nesse caso poderíamos encarar essa obra como um signo que de maneira demarcada indica um objeto que é o homem em um sentido genérico. 2- Um Objeto pode ser algo que existe materialmente ou não. Por exemplo: não existem evidências acerca da existência de um unicórnio, entretanto, é possível falar a respeito dessa ideia e conseqüentemente utilizar signos para se referir à ela (o som da palavra “unicórnio”, desenhos, vídeos). É nesse sentido que o Objeto na relação Signo-Objeto pode estar associado à realidade no sentido que vai além da realidade física: por exemplo, um punho cerrado erguido

---

<sup>4</sup> Vicário: Que substitui outra coisa ou pessoa.

é um signo para alguns objetos como o movimento social antirracista ou um acontecimento histórico, como pode ser um objeto que gera signos como textos a seu respeito, entre outros:

Como se pode ver, Peirce considera a semiose como o processo pelo qual o objeto – este que, de maneira não-técnica, pode ser chamado de realidade – se revela. A relação signo-objeto-interpretante visa descrever a forma desse processo. A realidade (o objeto) se torna manifesta através da mediação dos signos e esses signos são apreendidos pelo interpretante. O objeto é acessível apenas através da mediação dos signos (SCOTT 1983: 159). Consequentemente, o modelo peirceano do conhecimento é inalienavelmente triádico. Nesse modelo, o signo é o termo mediador, o meio para o conhecimento. Todo conhecimento é mediado, ocorrendo por meio de representações de quaisquer espécies que sejam — visuais, sonoras ou verbais e suas misturas. (SANTAELLA, 2008, p. 100)

De maneira singular, o que seria o Interpretante? Vamos voltar ao quadro de Da Vinci: Por possuir o poder de indicar o objeto (homem), esse desenho pode gerar na mente de quem o percebe a **ideia do que é o homem**. É essa ideia que tem caráter de Interpretante. Apesar de a palavra remeter a um sujeito, *interpretante* para Peirce está mais associado à ideia produzida pela mediação do Signo:

O Signo cria algo na mente do Intérprete, algo esse que foi também, de maneira relativa e mediada, criado pelo Objeto do Signo, embora o Objeto seja essencialmente diverso do Signo. Ora, esta criatura do Signo chama-se Interpretante. [...] (PEIRCE apud SANTAELLA, 1995, p.84)

O Interpretante conclui o processo lógico da representação. Se há um Objeto que produz um Signo, esse Signo irá produzir um Interpretante, que está associado à ideia que o Signo é capaz de produzir. Nessa relação O-S-I reside a essência central da filosofia de Peirce, que postula não haver formas de se conhecer a realidade despido de um sistema de signos. A forma de acessar o Objeto (realidade) se dá por meio de Signos e esses possuem a capacidade de gerar uma ideia, Interpretante, acerca dessa realidade. Esse Interpretante é, portanto:

[...] uma propriedade objetiva que o Signo possui em si mesmo, haja um ato interpretativo particular que a atualize ou não. O interpretante é uma criatura do signo que não depende estritamente do modo como uma mente subjetiva, singular possa vir a compreendê-lo. O interpretante não é ainda o produto de uma pluralidade de atos interpretativos, ou melhor, não é uma generalização de ocorrências empíricas de interpretação, mas é um conteúdo objetivo do próprio signo. [...] (SANTAELLA, 1995, p. 85)

Para dar início ao estudo dos modos como as coisas aparecem à percepção, Peirce tomou como princípio três categorias que ele remetia sempre ao termo original grego *Phaneron* (φανερός), aquilo que é aparente, que se manifesta. Esses elementos foram para Peirce formas universais e originais, que se desdobrariam em todos os fenômenos que se apresentam à

percepção. Esses elementos gerais foram chamados Primeiridade, Secundidade e Terceiridade. A Primeiridade tem a ver com acaso, possibilidade, qualidade, sentimento, liberdade, e sua valência é monádica<sup>5</sup>. A Secundidade está ligada ao conflito, surpresa, dúvida, dependência, dualidade, ação e reação, causalidade, contiguidade, sua valência é diádica. A Terceiridade é a categoria que evoca as condições mais amplas da percepção e diz respeito ao crescimento e à legalidade, no sentido de evocar um processo de ordenação, convenção, mas também se refere ao que é arbitrário, e possui valência triádica. Dois tripletos<sup>6</sup> de referência para essas categorias poderiam ser [qualidade, existência, lei], e [sentimento, reação, mediação].

Dada a pluralidade e extensão desse universo de fenômenos que se apresentam à percepção na forma de signos, para efeito de estudos, é interessante a possibilidade organizá-los nas formas universais de Primeiridade, Secundidade e Terceiridade. Partindo desses elementos, Peirce prevê a possibilidade de sucessivas análises triádicas para estes fenômenos da percepção enquanto signos; para ele toda experiência pode ser desdobrada a partir desses três modos singulares que estão sistematicamente interrelacionados. Essas tricotomias<sup>7</sup> fazem com que todo fenômeno, para Peirce, transite por categorias fenomenológicas que possuem em seu núcleo a essência das categorias irreduzíveis, ponto de partida na semiótica Peirceana: Primeiridade, Secundidade e Terceiridade. A experiência é complexa, e por isso Peirce trabalhou originalmente em três classes, depois dez e até em um sistema de 66 classes. Ele muda e aprimora a forma como esses “sentidos originais” organizam a semiose (ação do signo), entretanto esses sentidos permanecem. Essas classes se desenvolvem em torno deles. E é com isso que esse autor foi capaz de fornecer “instrumentais que possibilitam ao pesquisador observar distintos tipos de signos e os modos como eles podem se correlacionar.” (CARDOSO, 2007, p. 02).

Na Primeiridade temos os contextos de possibilidade, *aquilo pode ser*, na Secundidade temos as dimensões causais agindo de forma a conectar, reagir, *aquilo é*, e na Terceiridade temos um circuito de legalidade, um agir em termos de acordos, leis, ou mesmo circunstâncias arbitrárias que fazem *aquilo dever ser*. Um primeiro, como Peirce chamava também um signo de primeiridade, enquanto qualidade, traz ao interpretante uma cadeia associativa que lembra, traz sentido de semelhança com algo, sugere. Um segundo faz existir, sintetiza múltiplas

---

<sup>5</sup> Monádico: Característica do que é extremamente simples ou único, que não pode ser derivado de mais nada.

<sup>6</sup> Tripleto: Conjunto de três elementos tomados numa ordem determinada.

<sup>7</sup> Tricotomia: Divisão em três partes ou elementos; Tipo de divisão em que cada ramo se divide em três partes, e estas novamente em três, e assim por diante.

determinações, reage a outros existentes, conecta-se, faz referência, e também age por contiguidade. O terceiro é uma lei, prediz, cria um campo, enuncia, torna-se argumento, estabelece mediações (SONESSON, 2019). Para ilustrar essas categorias vamos considerar como exemplo o fenômeno de produção de significado e sentido de um modelo molecular tipo bola-vareta. Como esse artefato material produz significado e sentido sobre a noção de moléculas na mente de quem o percebe? Como ocorre sua ação de signo? De que forma quando apresentado a nossa percepção, esse modelo comunica?

Analisando esse artefato em termos de sua forma de uso na química, a bola é um primeiro, vago, mas que traz como associação a ideia de átomo enquanto ente material, seu papel enquanto signo sugere a existência de um átomo naquela posição. Quando olhamos para o modelo molecular a bola cumpre papel crucial, nesse artefato *aquilo* (bola) *pode ser* entendido, para fins desse modelo, como a representação do átomo. É uma sugestão despretensa, qualitativa, mas poderosa por proporcionar sentido de semelhança (familiaridade).

A bola é colorida, e as cores agem em uma nova produção de sentido ao primeiro, imprimem uma nova semiose<sup>8</sup>, que passa a dizer alguma coisa, algum fato, sobre esse átomo. Mas que tipo de fato? Perceba que a bola branca é diferente da bola preta, são singulares, são qualidades diferentes. Talvez essa análise confunda o leitor sobre as características da secundidade, mas podemos consolidar o aspecto que difere da primeiridade se nos apegarmos ao fato de que, as cores propostas por August von Hofmann originalmente, ao final do século XIX, e ainda em uso pelos químicos, referem-se à capacidade de combinação característica do átomo ao qual a cor se conecta, referem-se a um dado empírico, sua valência. Aqui, ao invés das cores sugerirem algo, elas indicam, fazem referência a átomos de elementos químicos distintos. As cores distinguem: os átomos de hidrogênio são brancos e os átomos de carbono são pretos, portanto, essas bolas coloridas são signos que fazem referências a fatos reais e nesse tipo de semiose, são segundos; *aquilo* (elemento) *é* (cor). Esse aspecto, distinção de elementos químicos mediada pelas cores das bolas, é o que determina o número de furos que essas bolas tem, suas ligações, também um aspecto da secundidade. É verdade que a escolha da cor é um aspecto arbitrário, típico da terceiridade, mas seu papel na semiose, na forma de uso, é de segundo, ou seja, marca o aspecto constitucional daquele modelo e de sua conexão com a empiria.

---

<sup>8</sup> Semiose: Processo de produção de significados; a operação produtora e geradora de signos.

A razão de proporção entre átomos de carbono e hidrogênio no gás metano é 1:4 e isso se manifesta também como secundidade no modelo bola-vareta. Mas como essas bolas estão conectadas? Essa forma de conexão, manifestada semioticamente no artefato material, pode ser considerada um terceiro. Para Hofmann eles formavam um quadrado plano, para Jacobus Van't Hoff as bolas pretas estavam nos vértices de um tetraedro regular. Cada um tinha um argumento diferente para isso, o arranjo montado em cada caso é um terceiro. É possível concluir que esses arranjos são argumentos que criam formas diferentes de dispor os átomos que se ligam a um carbono tetravalente. Essas formas criam campos (regras) que mediam de maneira diferente a geometria molecular dos compostos de carbono tetravalente. Perceba que a terceiridade, enquanto categoria semiótica, não implica critério de verdade, ou seja, um terceiro não é necessariamente melhor, ou verdadeiro. Tanto Hofmann quanto Van't Hoff possuíam argumentos para apostar em seus arranjos semióticos; *aquilo* (arranjo de átomos) *deve ser* (tetraédrico ou quadrático plano).

Os próximos parágrafos discutem a Primeiridade, Secundidade e Terceiridade e o modo como elas se relacionam. Não é objetivo deste texto aprofundar as questões semióticas esboçadas nas linhas acima, mas forneceremos a seguir mais detalhes sobre Primeiridade, Secundidade e Terceiridade uma vez que usaremos à frente essas categorias em nossa discussão.

### 3.1.1 Primeiridade

A primeiridade é uma categoria pertencente ao aspecto qualitativo de determinado Signo e enquadra um momento pré-reflexivo e espontâneo dentro do processo de produção de sentido; acontece no princípio, de forma que o avanço no processo de consciência já nos transporta para outra categoria que não essa. No processo de significação ela é onipresente, por estar associada aos aspectos sensoriais; todo processo de significação invariavelmente passa por esse momento:

Para explicar a *primeiridade* como sentimento ou qualidade sensível das coisas, como signo imediato, o exemplo do biscoito é perfeito. [...] Proust narra que sua personagem sentiu algo com o cheiro e o sabor de um biscoito, mas, por muito tempo, não pôde entender nem relacionar aquilo que *sentiu* com qualquer outra coisa. Esse “sentimento sem mediação” que invade a personagem do literato é, justamente, a experiência infável da *primeiridade*; experiência de algo que existe, mas parece não ser em si mesmo, pois sugere outro ser, pede que um

*segundo* ou um *terceiro* sejam expressos para que ela deixe de ser potência e sentimento primário, *primeiro*. (MARTINS, 2015, p. 241)

Como comentado no texto acima, dentro do processo de significação a primeiridade se coloca como uma categoria que naturalmente evoca outras, principalmente pelo seu caráter instantâneo e pré-reflexivo; “[...] para cada fenômeno existe uma qualidade, ou seja, uma Primeiridade. No entanto, a qualidade refere-se a uma parte do fenômeno, pois para existir a qualidade precisa estar presente em matéria.” (ALMEIDA; SILVA; VERTUAN, 2011, p.10) Assim, “a primeiridade é majoritariamente a possibilidade de abstração, de isolamento, de estar presente por si mesmo como uma unidade sem partes, sem explicações antecedentes, sem consequentes causais [...]” (SAVAN, 1988, p.08, tradução nossa) de forma idiossincrática, ou seja, de uma forma própria, particular, característica.

Essa noção nos leva para a Secundidade, uma categoria que (agora sim) está associada à causalidade como manifestação de existência, ou seja, mediante indícios e fatos.

### **3.1.2 Secundidade**

A Secundidade está relacionada com o conceito da existência material e factível, é “o sentimento da resistência que no campo da consciência remete para existências exteriores do tipo relacional, envolvendo um fato sobre dois objetos. Toda a consciência de uma relação implica uma interrupção brusca do caráter passivo da captação de qualidades”.

É uma instância que está relacionada ao material e ao mundano e também em certo sentido, ao real, uma vez que essas características estão sempre associadas à questão da experimentação e a interação, fenômenos que invariavelmente, ocorrem em pares; o sujeito e o objeto, o experimentador e o experimentado, como traz Peirce:

A ideia de segundo é predominante nas ideias de causalidade e de força estática. Pois causa e efeito são dois; e as forças estáticas sempre ocorrem entre pares. [...] Na ideia de realidade, a secundidade é predominante; pois o real é aquele que insiste em forçar seu caminho para o reconhecimento como algo diferente da criação da mente. [...] O real está ativo; nós o reconhecemos, chamando-o de real [...]. (PEIRCE, 1931, p. 124-125).



Pegadas no chão como indicativo da passagem de alguém, fumaça como indício de fogo, a febre como sinal de doença, ou um pico proveniente de um espectro de RMN indicando a presença de hidrogênio secundário na substância analisada, são exemplos de semioses que demonstram a relação causal característica da Secundidade. Há também secundidade em dinâmicas que envolvem a contiguidade, ou proximidade, por exemplo, a estratégia de colocar-se o queijo ralado próximo da prateleira do macarrão no supermercado. Essa relação de proximidade marca um contexto de contiguidade, além de uma relação dinâmica desses segundos entre si (macarrão e queijo ralado) para que um interpretante desavisado não se esqueça de um ou outro. A secundidade é a existência vista a partir de um indício ou pista; como algo em relação ao outro dentro de um aspecto de reação:

*A secundidade é a arena da existência cotidiana, estamos continuamente esbarrando em fatos que nos são externos, tropeçando em obstáculos, coisas reais, factivas, que não cedem ao sabor de nossas fantasias [...]. O simples fato de estarmos vivos, existindo, significa, a todo o momento, que estamos reagindo em relação ao mundo. Existir e sentir a ação de fatos externos resistindo a nossa vontade [...]. Existir é estar numa relação, tomar um lugar na infinita miríade das determinações do universo, resistir e reagir, ocupar um tempo e espaços particulares. [...] O fato de existir está nessa corporificação material. (SANTAELLA, 1983, p.47)*

Vamos tomar uma situação de perceber a “virada” de um indicador, tornassol por exemplo. A produção de sentido que decorre dela é complexa, se pretendermos uma microanálise, mas vamos recortá-la. Há uma instância de Primeiridade agindo que emerge na situação a partir da percepção de que, por exemplo, aparece uma cor rosa. Mas essa cor rosa é indício, e afinal de contas as substâncias que participam desse processo na prática dos químicos são conhecidas como “indicadores”, elas são expressão magna da secundidade, um segundo que nos fala que algo está acontecendo agora, existe nesse momento, nem antes nem depois, uma virada. Mas essa apreensão em secundidade depende do primeiro, da cor rosa emergir. Um sujeito interpretante não alfabetizado na prática dos químicos poderá ver a cor rosa, percebê-la, como um primeiro, algo aconteceu, mas o que? A dimensão precisa da produção de sentido de indicação se realiza no interpretante no campo da prática dos químicos.

### 3.1.3 Terceiridade

Se fosse possível encerrar a Primeiridade na palavra *qualidade* e a Secundidade na palavra *fato*, poderíamos também dizer que a Terceiridade seria uma conexão entre qualidade e fato, aproximando “um primeiro e um segundo numa síntese intelectual.” (SANTAELLA, 1983, p.51) Nesse sentido a Terceiridade possui um aspecto de mediação e argumentação correspondendo à “consciência sintética que envolve uma síntese do tempo e dos acontecimentos e supõe já um grau superior da universalidade e generalidade do pensamento.” (BALSEMÃO, 1993, p. 121). Ou seja, essa mediação e conexão da Terceiridade estão associadas a um potencial preditivo, generalizante, faculdade característica de atividades intelectuais:

[...] qualquer princípio, função ou lei que traduza uma forma para outra é um Terceiro. Ações e mudanças uniformes, regulares e descritíveis em leis gerais exibem Terceiridade. O hábito é um dos exemplos favoritos de Peirce, mas também o raciocínio, a linguagem, a investigação científica e qualquer atividade para a qual o pensamento e a compreensão sejam essenciais. (SAVAN, 1988, p. 9, tradução nossa)

Dentro dessa generalidade e universalidade é que reside o signo genuíno, ou seja, aquele que suporta a capacidade de significar continuamente:

É justamente a terceira categoria fenomenológica (crescimento contínuo) que irá corresponder à definição de signo genuíno como processo relacional a três termos ou mediação, o que conduz à noção de semiose infinita ou ação dialética do signo. Em outras palavras: considerando a relação triádica do signo com a forma básica ou princípio lógico-estrutural dos processos dialéticos de continuidade e crescimento, Peirce definiu essa relação como sendo aquela própria da ação do signo ou semiose, ou seja, a de gerar ou produzir e se desenvolver num outro signo, este chamado de “interpretante do primeiro”, e assim *ad infinitum* [...]. (SANTAELLA, 1983, p.08).

Ou seja, essa categoria irá enquadrar aqueles signos que possuem uma capacidade contínua de atribuir significado. Por exemplo, um texto que pode transmitir uma mensagem através de uma mediação entre palavras que isoladas não transmite a mesma mensagem possui esse aspecto de terceiridade. Um conjunto de premissas que levam a uma conclusão lógica também possui esse aspecto, pois é através da vinculação entre as premissas que se produz a conclusão. Pensando em uma função que traduz uma forma (1) para outra (2) pode-se entender de forma mais genérica a terceiridade, porque o conjunto das “coisas” envolvidas nessa relação

não se acaba em 1 e 2, existe o 3 (em terceiridade) que realiza a mediação, transformação ou vinculação. Se esse 3 é capaz de mediar, transformar, vincular diversos outros 1 e 2, ele possui um forte potencial generalizante e até mesmo preditivo. Possui um potencial de significar continuamente por agir sempre nesse aspecto de produção de relações conectadas.

