



A.D. MDLXII

Università degli Studi di Sassari

Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze e Tecnologie Chimiche

Indirizzo Nanochimica, Nanomateriali e Materiali funzionali

Direttore: Prof. Stefano Enzo

Dipartimento di Chimica e Farmacia

Direttore Prof. Pierfranco Demontis

Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche

Ciclo XXVIII

INDUZIONE E CONTROLLO DI DINAMICHE COMPLESSE IN SISTEMI MECCANOCHIMICI

Tutor:

Prof. Mauro Rustici

Co-Tutor:

Dr. Marcello Budroni

Tesi di Dottorato di:

Dr. Vittorio Pilosu

Anno Accademico 2015–2016

Ringraziamenti

Questo lavoro non avrebbe potuto assumere la sua forma al di fuori del contesto umano e scientifico del Gruppo di dinamica non-lineare del Dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università di Sassari.

Ringrazio innanzitutto il Prof. Mauro Rustici per l'opportunità che mi ha offerto, ma anche per la fiducia e il sostegno con i quali ha accompagnato il mio percorso.

Un ringraziamento particolare va doverosamente al Dr. Budroni, Marcello, guida e mentore del mio itinerario di ricerca, fonte di continue sollecitazioni intellettuali e occasione di costante confronto, scientifico e non solo. A lui devo la qualità delle persone che mi ha permesso di incontrare e delle esperienze che ha condiviso con me durante il mio Dottorato.

Ringrazio qui la Prof.ssa Ann De Wit, per la capacità di coniugare le riconosciute doti scientifiche con un'apprezzabile disponibilità al rapporto umano.

Un ringraziamento speciale lo riservo all'Ing. Luca Pilosu, mio fratello, per la pazienza e la partecipazione con le quali mi ha introdotto nel suo ambiente scientifico e uno, a maggior ragione, lo devo alla Prof.ssa Rosalba Tanda, nostra mamma, per l'instancabile disponibilità al confronto e alla revisione delle idee che, da quando ho memoria, caratterizza il nostro stare insieme. Il suo contributo si estende immancabilmente alla realizzazione di questo lavoro.

Ringrazio il Dr. Francesco Delogu per il fondamentale impulso dato alla definizione del

contesto nel quale questo lavoro si è inserito e per la disponibilità con la quale vi ha contribuito.

Ringrazio, infine, i giovani ricercatori del Dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università di Sassari, per avermi accolto con calore nei momenti spesi insieme, augurando loro di ricevere le opportunità e le soddisfazioni che meritano.

Indice

I	Introduzione	9
1	Sistemi dinamici e proprietà topologiche	17
1.1	Sistemi dinamici e attrattori	17
1.2	Dimensione di un attrattore	21
1.3	Il problema della dimensione	22
1.4	La misura della stranezza di un attrattore	25
II	Dinamiche complesse in un sistema meccanochimico	31
2	Modellizzazione di un sistema meccanochimico	33
2.1	Il modello numerico del sistema meccanico	35
2.2	Verso il modello bidimensionale	41
2.3	Il modello a corpi multipli	44
3	Analisi multifrattale di dinamiche meccanochimiche	53
3.1	Metodi analitici	54
3.2	Evidenze sperimentali	56
3.2.1	Dipendenza di $D_q(q)$ da ν e f	58
3.2.2	Il ruolo della Dimensione d'informazione D_1	60
3.3	Analisi dei risultati	60

III	Coupling meccanochimico di sistemi reattivi oscillanti	65
4	Le reazioni oscillanti	67
4.1	La reazione di Belousov-Zhabotinsky	68
4.1.1	Meccanismo	68
4.1.2	Un modello per la BZ: l'Oregonatore	71
5	Sincronizzazione	77
5.1	Oscillatori auto-sostenuti: modelli matematici per sistemi naturali . . .	78
5.1.1	Immagini geometriche di oscillazioni periodiche: il ciclo limite .	79
5.1.2	Fase e ampiezza: definizione e proprietà	82
5.1.3	L'ampiezza è stabile, la fase è libera	83
5.2	Caratteristiche principali di un oscillatore auto-sostenuto	84
5.2.1	La fase dei sistemi forzati non è libera	84
5.2.2	Stabilità e dissipazione	85
5.2.3	Non-linearità	86
5.3	Oscillatori quasi-lineari debolmente accoppiati	87
5.3.1	Aggancio di frequenza (<i>frequency locking</i>)	87
5.3.2	Regione di sincronizzazione	87
5.3.3	Sincronizzazione di due o più oscillatori	88
6	Accoppiamento meccanico di una popolazione di oscillatori chimici	93
6.1	Il modello meccanochimico	95
6.2	Forcing meccanico su un oscillatore chimico	97
6.3	Accoppiamento di oscillatori chimici	102
6.4	Discussioni conclusive	110

IV Conclusioni 115

V Appendici 119

Appendice I:

Modellizzazione del sistema meccanico con un corpo molitore 121

Appendice II:

Modellizzazione del sistema a molti corpi 129

Introduzione

We have to remember that what we observe is not nature herself, but nature exposed to our method of questioning.

W. Heisenberg

Comprendere cosa avviene intorno a noi equivale a costruire dei modelli interpretativi e confrontarli con le osservazioni. Questa affermazione può suonare come una verità evidente a un fisico o a un chimico, ma va ben oltre la fisica e la chimica. In ogni momento il nostro cervello esamina l'ambiente circostante, inquadra le osservazioni nella struttura delle categorie mentali possedute, pervenendo ad un'interpretazione provvisoria del fenomeno. Uno dei fondamentali passi in questa procedura è l'ampio uso di archetipi e di analogie che riducono la complessità della realtà individuandone le regolarità e inserendole in un quadro logico coerente che consenta di simulare, e quindi prevedere e controllare, il comportamento del mondo intorno a sé. La simulazione è la trasposizione in termini logico-procedurali di un modello concettuale della realtà; tale modello rappresenta l'insieme dei processi che hanno luogo nel sistema osservato ritenuti indispensabili per comprenderne le logiche di funzionamento e consentire di valutare e prevedere lo svolgersi dinamico di eventi o processi susseguenti all'imposizione di certe condizioni iniziali.

