

Michele A. Floriano

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche,
Chimiche e Farmaceutiche dell'Università di Palermo
✉ michele.floriano@unipa.it

Mariano Venanzi

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche
dell'Università di Roma "Tor Vergata"
✉ venanzi@uniroma2.it

Lo sviluppo delle nanoscienze e la didattica universitaria di base

RIASSUNTO È qui riportato il resoconto sintetico delle due giornate specifiche della XIII edizione della Scuola di Ricerca Educativa e Didattica Chimica "Ulderico Segre", organizzata dalla DD-SCI, sul tema delle nanoscienze e sull'impatto che questo tema di grande attualità può avere sulla didattica dei corsi universitari di base. Sono state descritte le moderne tecniche microscopiche che consentono di ottenere immagini a risoluzione nanometrica ed è stato discusso il significato di queste immagini. Inoltre è stata analizzata la dipendenza dalle dimensioni delle proprietà fisiche e chimiche della materia su scala nanometrica mettendo in evidenza che il processo di autoassemblaggio consente al chimico di realizzare strutture supramolecolari dotate di proprietà specifiche.

ABSTRACT Summaries of the two specific sessions of the XIII edition of the School of Education Research and Chemistry Didactics "Ulderico Segre", organized by DD-SCI, on Nanoscience and on how this discipline may affect the teaching of chemistry undergraduate courses are reported. Modern microscopy techniques, which allow to obtain images with atomic resolution, were described and the interpretation of these images was discussed. Furthermore, the size dependence of physical and chemical properties of matter at the nanometric scale was analysed. The possibility of obtaining supramolecular structures with specific properties by self-assembly was also highlighted.