Aqui nesse momento talvez fosse importante considerar um novo exemplo. Vamos tomar um mecanismo de reação na química orgânica. Qualquer mecanismo. Ele é uma aposta, uma réplica como colocamos anteriormente. Suponha que essa aposta você faz ao final de sua tese ou dissertação. É um signo complexo, como uma fórmula da física ou matemática, com signos que embutem certas qualidades (primeiros), ângulos de ligação, formas, as coisas (seus objetos) as quais esses signos se referem não são “assim”, mas há qualidades ali, aspectos vagos manifestados. Os símbolos dos elementos que por ventura estejam lá são terceiros, signos arbitrários, aspectos legais de representação. Setas que representam pares de elétrons são outros terceiros. Mas todo mecanismo em si é uma espécie de macro-signo em terceiridade, ele manifesta diferentes questões legais, desde os diferentes símbolos até os próprios conceitos e teorias que estão ali fundamentando aquela representação.

Os signos no mundo, as coisas à nossa volta são complexas. Assim, mais do que percorrê-los e investir em uma batalha de separação e classificações *per se*, o potencial da Semiótica se reveste na reflexão sobre os processos de produção de sentido que esses signos nos fornecem, cada um em uma circunstância (especial ou mundana). Os desdobramentos dessas atividades relacionais de produção de sentido que os signos manifestam no mundo, a semiose, podem encontrar características específicas ao serem pensados a partir das diferentes epistemologias que habitam os sujeitos interpretantes, o que Peirce chamou de “Experiência Colateral”, e que consideramos coloquialmente como “contexto”. Por isso é preciso perceber que a diversidade de interpretações está prevista e a Semiótica de Peirce mantém compromisso com a diversidade e com o acolhimento. Um signo é algo de um objeto para um interpretante.

Para Peirce as categorias: primeiridade, secundidade e terceiridade funcionam como formas de organizar a percepção, mas também o pensamento. Elas são uma proposição inicial sobre como o signo que percebemos (e analisamos) é, como ele se relaciona com seu objeto, e como ele determina o interpretante.

## 3.2 POSTULADOS

Na mecânica quântica, as principais noções inovadoras em comparação com a física clássica ultrapassam os aparatos matemáticos. Em geral, os livros de físico-química voltados para mecânica quântica costumam apresentar esses “novos” paradigmas dentro de uma estrutura de postulados. Esses postulados apresentam de que forma os conceitos dessa ciência devem ser interpretados e manipulados dentro dessa nova “ótica”. A seguir, apresenta-se uma organização dos principais postulados para que na seção 4.4 eles sejam relacionados com o conceito de orbital atômico.

### 3.2.1 Postulado I

“O estado de um sistema quanto-mecânico é completamente especificado por uma função  $\Psi(r,t)$  que **depende das coordenadas espaciais da partícula e do tempo**. Essa função, chamada de função de onda ou função de estado [...]” (MCQUARRIE, 2008, p. 145, tradução nossa).

A função de onda possui como elementos de seu domínio<sup>9</sup> as coordenadas espaciais e o tempo, e consiste de uma regra de correspondência responsável por associar esses itens às *informações necessárias* para descrever o estado do sistema a ser estudado. Uma função  $f(x)$  pode ser interpretada como um elemento de um espaço vetorial; é o caso da função de onda. Essa função é tomada como um vetor num tipo de espaço de Hilbert que é o espaço vetorial das funções contínuas e quadraticamente integráveis. Nesse espaço, o produto escalar é definido por:

$$\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \equiv \int \Psi_1^*(r) \Psi_2(r) dr$$

Dessa forma, cabe destacar:

Enquanto na mecânica clássica os estados são representações de uma variável em função do tempo e os resultados são medidas possíveis destes estados de forma previsível dependente da precisão da medida, na mecânica quântica os estados de um sistema físico são representados por vetores em um espaço vetorial complexo, denominado espaço de Hilbert ( $L^n$ ) que contém os vetores de cada estado. (DOVICCHI, 2014, p.06)

---

<sup>9</sup> O domínio da função pode ainda ser expandido para incluir as coordenadas de spin.

Uma vez então que se identifica a função de onda  $\Psi(r, t)$  como elemento de um espaço vetorial, utiliza-se também a representação  $|\Psi\rangle$  (notação de Dirac) podendo-se nomear a função de onda tomada como um vetor no espaço de Hilbert  $L^2(\mathbb{R})$ .

Assim, o primeiro postulado diz que 1-existe uma função de onda, que é um vetor em um espaço de Hilbert, que pode descrever o estado de uma partícula presente em um sistema quanto-mecânico e 2-estabelece quais são as características matemáticas dessa função: a função de onda deve ser contínua, unívoca, bem-comportada e quadraticamente integrável. O motivo para essas condições está associado à sua interpretação física, tema que será discutido mais à frente, nos postulados seguintes, assim como a forma como a função é manejada para se obter propriedades dinâmicas do sistema. Importante comentar que apesar de nos referirmos a uma partícula, a função de onda é capaz de descrever o estado de sistemas quanto-mecânicos de mais de uma partícula, onde as coordenadas espaciais seriam  $r_1, r_2, r_N$  e  $N$  seria o número total de partículas. Além disso, “ $\mathbf{r}$ ” se refere às coordenadas espaciais (uni, bi, ou tridimensionais) das partículas, e pode ser estendido para incluir as coordenadas de spin.

### 3.2.2 Postulado II

“Para cada observável na mecânica clássica há um operador linear correspondente na mecânica quântica.” (MCQUARRIE, 2008, p. 147, tradução nossa).

A linguagem de "observável" é aqui utilizada para se referir a variáveis dinâmicas como: momento linear, momento angular, energia etc<sup>10</sup>. Assim, o segundo postulado estabelece uma conexão entre entes da Física Clássica como posição, momento linear e momento angular com suas versões quanto-mecânicas, destacando que enquanto na sua forma clássica, essas variáveis dinâmicas ( $\omega$ ) são funções de posição e momento  $\omega(x, p)$ , para sistemas quanto-mecânicos elas são representadas por operadores  $\Omega(X, P)$  construídos a partir dos operadores posição ( $X$ ) e momento ( $P$ ). Um operador importante que pode ser construído a partir dessa relação é o

---

<sup>10</sup> O termo “observável” pode levar a problemas interpretativos porque parece associar a quantidade ao processo de medição ou observação, quando, na verdade, podem-se calcular essas quantidades para entes que não estão em observação corrente. É possível desenvolver os conceitos sem envolver processos empíricos de medição, para depois então, verificar se este desenvolvimento é adequado para descrever algo possível de ser mensurado; “Longe de atribuir significados, a mensuração os pressupõe” (BUNGE, 2000, p. 22).

operador de energia total (cinética + potencial), conhecido como operador Hamiltoniano,  $H(X,P)$ .

Operadores são entidades matemáticas que executam transformações em um espaço vetorial, como aquele aonde habitam as funções de onda. Esse postulado é um passo no sentido de extrair informações das variáveis dinâmicas de um sistema quanto-mecânico descrito por uma função  $\Psi(r,t)$ , por informar a existência de entes capazes de representar as variáveis dinâmicas presentes na física clássica, porém sem ainda comunicar a maneira como essas serão obtidas.

### 3.2.3 Postulado III

“Em qualquer medida do observável associado ao operador  $A$ , os únicos valores possíveis de serem observados são os autovalores  $a$  que satisfazem a equação de autovalor” (MCQUARRIE, 2008, p. 179, tradução nossa).

$$\hat{A}f_a = af_a$$

O Terceiro postulado oferece a lista de valores que as propriedades podem assumir, independentemente do estado específico que o sistema ocupe (estado esse que seria representado pela função de onda). Ou seja, independente do estado do sistema, os valores possíveis para a variável dinâmica (que corresponde ao operador  $\hat{A}$ ) estão limitados aos autovalores obtidos na resolução da equação de autovalor.

### 3.2.4 Postulado IV

“Se um sistema está em um estado descrito por uma função de onda  $\Psi$ , então o valor médio de um observável correspondente a (um operador)  $\hat{A}$  é dado por:  $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dr$ ” (MCQUARRIE, 2008, p. 179, tradução nossa).

É desse quarto postulado que emerge o algoritmo que conecta o primeiro postulado com o segundo e o terceiro. Ou seja, uma vez que existe uma função capaz de descrever o estado de um sistema quanto-mecânico, operadores lineares capazes de representar as variáveis dinâmicas

desse sistema e um conjunto de valores possíveis para essas variáveis assumirem, é possível extrair o valor médio esperado para a variável dinâmica em questão.

### 3.2.5 Postulado V

“A função de onda ou função de estado evolui ao longo do tempo de acordo com a equação de Schroedinger dependente do tempo:  $\hat{H} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ ”. (MCQUARRIE, 2008, p. 179, tradução nossa).

A equação de Schroedinger dependente do tempo descreve a evolução de qualquer estado de qualquer sistema quanto-mecânico **isolado**. Uma vez conhecido o operador hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) para determinado sistema, pode-se obter a dependência espacial e temporal da função de onda em um sistema isolado. Além disso, esse postulado estabelece que as **autofunções do Hamiltoniano são funções de onda** que descrevem os estados estacionários de um sistema. Um exemplo particularmente relevante é o das soluções do Hamiltoniano para o Átomo Hidrogenoide, que correspondem aos orbitais atômicos originais.

Cabe destacar: enquanto o primeiro postulado pressupõe a existência de uma função de onda capaz de descrever o estado de um sistema quanto-mecânico e o quarto postulado nos diga como é possível utilizar essa função para prever o valor esperado das variáveis dinâmicas do sistema, o quinto postulado descreve *como obter a função de onda* e como esta evolui.

### 3.2.6 Postulado Acessório (Postulado de Born)

“Se o sistema está em um estado quântico representado pela função de onda  $\Psi$ , então  $P dv = |\Psi|^2 dv$  é a probabilidade de que, em uma medida de posição em um tempo  $t$ , a partícula seja detectada em um elemento de volume infinitesimal  $dv$ ”. (MORRISON, 1990, p. 70, tradução nossa).

Assim, para se obter a probabilidade para o volume total seria necessário então integrar a expressão  $|\Psi|^2 dv$  no volume  $v$ , de forma que  $|\Psi|^2$  constitui, portanto, uma **densidade de probabilidade**. A partir disso, a função de onda  $\Psi$  pode ser chamada de também de amplitude de probabilidade; para que essa interpretação seja possível, é necessário que a soma de todas as

probabilidades da partícula ser detectada em um elemento de volume infinitesimal seja igual a 1, ou seja, a probabilidade de a partícula ser encontrada ao longo de todo espaço é 100%, requerendo que  $\int \Psi^* \Psi dv = 1$  e impondo a condição de normalização da função de onda.

## 4 DISCUSSÃO

Esta sessão irá apresentar alguns recortes de debates ocorridos em artigos científicos onde o entendimento do conceito de orbital atômico é alvo de disputas, dentro de diversos enquadramentos, que revelam um dissenso acerca deste entendimento, demonstrando que esse dissenso não se limita a uma disputa entre visões ou grupos; por vezes ele é acomodado em livros textos onde habitam entendimentos, por vezes, contraditórios (4.1); Buscando evidenciar essa contradição, em 4.2 os diferentes entendimentos sobre o orbital atômico são demarcados pelos postulados da Mecânica Quântica. Em 4.3 investigam-se referências primárias que potencialmente tiveram contribuição chave para a elaboração do conceito nas diversas formas em que ele é apresentado e em 4.4 examina-se sob a luz da semiótica peirceana a descontinuidade conceitual do orbital atômico.

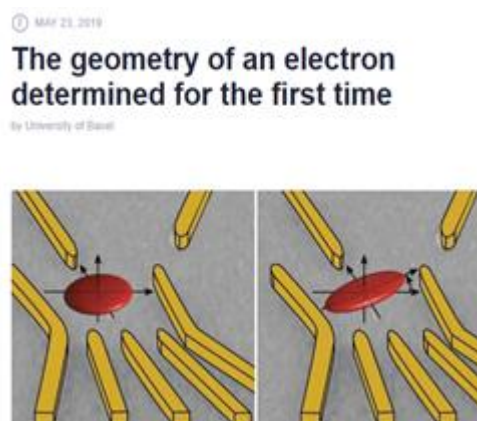
### 4.1 O QUE É O ORBITAL ATÔMICO? DISSENSOS EM ARTIGOS DE PERIÓDICOS E NA LITERATURA DE QUÍMICA

Talvez um dos maiores contrastes entre a Física Clássica e a Física Quântica se dê pela diferença na natureza dos objetos sobre os quais estas versam. Enquanto a primeira possui em seus primórdios a observação de astros, com Galileu Galilei em defesa de um método científico empírico calcado em experiências sensoriais (CHIBENI), a segunda possui como obstáculo a dificuldade de experimentar corpos microscópicos sem perturbá-los.

Importante ressaltar que, ainda que dentro dos parâmetros clássicos já se supusesse a existência de entidades microscópicas (átomos “idealmente” puntiformes), como na teoria cinética dos gases, em meados do século XVIII e em meados do século XIX, é somente no cenário do advento da mecânica quântica que surgem e se desenvolvem as condições necessárias para o estudo dos objetos centrais da mecânica quântica: as partículas elementares, e conseqüentemente a eclosão de paradigmas oriundos dessa possibilidade. Ou seja, a diferença



da natureza dos objetos pré e pós Física Quântica proporcionou a elaboração de uma teoria que requisitou uma forma diferente na experimentação. Mesmo que aparentemente essa diferença esteja evidenciada pela quebra dos paradigmas da ciência Pré-Mecânica Quântica para o possível estabelecimento desta, mesmo em 2019, é possível encontrar a intenção de figurar partículas microscópicas como o elétron ou afirmações como a visualização de átomos e a sua densidade:



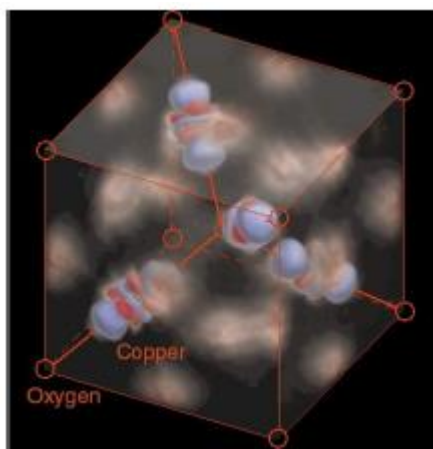
**Figura 2** - Uma ilustração do que seria a geometria do elétron determinada pela primeira vez. disponível em <https://phys.org/news/2019-05-geometry-electron.html>

Ou seja, há um anseio pelo imagético, mesmo quando é impossível atribuir a esses objetos características típicas de objetos do mundo macroscópico e que qualquer representação pictórica não seja fidedigna. O uso de expressões tais como “*the geometry of an electron determined for the first time*” seguida de um desenho, como na figura acima, esboçam um descuido frequente na interpretação de dados científicos. Em que medida palavras e abordagens como essas podem ser usadas sem maior critério crítico?

De maneira semelhante, em 1999, Zuo et al afirmaram observar através de um experimento de difração de elétrons de feixe convergente, “buracos” de orbitais d na estrutura cristalográfica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . De forma resumida, possuindo como um dos objetivos demonstrar a existência de ligação Metal-Metal (Cu-Cu) na Cuprita, este experimento utilizou a difração de elétrons convergentes e de Raios-X para mapear a distribuição de densidade de carga no  $\text{Cu}_2\text{O}$  e comparar com os cálculos teóricos de estrutura eletrônica; realizou-se um ajuste para os difratogramas obtidos, utilizando como variáveis modelos de densidade eletrônica. Obtendo-se a mais adequada para o ajuste sob os difratogramas, calculou-se a diferença entre a densidade eletrônica obtida por tal método com a densidade eletrônica de um modelo de cargas iônicas esféricas: o resultado consiste de lacunas de densidade de carga que foram associadas a buracos de orbitais d, recorrendo à tese que os elétrons nd do Cobre foram promovidos para orbitais

( $n+1$ ) s e ( $n+1$ ) p para efetivarem a ligação Cu-Cu: “A correspondência entre nosso mapa experimental e os diagramas clássicos dos orbitais  $d_{z^2}$  esboçados em livros didáticos é impressionante. Todos nossos mapas de diferença mostram fortes distribuições de carga não esféricas em torno dos átomos de cobre, com a características de orbitais d.” (ZUO et al, 1999, p. 51, **tradução nossa**).

Após esta publicação outros trabalhos de mesmo teor surgiram: Vendo orbitais moleculares (PASCUAL et al, 2000), Imagem tomográfica de orbitais moleculares (ITATANI et al), Imagem de orbitais moleculares de alta resolução (GROSS et al 2011).



**Figura 3** – Mapa da diferença de densidade eletrônica da cuprita entre um modelo de cargas iônicas esféricas e um padrão de densidade eletrônica obtido mediante análise e ajuste de difratogramas oriundos de difração de elétrons convergentes e de Raios-X. Os destaques em azul e vermelho seriam as lacunas de orbitais d citadas ao longo do texto. Adaptado de (ZUO, 1999).

Em resposta ao trabalho mais noticiado, Eric Scerri (2000) comenta a forma como o artigo repercutiu, chamando atenção não só para a terminologia utilizada pelos autores do artigo, como também por membros do editorial (da revista Nature) e de alguns membros da American Chemical Society, que em conjunto, concordam que o orbital atômico foi, através deste experimento, observado experimentalmente pela primeira vez. Discordando, Scerri requisita um cuidado na interpretação do experimento, indicando a incapacidade de observar um orbital atômico; ele não só argumenta em prol do orbital ser uma entidade matemática, e não física, como também chama atenção para o fato que mesmo como uma entidade matemática, o orbital atômico utilizado para modelar sistemas polieletrônicos é uma aproximação, pois genuinamente, orbital atômico é uma função de onda para um sistema de um elétron, como no átomo de hidrogênio:

Permitam-me agora me voltar para o status teórico dos orbitais e suas limitações e porquê os orbitais não podem ser observados. Orbitais atômicos são construções

matemáticas e falando rigorosamente são somente funções de onda em sistemas de um elétron como o átomo hidrogenoide. (SCERRI, 2000, p.1492, tradução nossa).