Il processo di sviluppo del pensiero è stato guidato lungo il percorso di comprensione della realtà, dalla necessità di una progressiva emersione di ordine e regolarità che consentissero di ridurre la complessità e la molteplicità degli stimoli percettivi. Tale percorso è culminato nell'aspirazione alla sua formalizzazione matematica attraverso l'utilizzo di modelli interpretativi che ne descrivessero il comportamento e consentissero di predirne l'evoluzione. Tre secoli fa, infatti, la Scienza è stata trasformata drasticamente dall'idea che regole basate su equazioni matematiche potessero essere utilizzate per descrivere il mondo naturale. Tale programma è stato inaugurato da Isaac Newton con la pubblicazione, nel 1687, dei *Principia Mathematica* che ha rappresentato una

bussola per lo sviluppo delle teorie scientifiche successive, inducendo l'aspettativa che la possibilità di scrivere le equazioni differenziali che regolano l'evoluzione temporale di un sistema consenta, conoscendone lo stato iniziale, una rappresentazione completa del fenomeno che descrive per ogni istante di tempo successivo. Non in tutti i sistemi fisici, però, e non per tutte le condizioni iniziali, ovviamente, la situazione è abbastanza semplice da poter essere risolta con soddisfazione, nonostante, in linea di principio, niente impedisca di pensare che le equazioni possano ammettere soluzione. Verso la fine del XIX secolo, il matematico francese Henri Poincaré dimostrò, confrontandosi col problema dei tre corpi, che sistemi sufficientemente complessi non ammettono soluzioni approssimate valide per un tempo arbitrariamente grande e per tutte le condizioni iniziali. Una simile peculiarità si deve al fatto che in tali sistemi devono necessariamente presentarsi traiettorie dal comportamento che oggi definiamo *caotico*, caratterizzato cioè da una forte *dipendenza dalle condizioni iniziali*: se lo stato di partenza di un sistema con tali proprietà è modificato anche di poco, si possono produrre effetti molto rilevanti nello stato di arrivo. È il famoso *Effetto farfalla* che introduce la possibilità teorica di osservare evoluzioni temporali notevolmente differenti per sistemi descritti dalle medesime leggi deterministiche, ma distanti in modo infinitesimale nelle condizioni iniziali. Viene così definitivamente sancita la differenza che intercorre sul piano epistemologico tra i due concetti di determinismo e predicibilità. Quanto detto rappresenta una delle caratteristiche più connotative del *caos deterministico*.

Negli ultimi anni è cresciuto enormemente l'interesse suscitato dai metodi e dai risultati matematici che hanno portato alla definizione di caos deterministico. Questi risultati sono stati ottenuti nell'ambito della Teoria dei sistemi dinamici e sono stati stimolati dall'esigenza di rappresentare, mediante modelli matematici, i sistemi reali che evolvono nel tempo come il moto dei pianeti, le oscillazioni di un pendolo, il flusso delle correnti atmosferiche, l'evoluzione della concentrazione dei reagenti in una reazione chimica o l'andamento dei mercati finanziari. L'apparente contraddizione contenuta nell'ossimoro "caos deterministico", ha molto incuriosito anche il pubblico dei non specialisti. Nell'immaginario comune i modelli matematici di tipo deterministico vengono in genere associati a fenomeni regolari e prevedibili che si ripetono nel tempo, mentre il termine caotico viene riferito a situazioni caratterizzate da assenza di regole e da imprevedibilità. La scoperta del caos deterministico spezza questa dicotomia, in quanto mostra

come modelli deterministici (cioè privi di ogni elemento aleatorio nelle equazioni che li definiscono) sono in grado, da un lato, di generare andamenti estremamente complessi, sotto molti aspetti imprevedibili, tanto da risultare quasi indistinguibili da sequenze di eventi generati attraverso processi aleatori, dall'altro, in opportune condizioni, di ridurre la complessità della loro descrizione, facendo emergere dalle dinamiche caotiche un comportamento ordinato e auto-organizzato.

Il nostro universo fisico non ha più come simbolo il moto regolare e periodico dei pianeti, moto che è alla base stessa della meccanica classica. E' invece un universo di instabilità e fluttuazioni, che sono all'origine dell'incredibile varietà e ricchezza di forme e strutture che vediamo nel mondo intorno a noi. Parafrasando Popper, la fisica classica s'interessava prima di tutto di orologi, la fisica moderna si occupa soprattutto di nuvole. Abbiamo quindi bisogno di nuovi concetti e nuovi strumenti per descrivere una natura in cui evoluzione e pluralismo sono divenute le parole fondamentali e la complessità emerge ad ogni livello, dalle molecole ai sistemi biologici, fino alle organizzazioni sociali.

Tra gli strumenti essenziali sviluppati nell'ambito della fisica moderna per approcciare lo studio dei sistemi complessi, sembra doveroso annoverare la fisica del non-equilibrio, i cui risultati più inattesi sono venuti proprio dall'indagine di sistemi che si trovano in condizioni lontane da quelle di equilibrio, e la Teoria dei sistemi dinamici, in particolare di tipo non-lineare. Lontano dal dominio dei fenomeni all'equilibrio i sistemi dinamici mostrano una pletora di comportamenti sorprendenti ed esotici. Qui il paradigma della linearità, che si applica con successo alla fisica dell'equilibrio, è inadeguato a descrivere e comprendere le dinamiche imprevedibili e spesso aperiodiche che si osservano nei sistemi reali, benché questi siano completamente definiti in un quadro deterministico. La non-linearità, presente in maniera ubiquitaria nei sistemi reali, induce comportamenti emergenti; il prodotto auto-sostenuto dell'interazione cooperativa tra le singole unità rappresenta l'immagine più prolifica della Scienza della complessità.

Lo stato di un sistema dinamico deterministico è rappresentato dall'insieme su cui si muove il punto che ne descrive l'evoluzione in uno spazio delle fasi di opportuna dimensione, dopo l'estinzione dei fenomeni transitori iniziali. Tale insieme è detto *attrattore* e nei sistemi caotici tali attrattori sono detti *strani*: non si tratta, infatti, di curve o superfici lisce, ma di oggetti di dimensione non intera che appartengono alla classe degli

oggetti di dimensione *frattale*. L'aspetto più notevole è che il moto su un attrattore strano presenta il fenomeno della dipendenza sensibile dalle condizioni iniziali. Un modo per approssimare la complessità strutturale di un fenomeno è quello di evidenziarne le dinamiche caotiche, riconoscendo l'isomorfismo tra le informazioni dinamiche estratte dal sistema e la struttura topologica dell'attrattore che lo descrive, in particolare in termini dimensionali. La struttura geometrica generata da una sorgente caotica, infatti, presenta caratteristiche originali strettamente legate alla sua natura frattale (o addirittura *multifrattale*).

