



**Al Magnifico Rettore
dell'Università degli Studi di Messina,
Chiar.mo Prof. Salvatore Cuzzocrea**

**Al Direttore del Dipartimento di
Scienze Matematiche e Informatiche,
Scienze Fisiche e Scienze della Terra,
Chiar.mo Prof. Domenico Majolino**

Richiesta di congedo ai sensi dell'art. 17 del D.P.R. 11.7.1980, N. 382.

Il sottoscritto Dino Costa, nato a Messina il 18 Febbraio 1969, Professore Associato presso il Dipartimento di Scienze Matematiche e Informatiche, Scienze Fisiche e Scienze della Terra

CHIEDE

di essere collocato in congedo, **ai sensi dell'art. 17 del D.P.R. 382/80**, per il periodo dall'uno Gennaio 2023 al 31 Dicembre 2023 per potersi dedicare ad esclusiva attività di studio e di ricerca.

Si impegna a comunicare alla S.V. ed al Consiglio di Dipartimento, con apposita relazione, i risultati della ricerca con le modalità di cui all'art. 18 del D.P.R. 382/80.

- Il sottoscritto dichiara di non aver compiuto il trentacinquesimo anno di anzianità di servizio.
- Il sottoscritto dichiara inoltre di non aver usufruito in precedenza di altro congedo al medesimo titolo e che non percepirà altri emolumenti fissi e continuativi corrispondenti allo stipendio, fatti salvi assegni provenienti da borse di studio, premi o rimborsi spese.
- Il sottoscritto dichiara infine la propria disponibilità a svolgere il corso di cui è titolare, Teoria e Simulazione della Materia Soffice, nel primo semestre del prossimo AA 2022/2023 e regolarmente, come da calendario didattico, nel secondo semestre dell'AA 2023/2024.

Allega alla presente il programma di ricerca.

Messina, lì 24 Agosto 2022

SINTESI DEL PROGRAMMA DI RICERCA

Dino Costa

Il programma di ricerca che intendo svolgere durante l'anno di congedo si articola nell'indagine di due classi di materiali differenti, indagine da svolgersi tramite gli strumenti della simulazione al calcolatore — metodi Monte Carlo e della dinamica molecolare [1] — e delle teorie microscopiche dello stato fluido — teoria di Ornstein-Zernike e la sua generalizzazione per sistemi molecolari nota come RISM, Reference Interaction site Model [2].

La prima classe è rappresentata da fluidi cosiddetti con interazioni microscopiche antagoniste, cioè sistemi in cui le particelle costituenti interagiscono tramite forze attrattive a brevi distanze (Short-range Attractive, SA) e repulsive a distanze intermedio-lunghe (Long-range Repulsive, LR). Questi modelli sono attualmente oggetto di grande interesse scientifico nell'ambito della Fisica della Materia Soffice, per la possibilità che offrono di descrivere una ampia varietà di sistemi differenti, quali ad esempio sospensioni colloidali, soluzioni proteiche e polimeri. Quattro recenti articoli di rassegna ben testimoniano il grande interesse intorno ai fluidi SALR e i notevoli progressi registrati in questo campo [3–6]. La peculiarità di questi sistemi consiste nella loro abilità di formare, per self-assembly spontaneo, aggregati supramolecolari di varia natura; essi sono quindi correntemente utilizzati per descrivere a livello modellistico l'insorgenza di fasi modulate alla mesoscala. Da un punto di vista microscopico, l'attrazione a corto raggio ha origine da interazioni di tipo differente, quali deplezione osmotica, forze di van der Waals, interazioni idrofobiche etc, mentre la repulsione a lungo raggio è quasi esclusivamente ascritta alla presenza di forze elettrostatiche. Secondo l'interpretazione corrente [7–9], la formazione di aggregati nei fluidi SALR può essere vista come una separazione di fase liquido-vapore frustrata, in cui cioè le fluttuazioni di densità non possono estendersi all'intero sistema. Di conseguenza, il fluido si “frantuma” in frammenti (cluster) quasi non interagenti. Questa condizione può essere realizzata solo se esiste nel fluido sufficiente attrazione particella-particella (a corto raggio) da promuovere l'aggregazione, ma allo stesso tempo una repulsione sufficientemente intensa (a lungo raggio) da impedirne la separazione di fase.