O texto de Scerri foi interpretado por Lombardi e Labarca como detentor de um argumento em defesa da não existência do orbital atômico:

Em dois artigos publicados logo após o anúncio, Eric Scerri (2000, 2001) encara decididamente a nova questão ontológica e expressa sua opinião de forma clara. De acordo com ele, os experimentos relatados como “visualização de orbitais” foram interpretados de forma equivocada porque orbitais não são observáveis. E essa não observabilidade não deriva de uma deficiência experimental, mas do simples fato de que orbital é um termo não-referencial: orbitais não podem ser observados porque, estritamente falando, eles não existem. (LABARCA; LOMBARDI, 2010, p. 150, tradução nossa).

Nesse texto seguinte, Lombardi e Labarca vão então argumentar que reduzir a utilização de um método aproximado à não-existência da entidade a ser modelada é um equívoco, ou seja, critica o argumento de Scerri sobre o orbital atômico estar limitado ao átomo hidrogenoide dizendo que isso “equivale a transformar uma limitação matemática em um fato ontológico.” (LABARCA; LOMBARDI, 2010, p. 152, tradução nossa). Além disso, eles atacam também o argumento conceitual de Scerri, que reivindica o uso original (historicamente) do orbital atômico como uma função de onda para um sistema de um único elétron, dizendo que essa interpretação não é a utilizada frequentemente na Química para explicar ligações ou o formato dos orbitais: “Agora a razão para negar a existência do orbital é puramente conceitual: o conceito de orbital não se refere devidamente a sua própria natureza. Mas esse novo argumento se baseia em uma premissa essencial: a identificação entre ‘orbital’ e ‘função de onda’” (LABARCA; LOMBARDI, 2010, p. 153, tradução nossa). Neste mesmo trabalho, esses autores trataram de denotar a diferença na tratativa dada ao conceito de orbital entre físicos e químicos:

Em física a descrição do átomo é apenas um caso particular de aplicação de mecânica quântica, isso é, uma teoria que se refere a sistemas compostos por entidades subatômicas. Nesse contexto, o orbital do átomo hidrogenoide é a função de onda de um único elétron, isso é, um item matemático que não possui uma referência ontológica apesar de ser um orbital de um único elétron. Isso não deve ser surpresa: foi esclarecido, desde os primeiros dias da mecânica quântica que a função de onda não é uma onda no espaço físico, mas apenas uma das muitas possibilidades de representação de um vetor de estado que pertence ao espaço de Hilbert [...] ao contrário, em Química, a entidade básica não é o átomo, é a molécula: ‘Química não é uma ciência de átomos, [...] é a ciência das moléculas’. (Liegener e Del Re 1987a, p. 27; ver também 1987b). O propósito principal da

química molecular é identificar os diferentes tipos de moléculas e estudar suas propriedades individuais e coletivas. Uma característica central das moléculas é o seu formato, que desempenha um papel essencial no papel de entender as propriedades físico-químicas da matéria. Como Wooley (1978, p. 1074) coloca, a noção do formato molecular é explicada em termos da relação espacial entre os componentes atômicos e o formato de seus orbitais. Dessa forma, o termo ‘orbital’ precisa ter um conteúdo espacial que suporte as disposições geométricas dos átomos na molécula. Portanto, em química molecular **o orbital do átomo de hidrogênio é entendido como a região do espaço onde o único elétron do átomo tem maior probabilidade de estar localizado.** (LABARCA; LOMBARDI, 2010, p. 153-154, grifo nosso, tradução nossa).

Nesse contexto, o texto de Lombardi e Labarca (2010) possui a importância de denotar a existência de uma descontinuidade conceitual para o orbital atômico dentro dos campos da Química Molecular e da Mecânica Quântica, enfatizando que essa descontinuidade entre áreas não se limita somente sobre o conceito de orbital atômico, mas se expande para diversos outros conceitos que interseccionam estes dois campos:

Enquanto em mecânica quântica ‘orbital’ é um termo sem referência, em química molecular orbitais existem como regiões do espaço com base nas quais o formato e a localização de moléculas individuais podem ser explicados. Como temos mostrado, muitos autores reconhecem não apenas a não-redutibilidade da química molecular para a mecânica quântica, mas também a descontinuidade conceitual entre as duas teorias. **A questão agora é decidir que conclusão ontológica pode ser tirada dessa quebra conceitual.** (LABARCA; LOMBARDI, 2010, p. 155, tradução nossa, grifo nosso).

Entretanto, esses autores não encerram o termo como pertencente à Química Molecular ou à Mecânica Quântica, pelo contrário, eles argumentam em prol de uma perspectiva ontologicamente pluralista, em defesa de uma autonomia ontológica no campo da Química “[...] Tal posição visa combater o reducionismo ontológico da Química à Física, considerado por muitos filósofos da química como quase inevitável.” (ROZENTALSKI, 2013, p.44)

Portanto, o mundo quântico não possui prioridade sobre o mundo da química molecular: entidades químicas não precisam do suporte de entidades quânticas para legitimar sua existência objetiva. Dessa perspectiva, orbitais existem na ontologia da química molecular, apesar de não existirem no mundo quântico. (LABARCA; LOMBARDI, 2010, p. 156, tradução nossa)

Mulder (2011), em resposta a Olimpia e Lombardi, concorda que existe um significado frequentemente utilizado na área da Química que é diferente de “função de onda para um elétron”, porém, irá rebater a noção da descontinuidade conceitual, dizendo que existe uma

continuidade clara entre as duas noções identificadas por Olímpia. Mulder responde então que “com cada função de onda monoelétrica vem uma função de densidade de probabilidade sobre o espaço real para a posição do elétron.” (MULDER, 2011, p.31, tradução nossa). Por conta de tal relação, o conceito de orbital está intimamente relacionado com a densidade eletrônica. Uma consequência dessa ambiguidade quanto ao significado do orbital é transmitir uma compreensão equivocada do que seja um estado quântico. Enquanto a primeira caracterização do orbital remete a um estado quântico, a segunda sugere que os orbitais são “entidades”, nas palavras de Mulder:

[...] O significado de orbital como uma região de alta densidade de probabilidade advém de forma bastante direta de seu significado como função de onda; ele é obtido elevando a função de onda ao quadrado e em seguida identificando a região em que os elétrons têm maior probabilidade de serem encontrados. Os dois conceitos são, portanto, contínuos um com o outro. (MULDER, 2011, p.33, tradução nossa)

A associação feita por Mulder é recorrente; a própria resposta de Spence, O’keeffe e Zuo para Scerri foi baseada em argumento semelhante:

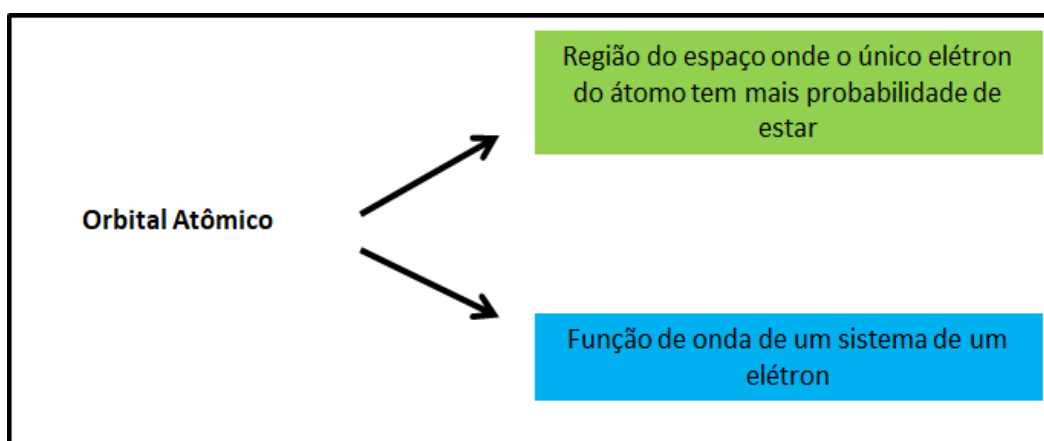
[...] De fato, nosso artigo descreve uma nova técnica para mapear densidades de carga em cristais, livre dos típicos erros de extinção que têm feito com que a observação de detalhes devido a formação de ligações químicas seja tão difícil. O objetivo do nosso trabalho, assim como em todas nossas publicações anteriores nesse tema, é o estudo das densidades de carga (essas palavras ocorrem 18 vezes) para elucidar efeitos de ligação, não a observação de orbitais (mencionada quatro vezes). O aumento da precisão de nossas medidas revela um mapa da diferença de densidade de carga para os átomos de cobre no óxido cuproso muito semelhante as imagens do orbital  $d_{z^2}$  presentes nos livros, como nós comentamos na passagem. Palavras podem e são usadas em mais de um sentido, desde que não haja perigo de confusão. O New Shorter Oxford English Dictionary define ‘orbital’ em parte como “um padrão real ou potencial de densidade de elétrons. (SPENCE; O’KEEFFE; ZUO, 2001, p. 877, tradução nossa)

Como destaca Pessoa Jr (2007), as formas encontradas para representar os orbitais nos livros didáticos parecem ter se apropriado dessa homogeneização dos conceitos de orbital atômico e densidade eletrônica, pois retratam frequentemente os orbitais (que seriam dados por  $\Psi$ ) como a densidade de probabilidade ( $\Psi^2$ ):

Um ponto importante é que, para qualquer orbital  $p_z$ , a distribuição angular  $\vartheta_{1m}(\theta)$  da função de onda  $\Psi_{pz}$  é  $\cos\theta$ , o que em coordenadas esféricas resulta em um círculo [...]. No entanto, ao exprimirmos a *densidade de probabilidade* (densidade eletrônica)  $|\Psi_{pz}|^2$ , sua distribuição angular  $\vartheta_{1m}^2(\theta) = \cos^2\theta$  resulta em balões

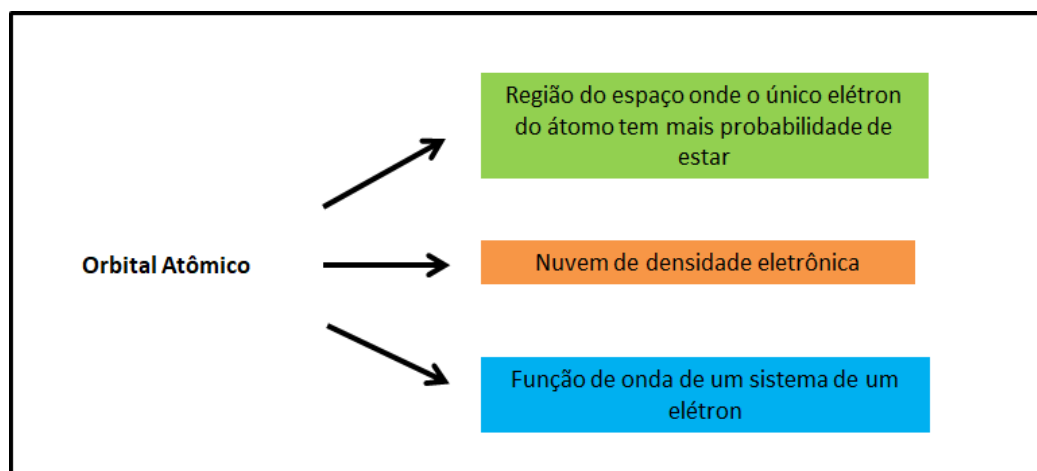
alongados [...]. Outra maneira de representar orbitais é por meio da superfície de contorno de densidade de probabilidade constante, que se aproxima da Figura 7 (Levine, 1991, p. 136-140). Isso indica que os orbitais (balões alongados) desenhados nos livros didáticos representam a distribuição angular da densidade eletrônica e não da função de onda.

Desse modo, é necessário expandir a descontinuidade conceitual colocada por Olímpia e Lombardi para além de uma dualidade do conceito de orbital como "região de maior probabilidade de encontrar o elétron" versus "função de onda de um sistema de um elétron":



**Figura 4:** Destaque das duas formas conceituais do Orbital Atômico evidenciadas por Olímpia e Lombardi como uma descontinuidade conceitual. O orbital atômico como uma região do espaço onde o único elétron do átomo (hidrogenóide) tem probabilidade de estar. Segundo Olímpia e Lombardi, Enquanto a primeira forma está mais associada ao uso na Química Molecular, a segunda está mais associada ao uso em Física Quântica.

O conceito de orbital parece permear 3 entendimentos substancialmente diferentes. Como comentado, há também o tratamento dado para o mesmo na forma de densidade eletrônica, ou como distribuição de carga elétrica, como evidenciam os textos anteriores, levando o conceito a uma terceira noção substancialmente diferente das outras:



**Figura 5:** Ampliação das formas conceituais apresentadas para o Orbital Atômico incluindo também o entendimento dessa entidade como uma “nuvem” de densidade eletrônica. Esse entendimento está associado a uma interpretação do orbital atômico como uma distribuição de carga elétrica, uma forma diferente do elétron, anteriormente corpuscular, se dispor no espaço-tempo. Esta forma seria passível de experimentação por técnicas capazes de determinar a densidade eletrônica de um sistema atômico.

O conceito de orbital parece permear essas 3 noções diferentes, de forma que em alguns casos elas apareçam associadas, em outros casos não, mesmo para os autores que discutem o estatuto ontológico do orbital. Na próxima seção, exemplifica-se alguns casos, recorrendo principalmente a literatura dos livros de Química voltados para o ensino superior, mediante uma pesquisa já realizada por Rozentalski.

Rozentalski em seu trabalho “O estatuto ontológico e epistemológico de orbital em livros didáticos de Química Geral no século XX: *uma análise de seus fundamentos, suas representações, e implicações para a aprendizagem*” investigou como o conceito de orbital foi apresentado nos livros didáticos de Química Geral voltados para o ensino superior ao longo do século XX. Selecionando 26 livros didáticos, seu trabalho buscou caracterizar como os autores pensam e empregam o conceito de orbital atômico de forma que seus dados são significativos para demonstrar como esse conceito, que apresenta certa fluidez mediante a discussão de autores de artigos em periódicos, também se mostra difuso nos livros didáticos.

Em um dos tópicos de seu trabalho, Rozentalski busca delinear os alicerces ontológicos e epistemológicos da Mecânica Quântica e, especialmente, do conceito de orbital, avaliando suas principais definições textuais retratadas e sua frequência nos livros selecionados para a pesquisa desse autor (Tabela 1).

<b>Definições textuais para o conceito de orbital</b>	<b>Livros</b>	<b>Nº de livros</b>
<b>1. Correspondência entre a função de onda <math>\Psi</math> e o orbital.</b>	Partington (1950); Pauling (1967); Brady e Humiston (1986); Kotz e Treichel (1998); Brown, LeMay e Bursten (1999);	6

		Atkins e Jones (2001)	
<b>2. Correspondência entre a densidade de probabilidade e o conceito de orbital.</b>	2.a Com menção a $\Psi$ .	Mahan (1970); Pimental e Spratley (1974); O'Connor (1977); Russel (1981)	4
	2b. Sem menção a $\Psi$ .	Hardwick (1965); Sienko e Plane (1968); Quagliano e Vallarino (1979)	3
<b>3. Correspondência entre os números quânticos e o orbital.</b>		Ohlweiler (1967); Slabaugh e Parsons (1977); Masterton e Slowinski (1978)	3

**Tabela 1** – Resumo das definições textuais para o conceito de orbital atômico encontradas por RozentalSKI em uma seleção de livros de ensino química voltados para o ensino superior. Os dados mostram que as definições textuais para o conceito de orbital atômico apresentam fragmentação relevante dentro da seleção feita por esse autor. Adaptado de (ROZENTALSKI, 2013)

Os dados obtidos por RozentalSKI demonstram a fragmentação do conceito de orbital dentro do próprio conjunto de livros didáticos e indicam, no entendimento do autor, quais são as principais linhas correntes de interpretação do conceito. Porém, cabe comentar que ao longo de seu trabalho este autor não delimita um entendimento diferente para o orbital como 1. região de maior probabilidade de se encontrar o elétron e 2. densidade/nuvem eletrônica obtidas a partir da densidade de probabilidade, como demonstra mediante uma conclusão referente aos dados da Tabela 1: “[...] Verificamos que a maioria dos livros de Química Geral concebe os orbitais como regiões onde é mais provável de se encontrar o elétron, em termos de densidade de probabilidade [...]” (ROZENTALSKI, 2013, p.156).

Entretanto, é possível observar por vezes que, o primeiro entendimento vem identificado como um paralelo, uma evolução do conceito da órbita de Bohr:

[...] Isso significa que não devemos tratar elétrons como simples partículas com seu movimento descrito precisamente, mas ao invés disso, devemos considerar as propriedades de onda dos elétrons, caracterizada por um grau de incerteza em sua



localização. Em outras palavras, ao invés de sermos capazes de descrever precisamente **órbitas** dos elétrons, como na teoria de Bohr, nós devemos descrever apenas **orbitais**, regiões que descrevem a provável localização do elétron. A **probabilidade** de se encontrar o elétron em um ponto particular no espaço, também chamada **densidade eletrônica**, pode ser calculada – pelo menos em princípio. (MIESSLER; FISCHER; TARR, 1991, p. 14, tradução nossa).