Un campo in cui l'impatto degli sviluppi della dinamica non-lineare in condizioni lontane dall'equilibrio è cresciuto rapidamente è la scienza dei materiali. In questo ambito, infatti, è forte l'influenza dei processi che operano a una grande distanza dall'equilibrio. Il progetto di ricerca, in particolare, si inserisce nell'ambito degli studi dedicati alla caratterizzazione della dinamica dei corpi molitori e delle polveri all'interno dei reattori meccanochimici. Ci si propone di caratterizzare nella maniera più generale e completa possibile la dinamica dei sistemi meccanici analizzati, con l'obiettivo di individuare fenomeni di auto-organizzazione, facendo ricorso alle metodologie di analisi proprie della dinamica non lineare. La meccanochimica sta attirando un crescente interesse come solido e credibile percorso di sintesi compatibile con le esigenze della sostenibilità energetica ed ambientale, nel quale le trasformazioni chimiche e strutturali nella materia sono indotte dal trasferimento di energia meccanica. Sviluppatisi nell'ambito della chimica fisica dello stato solido, i processi meccanochimici tendono a minimizzare drasticamente l'uso di solventi inquinanti, mostrando alta selettività e rese quantitative nelle vie di sintesi per la produzione di nuovi materiali in condizioni lontane dall'equilibrio. In questo senso la meccanochimica soddisfa pienamente il paradigma di sintesi della chimica verde, evitando all'origine stessa l'uso e la generazione di sottoprodotti problematici dal punto di vista ambientale. Tra i diversi metodi meccanochimici, l'uso di mulini a sfere per la molitura dei reagenti in forma di polveri si è notevolmente sviluppato negli ultimi decenni, trovando applicazione in settori diversi che vanno da quello farmaceutico alla scienza dei materiali. I processi di ball-milling avvengono all'interno di reattori batch, dove le collisioni ad alta frequenza tra i corpi molitori, le pareti del reattore e le particelle di polvere dei reagenti innescano trasferimenti locali di energia. Il risultato di questi impatti altamente energetici è la deformazione plastica

della struttura fine delle polveri, nonché l'attivazione della loro reattività. La notevole crescita di attenzione che si è recentemente focalizzata sulle tecniche di sintesi via ball-milling ha beneficiato della progressiva capacità di modellizzazione delle dinamiche interne al reattore durante il processo di macinazione; un approccio numerico permette di controllare l'enorme numero di collisioni e punta a mettere in relazione l'energia meccanica dissipata con l'evoluzione dei cambiamenti strutturali nel substrato reattivo. Sono stati sviluppati modelli affidabili delle dinamiche dei corpi molitori all'interno del reattore in un contesto deterministico. Le simulazioni numeriche sono ben corroborate dalle osservazioni sperimentali e mostrano come le traiettorie della sfera all'interno di un dispositivo mecano-chimico manifestino, a seconda dei vincoli sperimentali, transizioni da regimi caotici a periodici e viceversa. L'obiettivo è di esplorare un aspetto più informativo della dinamica della sfera all'interno del mulino, caratterizzando la topologia spazio-temporale delle collisioni alle pareti del reattore in una vasta gamma di condizioni di lavoro. Questi risultati forniscono una panoramica della distribuzione di energia cinetica durante un processo di ball-milling e rappresentano un passo fondamentale per una progettazione razionale e l'ottimizzazione dei tipici trattamenti meccanici delle polveri. Più in generale, il controllo delle dinamiche all'interno del reattore consente di sfruttare le caratteristiche topologiche di queste per l'ottimizzazione di processi chimici. In particolare è possibile utilizzare il corpo molitore (o i corpi molitori) come veicolo d'informazione e modularne il comportamento dinamico per gestire il trasferimento e la distribuzione dell'informazione stessa nei diversi punti del reattore. Quest'ultima può essere intesa come energia cinetica utile all'attivazione di substrati reattivi, ma anche come messaggio chimico che ne influenza localmente la cinetica chimica. In questo contesto l'obiettivo è quello di mostrare come il controllo delle proprietà topologiche degli attrattori sottesi da sistemi dinamici non-lineari consenta di disvelare proprietà originali, pattern emergenti e comportamenti collettivi di auto-organizzazione (Capitolo 1). Per realizzare tale obiettivo è stato sviluppato un approccio modellistico di tipo numerico che fosse in grado di descrivere la dinamica del sistema mecano-chimico; successivamente si è proceduto alla caratterizzazione della dinamica di uno o più corpi molitori, con particolare riferimento alla distribuzione degli urti e dell'energia da essi trasferita, con l'obiettivo di ottimizzare l'attivazione di una reazione nel dispositivo sperimentale. L'osservazione che il sistema potesse essere

ridotto ad un modello bidimensionale, che ne conserva le caratteristiche dinamiche, ha diminuito la complessità di analisi dello stesso (Capitolo 2). In particolare si è esplorata la natura multifrattale del set ottenuto dai punti d'impatto della sfera su un supporto monodimensionale, mostrando come la mappa caotica che lo descrive presenti patterns altamente strutturati e consentendo di correlare le proprietà topologiche di tale set con il regime dinamico del sistema (Capitolo 3). Il naturale proseguimento del percorso è stato lo sviluppo del modello numerico verso la simulazione di un sistema a molti corpi. Questo ha permesso di descrivere i comportamenti collettivi delle polveri all'interno del reattore, eventualmente in presenza di corpi molitori. La possibilità di correlare le caratteristiche dinamiche del sistema con la topologia della distribuzione degli impatti ha suggerito di utilizzare la dinamica del corpo molitore per trasferire l'informazione di scambio a un substrato reattivo oscillante con l'obiettivo di influenzarne la cinetica chimica.

Tra i meccanismi più importanti all'origine della complessità chimica troviamo quelli che originano oscillazioni. Gli oscillatori chimici sono interessanti esempi di complessità temporale, utili per una comprensione diretta delle dinamiche intime alla base dei fenomeni oscillanti che si osservano diffusamente in natura. Il modello di oscillatore implementato è quello della reazione di Belousov-Zhabotinsky (Capitolo 4). Il codice sviluppato consente di simulare la cinetica di un sistema di oscillatori chimici accoppiati in maniera non locale grazie alla dinamica del corpo molitore. Associando alla sfera e alla parete del reattore due (o più) oscillatori chimici, ciascuno con la propria frequenza, è possibile realizzarne l'accoppiamento mediante lo scambio di uno o più degli intermedi ogni volta che si verifica un impatto. Questo permette di mettere in relazione la distribuzione spazio-temporale degli impatti con la dinamica di accoppiamento degli oscillatori, consentendo di controllare l'emergere di comportamenti collettivi quali la sincronizzazione (Capitoli 5 e 6). Negli scenari di confine, tra comportamenti coerenti (sincronizzati) e completa desincronizzazione, si rende esplicito il ruolo cruciale della distribuzione spazio-temporale del segnale d'accoppiamento nel determinare il comportamento del sistema.

Capitolo 1

Sistemi dinamici e proprietà topologiche

Yet I exist in the hope that these memoirs... may find their way to the minds of humanity in Some Dimension, and may stir up a race of rebels who shall refuse to be confined to limited Dimensionality.