Lo studio delle proprietà dei modelli SALR costituisce una linea di ricerca consolidata alla quale mi dedico da diversi anni (indirizzo al mio sito accademico <http://dcostaacademic.wordpress.com/> per maggiori informazioni), con numerose collabo-

razioni sia in sede, sia accese presso altre istituzioni accademiche italiane ed estere. Quest'anno abbiamo studiato l'effetto dell'inclusione, in un fluido SALR ampiamente usato in letteratura (hard-sphere two-Yukawa), di una seconda specie inerte (rappresentata da sfere dure) con la quale vi è affinità (rappresentata da una interazione attrattiva fra le due specie di tipo square-well). In particolare, abbiamo documentato come — regolando opportunamente la profondità dell'interazione incrociata — l'inclusione della seconda specie è in grado di promuovere l'aggregazione in condizioni termodinamiche nelle quali il fluido puro si manterrebbe omogeneo o di sopprimerla laddove al contrario il fluido puro tenderebbe ad aggregarsi [10]. In un secondo recentissimo lavoro — facendo leva sull'estensione dell'attrazione incrociata — siamo stati in grado di imporre stati di aggregazione differenti alla miscela, passando da uno perfettamente omogeneo, ad uno con cluster, fino ad indurre la separazione liquido-vapore completa [11]. Sull'approfondimento di questi temi intendo focalizzarmi durante l'anno di studio, in collaborazione con i colleghi del gruppo di Fisica Teorica della Materia Condensata incardinato al MIFT. In particolare, ritengo importante sia da un punto di vista speculativo sia di interesse tecnologico nell'ambito della scienza dei colloid, comprendere meglio come le proprietà dell'interazione microscopica complessiva nelle miscele determinino l'insorgenza di strutture aggregate peculiari: ad esempio, la formazione di gocce di liquido nelle quali le due specie, SALR e sfere dure, appaiono completamente segregate, cioè separate fra loro in domini dai contorni nettamente distinti o la formazione di strutture cristalline in cui ancora una volta le specie si separano per formare bilayer contigui [11]. Lo studio sistematico di questi sistemi tramite simulazione richiede in genere uno sforzo computazionale intenso, nell'ordine dei mesi di tempo macchina; in questo senso è necessario indagare come strumenti teorici quali l'equazione di Ornstein-Zernike — accoppiata inizialmente con chiusure semplici e in un secondo momento con chiusure termodinamicamente consistenti — siano in grado di dare informazioni preliminari sullo stato di equilibrio delle miscele per date condizioni termodinamiche, da investigare successivamente in modo approfondito grazie all'approccio simulativo.

Un altro aspetto della fisica dei modelli con interazioni microscopiche antagoniste al quale intendo dedicarmi nel periodo concerne lo studio della transizione vetrosa esperita da questi sistemi. Questa indagine si basa su una rivisitazione [12] della replica theory della “Random First Order Transition” da un liquido sovraraffreddato al vetro “ideale” di Mezard e Parisi [13]. Nell'approccio proposto, si fa largo uso della teoria Hypernetted Chain [2],

particolarmente conveniente in questo contesto dal momento che permette il calcolo dell'energia libera del sistema in forma chiusa, senza cioè dover ricorrere a lunghi calcoli di integrazione termodinamica. Su questa linea abbiamo finora ottenuto risultati preliminari incoraggianti ed è quindi necessario dare impulso a questa tematica per approfondire, estendere e sistematizzare quanto finora dedotto. Questo studio è condotto in collaborazione col Dr. Jean-Marc Bomont dell'Université de Lorraine a Metz e col Prof. Giorgio Pastore dell'Università di Trieste.

Nel secondo semestre di studi intendo affrontare — sia pur in modo probabilmente preliminare — una tematica differente: la descrizione teorica del processo di grafting di polimeri funzionalizzati su substrato, un processo tecnologicamente rilevante per la preparazione di polymer brushes (PB). La comprensione dei meccanismi di graffaggio è importante non solo nella preparazione dei PB ma anche per il drogaggio a base di polimeri e per applicazioni d'avanguardia nel campo della sensoristica, per la preparazione di metamateriali iperbolici e, più in generale, per acquisire conoscenze e tecnologie atte a favorire il pieno controllo dell'ingegnerizzazione delle interfacce. Per fare un esempio delle difficoltà riscontrate nel processo di graffaggio, spesso si osservano bassi spessori del PB e altrettanto basse densità di ancoraggio, durante la diffusione delle catene polimeriche sulla superficie del substrato, diffusione resa complicata dal fatto che essa stessa avviene mentre il PB si sta formando. In questo quadro, la crescita del PB cessa quando lo spessore è pari a circa due volte il raggio di girazione del polimero, conferendo così alla reazione una natura autolimitante. Le ragioni chimico-fisiche alla base di questo comportamento sono ben lungi dall'essere chiarite.