Enquanto a segunda noção pode trazer entendimento de uma manifestação do elétron, ou seja, a forma como ele se coloca na materialidade; ao invés de uma partícula puntiforme, uma entidade dispersa em forma de nuvem:

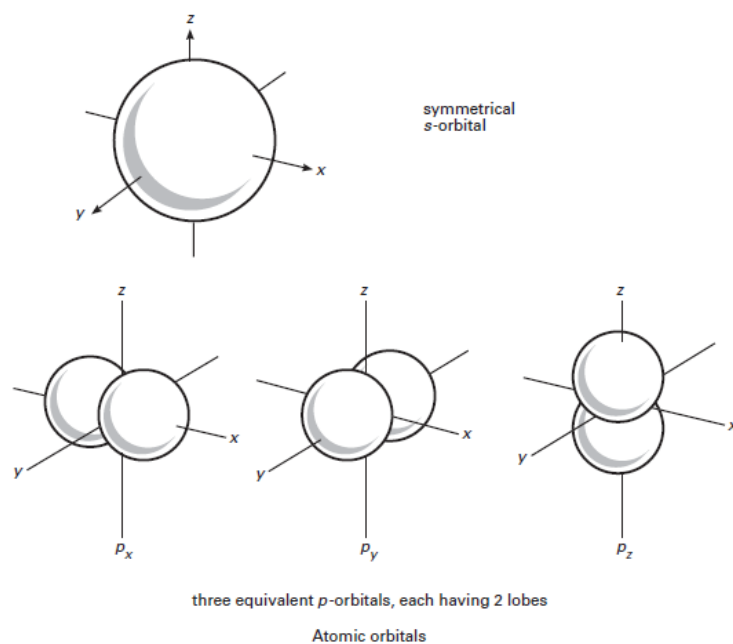
[...] Se considerássemos o elétron como uma partícula minúscula e não uma onda, e se pudéssemos fotografa-lo em intervalos de um segundo durante alguns milhares de segundos, a figura composta seria semelhante ao desenho da Figura 7.14a. Isso se assemelha a uma nuvem de pontos, e assim os químicos se referem a essas representações dos orbitais de elétrons como figuras de nuvem eletrônica. [...] quando falamos em nuvens eletrônicas e distribuições eletrônicas, estamos nos referindo à probabilidade de se encontrar o elétron em uma determinada posição. (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010, p. 279)

Um caso que exemplifica esses dois entendimentos de maneira separada é o da definição de “orbital” para o *Oxford Dictionary of Chemistry* (2008):

**orbital** uma região na qual um elétron pode ser encontrado em um átomo ou molécula. Na teoria original de Bohr do átomo, presumia-se que os elétrons se moviam ao redor do núcleo em órbitas circulares, mas novos avanços na mecânica quântica levaram à visão de que não é possível dar um caminho definido para um elétron. De acordo com a mecânica ondulatória, o elétron tem uma certa probabilidade de estar em um determinado elemento do espaço. Assim, para um átomo de hidrogênio, o elétron pode estar em qualquer lugar próximo ao núcleo ou no espaço, mas a probabilidade máxima em camadas esféricas de espessura igual ocorre em uma camada esférica ao redor do núcleo com um raio igual ao raio de Bohr do átomo. As probabilidades de encontrar um elétron em diferentes regiões podem ser obtidas resolvendo a equação de onda de Schrödinger para dar a função de onda  $\Psi$ , e a probabilidade de localização por unidade de volume é então proporcional a  $|\Psi|^2$ . Assim, a ideia de elétrons em órbitas fixas foi substituída pela de uma distribuição de probabilidade ao redor do núcleo - um orbital atômico (**veja a ilustração**)<sup>11</sup>. **Alternativamente, o orbital pode ser pensado como uma distribuição de carga elétrica (média ao longo do tempo).** Ao representar orbitais, é conveniente tomar uma superfície que circunda o espaço no qual o elétron provavelmente será encontrado com alta probabilidade. Os orbitais atômicos possíveis correspondem às subcamadas do átomo. Portanto, há um orbital s para cada camada (número quântico orbital  $l = 0$ ). Isso é esférico. Existem três orbitais p (correspondendo aos três valores de  $l$ ) e cinco orbitais d. As formas dos orbitais dependem do valor de  $l$ . Por exemplo, os orbitais p têm, cada um, dois lobos; a maioria dos orbitais d tem quatro lóbulos. (DAINTITH, 2008, p.386, grifo nosso, tradução nossa).

---

<sup>11</sup> Figura 6



**Figura 6:** Ilustração do *Oxford Dictionary of Chemistry* para os orbitais atômicos s,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Adaptado de (DAINTITH, 2008).

De certa forma, esses três entendimentos destacados na figura 5, são entendimentos frequentes em relação ao conceito de orbital atômico, mas não necessariamente eles aparecem em uma forma “purista” como destacado na figura. Como comentado, frequentemente os autores podem entender o conceito como uma região do espaço de maior probabilidade de encontrar o elétron, mas também, *simultaneamente*, como a densidade/nuvem eletrônica que preenche essa determinada região. Ao utilizar representações pictóricas, a linha de diferença entre esses dois pode parecer tênue, entretanto, existe uma diferença substancial entre tais conceitos que transcende esse tipo de representação, como será discutido nas seções 4.2 e 4.4.

## 4.2 O ORBITAL ATÔMICO MEDIANTE OS POSTULADOS

Nessa seção, vamos demonstrar como as informações que são previstas pelos postulados da Mecânica Quântica são associadas aos três entendimentos de orbital atômico destacados aqui nesse trabalho. E com isso, evidenciar como essas informações são de uma natureza substancialmente diferente.

O primeiro postulado prevê a existência de uma função capaz de especificar completamente o estado de qualquer sistema quanto-mecânico (o que inclui o átomo hidrogenoide), um sistema fundamental para o entendimento das diferentes conceituações de orbital atômico.

O primeiro passo no caminho para a descrição quanto-mecânica de um átomo hidrogenoide deve começar pela busca das funções de onda capazes de descrevê-lo. Nesse caso buscamos, em princípio, qualquer função que obedeça às condições de contorno do problema e que atenda às exigências do primeiro postulado. Essa função deve ser contínua, unívoca, bem-comportada e quadraticamente integrável para poder corresponder a um estado físico possível para o átomo de hidrogênio.

É a equação de Schroedinger dependente do tempo (a seguir) que descreve a evolução de qualquer estado e em qualquer sistema quanto-mecânico isolado, portanto, é o quinto postulado que oferece ferramentas para buscar uma função que atenda aos pré-requisitos de uma função de onda capaz de descrever um estado físico de um sistema quanto-mecânico.

$$\hat{H} \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

A partir dessa equação se obtém a evolução temporal da função de onda do sistema e reescrevendo  $\psi(x, t)$  como um produto de funções que dependem somente da posição (x) ou do tempo (t) ( $\psi(x, t) = \Psi(x)\Phi(t)$ ) é possível também, realizando uma separação das partes que dependem do tempo e das coordenadas espaciais, chegar à equação de Schroedinger Independente do tempo:

$$E\Psi = \hat{H}\Psi$$

As funções de onda obtidas da resolução dessa equação não dependem diretamente do tempo e possuem a capacidade de descrever estados estacionários de sistemas quanto-mecânicos. Para o caso do sistema do átomo de hidrogênio, as soluções são as funções de onda que tipicamente os químicos identificam como os orbitais.

Ou seja, para obter as funções de onda para os estados estacionários do átomo hidrogenoide é necessário construir e resolver a equação de Schroedinger Independente do Tempo. Nesse caso, o problema se resume a duas partículas, o núcleo e o elétron, interagindo por meio de um potencial coulombiano:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Onde  $e$  é a carga do próton,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo, e  $r$  é distância entre o elétron e o próton.

É possível então construir o operador de energia total (cinética + potencial), também conhecido como operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ )<sup>12</sup>:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

E, com isso, determinar a equação de Schroedinger para o átomo hidrogenoide:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \phi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi)$$

Dada a simetria do problema, as coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$  são utilizadas e uma das etapas da resolução dessa equação implica na separação da função de onda em uma parte radial, ou seja, que dependa somente da coordenada  $r$ , e uma parte angular, que vai depender das coordenadas  $\theta$  e  $\phi$ . Dessa forma, é possível expressar a função completa, mediante um produto dessas duas funções:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \gamma_l^{m_l}(\theta, \phi)$$

Os índices  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  subscritos em  $\Psi$ , são chamados de *números quânticos*, e surgem na resolução da equação de Schroedinger. A restrição deles às condições de  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ,  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ,  $n - l$  e  $m_l = l, l-1, \dots, -l$  está associada aos valores para as funções de onda aceitáveis para resolver a equação. Dessa forma, a função  $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ , quando escrita utilizando os valores permitidos para os números quânticos, será sempre uma função de onda que descreve um estado estacionário do átomo hidrogenoide. A tabela 3 demonstra algumas dessas funções de onda.

---

<sup>12</sup> Esse Hamiltoniano é aproximado, pois localiza o centro de massa no mesmo ponto do núcleo.

$n$	$L$	$ml$	$\Psi_{n,l,ml}(r, \theta, \varphi)$ $= R_{n,l}(r)\gamma_l^{ml}(\theta, \varphi)$	$R_{n,l}(r)$	$\gamma_l^{ml}(\theta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	1	-1	$-\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta e^{-i\varphi}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{-i\varphi}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
2	1	1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin\theta e^{i\varphi}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$-\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{i\varphi}$

**Tabela 3** – Algumas das funções de onda  $\Psi_{n,l,ml}(r, \theta, \varphi)$  (coluna 4) aptas a descrever um estado estacionário do átomo hidrogenoide e os números quânticos associados a elas (coluna 1, 2 e 3). Na coluna 5 e 6, a parte radial e angular dessas funções de onda, respectivamente.

A partir dessas funções é possível extrair informações sobre propriedades do átomo em seus diferentes estados estacionários. O módulo do momento angular, por exemplo, pode ser obtido ao se reconhecer que essas funções de onda são autofunções do operador de momento angular, e da utilização do terceiro postulado; o postulado do valor médio pode ser utilizado para extrair propriedades como o valor médio da distância do elétron do núcleo; a partir de desenvolvimentos de teoria de perturbação e do quinto postulado, é possível obter, a partir da função de onda, a probabilidade de uma transição entre estados eletrônicos, além de informações como o próprio espectro atômico do átomo de hidrogênio e seu potencial de ionização, consequências diretas dos autovalores correspondentes. Assumindo a definição originalmente feita por Mulliken, os orbitais atômicos hidrogenoides nada mais seriam do que as funções listadas na Tabela 3, obtidas a partir da Equação de Schrodinger Independente do Tempo, oriunda do quinto postulado.

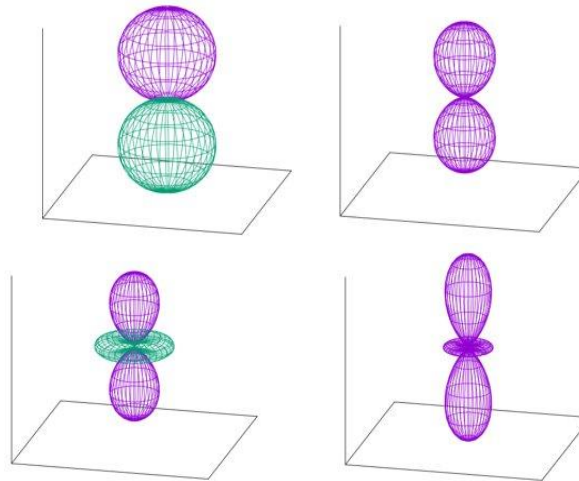
A seguir, demonstra-se que as outras duas noções destacadas, associadas a termos como “uma região do espaço” e “nuvem de densidade eletrônica”, possuem uma conexão com as funções de onda, mas diferem substancialmente da mesma.

A densidade eletrônica, por exemplo, é uma das informações possíveis de se extrair dessas funções: seguindo o Postulado de Born, é possível calcular a densidade de probabilidade para uma das soluções estacionárias do átomo hidrogenoide a partir da seguinte relação:

$$\Psi_{n,l,m_l} \Psi_{n,l,m_l}^* = [R_{n,l}(r)]^2 \gamma_l^{m_l^*}(\theta, \varphi) \gamma_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

A relevância da densidade de probabilidade se justifica na possibilidade de, com ela, calcular a probabilidade de se encontrar o elétron em qualquer região do espaço, ao integrar a expressão que descreve a probabilidade em cada volume infinitesimal de espaço ( $|\Psi_{n,l,m_l} \Psi_{n,l,m_l}^*| \times r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ ). Mas não somente; através dessa interpretação é possível, de maneira similar ao que Schrodinger descreve sobre  $\Psi^* \Psi$ , obter a densidade eletrônica ao se multiplicar<sup>13</sup> a densidade de probabilidade pela carga do elétron. Ou seja, é possível observar que a densidade eletrônica do átomo é uma propriedade passível de ser obtida a partir dos postulados da mecânica quântica, é definida por essa estrutura teórica, mas difere matematicamente da noção de função de onda.

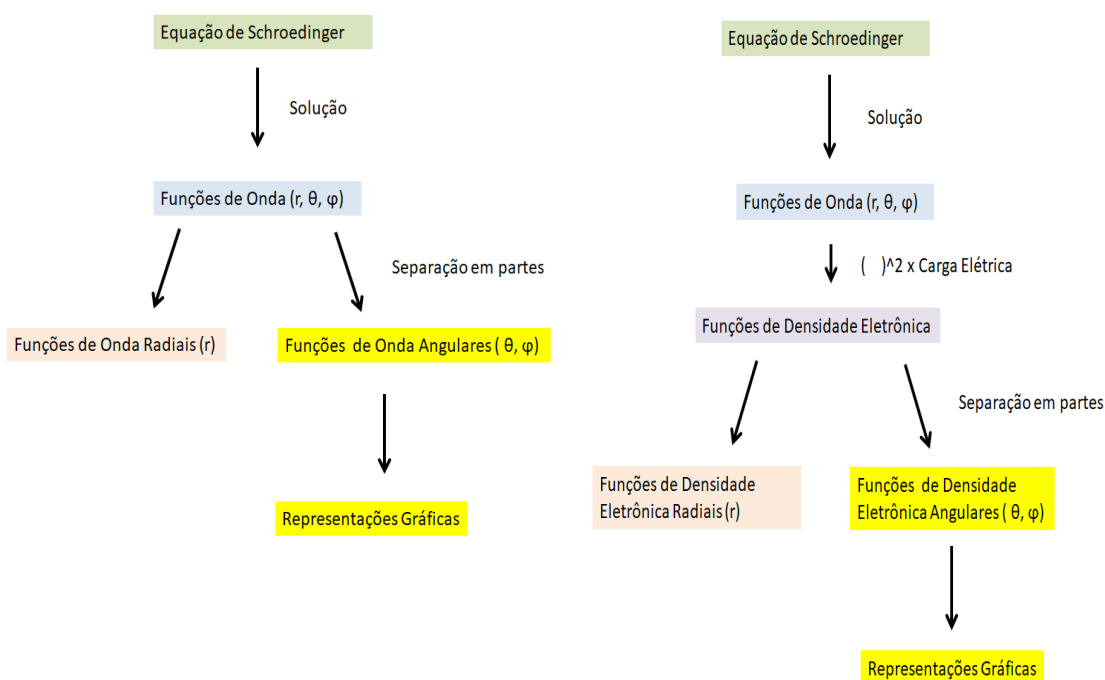
Essas funções são sempre distintas na forma algébrica, mas suas representações gráficas podem ocasionalmente apresentar semelhanças visuais. A semelhança visual da representação gráfica das partes angulares das funções de onda e das funções de densidade de probabilidade muito provavelmente é um fator que contribui para a disseminação de um entendimento uniforme entre ambos os conceitos. Algumas dessas representações gráficas destoam entre si, entretanto, apesar das diferenças, os gráficos são visualmente similares, como mostra a Figura 7:



**Figura 7:** Representação gráfica da parte angular da função de onda  $p_z$  e do quadrado da parte angular da função de onda  $p_z$  (acima) e representação gráfica da parte angular da função de onda  $d_{z^2}$  e do quadrado da parte angular da função de onda  $d_{z^2}$  (abaixo). Imagens obtidas ao plotar essas funções no software Gnuplot.

<sup>13</sup>Para casos polieletrônicos o algoritmo de obtenção da densidade eletrônica através da densidade de probabilidade é diferente.

Esse mapeamento proporcionado pela representação gráfica das funções angulares, em conjunto com outros tipos de representações visuais das funções de onda de tipo orbital, compõem as imagens tipicamente encontradas em livros de Química. O entendimento do orbital atômico como “uma região do espaço com maior probabilidade de o elétron se encontrar” provavelmente surge dessas representações gráficas. É possível perceber que esses gráficos são uma representação gráfica que surge da simplificação da função de onda total como destaca a Figura 8 abaixo:

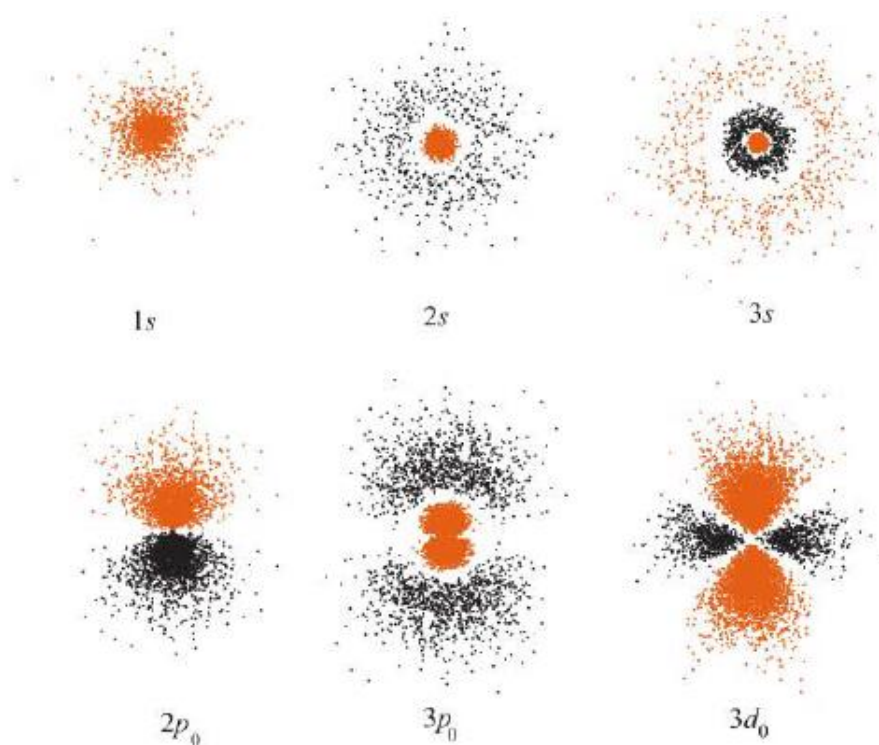


**Figura 8:** Resumo esquemático da sequência de etapas pelas quais é possível obter as representações gráficas da função de onda e da função de densidade eletrônica. As imagens típicas utilizadas para ilustrar o orbital atômico são oriundas dessa sequência.