Edwin A. Abbott, Flatland

1.1 Sistemi dinamici e attrattori

Un sistema dinamico si caratterizza per il fatto che il suo stato dipende esplicitamente dal tempo. Lo studio dei sistemi dinamici prevede l'analisi dell'evoluzione temporale del modello che li descrive. Si consideri un sistema dinamico la cui evoluzione nel tempo sia descritta da una mappa F (tempo discreto, n) del tipo

$$x_{n+1} = F(x_n)$$

oppure da un set di equazioni differenziali ordinarie (tempo continuo, t) del tipo

$$\frac{dx(t)}{dt} = G(x, t)$$

dove in entrambi i casi x è un vettore. Assegnando un valore iniziale a x (per $n=0$ nel caso della mappa o per $t=0$ nel sistema differenziale) si genera un'orbita nello spazio delle fasi $((x_1, x_2, \dots, x_n, \dots))$ nel primo caso e $x(t)$ nel secondo caso).

Un ingrediente essenziale per lo sviluppo di strutture complesse è la non-linearità. Un sistema governato da un modello non-lineare può esibire comportamenti complessi. Dal punto di vista matematico un operatore F può essere considerato lineare se

$$F(f + g) = F(f) + F(g) \quad \text{e} \quad F(a f) = a F(f)$$

Se F non soddisfa tali condizioni, l'operatore è detto non-lineare.

In maniera qualitativa si può dire che in un sistema lineare la dinamica globale è la combinazione lineare del contributo dei singoli componenti, in accordo con il principio di sovrapposizione. Nei sistemi non-lineari, invece, due o più componenti combinano i loro contributi dando origine a soluzioni complesse e originali.

Negli ultimi 70 anni la scienza dei fenomeni non-lineari ha consolidato un contesto teorico stabile e robusto nel quale l'emergere di comportamenti complessi può essere trattato con strumenti analitici adeguati. Una trattazione dettagliata di tale framework va al di là degli scopi di questa tesi; il lettore interessato ad una trattazione esaustiva può riferirsi ai contributi seminali di Nicolis¹ and Strogatz¹². L'evoluzione dinamica del sistema può essere rappresentata in un opportuno spazio n -dimensionale, nel quale ogni dimensione identifichi una specifica variabile del sistema e un punto in questo spazio rappresenti lo stato del sistema in un certo istante di tempo. Tale spazio è chiamato *spazio delle fasi*. Le caratteristiche dinamiche del sistema si riverberano così sulle caratteristiche topologiche della curva che ne rappresenta l'evoluzione nello spazio delle fasi.

In natura non è possibile definire con infinita precisione la posizione esatta di un punto per via del principio d'indeterminazione, così, per specificare lo stato di un sistema, si considera un volume infinitesimo $\delta\Gamma_0$ che rappresenta questa ignoranza intrinseca. Per un osservatore macroscopico, tutti i punti che appartengono a questo volume si riferiscono al medesimo stato microscopico. Quando il sistema evolve nel tempo, questo si muove nello spazio delle fasi e ogni punto in $\delta\Gamma_0$ descrive una traiettoria. L'insieme di tali traiettorie origina una sorta di fascio tubolare nello spazio, noto come flusso nello spazio delle fasi (vedi Fig. 1.1).

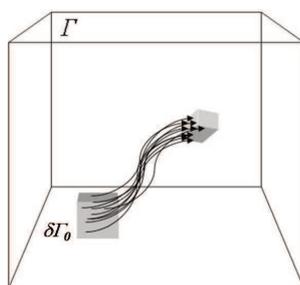


Figura 1.1. Traiettorie di un sistema dinamico in uno spazio delle fasi tridimensionale.

La variazione del flusso nello spazio delle fasi è determinante nella descrizione dell'evoluzione del sistema. Se il volume non cambia nel tempo, infatti, la sua divergenza è zero e il sistema è detto *conservativo*. Tipica dei sistemi non-conservativi, invece, è la possibilità che $\delta\Gamma_0$ possa cambiare dimensione. Nei *sistemi dissipativi*, in particolare, $\nabla \cdot F < 0$; questo consente di osservare una contrazione del volume durante l'evoluzione del sistema. È facile immaginare che nei sistemi dissipativi le traiettorie convergano in un sottoinsieme dello spazio delle fasi caratterizzato da una dimensione strettamente inferiore a quella dello spazio delle fasi. Tale sottoinsieme è detto *attrattore*. La caratteristica principale di tali sottoinsiemi è quella di essere oggetti limitati e invarianti che mappano le dinamiche asintoticamente stabili dei sistemi dissipativi. A seconda della dimensione D_Γ dello spazio delle fasi si possono avere:

1. $D_\Gamma=1$. I punti fissi, che presentano dimensione nulla, sono gli oggetti topologici ammessi per dinamiche monodimensionali.
2. $D_\Gamma=2$. Sono ammessi oggetti con dimensione 0 e 1. In questo caso la varietà dei possibili attrattori è più ampia e comprende punti fissi, curve chiuse, ma anche configurazioni più complesse rappresentate da curve che connettono due punti fissi (*eteroclina*) oppure che si allontanano dal punto fisso per ritornarvi successivamente (*omoclina*).
3. $D_\Gamma=3$. Oltre ai punti fissi e alle curve chiuse, in questo caso si possono trovare diversi tipi di set compatti e invarianti. Tra questi i 2-tori e i k -tori (i. e. $k > 2$ buchi) sono di particolare interesse.

Nello spazio della fasi è possibile osservare anche oggetti non descrivibili nei termini della geometria convenzionale. Si tratta di strutture geometriche la cui dimensione è descritta da un numero frazionario. Tali strutture, dette *frattali*, sono tipiche delle dinamiche caotiche.

Alcuni sistemi dinamici, dunque, sono caratterizzati dall'attrazione di tutte le traiettorie che passano attraverso un determinato dominio dello spazio delle fasi verso un oggetto geometrico chiamato *attrattore*. In prima approssimazione si potrebbe descrivere un attrattore come un oggetto topologico che, dopo un transiente iniziale, *attrae* le condizioni iniziali dalle regioni circostanti. L'attrattore può essere un singolo punto, un certo numero di punti isolati o un oggetto esteso nello spazio delle fasi.

