

Un modello realistico per visualizzazioni dinamiche in didattica della chimica

Antonella Di Vincenzo, Michele A. Floriano

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Università degli Studi di Palermo

E-mail: michele.floriano@unipa.it

Riassunto. In questo lavoro sono presentate due applicazioni per la visualizzazione dei processi di aggregazione e di solubilizzazione di particelle interagenti e prive di struttura. Le applicazioni consentono di dimostrare qualitativamente e quantitativamente, per mezzo dell'osservazione dell'evoluzione temporale del rapporto superficie/volume e della frazione di particelle aggregate, che, da un lato, il processo di crescita di nanoaggregati è accompagnato da una diminuzione del rapporto superficie/volume e, dall'altro, che interazioni soluto-solvente favorevoli e temperature elevate producono soluzioni omogenee. Si propone che, insieme ad opportuni esempi macroscopici, visualizzazioni mediante le presenti applicazioni possano essere utilizzate per illustrare concetti relativi alla reattività e alla miscibilità/solubilità. Le applicazioni si basano su un modello dinamico bidimensionale in cui le particelle si muovono per via dell'energia termica e dell'energia potenziale di interazione; le traiettorie sono calcolate risolvendo numericamente le leggi di Newton secondo uno schema di Dinamica Molecolare (MD). A questo scopo, è stato adattato un programma MD disponibile online. Si suggerisce che, quando possibile, l'uso di simulazioni realistiche, piuttosto che semplici animazioni, offre diversi vantaggi nella visualizzazione di fenomeni di interesse in didattica della chimica. In primo luogo, in una simulazione il risultato del processo investigato non è stabilito *a priori* ma è una conseguenza dell'evoluzione dinamica del sistema; inoltre, i parametri della simulazione possono essere variati in maniera sistematica e si possono studiare gli effetti di tali cambiamenti. Le applicazioni possono essere utilizzate con diversi livelli di dettaglio e in diversi contesti scolastici. Semplici osservazioni qualitative sono adatte a tutti i livelli. Vengono anche riportate analisi quantitative

sistematiche sull'effetto di variazioni di temperatura e dei parametri di interazione che sono più indicate per le ultime classi della scuola secondaria di secondo grado e per corsi universitari di chimica generale.

Abstract. In this work, two applications for the visualization of the aggregation and the solubilization of structureless interacting particles are presented. The applications allow to demonstrate on a qualitative basis as well as by quantitatively monitoring the time evolution of the surface/volume ratio and of the fractions of aggregated particles, that, on the one hand, the growth of nanoaggregates implies a decrease of their surface/volume ratio and, on the other, that the formation of homogeneous mixtures is the result of favorable solute-solvent interactions as well as of temperature. It is suggested that, along with the use of suitable macroscopic examples, visualizations by the present applications are useful in elucidating concepts related to reactivity and miscibility/solubility. The applications are based on a two-dimensional realistic dynamic model where atoms move because of their thermal and interaction potential energies; the trajectories are determined by solving numerically Newton's laws according to a Molecular Dynamics (MD) scheme. For this purpose, a web-based MD engine was adapted as needed. It is suggested that, when possible, using realistic simulations, rather than simple animations, offers several advantages in the visualization of processes of interest in chemistry education. First of all, in a simulation the outcome of the process under study is not set *a priori* but it is the result of the dynamic evolution of the system; furthermore, specific parameters can be systematically varied and the effects of these changes can be investigated. The applications can be used at different levels of detail and in different instruction levels. Qualitative visual observations are suitable at all levels of instruction. Systematic investigations on the effect of changes in temperature and interaction parameters, suitable for senior high school and college courses, are also reported.