Entretanto, cabe destacar que a forma de interpretar gráficos construídos a partir de coordenadas polares é diferente de quando se interpreta gráficos utilizando as coordenadas tradicionais  $(x,y,z)$ ; A relação de vínculo entre as coordenadas é estabelecida de maneira diferente daquela usada em gráficos com coordenadas cartesianas: ao invés de realizar a “leitura” no ponto  $(x,y)$  do valor da função  $f(x,y)$  no eixo  $z$ , primeiro se encontra a superfície da função em um ponto mapeado por  $(\theta, \varphi)$  e se “lê” o valor da função  $f(\theta, \varphi)$  pela distância entre a origem e esse ponto na superfície da função. Ou seja, apesar de a forma gerada pelo gráfico dessas funções induzirem a ideia de uma região, o gráfico gerado nesses casos não representa o espaço físico. É possível encontrar formas gráficas de representar a densidade eletrônica ao longo do espaço físico, mas é importante atentar para as operações que antecedem

e produzem essas novas formas de representação, para que a interpretação delas não seja equivocada.

Existem outros dois casos típicos de representação que circundam a ideia de orbital atômico: as isosuperfícies para a função de onda e as representações de “nuvem de pontos” para a densidade de probabilidade.



**FIGURE 7.6**  
Probability density plots in a planar cross section of some hydrogen atomic orbitals. The density of the dots is proportional to the probability of finding the electron in that region.

**Figura 9** – Representações das funções de densidade de probabilidade no estilo “nuvem de pontos”. Um aspecto interessante dessa imagem é que, apesar de esse ser um gráfico de densidade de probabilidade, o autor insiste em usar cores distintas, que não deveriam estar presentes, uma vez que a densidade de probabilidade é sempre positiva. Ou seja, se o que estivesse sendo representado fosse as partes angulares das funções de onda, seria útil a utilização de cores para distinguir as regiões onde a função tem sinal positivo, ou negativo. No caso da representação das partes angulares da funções de densidade de probabilidade, esse uso não se justifica. Adaptado de (McQUARRIE, 2008)

Evidenciar a forma como cada uma dessas representações visuais são construídas é essencial para entender como os diversos entendimentos acerca do conceito se relacionam e se distinguem.



### 4.3 FUNÇÃO DE ONDA E ORBITAL: UMA PERSPECTIVA CRONOLÓGICA

Esta seção busca apresentar, de maneira modesta, de que forma algumas referências primárias contribuíram para o desenvolvimento do conceito de orbital atômico e qual foi o papel de cada uma delas dentro do contexto em que o conceito se coloca hoje nos livros didáticos ou nas discussões de artigos. Uma vez que o orbital atômico é descrito por vezes como uma função de onda para um elétron, cabe investigar em que contexto surge à noção de função de onda e de que forma essa noção é reposicionada para culminar na ideia de orbital atômico, entendendo também que é esse o ponto de partida histórico para esse conceito.

Segundo o físico e historiador da ciência, Abraham Pais, dentro da vanguarda de cientistas que desenvolveram a mecânica quântica, é Schroedinger que encabeça a tentativa de preencher de princípios físicos toda a tecnologia matemática desenvolvida para responder os novos problemas relativos à mecânica quântica:

De fato, até a primavera de 1926, a mecânica quântica, seja em sua formulação matricial ou ondulatória, era uma tecnologia matemática de um novo tipo, manifestamente importante por causa das respostas que produzia, mas sem princípios físicos subjacentes claramente declarados. Schroedinger foi o primeiro, creio eu, a propor tais princípios no contexto da mecânica quântica [...]. (PAIS, 1982, p. 1195, tradução nossa).

Motivado pelas ideias do de Broglie, Schroedinger inicia seu trabalho em mecânica ondulatória no final de 1925 (FREIRE, 2011). É nesse período que Schroedinger desenvolve a noção da função de onda  $\Psi$ . A partir da descrição do átomo do hidrogênio, o autor busca elaborar uma teoria quântica geral para o átomo.

Quase como em resposta às ideias de Bohr, Schroedinger busca abordar a noção da quantização sob uma nova perspectiva:

Neste artigo pretendo considerar, primeiramente, o caso simples do átomo de hidrogênio (não relativístico e não perturbado), e mostrar que as habituais condições quânticas podem ser substituídas por outro postulado, em que a noção de “números inteiros”, somente como tal, não é introduzida. Ao invés disso, quando a integralidade aparece, as condições quânticas surgem na mesma forma tradicional como no caso dos números dos nós de uma corda vibrante. Essa nova concepção é passível de generalização e atinge de forma muito profunda, creio eu, a verdadeira natureza das regras quânticas. (SCHROEDINGER, 1926, p. 01, tradução nossa)

Nesse contexto, em seu primeiro artigo, após Schroedinger descrever o formato do problema proposto, suas resoluções e as interpretações destas, o cientista arrisca abordar o papel de sua função-chave, a função  $\Psi$ :

É, claro, fortemente sugerido que deveríamos tentar conectar a função  $\Psi$  com algum *processo de vibração* no átomo, que se aproximaria mais da realidade do que as órbitas eletrônicas, cuja existência real está sendo muito questionada hoje. Eu pretendia, originalmente, encontrar as novas condições quânticas dessa maneira mais intuitiva, mas finalmente dei a elas a forma matemática neutra acima, porque me pareceu ser, que a postulação de "números inteiros" não entra mais nas regras quânticas misteriosamente, mas que rastreamos a questão um passo atrás e descobrimos que a integralidade tem sua origem na finitude e valor único de certa função espacial. (SCHROEDINGER, 1926, p. 09, tradução nossa)

É interessante notar que, desde a concepção do conceito pelo próprio criador, a função de onda é sugerida como uma superação das órbitas eletrônicas, entretanto, originariamente o seu papel de representação do fenômeno não é esclarecido:

Não desejo discutir mais as possíveis representações do processo de vibrações, antes que casos mais complicados tenham sido calculados com sucesso a partir do novo ponto de vista. Não está decidido que os resultados irão meramente ecoar novamente aqueles da incomum teoria quântica. (SCHROEDINGER, 1926, p. 09, tradução nossa)

Ao comentar a importância da influência de Broglie em suas considerações, Schroedinger reforça sua interpretação inicial:

Ainda assim, algumas observações sobre a representação da vibração podem ser permitidas. Acima de tudo, gostaria de mencionar que fui levado a essas deliberações em primeiro lugar por artigos sugestivos de M. Louis de Broglie, e refletindo sobre a distribuição espacial dessas "ondas de fase", das quais ele mostrou que há sempre um número inteiro, medido ao longo do caminho, presente em cada período ou quase-período do elétron. A principal diferença é que de Broglie pensa em ondas progressivas, enquanto, se interpretarmos as fórmulas como representativas de vibrações, somos levados a vibrações estacionárias próprias. Recentemente, mostrei que a teoria dos gases de Einstein pode ser baseada na consideração de tais vibrações estacionárias próprias, às quais a lei de dispersão das ondas de fase do de Broglie foi aplicada. As reflexões acima sobre o átomo poderiam ter sido representadas como uma generalização daquelas para o modelo do gás. (SCHROEDINGER, 1926, p. 09, tradução nossa)

E, além disso, o autor acredita ter ido além do trabalho do de Broglie, obtendo um teorema mais passível de generalização:

Encontramos aqui novamente um teorema para as 'ondas de fase' do elétron, que o Sr. De Broglie havia deduzido, referindo-se fundamentalmente à teoria da relatividade, nessas belas pesquisas às quais devo a inspiração para meu trabalho. Vemos que o teorema em questão é de uma maior generalidade, e não surge apenas da teoria da relatividade, mas é válido para qualquer sistema conservativo da mecânica ordinária. (SCHROEDINGER, 1926, p. 09, tradução nossa)

Para Abraham Pais (1982), essas interpretações iniciais de Schroedinger estavam equivocadas:

Ele sugeriu que as ondas são a única realidade; as partículas são apenas coisas derivadas. Em apoio a esta visão monística, ele considerou uma sobreposição adequada das funções das ondas oscilantes lineares harmônicas e mostrou (seu *italico*): "Nosso grupo de ondas se mantém *permanentemente* unido, não se expande sobre um domínio cada vez maior no decorrer do tempo", acrescentando que "pode ser antecipado com certeza" que o mesmo será verdade para o elétron à medida que ele se move em órbitas altas no átomo de hidrogênio. Assim, ele esperava que a mecânica ondulatória se tornasse um ramo da física clássica, um novo ramo com certeza, mas tão clássico como a teoria das cordas ou tambores vibradores ou bolas. O cálculo de Schroedinger estava certo; sua antecipação não estava. O caso do oscilador é muito especial; os pacotes de ondas quase sempre se dispersam. (PAIS, 1982, p. 1195)

Algum tempo depois, a associação da função de onda a um processo de vibração por Schroedinger declina, dando lugar a conexão dessa entidade a um campo escalar:

A hipótese heurística do significado eletrodinâmico do campo escalar  $\Psi$ , anteriormente empregado no problema de *um*-elétron, foi estendida de improviso a um sistema arbitrário de partículas carregadas [...]. Tínhamos calculado a densidade da eletricidade num ponto arbitrário do espaço da seguinte forma: Seleccionamos *uma* partícula, mantivemos fixo o trio de coordenadas que descreve a sua posição na mecânica comum; integramos  $\Psi\Psi^*$  sobre o resto das coordenadas do sistema e multiplicamos o resultado por uma determinada constante, a "carga" da partícula selecionada; fizemos uma coisa semelhante para cada partícula (trio de coordenadas), em cada caso dando a partícula selecionada a mesma posição, seja, a posição daquele ponto do espaço em que desejávamos conhecer a densidade elétrica. Esta última é igual à soma algébrica dos resultados parciais. Esta regra é agora equivalente à seguinte concepção, **que permite que o verdadeiro significado de  $\Psi$  se destaque mais claramente.  $\Psi\Psi^*$  é uma espécie de função-peso no espaço de configuração do sistema.** A configuração ondulo-mecânica do sistema é uma superposição de várias, estritamente falando de todas, as configurações ponto-mecânicas cinematicamente possíveis. Assim, cada configuração ponto-mecânica contribui para a verdadeira configuração mecânica-onda com um certo peso, que é dado precisamente por  $\Psi\Psi^*$ . Se gostarmos de paradoxos, podemos dizer que o sistema existe, por assim dizer, simultaneamente em todas as posições cinemáticas imagináveis, mas não é "igualmente forte" em todas. Em movimentos macroscópicos, a função-peso é praticamente centrada numa pequena região de posições, que são praticamente indistinguíveis. O centro de gravidade desta região no espaço de configuração percorre distâncias que são macroscopicamente perceptíveis. Em problemas de movimentos microscópicos,

estamos de qualquer forma interessados também, e em certos casos mesmo principalmente, na distribuição variável ao longo da região.

Esta nova interpretação pode nos chocar à primeira vista, uma vez que já falámos muitas vezes de uma forma tão intuitiva e concreta das "vibrações  $\Psi$ " como se tratasse de algo bastante real. Mas há também algo tangivelmente real por trás da atual concepção, a saber, as verdadeiras flutuações eletrodinâmicas da densidade do espaço elétrico. A  $\Psi$ -função é não fazer mais e não menos do que permitir que a totalidade destas flutuações seja governada e avaliada matematicamente por uma única equação diferencial parcial. Temos chamado repetidamente a atenção para o fato de que a função  $\Psi$  em si não pode e não pode ser interpretada diretamente em termos de espaço tridimensional – por mais que o problema de *um*-elétron tenda a nos enganar nesse ponto – porque é em geral uma função no espaço de configuração, não no espaço real. (SCHROEDINGER, 1928, p. 120, grifo nosso)

Nesse mesmo artigo em que Schroedinger parece caminhar na construção de uma interpretação mais sólida para a função de onda, o autor comenta que a noção de  $\Psi^*\Psi$  ainda não está completamente desenvolvida:

Espero e acredito que as presentes declarações se revelem úteis para a elucidação das propriedades magnéticas dos átomos e moléculas, e para explicar melhor o fluxo de eletricidade nos corpos sólidos. Entretanto, não há dúvida de que existe uma certa crueza na utilização de uma função de onda *complexa*. Se fosse inevitável, em *princípio*, e não apenas para a facilitação do cálculo, isto significaria que existem em princípio duas funções de onda, que devem ser utilizadas em *conjunto* para obter informações sobre o estado do sistema. Esta referência um tanto inaceitável admite, creio eu, a interpretação mais simpática de que o estado do sistema é dado por uma função real e pelo seu carácter temporal. [...] (SCHROEDINGER, 1928, p. 123)

Para Abraham Pais, essa nova abordagem de Schroedinger associada, entre outras coisas, a conservação da carga elétrica, foi a segunda chance que o autor perdeu de interpretar corretamente sua teoria:

[...] Sendo um cativo do sonho clássico, Schroedinger perdeu a segunda de chance de interpretar sua teoria corretamente. Em 21 de Junho de 1926 seu artigo sobre equação de onda dependente do tempo, na forma não-relativística foi recebido. Esse artigo contém, em particular, a equação de uma partícula (eu modifíco levemente suas notações)

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\Psi$$

(onde  $\Psi$  é a função de onda,  $t$  é o tempo  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\Delta$  é o operador Laplaciano, e  $V$  é o potencial), e seu conjugado e a equação de continuidade correspondente,

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (1)$$

$$\rho = \Psi^*\Psi$$

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar^2}{2m}(\Psi^*\nabla\Psi - \nabla\Psi^*\Psi)$$

A equação 1, Schroedinger acreditava, tinha que ser relacionada a conservação elétrica de carga. (PAIS, 1982, p. 1195)

Para o historiador, a ideia que desmantelou as interpretações de Schroedinger veio em seguida:

A ruptura com o passado veio em um artigo de Born recebido 4 dias depois, em 25 de junho de 1926. No intuito de dar seu decidido novo passo, “Isso é necessário [Born escreveu meio ano depois disso (19)] para derrubar completamente as **imagens físicas de Schroedinger** que visa uma revitalização da teoria do contínuo, para reter apenas o formalismo e preencher esse novo conteúdo físico.” (PAIS, 1982, p. 1195, grifo nosso)

O texto de Born é notável para demonstrar a demarcação que existe entre a possível interpretação de Schroedinger sobre seus conteúdos e o que viria em seguida; ou seja, nas ideias de Born é possível perceber a intenção de uma ruptura interpretativa:

Em seu artigo de junho (20), intitulado “Mecânica Quântica dos fenômenos de colisão” Born considera (entre outras coisas) o espalhamento elástico de feixe constante de partículas de massa  $m$  e velocidade  $v$  na direção  $z$  por um potencial estático que cai mais rápido do que  $1/r$  em grandes distâncias. Na linguagem moderna, o espalhamento se comporta assintoticamente como  $\exp(ikz) + f(\theta, \phi) \exp(ikr)/r$ ,  $k = mv/\hbar$ . O número de partículas espalhadas em um elemento de ângulo sólido  $d\omega = \sin\theta d\theta d\phi$  é dado por  $N|f(\theta, \phi)|^2 d\omega$ , onde  $N$  é o número de partículas no feixe incidente cruzando uma unidade de área por unidade de tempo. Para reverter para a notação de Born, substitua  $f(\theta, \phi)$ , por  $\Phi_{mn}$ , onde “n” denota a onda plana no estado inicial na direção  $z$  e “m” estado final assintótico em que a onda se move na direção  $[\theta, \phi]$ .” Em seguida, Born declara, “ $\Phi_{mn}$  determina a probabilidade do espalhamento do elétron da direção  $z$  para a direção  $[\theta, \phi]$ .” Na melhor das hipóteses, essa afirmação é vaga. Born adicionou uma nota de rodapé como prova ao seu papel escrito às pressas: “Uma consideração mais precisa mostra que a probabilidade é proporcional ao quadrado de  $\Phi_{mn}$ .” Ele deveria ter dito “quadrado absoluto”. Mas ele claramente tinha entendido o ponto e assim, a expressão correta para o conceito de probabilidade de transição entrou na física através de uma nota de rodapé. (PAIS, 1982, p. 1195 – 1196)

Apesar de inicialmente apresentar de forma crua, o conceito que décadas depois perduraria como a principal linha interpretativa, depois desse primeiro movimento, Born preenche de formalismo sua sugestão inicial:

Um mês após o artigo de junho, Born completou uma sequência com o mesmo título (21). Seu formalismo agora é firme e ele faz um novo ponto importante. Ele considera uma função de onda estacionária normalizada  $\Psi$  retornando a um sistema com auto-estados discretos e não degenerados  $\Psi_n$  e observa que na expansão:

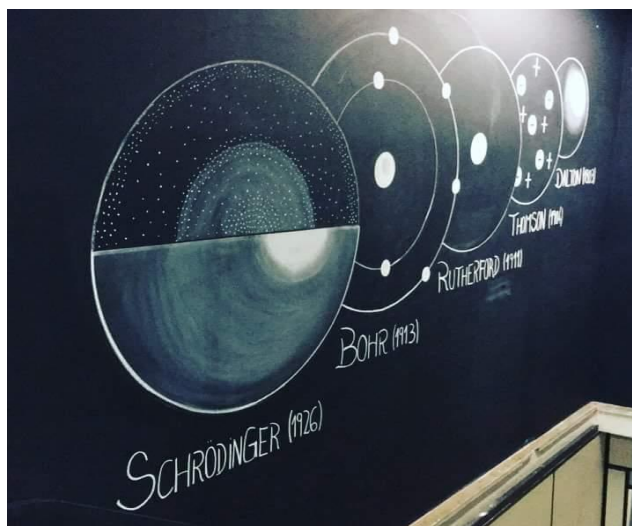
$$\Psi = \sum c_n \Psi_n$$

$|c_n|^2$  é a probabilidade de o sistema estar no estado  $n$ . [...] Agora Born introduz a probabilidade de um estado. Isso nunca tinha sido feito antes. Ele também expressou lindamente a essência da mecânica ondulatória: "O movimento das partículas segue as leis da probabilidade, mas a própria probabilidade se propaga de acordo com a lei da causalidade." (PAIS, 1982, p. 1196)

Essa ruptura entre as interpretações da função de onda de Schroedinger e Born é inclusive declarada pelo segundo autor:

Ele [Schroedinger] acreditava . . . que havia conseguido um retorno ao pensamento clássico; ele considerava o elétron não como uma partícula, mas como uma distribuição de densidade dada pelo quadrado de sua função de onda  $\Psi^2$ . Ele argumentou para que a ideias de partículas e de saltos quânticos fossem completamente abandonadas; ele nunca vacilou nesta convicção. . . Eu, no entanto, estava testemunhando a fertilidade do conceito de partícula todos os dias, nos brilhantes experimentos de Franck sobre colisões atômicas e moleculares e estava convencido de que as partículas não podiam simplesmente ser abolidas. Foi preciso encontrar uma maneira de reconciliar partículas e ondas [30]. (BORN apud PAIS, 1982, p. 1197, grifo nosso)

Ainda que o conceito “orbital atômico” ainda não tivesse sido colocado, o que está em jogo, como o próprio Born coloca, são as imagens físicas de Schroedinger. Se Schroedinger estava equivocado ao considerar o elétron não como uma partícula, mas como uma distribuição de densidade eletrônica dada pelo quadrado de sua função de onda  $\Psi^2$ , as representações pictóricas de modelo atômico quanto-mecânico baseadas em representar a entidade elétron como uma nuvem eletrônica não estão estariam também equivocadas? Evidente que os pontos levantados entram nas linhas de interpretação da mecânica quântica, mas é pertinente sugerir também que não se encerrem nesse tema.