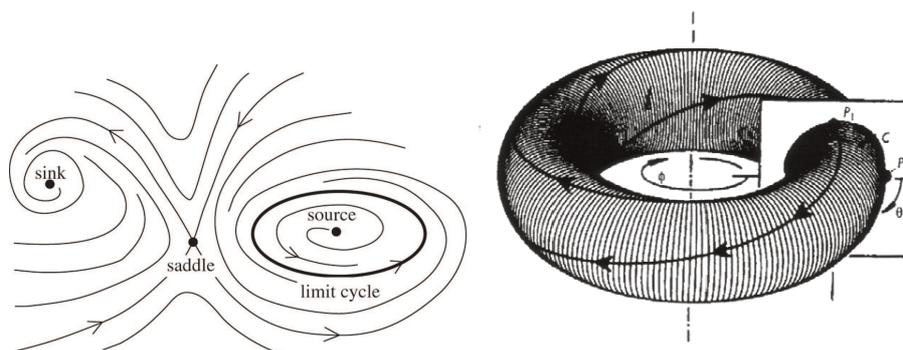


Figura 1.2. Esempi di attrattori nello spazio delle fasi. Sulla sinistra, nel ritratto di fase coesistono punti fissi e un ciclo limite³; sulla destra è rappresentato un 2-toro.

Un attrattore è un set compatto, A , con la proprietà che esiste un vicinato di A tale che, per praticamente ogni valore delle condizioni iniziali, l'insieme a cui tende l'orbita quando n o $t \rightarrow \infty$ sia A . Cosicché ogni traiettoria ordinaria in questo vicinato di A passa arbitrariamente vicino a ciascun punto di A . Il bacino di attrazione di A è la chiusura dell'insieme delle condizioni iniziali che tendono verso A . La struttura dell'attrattore è cruciale per la comprensione del comportamento della dinamica di un sistema. Gli attrattori caotici sono comunemente definiti *strani*; nella sezione successiva si renderà esplicita l'accezione con la quale tale aggettivo viene utilizzato.

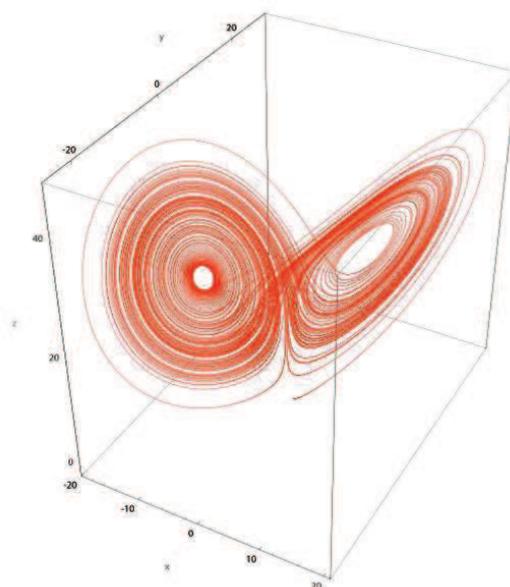


Figura 1.3. L'attrattore di Lorenz⁴.

1.2 Dimensione di un attrattore

Forse l'aspetto più elementare di un insieme è la sua dimensione. La dimensione di un attrattore è il primo livello di conoscenza necessario per caratterizzare le sue proprietà. In generale, si può pensare la dimensione come un indice della quantità d'informazione necessaria per specificare la posizione di un punto sull'attrattore con una data accuratezza. La dimensione è anche un limite inferiore per il numero di variabili necessarie per modellizzare la dinamica del sistema.

Per attrattori semplici definire e determinare la dimensione è relativamente facile. Per esempio, qualunque ragionevole definizione di dimensione si utilizzi, un equilibrio stazionario indipendente dal tempo (punto fisso) ha dimensione zero, un'oscillazione periodica stabile (ciclo limite) ha dimensione uno e un attrattore doppiamente periodico (2-toro) ha dimensione 2. Gli insiemi invarianti provenienti da sistemi dinamici (come gli attrattori caotici) hanno spesso una struttura fine su scala arbitrariamente piccola e la determinazione della dimensione di tale insieme non è affatto ovvia. Per tali attrattori le usuali definizioni di dimensione possono restituire valori non interi. Anche la frequenza con cui le orbite visitano le diverse regioni di un attrattore caotico può

avere una propria struttura fine su scala arbitrariamente piccola. In tali casi l'assegnazione di un valore di dimensione può fornire una caratterizzazione quantitativa della complessità della struttura geometrica dell'attrattore.

Per cogliere pienamente le proprietà di un attrattore caotico è indispensabile considerare la distribuzione dei punti su di esso; questa è descritta più compiutamente nei termini della *misura naturale* ad esso associata. La misura naturale associata ad un attrattore caotico fornisce un'indicazione sulla frazione del tempo che l'orbita sull'attrattore trascorre in ciascuna regione dello spazio delle fasi. Così come gli attrattori caotici possono avere proprietà molto complesse, altrettanto vale per la loro misura naturale, la cui precisa determinazione può essere un problema non banale^{6,16}.

1.3 Il problema della dimensione

Gli enti fondamentali della geometria euclidea possono essere considerati, in ultima analisi, degli insiemi di punti e la loro dimensione può essere confusa con quella del set di punti di cui sono composti. Che cosa si intende per dimensione di un set di punti? Per gli oggetti geometrici più familiari la risposta è chiara: una linea ha dimensione uno, un piano o una superficie liscia hanno dimensione due, mentre i solidi comuni sono tridimensionali. Il concetto di dimensione, però, diventa più elusivo nel caso di oggetti topologici più esotici, tanto che tra la fine dell'800 e l'inizio del '900 le definizioni fin lì accettate di dimensione furono messe in crisi dalla scoperta di alcune bizzarrie, quali l'insieme di Cantor o la curva di Peano, la cui dimensione sfuggiva alle definizioni classiche. Tra le diverse soluzioni proposte, è ricorrente l'idea di associare la misura del set alla scala (ϵ) alla quale questa viene effettuata¹¹⁻¹³.

Si consideri un oggetto che risiede nello spazio euclideo di dimensione D . Si provi a ricoprirlo con segmenti, quadrati o cubi (o meglio D -cubi) per poi contare quanti di loro sono necessari se riduciamo la loro dimensione lineare di $1/\epsilon$ in ogni direzione dello spazio.

Se l'oggetto è auto-simile stiamo cercando di calcolare quante sue copie ridotte (scalate di un fattore r) sono necessarie per ricoprirlo. In figura 1.4 viene schematizzata

tale operazione nel caso di alcuni oggetti familiari della geometria euclidea, come un segmento, un quadrato e un cubo, di cui è semplice effettuare la ricopertura partendo da una loro copia non scalata (si assuma $r = \epsilon = 1$). I D -cubi con cui si effettua la copertura hanno, quindi, dimensione $\epsilon = 1/r$.