1. Introduzione

Nella didattica della chimica le visualizzazioni di fenomeni a livello atomico/molecolare nella descrizione di fenomeni macroscopici sono un ausilio indispensabile anche allo scopo di prevenire possibili misconcetti. Esistono infatti numerosi esempi di animazioni molecolari di fenomeni e processi di interesse

chimico ma, quasi sempre, il comportamento dinamico non è basato su leggi fisiche realistiche. Infatti, nella maggior parte dei casi, la dinamica non è il risultato di leggi fisiche esplicite e realistiche e, di conseguenza, il comportamento dinamico del sistema può essere considerato come un modo più o meno arbitrario per ottenere un risultato prestabilito. Al contrario, gli attuali strumenti di calcolo e la disponibilità di pacchetti software efficienti per simulazioni molecolari online hanno reso praticabile l'uso di modelli realistici anche a scopo didattico. Essi offrono un'ampia varietà di esempi già pronti o la possibilità di realizzare dimostrazioni interattive personalizzate, di solito in linguaggio Java, anche senza competenze avanzate di programmazione. In questo lavoro vengono descritte procedure di visualizzazione, basate su un modello realistico per lo studio del processo di aggregazione e crescita di nanoparticelle [1] e per la verifica delle condizioni di stabilità di una miscela [2].

È noto che le caratteristiche di reattività di piccoli aggregati di atomi o molecole sono particolarmente elevate quando le dimensioni sono nella scala dei nanometri (10^{-9} m). Queste particolari caratteristiche di reattività sono attribuibili all'elevata area superficiale in rapporto al volume dell'aggregato e cioè al rapporto superficie/volume, S/V , che aumenta man mano che la dimensione dell'aggregato diminuisce. La dipendenza del rapporto S/V dalla dimensione delle particelle può essere ricavata da considerazioni geometriche. Per un cubo di lato ℓ , S/V aumenta al diminuire ℓ come $6/\ell$. Per una sfera di raggio R , $S = 4\pi R^2$ mentre $V = 4/3\pi R^3$ e, quindi, $S/V = 3/R$. In generale, la superficie disponibile per un dato volume è inversamente proporzionale alla dimensione lineare della nanoparticella. Ciò dovrebbe dimostrare agli studenti che è importante ridurre al minimo le dimensioni delle nanoparticelle per poter massimizzare la loro reattività.

Un altro tema di rilievo nella didattica della chimica riguarda lo studio delle condizioni che determinano i meccanismi microscopici responsabili della formazione di miscele omogenee o eterogenee quando si mescolano sostanze diverse.

2. Esempi di visualizzazione

Nella procedura sviluppata nel presente lavoro il comportamento dinamico di un insieme di particelle monoatomiche è stato simulato mediante il metodo della Dinamica Molecolare (MD). In questo metodo, un numero prefissato N di atomi/molecole si muove in un volume fisso a causa dell'agitazione termica e del potenziale di interazione reciproco. Le traiettorie possono essere determinate secondo le leggi classiche del moto e, quindi, risolvendo numericamente le equazioni di Newton. Questo metodo può essere applicato per minimizzare

l'energia totale di un insieme di semplici particelle interagenti a temperatura costante.

È possibile impostare una simulazione MD introducendo opportuni potenziali di interazione tra tutte le coppie molecolari/ioniche presenti nel sistema. Se questo è fatto correttamente, le traiettorie di tutte le specie possono essere calcolate producendo così una sequenza temporale di configurazioni che alla fine illustrerà il processo in esame. Poiché una simulazione si basa su leggi fisiche fondamentali, è sempre possibile variare i parametri del modello, come temperatura e costanti di interazione, ed osservare gli effetti di queste modifiche sul processo.

Nel caso più semplice, come quello adottato nel presente lavoro, costituito da N particelle identiche, neutre e monoatomiche, il potenziale di interazione più utilizzato tra una coppia i e j è il cosiddetto potenziale di Lennard-Jones (LJ):

$$V_{i,j,i \neq j} = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$$V = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,i \neq j} V_{i,j} \quad (2)$$

dove R_{ij} è la distanza tra l'atomo i e j, ε è un parametro relativo alla forza attrattiva e σ è il diametro atomico corrispondente alla distanza di contatto. L'energia potenziale totale viene calcolata come la somma di tutti i contributi di coppia definiti dall'Equazione 2. Nell'Equazione 1 il termine positivo rappresenta il contributo repulsivo al potenziale che aumenta molto rapidamente a piccole distanze interatomiche e ciò giustifica l'esponente 12; l'esponente 6 nel termine negativo della parte attrattiva ha origine da calcoli quantomeccanici per una coppia di particelle neutre e non polari.