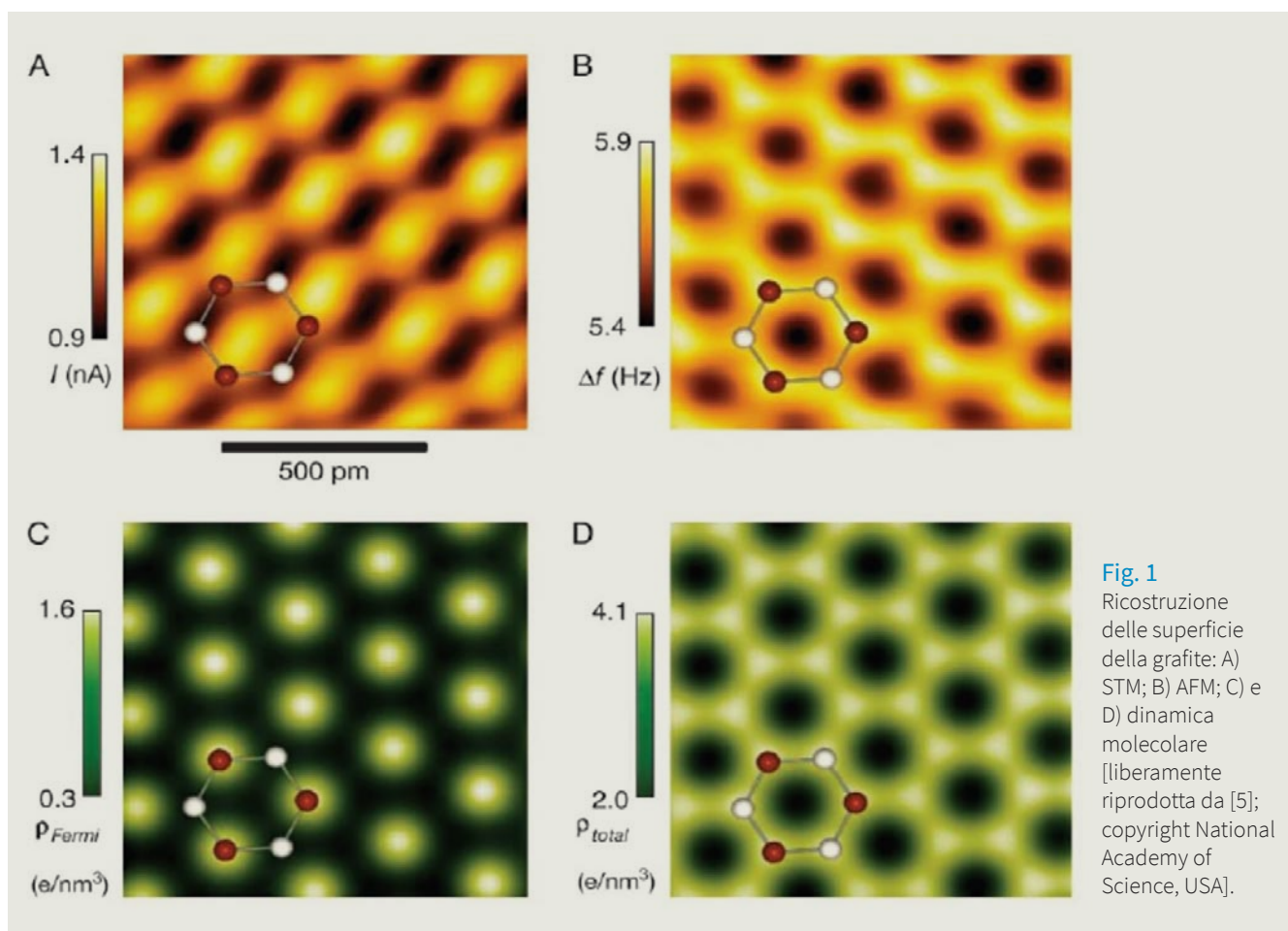
Introduzione

Facendo seguito al resoconto delle prime due giornate comuni alla Scuola "Ulderico Segre" [1] e alla Scuola "Giuseppe Del Re" [2] oggetto del precedente articolo di questo stesso fascicolo, nel presente contributo sono riportate descrizioni sintetiche delle due giornate della Scuola Segre spe-

cificatamente dedicate alla didattica universitaria, svoltesi il 23 novembre 2021 (dal titolo *Si possono vedere gli atomi?*) e il 30 novembre 2021 (dal titolo *Self-assembly - Un approccio che connette il mondo degli atomi al mondo macroscopico*). Le presentazioni utilizzate dai relatori così come le registrazioni integrali delle relazioni sono disponibili nel sito web della scuola [1]. A questo materiale rimandiamo per una più dettagliata descrizione degli argomenti trattati.

Si possono vedere gli atomi?

Le nanoscienze, a quarant'anni dalla pubblicazione dell'articolo di Binning et al. che introduceva il primo microscopio a scansione a effetto tunnel [3], possono essere considerate una disciplina matura che ha definito propri campi di indagine e procedure. La Scuola Segre si è posta la domanda se gli avanzamenti concettuali e sperimentali acquisiti dalle nanoscienze e, nella loro declinazione applicativa, dalle nanotecnologie, possano costituire uno strumento per affrontare alcuni problemi della didattica universitaria di base. Crediamo che sia opinione condivisa il giudizio di inadeguatezza dei modelli attualmente applicati per introdurre nei corsi dei primi anni dell'attuale curriculum delle lauree in Chimica argomenti come la struttura atomica e molecolare, la configurazione elettronica, i concetti di orbitali atomici e molecolari, avendo come bagaglio conoscenze rudimentali, se non nulle, di meccanica quantistica. Secondo questa organizzazione degli studi viene riprodotta nei corsi universitari dei primi anni la discrasia esistente a livello dell'istruzione secondaria, per la quale, mentre la fisica è impegnata a illustrare teorie e modelli della fisica classica, i docenti di Chimica sono 'costretti' a maneggiare oggetti (elettroni, atomi, molecole) intrinsecamente quantistici. Escludendo la scelta di introdurre da subito una so-



stanziabile iniezione di teorie quantistiche, resta da verificare se un approccio sperimentale con risoluzione nanometrica, oggi ben stabilito, possa costituire se non un'alternativa, almeno uno strumento utilizzabile per rendere meno astratti concetti legati alla natura atomica e molecolare della materia. Da qui il titolo, volutamente problematico, di questa terza giornata della Scuola Segre: *Si possono vedere gli atomi?*

Per fornire la discussione di una solida base di partenza, abbiamo chiesto a ricercatori che operano nel campo delle nanotecnologie di illustrare metodiche e contenuti fisici delle tecniche di indagine che costituiscono il loro armamentario sperimentale.