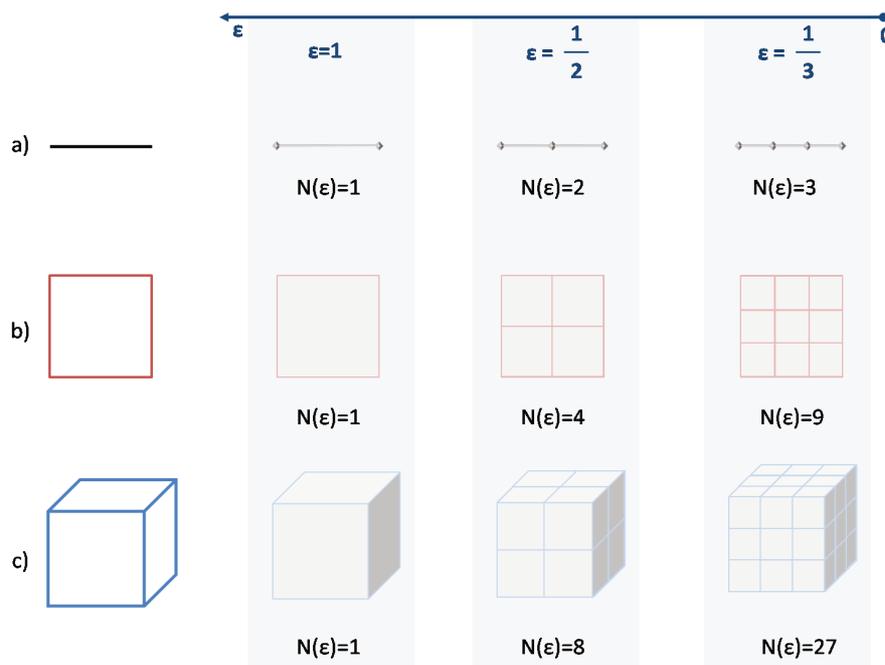


Figura 1.4. Copertura con D -cubi di (a) un segmento, (b) un quadrato, (c) un cubo.

Il numero di D -cubi necessari per ricoprire l'oggetto è

$$N(\epsilon) = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^D$$

Estraendo il logaritmo naturale ad entrambi i membri e risolvendo per D si ha:

$$D = \frac{\ln(N(\epsilon))}{\ln(1/\epsilon)}$$

che nei casi considerati conduce univocamente ai valori $D=1$ (nel caso del segmento), $D=2$ nel caso della superficie quadrata e $D=3$ nel caso del volume occupato dal cubo. La determinazione del valore di D in questi casi è semplice, perché i set di punti che costituiscono gli oggetti considerati occupano lo spazio in maniera infinitamente densa;

per quanto si raffini la partizione, la loro struttura fine fa sì che non si trovino D -cubi all'interno dell'oggetto che non siano occupati da punti dello stesso. La definizione si applica bene anche a set non infinitamente densi, ma con struttura auto-simile; insiemi, cioè, in cui la densità dei punti nello spazio sia omogenea su qualunque scala. Questo però non avviene per oggetti costituiti da set di punti distribuiti nello spazio in maniera meno densa e non omogenea. In questi casi si utilizza la *box-counting dimension*¹¹⁻¹³, definita come

$$D_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(N(\epsilon))}{\ln(1/\epsilon)}$$

dove $N(\epsilon)$ è il numero di D -cubi di dimensione ϵ necessari per ricoprire il set. In questa prospettiva la dimensione di un oggetto (visto nei termini dell'insieme dei punti di cui è composto) non deve necessariamente essere un intero, può essere invece una frazione; tali set sono detti frattali¹², mentre, nel contesto della dinamica, i set di attrazione nello spazio delle fasi con proprietà frattali sono detti attrattori strani. La generalizzazione di questo metodo per stimare la dimensione si è dimostrato utile sia per descrivere oggetti naturali che per valutare le caratteristiche delle traiettorie di un sistema dinamico^{9,10}. Nel caso di set in cui la distribuzione dei punti non sia spazialmente omogenea, la box-counting dimension fornisce lo scaling del numero di cubi necessari per ricoprire l'attrattore considerando tali cubi in maniera equivalente, senza tener conto del fatto che alcuni cubi sono più popolati e quindi, in un certo senso, più importanti di altri.

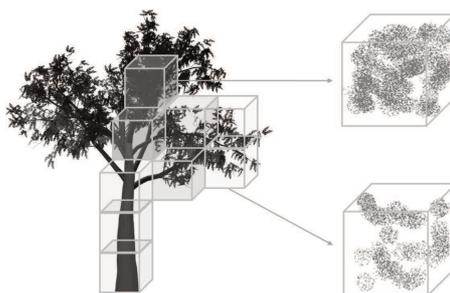


Figura 1.5. Cubi diversi possono essere visitati con diversa frequenza.

Per gli attrattori strani è comune il caso in cui le frequenze con cui i diversi cubi vengono visitati possano variare enormemente. È facile riscontrare come orbite tipiche spendano la maggior parte del tempo in una stretta minoranza dell'insieme dei cubi che

ricoprono l'attrattore. La semplice dimensione frattale ha un contenuto d'informazione limitato per questo genere di set, poiché appiattisce la complessità della loro struttura su un valore medio.

1.4 La misura della stranezza di un attrattore

Si immagini di ricoprire un attrattore caotico con una griglia di cubi (come faremmo se fossimo interessati al calcolo della box-counting dimension D_0) e di considerare la frequenza con cui le orbite tipiche visitano i vari cubi che coprono l'attrattore al limite della lunghezza dell'orbita che va all'infinito. Se tali frequenze sono le stesse per praticamente tutte le condizioni iniziali nel bacino di attrazione dell'attrattore diciamo che queste frequenze sono la misura naturale dei cubi. Cioè, per un tipico x_0 nel bacino del attrattore, la misura naturale di un cubo tipico C_i è

$$\mu_i = \frac{\lim_{T \rightarrow \infty} \eta(C_i, x_0, T)}{T}$$

Dove $\eta(C_i, x_0, T)$ è la quantità di tempo che l'orbita originata in x_0 trascorre nell' i -esimo cubo nell'intervallo temporale $0 \leq t \leq T$. Nel caso in cui una proprietà valga per tutti i punti di un insieme, tranne per un sottoinsieme la cui misura è pari a zero, diciamo che la proprietà vale per quasi ogni punto del set. Ad esempio, supponendo l'esistenza di una misura naturale, diciamo che il limite nell'equazione precedente porta allo stesso valore μ_i per quasi ogni punto del bacino e chiamiamo tali punti tipici^{12,16}. Per tener conto delle diverse misure naturali dei cubi è possibile introdurre un'altra definizione della dimensione che generalizza la box-counting dimension. Tale definizione di dimensione (la *Dimensione Generalizzata*), fu formulata nel contesto della dinamica dei sistemi caotici da Grassberger^{9,10} e Hentschel e Procaccia¹⁵. Questi autori definiscono una dimensione D_q che dipende da un indice q che varia nell'insieme Z ,

$$D_q = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\ln I(\epsilon, q)}{\ln \epsilon}$$

dove $I(\epsilon, q) = \sum_i^{N(\epsilon)} \mu_i(\epsilon)^q$ pesa la probabilità $\mu_i(\epsilon)$ dell' i -esimo cubo di un set frattale di essere visitato. La somma è estesa a tutti gli $N(\epsilon)$ cubi necessari per ricoprire l'attrattore. Si noti che, per $q = 0$, si ha $I(0, \epsilon) = N(\epsilon)$; questo fa assumere alla D_0

la forma della box-counting dimension. Al variare di q , regioni diverse dell'attrattore contribuiscono a determinare D_q . In particolare, per q grande e positivo, D_q fornisce informazioni sulle regioni visitate più frequentemente; D_∞ corrisponde alla regione nella quale i box hanno misura naturale più alta. Per q grandi e negativi, invece, D_q fornisce informazioni sulle regioni a minore densità; $D_{-\infty}$ è determinato dalle regioni nelle quali i punti hanno la minor probabilità di essere trovati.