Lo studio che intendo intraprendere fa parte di un progetto più ampio concepito in occasione dell'ultimo bando PRIN e vede il coinvolgimento del nostro gruppo di ricerca accanto ad unità della "Federico II" di Napoli e dell'Università del Piemonte Orientale (progetto POLYMANTRA — POLYmer brushes: MechAnochemical coNTrol of gRAfting-to processes). In estrema sintesi, data la natura innovativa della proposta progettuale, l'approccio teorico che contiamo di applicare è noto come polymer-RISM, uno schema ottimizzato a partire dalla RISM per descrivere per l'appunto le proprietà strutturali di melt di polimeri [14, 15]. In questo ambito verrà studiato un modello di miscela binaria di random copolymers con pesi molecolari differenti, in presenza di un'altra specie, ovvero una particella sferica nel limite di raggio infinito e concentrazione nulla. Quest'ultima simula la presenza di un sub-

strato piano, secondo lo schema Wall-pRISM [16]. I polimeri saranno dotati di un sito terminale funzionalizzato [17] con affinità al substrato, in modo da rappresentare il processo (reversibile) di graffaggio. Questo approccio richiede il calcolo preliminare delle funzioni di correlazione strutturale del polimero nel bulk, cioè in assenza del substrato. Questo studio iniziale servirà anche a stabilire la relazione di chiusura ottimale all'equazione pRISM, quella cioè che permette di riprodurre al meglio per via teorica i dati di simulazione.

-
- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, 1989).
 - [2] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, 3rd Ed. (Academic Press, New York, 2006).
 - [3] Y. Zhuang and P. Charbonneau, *J. Phys. Chem. B* **120**, 7775 (2016).
 - [4] M. B. Sweatman and L. Lue, *Advanced Theory and Simulations* **2**, 1900025 (2019).
 - [5] Y. Liu and Y. Xi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **39**, 123 (2019).
 - [6] J.-L. Bretonnet, *AIMS Materials Science* **6**, 509 (2019).
 - [7] F. Sciortino, S. Mossa, E. Zaccarelli, and P. Tartaglia, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055701 (2004).
 - [8] P. D. Godfrin, N. E. Valadez-Perez, R. Castañeda-Priego, N. Wagner, and Y. Liu, *Soft Matter* **10**, 5061 (2014).
 - [9] P. D. Godfrin, S. D. Hudson, K. Hong, L. Porcar, P. Falus, N. J. Wagner, and Y. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 228302 (2015).
 - [10] G. Munaò, S. Prestipino, J. M. Bomont, and D. Costa, *J. Phys. Chem. B* **126**, 2027 (2022).
 - [11] G. Munaò, D. Costa, G. Malescio, J. M. Bomont, and S. Prestipino, *Soft Matter*, DOI: 10.1039/D2SM00944G (2022).
 - [12] J.-M. Bomont, J.-P. Hansen, and G. Pastore, *The Journal of Chemical Physics* **150**, 154504 (2019).
 - [13] M. Mézard and G. Parisi, *The Journal of Chemical Physics* **111**, 1076 (1999).
 - [14] K. S. Schweizer and J. G. Curro, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 246 (1987).
 - [15] A. Yethiraj, *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 1539 (2009).
 - [16] A. Yethiraj and C. K. Hall, *The Journal of Chemical Physics* **95**, 3749 (1991).
 - [17] A. Jayaraman and K. S. Schweizer, *The Journal of Chemical Physics* **128**, 164904 (2008).



**Al Magnifico Rettore
dell'Università degli Studi di Messina,
Chiar.mo Prof. Salvatore Cuzzocrea**

**Al Direttore del Dipartimento di Scienze
Matematiche e Informatiche, Scienze
Fisiche e Scienze della Terra,
Chiar.mo Prof. Domenico Majolino**

Richiesta di congedo ai sensi dell'art. 17 del D.P.R. 11.7.1980, N. 382 - Integrazione

Il sottoscritto Dino Costa, nato a Messina il 18 Febbraio 1969, Professore Associato presso il Dipartimento di Scienze Matematiche e Informatiche, Scienze Fisiche e Scienze della Terra, ad integrazione dell'istanza in oggetto, presentata lo scorso 24 Agosto,

DICHIARA

che, per ragioni strettamente personali, è costretto a ridurre il periodo di congedo originariamente richiesto (anno solare 2023) all'intervallo temporale **1 Gennaio 2023 – 30 Settembre 2023**.

Pur in presenza di una riduzione del periodo richiesto, si dichiara inoltre fiducioso di poter svolgere in larga parte il programma di ricerca già allegato all'istanza originale, con al più solo parzialmente espressa la seconda linea di studi, concernente la descrizione teorica del processo di grafting di polimeri funzionalizzati su substrato. Si impegna a comunicare alla S.V. ed al Consiglio di Dipartimento, con apposita relazione, i risultati della ricerca con le modalità di cui all'art. 18 del D.P.R. 382/80.

Messina, lì 22 Settembre 2022