Antonio Mio dell'Istituto per la Microelettronica e Microsistemi del CNR di Catania ha introdotto le tecniche di microscopia elettronica a scansione (STEM) e a trasmissione (TEM), descrivendo i progressi tecnici che oggi permettono di analizzare l'organizzazione di materiali nanostrutturati con risoluzione atomica [4]. Nella seconda parte del suo intervento, il Dr. Mio ha introdotto tecniche spettroscopiche a raggi X (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDX) ed elettroniche (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), che, accoppiate alle tecniche microscopiche, permettono di analizzare la composizione chimica

con una risoluzione a livello atomico, nonché di ottenere una misura diretta della densità degli stati energetici e dei potenziali di lavoro superficiali. È stato ben evidenziato come queste tecniche di indagine, oltre a permettere di caratterizzare le proprietà strutturali, morfologiche ed elettroniche di nanosistemi, siano alla base dello sviluppo di materiali innovativi per tutta una serie di applicazioni che vanno dalla nanoelettronica alla sensoristica (video Mio).

Manuela Scarselli e Anna Sgarlata del Dipartimento di Fisica dell'Università di Roma "Tor Vergata" hanno introdotto le tecniche di microscopia a scansione a effetto tunnel (STM) e a forza atomica (AFM), illustrandone i principi generali di funzionamento e mettendo in evidenza la natura delle interazioni che ne determinano la risoluzione sperimentale. In figura 1 è riportata la ricostruzione degli strati superficiali della grafite ottenuta da misure STM, AFM e da simulazioni di dinamica molecolare [5].

Di particolare rilievo è l'applicazione delle tecniche di sonda come spettroscopia di forza, metodica che ha permesso di misurare le forze di adesione cellulare e delle interazioni substrato/recettore e proteina/proteina a livello di singola molecola. La capacità di manipolare la materia a livello atomico è stata bril-

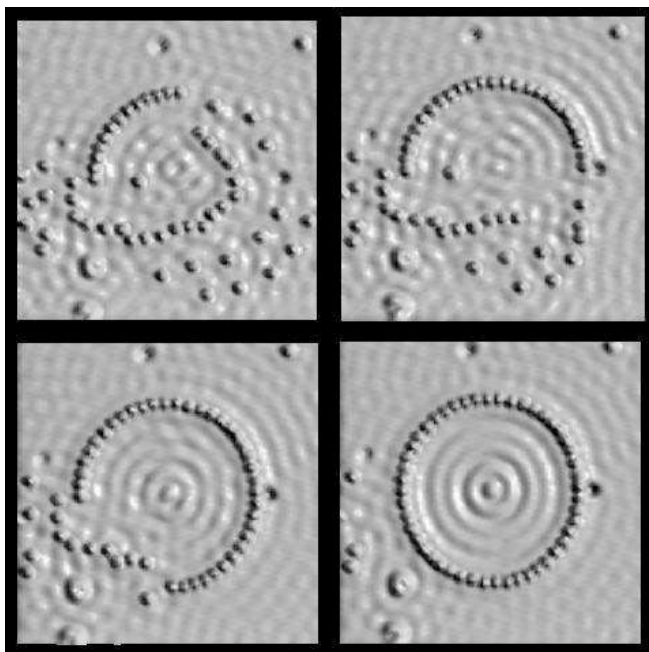


Fig. 2 Costruzione del quantum corral di Crommie et al [6]: la struttura circolare è composta da 48 atomi di ferro immobilizzati su una superficie di rame [Cu(111)]; le ondulazioni visibili nella figura in basso a destra sono dovute agli elettroni racchiusi nel recinto [copyright AAAS]

lantemente provata nella costruzione di architetture di grande impatto visuale e significato non solo tecnologico. In figura 2 sono state riportate immagini che documentano la capacità di costruire strutture ordinate mediante la manipolazione di singoli atomi utilizzando la punta di un microscopio a scansione a effetto tunnel. Le onde di diffrazione elettronica ben visibili nella struttura finale, ne giustificano la denominazione immaginifica di corral quantistici [6] (video Sgarlata – video Scarselli).

Il dibattito che ha fatto seguito alle relazioni introduttive è stato particolarmente vivace a partire proprio dall'argomento titolo della giornata. Tutti hanno riconosciuto la potenza conoscitiva delle tecniche illustrate, che effettivamente rendono possibile un'indagine sperimentale con una risoluzione a livello atomico. Più controversa è la risposta alla domanda iniziale. Queste tecniche sono effettivamente in grado di *vedere gli atomi*?