Nel caso particolare in cui tutti i μ_i sono uguali, si ha

$$\mu_i = \frac{1}{N(\epsilon)}$$

da cui

$$I(q, \epsilon) = \frac{N(\epsilon)}{N(\epsilon)^q} = N(\epsilon)^{1-q}$$

e

$$\ln I(q, \epsilon) = (1 - q) \ln N(\epsilon)$$

e si ritrova la box-counting dimension, indipendente da q . Quando un insieme presenta tutte le dimensioni generalizzate uguali, la sua dimensione frattale è univoca e il set si dice *monofrattale*. Più in generale, però, la caratteristica di D_q è di decrescere al crescere di q . In questo caso il set è detto *multifrattale* e il suo spettro ha la forma sigmoideale esemplificata in figura 1.6.

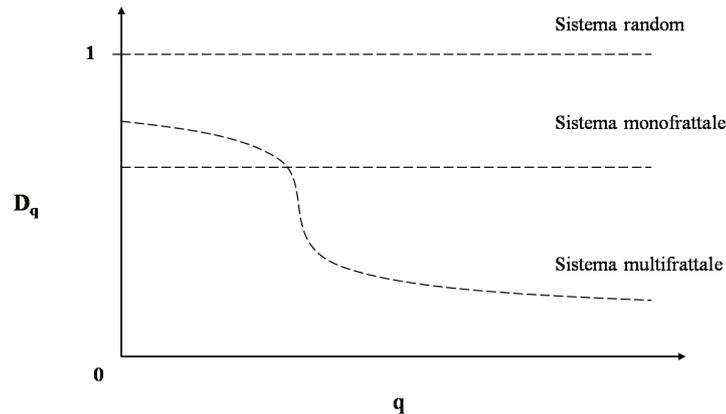


Figura 1.6. Spettro multifrattale di set che rappresentano sistemi frattali, multifrattali e random.

Se si definisce D_1 come

$$D_1 = \lim_{q \rightarrow 1} D_q = \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \mu_i^q}{\ln(1/\epsilon)}}{(1-q)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \mu_i^q}{(1-q) \ln(1/\epsilon)}$$

si osserva che sia il numeratore che il denominatore della frazione tendono a 0, infatti

$$\lim_{q \rightarrow 1} \ln \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \mu_i^q = \lim_{q \rightarrow 1} \ln \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \mu_i = \ln 1 = 0$$

e

$$\lim_{q \rightarrow 1} (q - 1) = 0$$

È possibile utilizzare la regola di de l'Hôpital per ottenere

$$D_1 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\ln \epsilon} \lim_{q \rightarrow 1} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \mu_i^q \ln \mu_i}{1}$$

che diventa

$$D_1 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \mu_i \ln \mu_i}{\ln \epsilon}$$

Dove $\mu_i(\epsilon)$ rappresenta la misura naturale, ovvero la probabilità dell' i -esimo cubo di (lato ϵ) di un set di essere visitato¹³.

La quantità D_1 prende il nome di dimensione d'informazione e considera come l'informazione media necessaria per identificare un box visitato scali con la dimensione del box stesso.

Bibliografia

- [1] G. Nicolis. *Introduction to nonlinear science*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [2] S.H. Strogatz. *Nonlinear dynamics and chaos*. Westview Press, New York, 1994.
- [3] I. Stewart, *Phil. Trans. R. Soc. A* **369** , 4705-4729, 2011.
- [4] E. Lorenz. *Deterministic non periodic flow*. J. Atmos. Sci., 20, 130-141.
- [5] E. Ott. *Chaos in Dynamical Systems*. Cambridge University Press, New York, 2002.
- [6] J.Doyne Farmer, Edward Ott e James A. Yorke, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **7**, 153-180, 1983.
- [7] P. Grassberger, *Physics Letters A* **148**, 63-68, 1990.
- [8] J. Theiler, *JOSA A* **7**, 1055-1073, 1990.
- [9] H. Kantz and T. Schreiber. *Nonlinear Time Series Analysis*. Cambridge University Press, New York, 1997.
- [10] P. Grassberger e I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 346-349, 1983.
- [11] P. Grassberger e I. Procaccia, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **9**, 189-208, 1983.
- [12] B.B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature*. W.H.Freeman, San Francisco, 1982.

- [13] T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia e B.I. Shraiman, *Phys. Rev. A* **33**, 1141-1151, 1986.
- [14] H.G.E. Hentschel e I. Procaccia, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **8**, 435-444, 1983.

Dinamiche complesse in un sistema
meccanochimico

Capitolo 2

Modellizzazione di un sistema meccanochimico

I can never satisfy myself until I can make a mechanical model of a thing. If I can make a mechanical model, I can understand it. As long as I cannot make a mechanical model all the way through I cannot understand.

Baron William Thomson Kelvin

La meccanochimica si occupa degli effetti delle sollecitazioni meccaniche (e della conseguente deformazione plastica) sulla reattività di sistemi chimici che includano almeno una fase solida. Tali effetti derivano dalla sovrapposizione di spostamenti atomici termicamente e meccanicamente indotti che danno luogo a un inusuale processo di trasporto di massa in un regime di non equilibrio. Sotto tali condizioni il sistema chimico è spinto lontano dall'equilibrio termodinamico e può presentare una reattività inaspettata¹⁻⁴. La possibilità di attivare reazioni chimiche insolite attraverso sollecitazione meccanica sia in singoli sistemi molecolari che in fase solida ha suscitato notevole interesse nel passato e continua a farlo⁵⁻¹¹. Da un lato, la manipolazione della materia su scala molecolare permette percorsi di reazione imprevedibili per le singole molecole⁵⁻⁷.