**Figura 10** – Foto de uma pintura presente no Laboratório Didático de Química (LadQuim) do Instituto de Química da UFRJ. A pintura ilustra o que seriam os modelos atômicos pictóricos de Dalton, Thomson, Rutherford, Bohr e Schroedinger.

Em resumo, naturalmente alguns dissensos dentro da teoria quântica precedem a inauguração do conceito discutido aqui. Além disso: mesmo com todas essas questões possíveis de serem levantadas ou mesmo com a menção feita por Schroedinger, da função de onda como um elemento que supera a ideia de órbitas eletrônicas, a conexão entre a palavra “orbital” e função de onda, é feita somente por Mulliken, em 1932. Assim como outros pesquisadores da mesma época, Mulliken buscava obter uma descrição da estrutura eletrônica das moléculas, e inaugura o artigo onde ele cunha a denominação dos termos “orbital atômico e orbital molecular” da seguinte maneira: “Uma descrição das estruturas eletrônicas de moléculas poliatômicas em termos dos orbitais atômicos e moleculares (funções de onda orbitais de um elétron é sugerida[...])”<sup>14</sup>. (MULLIKEN, 1932, p. 49)

Nesse sentido, Mulliken coloca a descrição dos elétrons em moléculas sob duas perspectivas diferentes:

Elétrons não compartilhados são considerados como ocupantes de orbitais atômicos associados aos vários núcleos aos quais eles pertencem, Elétrons compartilhados são descritos sob vários pontos de vista, onde considerá-los simultaneamente deve proporcionar um entendimento melhor de suas condições e funções na molécula. No primeiro caso, eles são descritos em termos de orbitais atômicos, sob o ponto de vista de cada núcleo na molécula. No Segundo caso, eles são descritos sob uma perspectiva de unidade molecular, em termos de orbitais moleculares. (MULLIKEN, 1932, p. 49)

E cunha o termo “orbital” declarando: “A partir daqui, funções de onda orbitais de um elétron serão referidas, por brevidade como orbitais.” (MULLIKEN, 1932, p. 50, grifo nosso).

De forma interessante, o autor complementa o significado dos termos assinalados por ele:

[...] Por orbital atômico queremos dizer um orbital que corresponde ao movimento de um elétron no campo de um único núcleo e de outros elétrons, enquanto o orbital molecular corresponde ao movimento de um elétron em um campo de dois ou mais núcleos somados a outros elétrons. Ambos, orbital atômico e molecular, podem ser pensados como foi definido em acordo com o método de Hartree do campo auto consistente, a fim de permitir, tanto quanto possível, os efeitos de outros elétrons além daquele cujo orbital está sendo considerado. (MULLIKEN, 1932, p. 50)

---

<sup>14</sup> Do original: A description of electronic structures of polyatomic molecules in terms of atomic and molecular orbitals (one-electron orbital wave functions) is suggested [...]

Como mostra o trecho destacado, além da denominação, o trabalho de Mulliken tem também o papel de delimitar<sup>15</sup> a configuração do sistema que então será descrito pela função de onda em questão: Por orbital atômico queremos dizer um orbital que corresponde ao movimento de um elétron no campo de um único núcleo e de outros elétrons" (MULLIKEN, 1932, p. 50), utilizando essa noção apresentada por Mulliken em conjunto com o primeiro postulado que nos diz que o estado de um sistema quanto-mecânico é completamente especificado por uma função  $\Psi(r,t)$ , poderíamos interpretar então o orbital atômico como uma função de onda que descreve o movimento de um elétron em um campo de um único núcleo e outros elétrons, porém, como indica Mulliken, pensados originalmente de acordo com o método de Hartree do campo auto-consistente no caso polieletrônico.

Linus Pauling, em 1935, após apresentar a solução da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogenoide busca fornecer uma descrição detalhada das funções obtidas:

Seguindo Mulliken, vamos ocasionalmente nos referir a **funções de onda de um elétron**, como as funções de onda hidrogenoides deste capítulo, como *orbitais*. De acordo com a prática da espectroscopia usaremos também os símbolos s, p, d, f, g... para se referir a estados caracterizados por valores 0,1, 2, 3, 4...., respectivamente, do número quântico azimutal l, falando, por exemplo, do orbital s como um orbital com  $l=0$ . (PAULING, 1935, p.137, grifo nosso)

Por vezes PAULING & WILSON pauta a interpretação das funções de onda obtidas da resolução do problema do átomo de hidrogênio mediante uma comparação com os resultados e com a descrição dada pelo modelo atômico de Bohr, como por exemplo:

As propriedades do átomo de hidrogênio em seu estado normal (1s, com  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ ) são determinadas pela função de onda:

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

O postulado da interpretação física da função de onda requer que  $\Psi^*\Psi = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$  seja a função de distribuição de probabilidade para o elétron em relação ao núcleo. Uma vez que essa expressão é independente de  $\vartheta$  e  $\varphi$ , o átomo de hidrogênio normal é esfericamente simétrico. A chance de que o elétron esteja em um elemento de volume  $r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  é  $\frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ , que parece estar independente de símbolo de  $\vartheta$  e  $\varphi$  para um dado tamanho de elemento de volume. Essa simetria esférica é uma propriedade que o átomo normal de Bohr não possui, pois a órbita de Bohr era restrita a um único plano. (PAULING & WILSON, 1935, p.)

---

<sup>15</sup> Apesar de originalmente o problema formulado por Schroedinger também estar associado a um átomo monoelétrônico, uma função de onda poderia estar descrevendo qualquer outro sistema quanto-mecânico.



Ao longo do texto, essas comparações ultrapassam os resultados numéricos e passam a tanger também comparações sobre a “cena” do sistema atômico. Apesar destas parecem inadequadas, Pauling as faz por conveniência, sem assumir uma postura interpretativa. O autor declara discutir os resultados obtidos por ambas as abordagens:

Assim, **podemos formar uma imagem aproximada do átomo normal de hidrogênio** como consistindo de um elétron movendo-se em torno de um núcleo de certa forma correspondente à órbita Bohr com  $n = 1$ ,  $k = 0$ , sendo o movimento essencialmente radial (sem momento angular), sendo a amplitude do movimento suficientemente variável para dar origem a uma função de distribuição radial  $D(r)$  que se estende até o infinito, embora caindo rapidamente com  $r$  crescente fora de um raio de  $1$  ou  $2A$ , sendo a velocidade do elétron aproximadamente a mesma da órbita mais baixa de Bohr, **e a orientação da órbita** sendo suficientemente variável para tornar o átomo esférico simétrico. Grande significado não deve ser atribuído a tal descrição. No entanto, faremos uso contínuo da comparação de cálculos quanto-mecânicos para o átomo de hidrogênio com os cálculos correspondentes para as órbitas de Bohr em nome de conveniência. (PAULING & WILSON, 1935, p.141-142, grifo nosso)

Entretanto, fica claro que essas comparações ultrapassam os cálculos e recaem sobre uma comparação interpretativa sobre o fenômeno “sistema atômico”, ou seja, uma interpretação da realidade física do sistema, como fica claro em outros trechos:

[...] Podemos dizer que, ao longo de um período de tempo, o elétron pode ser considerado em um átomo de hidrogênio no estado normal para formar uma bola em torno do núcleo, no estado  $2s$  para formar uma bola e uma camada externa, no estado  $3s$  para formar uma bola e duas concêntricas conchas, etc. (PAULING & WILSON, 1935, p.143)

E é justamente nesse contexto de comparações que PAULING & WILSON tem a iniciativa de fazer as representações gráficas das funções angulares de distribuição de probabilidade (sobre o átomo de Bohr):

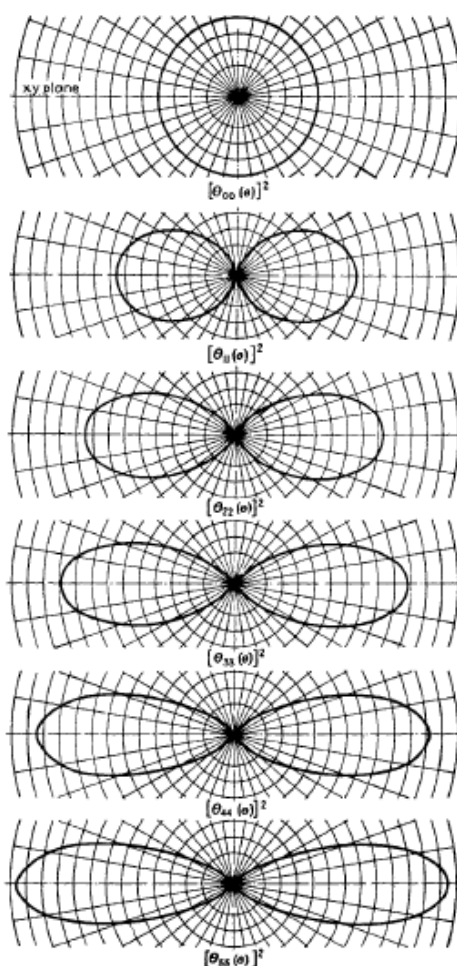
[...] Na velha teoria quântica era suposta esta quantização espacial para determinar o plano da órbita em relação a direção fixada do eixo  $z$ , o plano sendo normal em relação ao eixo  $z$  para  $m = \pm k$  e inclinado em vários ângulos para outros valores de  $m$ . Podemos interpretar a função de distribuição de probabilidade  $\Psi^*\Psi$  de maneira semelhante. Por exemplo, nos estados com  $m = \pm l$  o componente do momento angular ao longo do eixo  $z$ ,  $\frac{mh}{2\pi}$ , é aproximadamente igual ao momento angular total,  $\frac{\sqrt{l(l+1)}h}{2\pi}$ , de modo que, por analogia com a órbita de Bohr, cujo plano seria quase normal ao eixo  $z$ , esperamos que a distribuição de probabilidade seja maior em  $\vartheta = 90^\circ$  e menor em  $\vartheta = 0^\circ$  e  $180^\circ$ . Este é o caso, conforme mostrado

na figura 21-4<sup>16</sup>, na qual está representada a função  $\{\Theta_{lm}(\vartheta)\}^2$  para com  $m = \pm l$  e  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \text{ e } 5$ . Vê-se que à medida que  $l$  aumenta, a função de distribuição de probabilidade torna-se cada mais concentrada em torno do plano xy.

Pauling faz uma tentativa de traçar uma ponte entre as órbitas de Bohr e as funções de densidade probabilidade comentando que as funções de densidade de probabilidade geram um padrão que sugerem uma semelhança entre essas duas entidades:

Vê-se que a função tende a se concentrar em direções correspondentes ao plano da órbita orientada de Bohr (este plano sendo determinado apenas na medida em que seu ângulo com o eixo z é fixo). (PAULING & WILSON, 1935, p.)

E assim ele apresenta os gráficos de algumas funções  $\{\Theta_{lm}(\vartheta)\}^2$ :



**Figura 11** – Gráficos polares da parte angular das funções de densidade de probabilidade; a medida que  $l$  aumenta (de cima para baixo), a distribuição de densidade de probabilidade vai se concentrando no plano x,y em detrimento do eixo z. Adaptado de (PAULING & WILSON, 1935)

<sup>16</sup> Figura 11 aqui.

Em seguida, ao comentar sobre essas funções, PAULING & WILSON parece não distinguir função de onda angular com o quadrado da função de onda angular (que seria então a parte angular da distribuição de densidade de probabilidade), na Figura 21-6 (Figura 12 aqui) ele diz ilustrar a dependência angular da função de distribuição de probabilidade para orbitais s e p na forma real, baseado nas funções descritas na Tabela 21-4 (Figura 11 aqui):

A dependência angular da função de distribuição de probabilidade para orbitais s e p na forma real (como dado na Tabela 21-4) é ilustrada na Figura 21-6. Vê-se que, como mencionado antes, a função s é esférica simétrica, e as funções  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  são equivalentes, exceto pela orientação. [...] (PAULING & WILSON, 1935, p.149)

Entretanto, a tabela e a figura comentadas por ele (Figura 12 e 13 aqui) trazem as funções de onda para o átomo hidrogenoide e a representação da parte angular dessas, não a dependência angular da função de distribuição de probabilidade para os orbitais s e p.

TABLE 21-4.—HYDROGENLIKE WAVE FUNCTIONS

K Shell	
$n = 1, l = 0, m = 0:$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
L' Shell	
$n = 2, l = 0, m = 0:$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\frac{\sigma}{2}}$
$n = 2, l = 1, m = 0:$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \cos \vartheta$
$n = 2, l = 1, m = \pm 1:$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \sin \vartheta \cos \varphi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\frac{\sigma}{2}} \sin \vartheta \sin \varphi$
M Shell	
$n = 3, l = 0, m = 0:$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\frac{\sigma}{3}}$
$n = 3, l = 1, m = 0:$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\frac{\sigma}{3}} \cos \vartheta$
$n = 3, l = 1, m = \pm 1:$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\frac{\sigma}{3}} \sin \vartheta \cos \varphi$

TABLE 21-4.—HYDROGENLIKE WAVE FUNCTIONS.—(Continued)

$n = 3, l = 2, m = 0:$	$\psi_{3d_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\frac{\sigma}{3}} \sin^2 \vartheta \sin \varphi$
$n = 3, l = 2, m = 0:$	$\psi_{3d_x} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\frac{\sigma}{3}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
$n = 3, l = 2, m = \pm 1:$	$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\frac{\sigma}{3}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$ $\psi_{3d_{xy}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\frac{\sigma}{3}} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
$n = 3, l = 2, m = \pm 2:$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\frac{\sigma}{3}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$ $\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\frac{\sigma}{3}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
	with $\sigma = \frac{Z}{a_0} r$ .

**Figura 12** – Tabela onde PAULING & WILSON evidênciam as funções de onda para o átomo hidrogenoide. Cada função dessa estaria associada a um orbital atômico. Cabe destacar que essas funções não estão na forma quadrática. Adaptado de (PAULING & WILSON, 1935)

**Figura 13** – Representações gráficas da parte angular das funções de onda s e p do átomo hidrogenoide, extraídas da tabela citada por PAULING & WILSON ao longo do texto (Figura 12 aqui). Adaptado de (PAULING & WILSON, 1935)

Por que esses textos são relevantes dentro da questão levantada aqui? Porque possuem potencial de reposicionar a discussão acerca do status do orbital atômico dentro de uma descontinuidade conceitual histórica, pelos próprios teóricos centrais no desenvolvimento da Teoria Quântica.

Os dois primeiros trabalhos carecem de um esclarecimento quanto a uma descrição material mais detalhada sobre o sistema quanto-mecânico “átomo” ou ainda de uma declaração da impossibilidade de fazê-lo. Os artigos apresentados de Schrodinger mostram o autor sendo cuidadoso em relação a como interpretar os fenômenos descritos por suas equações anunciando a crueza inicial de alguns aspectos interpretativos de sua teoria. Enquanto a própria interpretação sugerida por Born, como mostrado pelo historiador Abraham Pais, surge

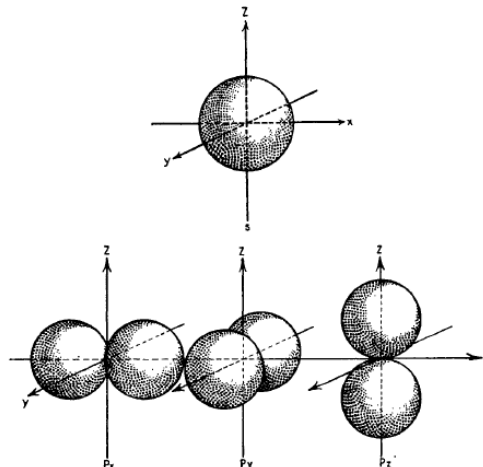


FIG. 21-6.—Polar representation of the absolute values of the angular wave functions for s and p orbitals. The squares of these are the probability distribution functions.

inicialmente em uma nota de rodapé, em um trabalho que não se refere a estrutura “estática” do átomo, ou seja, não possui o contexto tradicional encontrado, por exemplo, em livros didáticos de química que se referem a estrutura da matéria. Está associado à descrição de fenômenos de colisão. Em ambos os casos, os autores estão envolvidos na interpretação do conceito que culmina no orbital atômico, a função de onda, possuindo interpretações dissidentes sobre esta.

Para Mulliken e PAULING & WILSON é diferente; Mulliken tem o papel de nomear um tipo específico de função de onda, cunhando o termo orbital. Essa ação, por si só, não traz

nenhuma inovação conceitual. Para Mulliken, não existe em seu conceito uma nova entidade quanto-mecânica. O autor propõe essa definição, mas o objetivo dele é discutir moléculas. O objetivo não necessariamente está associado a uma teoria atômica. A inovação em seu trabalho se dá em torno de como tratar um conceito pré-existente (a função de onda) a partir de uma nova perspectiva (Método de Hartree do campo auto-consistente) e nesse caminho ele cunha um termo que depois dali, a depender do material da literatura, vai ser tratado como algo além, desconectado, da função de onda.

É inevitável sugerir que sua ação de “nomeação” foi fundamental para entendimentos futuros descolados do original proposto por ele, não sem razões: possivelmente o termo selecionado por ele “orbital” foi essencial para um entendimento equivocado e descolado da conexão que o próprio autor estabeleceu. A palavra não parece ser uma boa escolha, pois, ao estar associada morfológicamente a “órbita” remete a uma noção reparadora da ideia das órbitas eletrônicas, que na época de seu artigo (1932) já caía em desuso. Entretanto, se a ação de denominação de Mulliken abriu caminho para interpretações que afastam o conceito de orbital atômico da ideia de função de onda, o trabalho de PAULING & WILSON parece ter sido essencial para a consolidação desse afastamento.