La velocità iniziale di ciascun atomo viene impostata imponendo una distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità alla temperatura T e, una volta specificato il potenziale di interazione, è possibile calcolare la posizione, la velocità e l'accelerazione di ciascun atomo in un determinato intervallo temporale dt, risolvendo numericamente le equazioni del moto di Newton soggette alle forze ottenute dal gradiente del potenziale di interazione tra gli atomi. Questa procedura viene ripetuta per ciascun atomo ed iterata, producendo così una sequenza temporale di configurazioni. In sintesi, tutto ciò che l'utente deve fare per iniziare la simulazione è fissare la dimensione della cella di simulazione, il diametro σ e la massa m delle particelle, il parametro del potenziale attrattivo ε e la temperatura T. Le posizioni iniziali delle N particelle sono arbitrarie.

Maggiori dettagli sul metodo e sui principi teorici possono essere reperiti nella bibliografia specializzata [1-2].

2.1 Crescita di nanoparticelle

Nella prima applicazione è stato studiato, mediante simulazioni MD, il processo di aggregazione di un numero arbitrario di particelle monoatomiche prive di struttura ed interagenti mediante un potenziale di Lennard-Jones ed è stato monitorato il rapporto tra il numero di particelle superficiali e il numero totale di particelle aggregate.

L'applicazione [3] sfrutta le risorse disponibili in Molecular Workbench (MW) del The Concord Consortium [4], una piattaforma ad accesso libero basata su linguaggio Java che fornisce gli algoritmi principali per eseguire simulazioni MD 2D e 3D in cui le forze che agiscono sugli atomi si basano su diversi tipi di potenziali di interazione. Per studiare l'aggregazione e il processo di crescita di nanoparticelle, una simulazione MD è stata opportunamente integrata con uno script Java personalizzato. Per ridurre i tempi di calcolo si è scelto di adottare un ambiente 2D.

La pagina principale di questa applicazione contiene una descrizione dei passaggi da eseguire per avviare la simulazione. C'è anche un link a una pagina contenente informazioni generali di background. Inoltre, l'utente troverà una serie di controlli per modificare i parametri di input: diametro atomico, σ (Å), massa atomica, m ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), numero di atomi, N , temperatura, T (K) e il parametro della parte attrattiva del potenziale di LJ, ϵ (eV). Quando l'applicazione viene avviata, questi parametri sono impostati su valori predefiniti ma questi possono essere modificati liberamente all'interno di specifici range. Una volta selezionato il numero di atomi, le particelle vengono posizionate automaticamente in modo casuale nella cella di simulazione. Facendo clic sul pulsante "Esegui il modello", la simulazione inizia con i parametri specificati.

Nella Figura 1 sono riportati i risultati ottenuti in una simulazione nelle condizioni specificate nella didascalia.

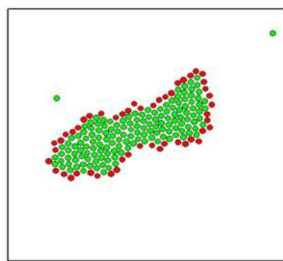


Figura 1. Configurazione ottenuta da una simulazione dopo 380 ps per 200 atomi, inizialmente localizzati in posizioni casuali in una cella di simulazione di dimensioni 60×60 Å, con i seguenti parametri: $\sigma = 1.4$ Å, $m = 40$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T = 300$ K e $\epsilon = 0.1$ eV. Atomi alla superficie (vedi testo) sono colorati in rosso.