Un aspetto che è stato sottolineato riguarda il fatto che queste tecniche richiedono una ricostruzione delle immagini che fa uso pesantemente di software che traducono il segnale sperimentale in una visualizzazione bi- o tridimensionale. È stato ribadito che quello che viene direttamente misurato sono correnti elettriche, differenze di potenziale, radiazioni elettromagnetiche diffuse o emesse, e che non si dovrebbe dimenticare troppo facilmente la distanza tra osservabile fisico e rappresentazione

dello stesso. Più esplicitamente sono state poste all'attenzione domande, che sollecitano risposte affatto scontate: in cosa le immagini nelle figure sopra riportate differiscono dalla fotografia di un oggetto macroscopico? Immagini AFM o STM sono una rappresentazione più diretta di una struttura molecolare rispetto ad uno spettro IR della stessa molecola? In un corso di Chimica Generale del primo anno queste immagini possono essere presentate come una prova diretta della struttura atomica della materia?

È stato affermato che “qualsiasi forma di visualizzazione (anche la fotografia di un oggetto macroscopico) costituisce una rappresentazione derivante da molte azioni di mediazione, e implica una interpretazione e una decodifica che per essere plausibili devono avvenire all'interno di un quadro teorico ben definito. Le ‘immagini’ del mondo quantistico pongono una difficoltà ulteriore, in quanto si riferiscono ad un mondo ‘intrinsecamente non visualizzabile’. In questo caso, le azioni di elaborazione e di traduzione del dato sperimentale sono particolarmente evidenti e la trasposizione iconografica assume il carattere di analogia” [7].

È chiara la natura epistemologica di queste considerazioni. Ma non è altrettanto vero che in ogni caso siamo sempre legati ad una rappresentazione del dato sperimentale puro e semplice? Che lo stesso dato trova significato all'interno di una teoria che lo spiega e che il dato stesso, a sua volta, falsifica o promuove? In questo senso, non c'è differenza qualitativa tra un'immagine AFM di una fibra e i riflessi di una figura di diffrazione ai raggi X.

Ma tornando all'interrogativo sollevato dalla scuola, circa l'utilizzabilità dei contenuti conoscitivi delle nanoscienze nei corsi chimici di base, non sono ancora più distanti da una descrizione fisicamente fondata i modelli che vengono utilizzati nei corsi dei primi anni per introdurre concetti e grandezze puramente quantistici (si pensi ai modelli che vengono utilizzati per descrivere il legame chimico)? Le rappresentazioni che usiamo per descrivere la struttura o la densità elettronica di una molecola non vanno anche queste rielaborate, tradotte e spiegate?

Ad un livello più profondo, è casuale che la superficie della grafite riportata in figura 1 sia così simile alle descrizioni che ne facciamo normalmente utilizzando modelli esplicativi di lunga data? Quelle increspature concentriche all'interno del quantum corral di figura 2 non ci convincono della natura ondulatoria degli elettroni? Le immagini AFM e STM sono una risposta a questa domanda?

Self-assembly - Un approccio che connette il mondo degli atomi al mondo macroscopico

In un ideale passaggio progressivo, mediante l'aggregazione spontanea (self-assembly) di piccole unità atomiche/molecolari, si realizza un ponte fra il mondo submicroscopico, quello delle particelle isolate, e il mondo macroscopico dei dispositivi. In questo "mondo di mezzo" si manifestano peculiarità che sono tipiche della materia su scala nanometrica. Da un lato, durante il processo di aggregazione, le proprietà fisiche e chimiche della materia variano con continuità fino a raggiungere il valore caratteristico del materiale bulk, e dall'altro, il processo di crescita, dominato dalle interazioni intermolecolari, è fortemente influenzato dalle caratteristiche strutturali delle unità di partenza. Nel processo di self-assembly è spesso possibile riconoscere una scala gerarchica in cui ciascuno stadio dipende dal precedente e in cui, complessivamente, il risultato finale dipende dallo stato iniziale, così come le caratteristiche di un muro dipendono dalle proprietà dei singoli mattoni che lo compongono che, a loro volta, sono determinate dalle proprietà dei granelli individuali che costituiscono ciascun mattone. Ovviamente, l'aggregazione di unità molecolari in strutture supramolecolari è anche fortemente influenzata da aspetti dinamici. Quello che però riempie di senso la natura gerarchica del processo di self-assembly è il fatto che ad ogni livello strutturale emergono nuove proprietà funzionali che non sono direttamente deducibili dai livelli inferiori, come risultato di un sistema integrato di relazioni che coinvolgono non solo il sistema nella sua complessità, ma anche le interazioni che si stabiliscono tra sistema e ambiente.