Se Schroedinger sugeriu o elétron como uma distribuição de densidade elétrica ao redor do átomo, PAULING & WILSON consolidou essa noção com sua ação de representar graficamente as funções de onda angulares e compará-las com as órbitas de Bohr. Seu movimento é distinto dos outros autores que têm a atenção mais direcionada para a função de onda e como deve-se interpretá-la e adentra, em sua comparação, na realidade física do sistema atômico; inevitavelmente lança um novo entendimento pictórico ao representar as funções  $\Psi^2$  e ao fazer isso abre espaço então para esse tipo de representação e entendimento: a representação do átomo através da ideia de nuvem eletrônica (o modelo pictórico do “átomo de Schroedinger”). PAULING & WILSON parece ter uma contribuição em consolidar o que Born coloca como uma interpretação equivocada de Schroedinger. E, além disso, em um trecho de seu texto, parece não distinguir a representação gráfica da parte angular de  $\Psi$  com a representação gráfica da dependência angular da densidade de probabilidade ( $\Psi^2$ ), entretanto, no âmbito do uso da mecânica quântica em Química e Física, enquanto a função de onda reflete o estado físico do elétron, não o elétron em si, a função de densidade de probabilidade se refere a probabilidade da posição do elétron. PAULING & WILSON também analisa os gráficos de densidade de probabilidade e infere coisas sobre o orbital atômico, que seria a função de onda. As inferências estão corretas, mas isso contribui para confundir os conceitos, pois parece que o

gráfico de densidade de probabilidade é o gráfico do orbital. Dessa forma, ou existe uma confusão de caráter referencial (as funções  $\Psi$  e  $\Psi^2$  se referem a coisas diferentes), ou existe uma falta de clareza na ação de evidenciar a diferença entre essas entidades. Isso pode ter contribuído para que esses conceitos sejam apresentados por vezes de maneira gráfica ou textual, como homogêneos.

Apesar do trabalho cuidadoso desses autores, com algumas poucas imprecisões, os próprios impasses entre eles abrem margem para as confusões e contradições, ao colocarem e perpetuarem conceitos como o orbital atômico e a função de onda sem um recorte histórico e autoral. Historicamente não há uma concordância quanto à descrição e uso do conceito pelos autores que o inauguram e/ou o reformulam, portanto, não há formas de se tratar simultaneamente as perspectivas apresentadas por cada um como algo “natural” sem fugir de contradições que deveriam ser evitadas.

#### 4.4 UMA ANÁLISE SEMIÓTICA DA DESCONTINUIDADE CONCEITUAL DO ORBITAL ATÔMICO

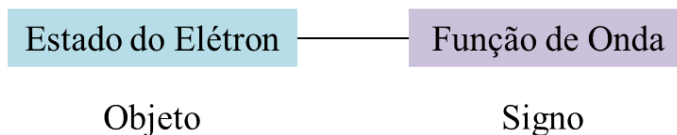
Existe uma multiplicidade de formas de falar sobre o orbital atômico, e uma multiplicidade de formas de representá-lo, isso *a priori* não é necessariamente um problema, visto que para esclarecer qualquer conceito que seja, se faz necessário, por vezes, intervenções como metáforas, comparações, simplificações, etc. Entretanto, se essas invadem o campo ontológico, é possível que seja criado um fenômeno de polissemia, ou seja, passa a se falar de conceitos substancialmente diferentes através de um mesmo termo. É o caso em que as intervenções tomam um distanciamento tão grande do objeto, que se tornam algo descolado, à parte do mesmo. Vamos investigar agora como isso pode ter acontecido com o orbital atômico.

Uma vez que a ação “significar” é intrínseca da prática científica, recorre-se à análise dela, com o auxílio da semiótica Peirceana, para se entender como os significados para o orbital atômico se produziram e se produzem. Busca-se entender como ocorre a semiose para o orbital atômico:

A "semiosis" entendida como processo de formação das significações consiste, justamente, na transformação de um "isso" indeterminado em qualquer coisa de determinado e que, no pensamento, substitui a presença imediata do "qualquer coisa". No plano ontológico, isso implica a determinação de uma existência particular por meio de fundamentos gerais. (BALSEMÃO, 1993, p.129)

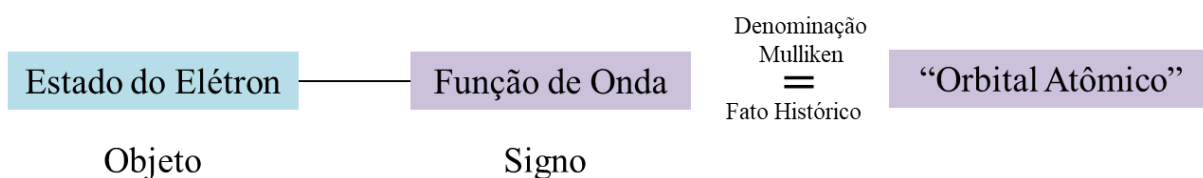
O contexto inicial da Mecânica Quântica mostra a dificuldade em descrever como a função de onda  $\Psi$  poderia representar o sistema físico. Entretanto, voltando nossa atenção para os trabalhos iniciais abordados aqui, podemos perceber que o papel de  $\Psi$  dentro da teoria situa ela na forma de um Signo para o estado do sistema quanto-mecânico, mesmo com essa dificuldade em descrever *como* essa função representaria a realidade física. É possível verificar, por exemplo, que os trabalhos de Schroedinger e Born estabelecem a ponte para estudar o estado do elétron através de uma função de onda e o trabalho de Mulliken é voltado para a espectroscopia eletrônica, que estuda as transições de estado do elétron. Ou seja, para fins de análise, podemos superar a questão do “como” a função de onda representa o estado do sistema quanto-mecânico, para admitir que esse *é* o seu papel dentro da teoria. A sua própria denominação enquanto “vetor de estado” nos revela isso.

Mesmo que o significado exato da função de onda possa ser uma questão que dependa da linha interpretativa da Mecânica Quântica, parece válido admitir, assumindo a perspectiva da semiótica peirceana, que no caso de um sistema monoelétrônico, como o átomo de Hidrogênio,  $\Psi$  é um signo para o estado do elétron:



**Figura 14** – A função de onda de um sistema monoelétrônico vista como um signo para o estado do elétron (objeto)

Assim, ao assumirmos a perspectiva genealógica do termo “orbital atômico” tomamos o lado da ação de Mulliken como fundadora de uma expressão, que na verdade não passa de um sinônimo para “função de onda”<sup>17</sup>.

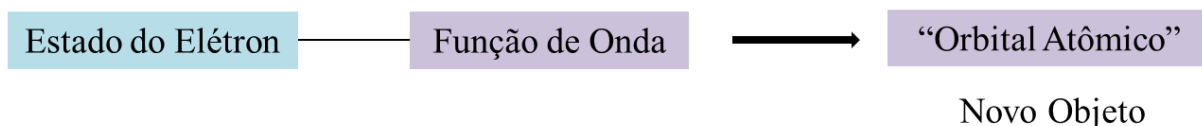


**Figura 15** – A expressão “Orbital Atômico” encarada como um sinônimo para funções de onda orbitais de um elétron.

Nesse sentido, os termos “função de onda” e “orbital” não se distinguem. O surgimento do termo “orbital atômico” foi apenas foi uma forma de nomear a função de onda de um tipo

<sup>17</sup> Importante esclarecer que estamos usando nessas figuras a expressão “Função de Onda” como uma simplificação de “funções de onda orbitais de um elétron”

específico de sistema quanto-mecânico, sob a luz da abordagem de Hartree-Fock. Essa não é uma proposição que decorre de perspectiva teórica, e sim histórica. Estamos trazendo à tona um fato histórico importante que desencadeou o cenário de dissensos e confusões apresentado aqui. São justamente os trabalhos que ignoram esse contexto histórico que podem produzir um entendimento que rompe a denominação traçada por Mulliken. Ou seja, sem o enquadramento histórico necessário temos o Orbital Atômico como um novo objeto:



**Figura 16** – A expressão “Orbital Atômico” sem o devido enquadramento histórico, faz com que “Orbital Atômico” passe a ter o status de um novo objeto no mundo da ciência.

E falamos de um objeto em um sentido histórico, conceitual. Um objeto que é digno de perguntas como: “O que é o orbital atômico?”. E aqui é interessante colocar algumas razões que podem ter contribuído para esse rompimento da associação do termo “Orbital Atômico” com “Função de Onda”: 1- **A terminologia utilizada por Mulliken**; “Orbital” remete a palavra “Órbita”, que, fora do contexto do trabalho do autor abre margem para interpretações e associações equivocadas, como a ideia de que “Orbital” é uma superação provinda da mecânica quântica para as órbitas da abordagem clássica de Bohr. 2- **As representações gráficas de PAULING & WILSON para as funções hidrogenoides e os quadrados das funções hidrogenoides**; essas representações quando analisadas de forma isolada, desarticuladas do texto que descrevem como elas foram geradas, solidificam a ideia de um “Orbital” que supera as órbitas eletrônicas e que existe como uma região, ou que é materializado em um elétron disperso na forma de nuvem eletrônica. Cabe comentar também que essas representações gráficas geram **imagens** que, em termos de representação, comunicam de maneira mais simples com o receptor, geram familiaridade. Por exemplo: por vezes é mais simples entender a dinâmica de um processo através de uma imagem que o representa do que através de uma função que descreve essa dinâmica.

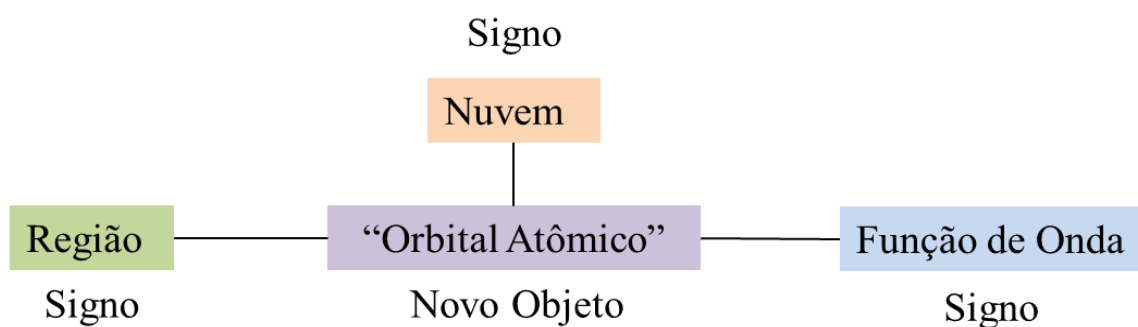
Em síntese, defendemos aqui que ocorreu uma ruptura com o elemento central da mecânica quântica, a função de onda, através da denominação “orbital atômico”, e que a partir dessa ruptura, o termo passa a ser associado homogeneamente a conceitos que diferem substancialmente entre si. Claramente essa ruptura não foi feita por Mulliken, pelo contrário, ele foi o responsável por cunhar o termo e criar um sinônimo para funções de onda para um



elétron. Porém, o potencial da terminologia utilizada na criação do sinônimo e o potencial das representações gráficas das funções, pode ter impulsionado o deslocamento do termo para um uso descontextualizado, afastando as funções de onda monoelétrônicas (agora chamadas de orbital atômico) de seu universo natural, a mecânica quântica. Palavras são signos, representações gráficas são signos e a forma como esses aqui destacados podem produzir significados é o que está em jogo:

De acordo com a definição de signo, não pode haver representação se tivermos apenas um signo. A representação mediada toma como pressuposta a pluralidade dos signos, visto que algo só funciona como signo exclusivamente sob a condição de ser interpretado como tal [...] **significado é um fenômeno de sistema; ele não existe separadamente**. Todo signo significativo deve ser, de acordo com a definição de Peirce, traduzível em outro signo significativo, e assim por diante. [...] (BUCZINSKA-GAREWITZ, 1983, p.318, grifo nosso apud SANTAELLA, 1995)

E aqui se destacam dois pontos importantes: 1- os significados se produzem dentro de contextos; isso revela a importância de enquadrar o universo de signos dentro do sistema que o produz, essa é uma evidência da importância do contexto histórico e teórico da mecânica quântica na tentativa de elucidar o significado do orbital atômico. 2- A passagem “Todo signo significativo deve ser, de acordo com a definição de Peirce, traduzível em outro signo significativo” está mais associada à forma de enquadrar **o que é** signo do que **como deve ser** um signo; nesse sentido um signo como a palavra “orbital atômico”, ou as representações gráficas comentadas, são signos legítimos, com poder de significar e também de gerar outros signos, tais como a ideia de uma região que superaria as órbitas eletrônicas ou de um elétron disperso na forma de nuvem eletrônica. Entretanto, o que apresentamos aqui é a forma como esses novos signos podem gerar um ambiente propício para tratar o termo “Orbital Atômico” como um novo objeto. Um objeto que ao ser tratado como novo, se desconecta de seu contexto histórico e do contexto teórico da mecânica quântica, gerando uma descontinuidade conceitual. Dessa forma, ao assumir a pergunta: “O que é o orbital atômico?” como uma guia investigativa do conteúdo de livros didáticos de Química ou discussões em artigos científicos, é possível encontrar diversas respostas possíveis, entre elas, se destacam as três noções de orbital atômico, como demonstrado ao longo desse trabalho: (i) uma região de alta probabilidade de encontrar o elétron; (ii) uma nuvem de densidade eletrônica; (iii) a função de onda de um sistema monoelétrônico. É nesse sentido que essas “respostas” podem ser enquadradas enquanto signos do “novo” objeto, orbital atômico:



**Figura 17:** O novo objeto “Orbital Atômico” possui a ser representado em alguns livros, dicionários e artigos, majoritariamente por três signos diferentes e que diferem substancialmente.

Com os postulados, demonstramos que existem informações passíveis de serem extraídas da teoria que se relacionam com os conceitos de uma região de alta probabilidade de encontrar o elétron e uma nuvem de densidade eletrônica. A seguir, vamos demonstrar que, em conjunto com a função de onda, esses signos destacados, que representam esse “novo” objeto, diferem substancialmente, inclusive na natureza sîgnica de Peirce.

O orbital atômico como “uma região do espaço com maior probabilidade de se encontrar o elétron” suporta um papel necessário: o anseio pelo imagético. É a partir desse entendimento que as representações pictóricas tomam um protagonismo tão central no estatuto ontológico do orbital atômico. É nesse sentido que convenientemente se supõe um modelo atômico pictórico “previsto” pela mecânica quântica, onde agora, ao invés de o elétron orbitar em torno do núcleo em órbitas estacionárias, como no modelo Bohr-Rutherford, essas órbitas são substituídas por uma região, que varia a depender do orbital. É também, versadas a partir desse entendimento qualitativo, característica central para uma representação em primeiridade, que um desenho de um balão ou de uma esfera pode responder a uma demanda de comunicar algo a respeito do orbital atômico.

Entretanto, essa noção carece de alguns enquadramentos colocados pela própria teoria quântica. Ao se fazer do conceito de orbital atômico uma entidade que é “uma região do espaço de onde o único elétron tem mais probabilidade de estar”, interpreta-se um fato possível de ser extraído da teoria, mas que isoladamente, é insuficiente para sustentar o conceito. Importante destacar: as regiões surgem somente com a possibilidade de uma simplificação ao representar a função de onda. Tal como o aroma do biscoito de Proust (página 23), essa representação do conceito de orbital atômico se sustenta isoladamente, sem estar diretamente associado com os outros aspectos da teoria e do sistema quanto-mecânico.

Esse aspecto característico da primeiridade, “a possibilidade de abstração, de isolamento, de estar presente por si mesmo como uma unidade sem partes, sem explicações antecedentes, sem consequentes causais [...]”. (SAVAN, 1988, p.08, tradução nossa), pode ser a chave para entender a reivindicação dessa noção de forma ontologicamente independente. O forte aspecto qualitativo de uma representação em primeiridade pode catalisar uma compreensão ontológica, porém vaga, do signo.

Assim, a primeiridade ("firstness") corresponde à noção de um primeiro "flash" de um fluxo temporal e da corrente da consciência que, como tal, é algo de imediato, isolado e em si. Este "flash" não está ainda submetido a qualquer reflexão sobre a sua realidade própria, pois a reflexão implicaria já a sucessão temporal e a ultrapassagem do instante imóvel na continuidade. Do ponto de vista psicológico situamo-nos perante um puro imediato e o seu correlato ontológico haverá de radicar numa espécie de situação edénica do mundo e da consciência, na qual não somente não existe uma continuidade fenoménica apreendida em hábitos, como também não existe qualquer noção antecipante de uma regularidade da natureza. Do ponto de vista das operações psicológicas, trata-se de uma separação ou descontinuidade, oposta ao efeito de síntese que é criado pelos hábitos e que depende da consciência da série unitária da vida no tempo, isto é, da unidade biográfica consciente. De acordo com estes aspectos, a primeiridade coincide, na sua idealidade, com a absoluta simplicidade de uma "qualquer coisa", com a fixidez e inalterabilidade. (BALSEMÃO, 1993, p. 132).

A ação de PAULING & WILSON ao representar graficamente as partes radiais e angulares das funções e de seus quadrados, em seu texto de 1935, muito provavelmente é uma tentativa de caminhar para um aspecto mais qualitativo da “coisa”, ou seja, é um caminho em direção à primeiridade, localizado no contexto da mecânica quântica desenvolvido até ali. O próprio texto de PAULING & WILSON se coloca por vezes dentro de uma proposta pedagógica, e busca formas de introduzir a Mecânica Quântica recém-nascida para o contexto da Química.

Assim como para a semiótica peirceana todo primeiro pede um segundo, de forma interessante, a noção de orbital como uma região do espaço frequentemente é associada a densidade eletrônica, por vezes de maneira uníssona (como é mostrado em alguns trechos desse texto). De fato, para Peirce, após a consciência experimentar uma forma monádica a tendência é buscar o entendimento mais localizado dentro de um contraste com o real, um entendimento mais pautado em contraponto, oposição. “(...) Peirce escrevia que o segundo aparece "ao longo e em consequência" do primeiro. [...] O segundo não é captado pelo puro sentimento, mas por aquilo que Peirce chamou "sentido da resistência" e que na corrente da consciência supõe referência a um "fato externo"[...]” (BALSEMÃO, 1993, p.134.).