Inizialmente gli atomi isolati distribuiti casualmente si aggregano progressivamente in piccoli clusters che, col passare del tempo, si uniscono per formare, alla fine, un singolo nanoaggregato. Durante la simulazione, il numero di atomi liberi diminuisce e il numero totale di atomi aggregati aumenta. Gli atomi di superficie, indicati dal colore rosso, sono stati identificati come quegli atomi che sono in contatto con più di 1 atomo ma meno di 5 altri atomi; gli atomi rimanenti, che sono in contatto con 5 o più atomi, sono considerati interni all'aggregato.

Allo stesso tempo, durante la simulazione, vengono costruiti due grafici, come mostrato in Figura 2: uno che riporta l'evoluzione temporale del numero di atomi isolati (N_{free}), di quelli di superficie (N_{surf}) e di quelli del nucleo (N_{core}) ed uno che riporta l'evoluzione temporale del rapporto superficie/volume, corrispondente a $N_{\text{surf}}/N_{\text{agg}}$, dove $N_{\text{agg}} = N_{\text{surf}} + N_{\text{core}}$. Durante la simulazione, all'inizio gli atomi liberi si aggregano abbastanza rapidamente ed inoltre, una diminuzione del numero di atomi di superficie è associata ad un corrispondente aumento del numero di atomi interni.

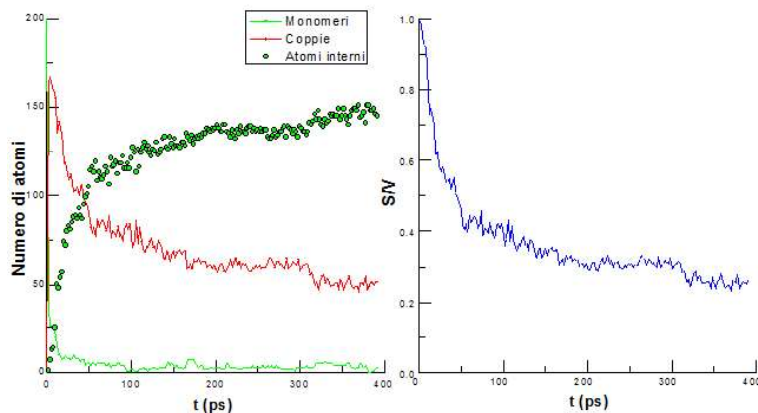


Figura 2. Grafico a sinistra: evoluzione temporale del numero di monomeri, degli atomi di superficie e degli atomi interni all'aggregato. Grafico a destra: evoluzione temporale del rapporto superficie/volume (S/V) per la simulazione realizzata con i parametri di Figura 1.

Il rapporto $N_{\text{surf}}/N_{\text{agg}}$ diminuisce rapidamente al crescere del nanoaggregato fino al raggiungimento di un valore costante. Gli studenti osservano sul loro computer l'intero processo di aggregazione e crescita, notando anche la diminuzione della superficie disponibile durante la crescita dei nanoaggregati.

Questo approccio può essere efficace per dimostrare che la reattività, che dipende dal numero di atomi di superficie, diminuisce man mano che l'aggregato

cresce ed è quindi preferibile adottare condizioni che evitano una crescita incontrollata delle nanoparticelle. Il processo in esame non è un evento predeterminato ma, piuttosto, è il risultato del comportamento di un sistema di particelle interagenti soggette ad agitazione termica. Di conseguenza, modificare i parametri che influenzano uno o entrambi i contributi all'energia totale delle particelle, cioè l'energia potenziale e l'energia cinetica, modificherà sicuramente il processo in esame.

Le osservazioni fin qui presentate possono essere utilizzate dal punto di vista didattico a qualsiasi livello scolastico, limitandosi agli aspetti qualitativi nei primi anni dell'istruzione di secondo grado ed affrontando anche aspetti semi-quantitativi, come quelli illustrati nella Figura 3, a livelli più avanzati.