Su scala nanometrica, la dipendenza di molte proprietà fisiche e chimiche dalle dimensioni, oltre a offrire importanti spunti interpretativi che hanno anche risvolti didattici, offre l'opportunità di progettare e realizzare materiali dotati di nuove proprietà e comunque diverse da quelle dello stesso materiale massivo.

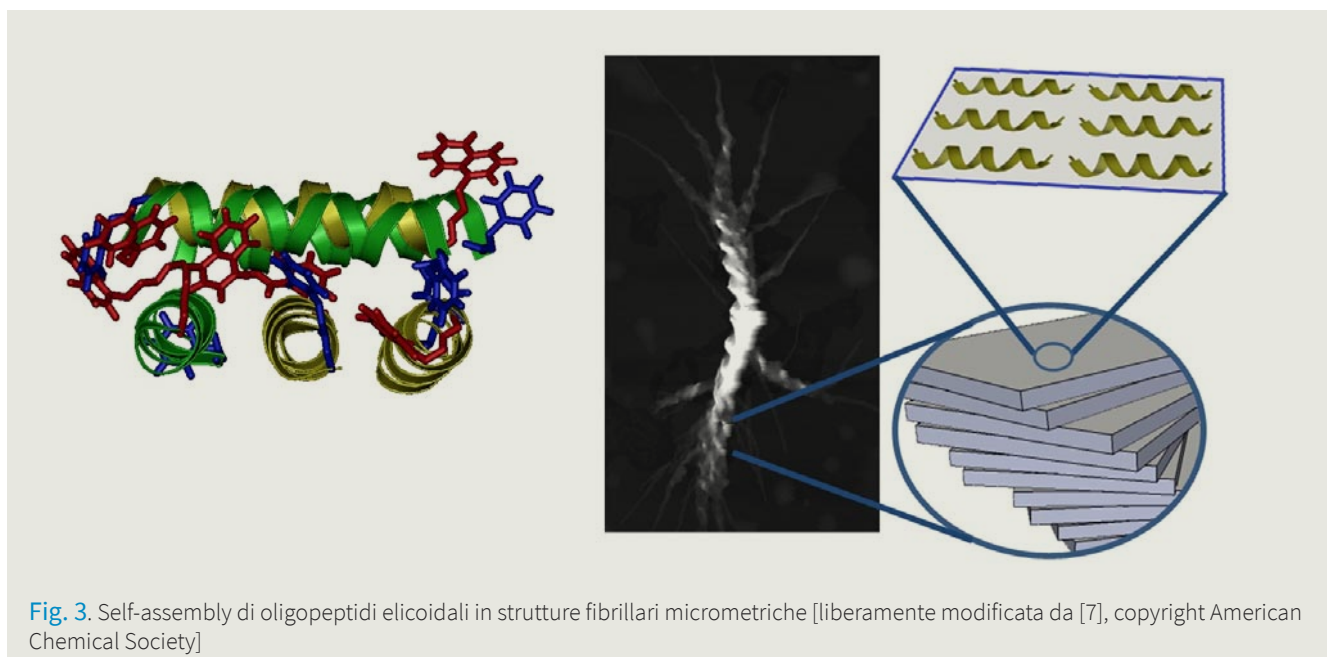
I due aspetti appena citati sono stati oggetto di approfondimento e discussione nella quarta giornata della Scuola Segre 2021, a seguire dalle relazioni introduttive di **Claudio Sangregorio** (ICCOM-CNR, Firenze) e **Mariano Venanzi** (Università di Roma "Tor Vergata").