Nesse sentido a noção de densidade eletrônica é muito conveniente. Uma vez que existem maneiras de experimentar os fenômenos eletrônicos, essa entidade acaba possuindo maior respaldo ontológico em sentido causal: de alguma forma a densidade eletrônica pode ser experimentada:

O quase-indivíduo que se continha no primeiro articula-se agora num espaço de relações, que começa por constituir o campo organizado em que pode ter lugar a experiência de um mundo. A diferença relacional entre a objetividade e a subjetividade tem aqui lugar pela primeira vez. (BALSEMÃO, 1993, p. 135).

É somente o orbital atômico entendido como uma entidade de densidade eletrônica, que pode ser interpretado como uma entidade material, encarnada no espaço físico (não matemático), contraste que pode ser entendido como essa diferença relacional entre materialidade (realidade física) e imaterialidade (um espaço matemático, realidade metafísica). Ela parece ser um conceito mais objetivo para se falar de átomo e matéria do que o conceito de região. Mesmo que então essa densidade eletrônica vá ter uma distribuição ao longo do espaço, ela o transcende, uma vez que é encarnada em matéria, de forma que conceitos como “nuvem eletrônica” possam surgir e ser trabalhados dentro de uma noção “mecânica” do comportamento dos orbitais (entendido como densidade eletrônica)

Essa interpretação é, inclusive, a corroborada por Zuo et al (2001), mediante o ajuste obtido aos dados experimentais de difratometria. Esse resultado advém do contraste de resultados experimentais com previsões teóricas e ocupa um lugar de indício, de evidência, da existência de uma entidade material que molda a resposta obtida pelo instrumento. Esse lugar é um lugar típico da secundidade.

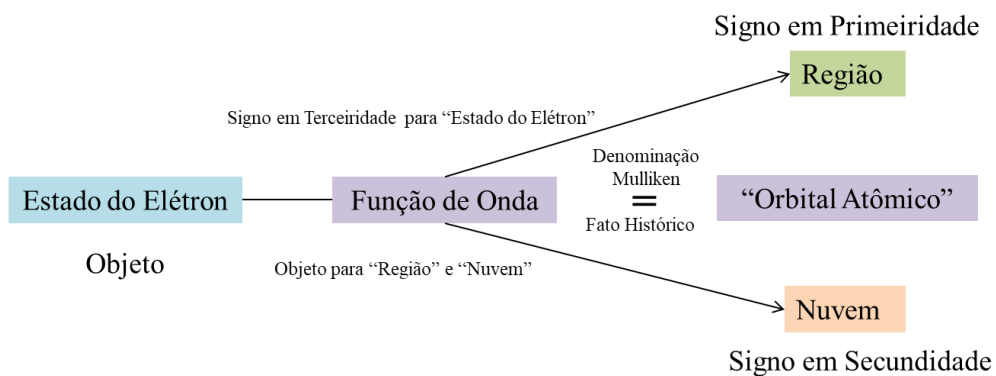
Por sua vez, o orbital atômico entendido como uma função de onda para um elétron é dentre as três formas aqui destacadas, a com maior potencial generalizante. Característica típica de uma representação em terceiridade. A função de onda, também interpretada como vetor de estado, emerge da resolução da equação de Schroedinger; e é aqui que reside seu potencial generalizante, uma vez que para cada sistema quanto-mecânico, é possível montar uma equação de Schroedinger e obter o(s) vetor(es) de estado capazes de descrever o sistema.

Além disso, mediante esta função é possível obter diversas informações sobre as variáveis dinâmicas do sistema como todo, e correlacioná-las com dados experimentais. Isso agrega para esse entendimento de orbital atômico um potencial preditivo, mas não somente, ele suporta um papel de signo do signo, pois é a função de onda o meio principal de estudo do

sistema após a resolução da equação de Schroedinger, ou seja, inevitavelmente ela ocupa um papel de representar o sistema quanto-mecânico enquanto o próprio sistema quanto-mecânico já carrega em si a pretensão de representar a realidade física.

Importante comentar o quanto esse tipo de representação em primeiro momento tende a requerer formas mais qualitativas de interpretá-la. É característica da terceiridade caminhar em um campo arbitrário; ela se manifesta através de conexões estabelecidas e conhecidas pelos grupos que a utilizam para comunicar. Por exemplo: é possível enxergar um conjunto de letras, mas para decodificar a mensagem em que esse conjunto apresenta é necessário conhecer as formas “acordadas” de significação. É preciso aprender a língua ou o idioma e esse aprendizado está além do fenômeno instantâneo de semiose. É aqui que formas mais qualitativas e simplificadas são requeridas: no processo de entendimento de um signo para um ouvinte não alfabetizado, no campo em que o signo se desdobra, por isso a importância das imagens (Como se diz, de maneira bastante rude, na expressão: “Entendeu ou quer que eu desenhe?”). Entretanto, embora essas formas qualitativas sejam desejáveis para delinear o objeto, é importante situá-las dentro de *aspectos* dele. Apesar de ser possível representar (de maneira simplificada) uma função de onda, representações como essas substituem o próprio conceito de função de onda? Como é possível que, simultaneamente, o orbital atômico seja uma função de onda, uma região do espaço e uma distribuição de carga elétrica média ao longo do tempo que forma uma nuvem eletrônica? É necessário situar cada um desses elementos dentro do contexto histórico e formal da mecânica quântica e é nesse caminho que vamos propor uma organização semiótica desses elementos dentro do contexto apresentado.

A função de onda é passível de representações gráficas (mediante simplificações ou artifícios gráficos) e essas representações gráficas, em conjunto com as representações dos quadrados das funções de onda constituem o entendimento do orbital atômico como “uma região”. Da mesma maneira é possível calcular, através da função de onda, a densidade eletrônica e contrastá-la com dados experimentais, ou seja, é possível obter informações sobre a realidade física do sistema mediante a função de onda. Dessa forma, mostra-se que apesar de ambos conceitos, “região” e “densidade eletrônica”, estarem presentes na literatura de Química, essas coisas não passam de informações passíveis de serem obtidas a partir da função de onda. Ou seja, a função de onda é o signo genuíno que está gerando novos signos.



**Figura 18** – Resumo esquemático da função de onda como o elemento central da cadeia de semiose em torno do conceito de Orbital Atômico.

É a função de Onda o elemento central da cadeia de semiose. Apesar das diversas linhas interpretativas da mecânica quântica, é a função de onda que possui o potencial de signo para o estado do elétron. É esse o principal objeto da química quântica para estudar transições eletrônicas, ligação química e etc. Se o Orbital Atômico se pretende como elemento capaz de representar a realidade física, é ele enquanto função de onda que possui maior potencial, ainda que essa “representação” não corresponda ao anseio de uma forma representativa pictórica.

## 5 CONCLUSÕES

Qualquer texto que busque localizar a noção de orbital atômico em sua forma original admite que a função de onda para um elétron possui como domínio o  $R^3$ . Como qualquer função deste tipo, essa função não é passível de uma representação gráfica que represente uma relação completa entre domínio e imagem. Isso evidencia que 1) todas as representações tradicionais frequentemente encontradas em livros didáticos são construídas através de um recorte da forma completa da função de onda, 2) que essas representações por si só não compõem um entendimento completo da entidade função de onda, mas sim de uma simplificação da mesma, que se for tratada de forma apartada do conceito original a que se relaciona, não se sustenta dentro de um enquadramento teórico adequado e 3) representar graficamente uma função de onda de um sistema atômico não significa representar pictoricamente um sistema atômico, como se os gráficos produzidos reproduzissem uma espécie de foto do íntimo da matéria. Evidenciar essas limitações é importante para nos direcionar a interpretações mais assertivas das informações produzidas e fornecidas pela teoria quântica. Ou ainda, não evidenciar essas limitações pode nos encaminhar para interpretações equivocadas.

A perspectiva semiótica nos mostra a importância das representações por revelar que a produção de significados acerca da realidade é mediada por signos e é nos signos que reside o potencial de geração de ideias que podem ou não ser frutíferas. Nesse sentido levantam-se as questões: admitindo a denominação original de Mulliken, o orbital atômico como uma função de onda, é possível tratar desse conceito descolado da linguagem da mecânica quântica? Outras formas de definição do orbital atômico, descoladas ou parcialmente descoladas da teoria quântica são legítimas? Quais novas estruturas teóricas sustentam esse descolamento? Elas são explicitadas ao longo de abordagens afastadas do formalismo da mecânica quântica? Explicite-se: não existe aqui uma tentativa de deslegitimar abordagens fora da mecânica quântica, mas questiona-se a legitimidade de apresentar conceitos extraídos a partir dela, entretanto, fora de seu contexto, ou ainda, em uma abordagem imprecisa. É possível que uma teoria, que é um sistema de hipóteses referente a um determinado âmbito de objetos, produza significados independentes de sua própria estrutura?

Os conceitos abordados na mecânica quântica, em geral, trazem uma matemática complexa, válida para descrever a realidade e capaz de realizar previsões, mas incapaz de nos fornecer uma materialização/pictorização pretendida pelas abordagens tradicionais. Existe uma

ponte para o mundo material, mas (dessa vez) não é possível estabelecer esse *link* imagético que funcionaria como um desenho da realidade física. É importante levantar que, o papel que esse tipo de representação pictórica tem na Física Moderna destoa dos sentidos dados as representações pictóricas na Física Clássica.

É necessário buscar signos que facilitem a compreensão do universo quanto-mecânico sem romper com sua própria lógica, para reformular ou ampliar o universo de signos da Química Quântica. Trabalhar com signos em primeiridade, secundidade e terceiridade que apresentem coesão entre si. Um caminho possível seria a ênfase em pontes que estabelecem a ligação entre teoria e realidade física, como a espectroscopia.

O poder da teoria quântica não deriva de um senso de familiaridade que ela estabelece com o mundo físico ou com o imagético, mas da sua capacidade preditiva sobre o mundo sub-atômico, que se estrutura em torno de uma matemática com alto grau de abstração. Essa matemática imprime características importantes aos signos e são eles que cumprem o papel de comunicar as diversas ideias sobre a teoria e os objetos sobre os quais ela versa. Evidenciar as características do universo de signos dessa teoria pode reposicionar as expectativas e pretensões em torno dela.



## 6 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L.; SILVA, K.; VERTUAN, R. Sobre a categorização dos signos na Semiótica Peirceana em atividades de Modelagem Matemática. *Revista Electrónica de investigación en educación*, Buenos Aires, v. 06, n. 01, p. 01 – 10, fev. 2011.

BACHA, M. A teoria da investigação de C. S. Peirce. 1997. 186 f. Dissertação (Mestrado em Comunicação) – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 1997.

BALSEMÃO, E. Categorias e Semiosis: nota introdutória ao pensamento do individual em C. S. PEIRCE. *Revista Filosófica de Coimbra*, v. 02, n. 03, p. 115-168, 1993.

BUNGE, M. Física e Filosofia. São Paulo: Editora Perspectiva, 2000.

CARDOSO, J. Os signos visuais e as formas de representação da imagem televisiva: um modelo peirceano de análise instrumental. *Revista Intexto*, Porto Alegre: UFRGS, v. 01, n. 16, p. 1-15, 2007.

CHIBENI, S. Introdução à filosofia da ciência. Campinas: Notas de aula. Disponível em: <https://www.unicamp.br/~chibeni/textosdidaticos/cienciaorigens.pdf>. Acesso em: 15 março 2020.

CUPANI, A.; PIETROCOLA, M. A relevância da epistemologia de Mario Bunge para o ensino de ciências. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, Florianópolis, p. 100-125, jun. 2002. ISSN 2175-7941.

DAINTITH, J. A dictionary of Chemistry. 6.ed. New York: Oxford University Press Inc., 2008.

DOVICCHI, João. Uma pequena introdução à álgebra para mecânica quântica. Florianópolis, 2014. Disponível em: <http://www.inf.ufsc.br/~joao.dovicchi/papers-jcd/qalgebra.pdf>. Acesso em: 02 março 2020.

\*\*\*Euclidian Space. Encyclopedia of Mathematics. Disponível em: [https://www.encyclopediaofmath.org/index.php/Euclidean\\_space](https://www.encyclopediaofmath.org/index.php/Euclidean_space). Acesso em: 14 março 2020.

GORLÉE, D. L. Firstness, Secondness, Thirdness, and Cha(u)nciness. *Semiotica*, v. 65, n. 1-2, p. 45-56. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/semi.1987.65.1-2.45>. Acesso em: 05 julho 2020.

GROSS, L.; MOLL, N.; MOHN, F.; CURIONI, A.; MEYER, G.; HANKE, F.; PERSSON, M. High-Resolution molecular orbital imaging using a p-wave STM tip. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 8, p. 086101, 2011.

ITATANI, J.; LEVESQUE, J.; ZEIDLER, D.; NIKURA, H.; PÉPIN, H.; KIEFFER, J. C.; CORKUM, P. B.; VILLENEUVE, D. M. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, v. 432, n. 7019, p. 867-971, 2004.

KOCH, Anton. Espaço e tempo em Kant e Hegel. *Revista Eletrônica Estudos Hegelianos*, ano 06, nº 11, p. 57 – 73, dez. 2009.

KOTZ, J.; TREICHEL, P.; WEAVER, G. Química Geral e Reações Químicas. Trad. da 6ª ed. norte-americana, vol. 01. Cengage Learning, 2010.

LABARCA, M.; LOMBARDI, O. Why orbitals do not exist?. *Foundations of Chemistry*, v. 12, p. 149–157, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10698-010-9086-5>. Acesso em: 05 julho 2020.

MARTINS, R. *De Louis de Broglie a Erwin Schrödinger: uma comparação*. In: *Teoria Quântica: estudos históricos e implicações culturais* [online]. Campina Grande: EDUEPB; São Paulo: Livraria da Física, 2011.

MARTINS, W. A. Semiótica de Charles Peirce: O Ícone e a Primeiridade. *Revista Contemporânea*, n.12, p. 237-250, 2015.

McQUARRIE, D. *Quantum Chemistry*. 2.ed. Davis: University Science Books, 2008.

MERRELL, F.; QUEIROZ, J. Borges e as categorias lógico-fenomenológicas de Peirce. *Alea: Rio de Janeiro*, v. 10, n. 02, p. 288-303, 2008.

MESSLER, G.; FISCHER, P.; TARR, D. *Inorganic Chemistry*. 5ª ed., Pearson, 1990.

MORRISON, M. *Understanding Quantum Physics: a user's manual*. New Jersey: Prentice-Hall, 1990.

MULDER, P. Are Orbitals Observable? *Hyle*. v.17, p. 24-35, jul.2011. Disponível em: <http://www.hyle.org/journal/issues/17-1/mulder.pdf>. Acesso em: 15/03/2020.

MULLIKEN, R. Electronic Structures of Polyatomic Molecule's and Valence. II. General Considerations. *Physical Review*, Chicago, v. 41, n. 49, p. 49 – 71, abr./jul. 1932.

PAIS, A. Max Born's Statistical Interpretation of Quantum Mechanics. *Science*, v. 208, dec. 1982.

PASCUAL, J. I.; GÓMEZ-HERRERO, J.; ROGERO, C.; BARÓ, A. M.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; ORDEJÓN, P.; SOLER, J. M. Seeing molecular orbitals. *Chemical Physics Letters*, v. 321, n. 1-2, p. 78-82, 2000.

PAULING, L.; WILSON, E. *Introduction to Quantum Mechanics*. 1ª ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1935.

PEIRCE, C. *Collected Papers of Charles Sanders Peirce*. Massachusetts (USA): The Murray Printing Company, 1931.

PEIRCE, C. *Semiótica*. 3º ed. São Paulo: Perspectiva, 2005.

PESSOA, O. A apresentação pictórica de entidades quânticas da Química. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 07, p. 25 – 33, dez. 2007.

PESSOA, O. Filosofia da Matemática: como explicar a importância da matemática nas ciências naturais?. *Filosofia da Física Clássica*. São Paulo, curso ministrado pelo Depto. De Filosofia, FFLCH, USP, p. 01 – 06, 2008. [<https://www.passeidireto.com/arquivo/3701936/filosofia-da-fisica-classica>].

ROZENTALSKI, E. O estatuto ontológico e epistemológico do conceito de orbital em livros didáticos de Química Geral no século XX: uma análise de seus fundamentos, suas representações e implicações para a aprendizagem. 2013. Dissertação (Mestrado em Ensino de Química) – Ensino de Ciências (Física, Química e Biologia), Universidade de São Paulo, 2013.

SANTAELLA, L. A teoria geral dos signos – semiose e autogeração. São Paulo: Editora Ática, 1995.

SANTAELLA, L. O que é semiótica. São Paulo: Editora Brasiliense, 1983.

SANTAELLA, L. Epistemologia Semiótica. *Cognitio*, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 93-110, jan./jun. 2008

SAVAN, D. An Introduction to C.S Peirce's Full System of Semeiotic. Monograph Series of the Toronto Semiotic Circle, v. 1, 1987.

SCERRI, E. R. Have Orbitals Really Been Observed? *J. Chem. Educ.*, Chicago, v. 77, n. 11, p. 1492 – 1494, nov. 2000.

SCHRÖDINGER, E. Collected papers on wave mechanics. Translated from the 2<sup>a</sup> German ed. London: Blackie & Son Limited, 1928.

SELEGHIN, L. A noção de espaço e as geometrias não-euclidianas. *Revista Acadêmica de Filosofia e Tecnologia da Faculdade de João Paulo II*, nº 03, 2011. Disponível em: <http://fajopa.com/contemplacao/index.php/contemplacao/article/view/20/20>. Acesso em: 02 mar. 2020.

SHANKAR, R. Principles of Quantum Mechanics. 2.ed. New Haven, Connecticut: Springer, 2008.

SONESSON, G. Elements of Peircean phenomenology: From categories to signs by way of grounds. *Semiotica*, n. 228, p. 259-285, 2019.

STEWART, James. Cálculo, volume I. 6<sup>a</sup> ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

STRANG, G. Introduction to linear algebra. 4<sup>a</sup> ed., USA: Wellesley – Cambridge Press, 2016.

\*\* The geometry of an electron determined for the first time. University of Basel. Disponível em: <https://www.unibas.ch/en/News-Events/News/Uni-Research/The-geometry-of-an-electron-determined-for-the-first-time.html>. Acesso em: 15 março 2020.

ZUO, M. et al. Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu<sub>2</sub>O. *Macmillan Magazines Ltd nature*, USA, v. 40, p. 49 – 52, set. 1999.

ZUO, M. et al. Have Orbitals Really Been observed? *J. Chem. Educ.* v.78, n.07, p. 877, jul.2001.

ZURER, P. Chemistry's top five achievements in 1999?. *Chemical & Engineering News*, v. 77, n. 48, p. 38, nov. 1999.