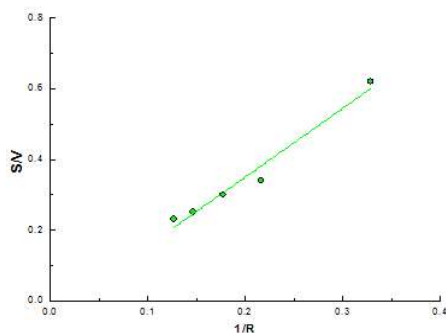


Figura 3. Dipendenza del rapporto superficie/volume (S/V) dal raggio R di aggregati di diverse dimensioni. La linea è il miglior fit dei punti riportati il cui coefficiente angolare è: 1.9 ± 0.2 .

Inoltre, nelle classi superiori dei licei e nei corsi di chimica generale a livello universitario, dove gli studenti dovrebbero possedere le necessarie basi di fisica e familiarità con semplici manipolazioni algebriche, la stessa applicazione può essere utilizzata a un livello più dettagliato.

2.2 Miscele e solubilità

La seconda applicazione [5], sviluppata secondo gli stessi principi della precedente, consente di studiare la stabilità di miscele di particelle diverse di tipo A e B mediante opportune modifiche ai parametri di interazione.

In Figura 4 è riportata una tipica configurazione iniziale.

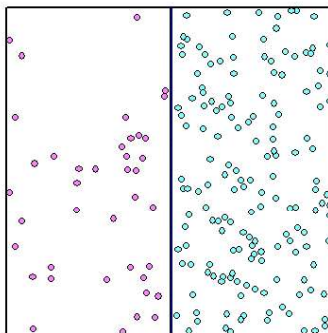


Figura 4. Configurazione iniziale di una miscela di particelle A e B, rappresentate con diversi colori, di uguali dimensioni $\sigma = 1.4 \text{ \AA}$ in una cella di dimensioni $60 \times 60 \text{ \AA}^2$. Il numero totale di atomi è 200 e la frazione di particelle B è 0.2. Inizialmente le particelle A e B sono separate da una barriera impermeabile anch'essa riportata.

A partire dall'esempio illustrato, mediante opportune scelte dei parametri di interazione ϵ_{A-A} , ϵ_{B-B} e ϵ_{A-B} (vedi Equazione 1) è possibile regolare l'affinità delle particelle di soluto rispetto al solvente ad una data temperatura.

In Figura 5 è mostrato un caso rappresentativo in cui le particelle di soluto tendono a separarsi da quelle di solvente così formando un sistema eterogeneo.

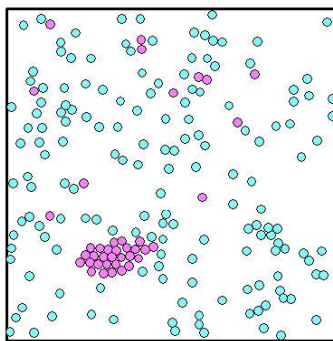


Figura 5. Configurazione ottenuta dopo 400 ps per una miscela di particelle A e B, caratterizzata dai parametri di Figura 4, a $T = 300 \text{ K}$. I parametri di interazione ϵ (vedi testo) sono: $\epsilon_{A-A} = 0.01$, $\epsilon_{B-B} = 0.1$ e $\epsilon_{A-B} = 0.05$.

Analogamente, è possibile investigare il caso opposto in cui le particelle di tipo A hanno una maggiore affinità per quelle di tipo B come mostrato in Figura 6.

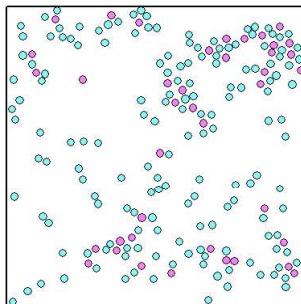


Figura 6. Configurazione ottenuta dopo 200 ps per una miscela di particelle A e B, caratterizzata dai parametri di Figura 4, a $T = 300$ K. I parametri di interazione ϵ (vedi testo) sono: $\epsilon_{A-A} = 0.01$, $\epsilon_{B-B} = 0.05$ e $\epsilon_{A-B} = 0.1$.