Nel primo intervento, lo studio delle proprietà magnetiche di nanoparticelle di varia natura è stato utilizzato per dimostrare lo sviluppo di nanomateriali dotati di proprietà magnetiche ottimizzate per la

produzione di energia da fonti rinnovabili, per lo sviluppo di veicoli elettrici e per applicazioni nella diagnostica medica. In particolare, analizzando la variazione del ciclo di isteresi al variare della natura chimica delle unità costituenti e delle dimensioni delle nanoparticelle, è stato possibile mettere in evidenza l'emergere di nuove proprietà, presenti solo in questa scala dimensionale, che variano al variare della grandezza delle nanoparticelle. Come accade per la maggior parte delle sostanze, anche per altre proprietà fisiche (punto di fusione, conducibilità elettrica, ...) e chimiche (reattività), le anomalie riscontrabili a scale dimensionali tipiche delle nanoparticelle sono attribuibili all'effetto di una frazione non trascurabile di molecole presenti in superficie rispetto al numero totale. Le molecole presenti in superficie, infatti, a differenza di quelle interne che interagiscono in tutte le direzioni con altre molecole, sono soggette ad interazioni anisotrope e di interfaccia con altre fasi della stessa sostanza o di sostanze diverse. Nel processo di accrescimento delle particelle, all'aumentare delle dimensioni, il rapporto superficie/volume diminuisce e le proprietà fisiche e chimiche tendono al valore tipico del materiale massivo. Gli studi sulle nanoparticelle magnetiche hanno dimostrato che il confine oltre il quale si raggiunge il comportamento macroscopico non è netto ed è fortemente influenzato dalla natura chimica delle unità stesse (video Sangregorio).

Nella seconda relazione, Mariano Venanzi ha sottolineato come i processi di self-assembly possano essere definiti come la spontanea e reversibile associazione di componenti molecolari per formare architetture complesse, la cui struttura è determinata dalle informazioni molecolari contenute nei singoli componenti. La struttura finale di queste architetture supramolecolari è fissata dal delicato bilancio di contributi entropici (l'organizzazione del sistema in un dato ambiente) ed entalpici (la somma delle interazioni intermolecolari).

È stato sottolineato che uno degli aspetti più interessanti di questi processi è rappresentato da come l'emergere di nuove funzioni sia legato al raggiungimento di differenti livelli strutturali. Il carattere gerarchico del processo di self-assembly è, in definitiva, il risultato delle proprietà dinamiche di questi sistemi complessi e della natura cooperativa di questi processi. Tali principi sono stati illustrati mediante diversi esempi nel campo di molecole di interesse biologico in cui fenomeni di aggregazione conducono a strutture supramolecolari di diversa



morfologia. In figura 3 è riportato l'esempio di eliche peptidiche (strutture secondarie) che stratificano in piani ordinati nanometrici. L'avvolgimento elicoidale di questi piani dà luogo alla formazione di fibrille micrometriche, la cui morfologia è messa chiaramente in evidenza da misure AFM [8].

A questo riguardo, di particolare interesse è lo studio del meccanismo di aggregazione di peptidi bioattivi che possono essere progettati per scopi terapeutici con possibili applicazioni nella cura di disturbi neurodegenerativi o di malattie infiammatorie (video Venanzi).

Il dibattito che ha seguito le due relazioni introduttive è stato aperto ponendo in discussione in particolare due temi:

- a. le peculiari proprietà della materia su scala nanometrica, messe in evidenza dal notevole sviluppo delle nanotecnologie a cui si è assistito nel recente passato, possono essere di ausilio per la didattica della Chimica di base?
- b. il fatto che, le proprietà fisiche e chimiche della materia su scala nanometrica dipendano dalle dimensioni degli aggregati, mette in discussione la comune definizione di sostanza?

Il dibattito ha evidenziato alcuni aspetti meritevoli di riflessione e approfondimento.

1. Sebbene una discussione dettagliata degli aspetti teorici e applicativi delle nanoscienze debba essere riservata a corsi avanzati, il docente di corsi di Chimica di base anche in percorsi "non chimici" dovrebbe curare con particolare attenzione quegli aspetti che sono fondamentali nelle nanoscienze. Alcuni di questi aspetti sicuramente

riguardano una chiara distinzione fra le proprietà di atomi/molecole isolati, solitamente trattate con un approccio quantomeccanico, e le proprietà macroscopiche derivanti dall'insieme di un numero molto elevato di molecole (proprietà collettive). Tuttavia, dovrebbe essere chiarito esplicitamente il passaggio/connessione fra i due domini dimensionali anche consolidando la trattazione delle interazioni intermolecolari.

2. Il concetto/definizione di sostanza, anche alla luce delle evidenze offerte dal comportamento di nanoaggregati, presenta sicuramente aspetti problematici. Durante il dibattito è chiaramente emersa da un lato la tendenza a identificare la sostanza con le molecole costituenti e, dall'altro, una visione macroscopica legata all'esistenza di proprietà caratteristiche e costanti come, per esempio, i punti fissi di transizione di fase. Questa duplice visione, di cui le evidenze sperimentali ottenibili da tecniche strumentali con risoluzione nanometrica ne dimostrano chiaramente le possibili incongruenze, è alquanto diffusa.

A questo scopo è utile ricordare la definizione di sostanza chimica data dalla IUPAC [9]:

chemical substance: matter of constant composition best characterized by the entities (molecules, formula units, atoms) it is composed of. Physical properties such as density, refractive index, electric conductivity, melting point etc. characterize the chemical substance.

Nel corso della discussione è stato anche messo in evidenza che, soprattutto nel linguaggio comune, si utilizza frequentemente anche il termine "materiale". Si dovrebbe comunque evitare di

usare questo come sinonimo di “sostanza”. Sebbene, come suggerito nel punto 1, questo tipo di riflessioni non dovrebbe essere esplicitamente sviluppato nell’ambito di un corso di Chimica di base ricorrendo a concetti derivati dalle nanoscienze, sembrerebbe comunque opportuno che il docente ne fosse consapevole.

3. Anche facendo uso degli efficaci strumenti multimediali oggi comunemente disponibili, dovrebbe essere incoraggiato l’uso di tecniche di visualizzazione molecolare soprattutto per mettere in evidenza aspetti strutturali e dinamici di aggregati complessi. Per la parte riguardante la dinamica, nel caso di strutture contenenti un gran numero di atomi, descrizioni basate sulle leggi della fisica classica potrebbero essere adeguate.

Conclusioni

La maggior parte dei partecipanti ha espresso forti perplessità rispetto all’utilizzo dei risultati delle nanotecnologie come ausilio didattico nell’insegnamento della Chimica di base. Troppo complessi gli strumenti di indagine, troppo forte il pericolo di alimentare concezioni fisicamente infondate.

Gli estensori di queste note non sono altrettanto convinti di tale conclusione. Ritengono, infatti, urgente e necessaria una revisione meditata dei modelli e dei metodi utilizzati nell’insegnamento delle discipline chimiche di base a livello universitario. L’utilizzo a fini didattici di concetti propri delle nanoscienze non è certamente ovvio, ma è compito del docente guidare l’applicazione di nuovi approcci, chiarendone i principi ispiratori e di contesto. Del resto, gli studenti non possono essere considerati un terreno vergine, bombardati come sono da informazioni e suggestioni che nella massima parte non provengono da una cattedra universitaria. Un’esposizione controllata a conquiste relativamente

recenti della ricerca avrebbe un formidabile effetto motivazionale su buona parte degli studenti e, gli autori del presente contributo ne sono sicuri, anche dei docenti. ■

Riferimenti

- [1] Scuola di Didattica e Ricerca educativa “Ulderigo Segre”. Società Chimica Italiana. <https://www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/scuoladi/didattica> (accessed January 2022).
- [2] Scuola Nazionale di Didattica della Chimica “Giuseppe del Re”. Società Chimica Italiana. <https://www.soc.chim.it/it/node/2638> (accessed January 2022).
- [3] G. Binning, H. Rohrer, C. Berger, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 1982, **49**, 57-61.
- [4] P. Ercius, O. Alaidi, M. J. Rames, G. Ren, Electron tomography: a three-dimensional analytic tool for hard and soft materials research, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 5638–5663.
- [5] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart, C. F. Quate, Revealing the hidden atom in graphite by low temperature atomic force microscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 2003, **100**, 12539-12542.
- [6] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface, *Science*, 1993, **262**, 218-220.
- [7] E. Ghibaudi, Università di Torino, comunicazione privata.
- [8] M. Caruso, E. Placidi, E. Gatto, C. Mazzuca, L. Stella, G. Bocchinfuso, A. Palleschi, F. Formaggio, C. Toniolo, M. Venanzi, Fibrils or globules? Tuning the morphology of peptide aggregates from helical building blocks, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 5448-5459.
- [9] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”)*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson, <https://doi.org/10.1351/goldbook> (accessed January 2022).