Riassumendo, gli esempi appena illustrati dimostrano che, a temperatura costante, il principale meccanismo che determina la formazione di un sistema omogeneo, e quindi la solubilità, riguarda l'entità delle interazioni relative fra particelle dello stesso tipo e particelle diverse. Tuttavia, è altrettanto evidente in una rappresentazione realistica come quella adottata, che la dinamica del sistema dipende non solo dalle interazioni ma anche dalla agitazione termica delle particelle e cioè dalla temperatura. C'è da attendersi quindi che cambiamenti della temperatura possano alterare l'equilibrio energetico del sistema.

Per illustrare questo concetto, a partire da una situazione eterogenea, si può aumentare la temperatura come illustrato in Figura 7.

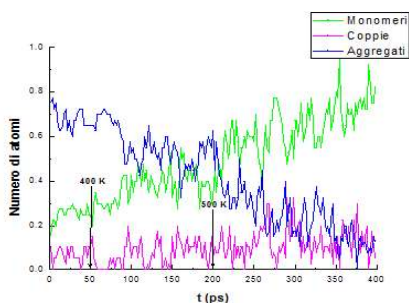


Figura 7. Evoluzione temporale di atomi di vario tipo (vedi legenda) con una simulazione iniziata dalla configurazione riportata in Figura 5. Le frecce indicano l'istante in cui la temperatura della simulazione è stata fissata ai valori specificati.

Si può osservare che l'aggregato presente all'inizio della simulazione, all'aumentare della temperatura, progressivamente scompare come indicato dalla

diminuzione del numero di atomi aggregati. In sintesi, nella formulazione semplificata del modello, un aumento della temperatura provoca un aumento della solubilità. Come è noto, ciò può non essere sempre vero nei casi reali in quanto possono intervenire complicazioni di cui non si è tenuto conto.

3. Conclusioni

Nella didattica della chimica le visualizzazioni a livello atomico/molecolare svolgono un ruolo fondamentale nel chiarire i meccanismi microscopici alla base del comportamento macroscopico della materia. In generale, queste tecniche di visualizzazione, oggi possibili con crescente livello di dettaglio anche per via della disponibilità di applicazioni su dispositivi come tablet e smartphone, rappresentano un importante strumento di connessione fra il mondo macroscopico e modelli microscopici. Tuttavia, nella maggior parte degli esempi oggi disponibili, gli aspetti dinamici dei modelli microscopici sono il risultato di animazioni più o meno arbitrarie essendo progettate per produrre visivamente un risultato prestabilito. Al contrario, utilizzando modelli dinamici realistici, è possibile verificare l'attendibilità delle ipotesi su cui si basa il modello stesso. Sebbene il risultato di una vera simulazione molecolare possa a volte sembrare indistinguibile da una semplice animazione, è importante che i docenti, e conseguentemente gli studenti, siano consapevoli della differenza. Questo principio di carattere generale è stato applicato nella realizzazione delle due applicazioni riportate nel presente lavoro che traggono spunto da due diversi concetti chiave della chimica: l'importanza della superficie esposta nella reattività e i meccanismi legati al processo di solubilizzazione.

Bibliografia

- [1] Di Vincenzo, A., Floriano, M. A. (2019). Realistic Implementation of the Particle Model for the Visualization of Nanoparticle Precipitation and Growth. *Journal of Chemical Education*, 96(8), 1654-1662.
- [2] Di Vincenzo, A., Floriano, M. A. (2019). Visualizing Solubilization by a Realistic Particle Model in Chemistry Education. *Substantia. An international Journal of the History of Chemistry*, 3 (2)(6), 13 - 24.
- [3] Growth Of Metallic Nanoparticles
<http://mw2.concord.org/tmp.jnlp?address=http://www1.unipa.it/flor/MW/nanoparticle.cml>
- [4] Xie, C. Visual, Interactive Simulations for Teaching & Learning Science.
<http://mw.concord.org/modeler/>
- [5] Di Vincenzo, A., Floriano, M. A. Particle Model - Introduction.
http://mw2.concord.org/tmp.jnlp?address=http://www1.unipa.it/flor/MW/Mixtures_1.cml