D'altra parte, l'effetto di sollecitazioni meccaniche non omogenee sul comportamento fisico e chimico dei solidi promette numerose applicazioni tecnologiche che vanno dalla scienza dei materiali alla chimica verde⁸⁻¹¹. Contrariamente alla meccanochimica delle singole molecole, che richiede metodi di manipolazione estremamente raffinati, la lavorazione meccanica di fasi solide in forma di materiali granulari può essere facilmente eseguita in mulini a sfere.

Un mulino a sfere è un dispositivo meccanico in cui il moto del reattore, o di una girante all'interno del reattore, promuove la collisione di una serie di sfere di macinazione tra loro e con le pareti del reattore. In ogni collisione, una frazione della polvere all'interno del reattore è intrappolata fra le superfici collidenti e sottoposta a tassi relativamente elevati di deformazione meccanica^{8,9}. Tali sollecitazioni generano localmente stress meccanici non idrostatici che inducono processi di deformazione delle particelle di polvere dipendenti dell'intensità dello stress, dalla disposizione delle particelle di polvere e dalle proprietà fisiche e chimiche del materiale. Dopo ogni collisione le polveri coinvolte in tale trasformazione vengono mescolate con il resto della carica.

Complessivamente, l'attivazione di una certa trasformazione meccanochimica è intrinsecamente legata alle condizioni di processazione esperite dalle singole particelle coinvolte nelle collisioni. Di conseguenza il controllo puntuale di tali condizioni di lavorazione è cruciale per sfruttare appieno il potenziale tecnologico dell'attivazione meccanica. A sua volta, questo richiede lo sviluppo di metodologie idonee per caratterizzare puntualmente e quindi ottimizzare le dinamiche dei corpi coinvolti nel processo. In passato sono stati fatti diversi tentativi in questa direzione per i più diffusi dispositivi di ball-milling. Per quanto riguarda lo Spex Mixer/Mill 8000, la dinamica dei corpi molitori è stata studiata all'interno di un paradigma deterministico^{12,15-17}. I risultati delle simulazioni numeriche sostengono in maniera robusta i risultati sperimentali che indicano come le traiettorie dei corpi molitori e le collisioni con le pareti del reattore siano sensibili al grado di elasticità dell'impatto^{12,18}. In particolare, l'elasticità delle collisioni governa la transizione da comportamenti caotici a scenari periodici, consentendo così la promozione di configurazioni ordinate delle traiettorie delle sfere^{19,20}.

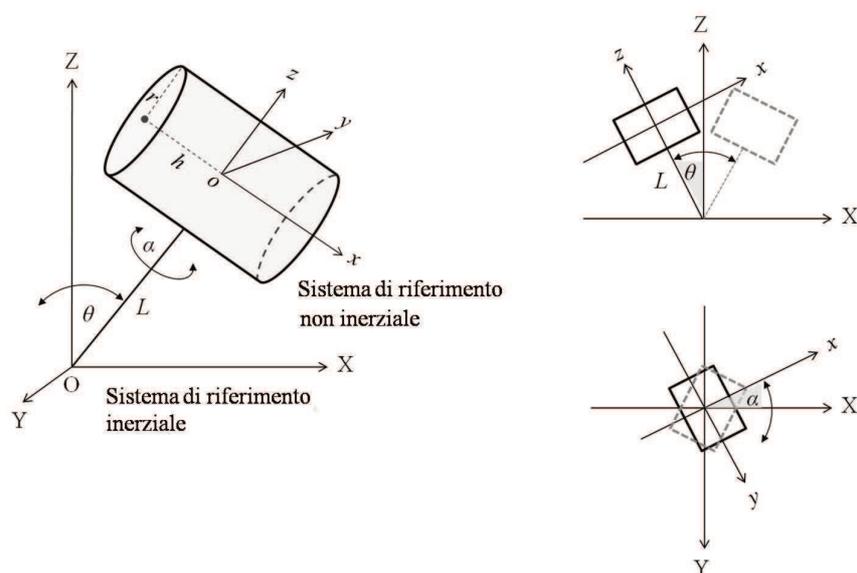


Figura 2.1. Il modello geometrico del dispositivo meccanico.

2.1 Il modello numerico del sistema meccanico

Il modello numerico sviluppato simula il funzionamento del mulino Spex Mixer/Mill mod. 8000. In questo dispositivo, un braccio meccanico, montato su un fulcro eccentrico e collegato ad un motore elettrico, comunica il moto ad un reattore cilindrico, facendolo muovere lungo una complessa traiettoria tridimensionale. All'interno del reattore è inserita una sfera d'acciaio. Il componente principale del moto del reattore è uno spostamento armonico angolare sul piano verticale, accoppiato con una rotazione sincrona sul piano equatoriale. Il movimento del reattore emerge dalla combinazione di due rototraslazioni sincrone rispetto di un sistema fisso di assi cartesiani¹².

Per ricostruire la traiettoria del reattore e, successivamente, quello della sfera al suo interno, vengono fissati due sistemi di riferimento cartesiani. Il primo, inerziale, di coordinate (X, Y, Z) , è centrato nell'estremità inferiore del braccio meccanico, mentre il secondo, non inerziale, di coordinate (x, y, z) , ha l'origine coincidente con il centro di gravità del cilindro e si muove con esso.

L'oscillazione periodica del braccio meccanico sul piano verticale e la rotazione intorno al proprio asse L sono descritte dalle seguenti equazioni:

$$\theta = \theta_0 \cos(\omega t + \delta)$$

$$\alpha = \alpha_0 \sin(\omega t + \delta)$$

dove θ e α sono le ampiezze dei moti angolari all'istante t , $\omega = 2\pi\nu$ è la frequenza dell'oscillazione, δ è un fattore di fase dipendente dalle condizioni iniziali (fase iniziale). Nel nostro caso, la differenza di fase è di $\pi/2$, le ampiezze angolari massime θ_0 e α_0 sono di $\pi/12$, mentre il braccio meccanico L è lungo 9,5 cm. In un mulino equipaggiato con un opportuno motore trifase asincrono, il reattore può raggiungere una frequenza di oscillazione tra i 14,6 e i 22,5 Hz. Nel dispositivo sperimentale che consideriamo la frequenza operativa è di 14,86 Hz.

Il movimento di un qualsiasi punto di coordinate (X, Y, Z) e (x, y, z) , rispettivamente nel sistema di riferimento inerziale e in quello non-inerziale, è descritto dai sistemi di equazioni che seguono:

$$\begin{cases} X = (x \cos\alpha + y \sin\alpha)\cos\theta + (z + L)\sin\theta \\ Y = -x \sin\alpha + y \cos\alpha \\ Z = -(x \cos\alpha + y \sin\alpha)\sin\theta + (z + L)\cos\theta \end{cases} \quad (2.1)$$

$$\begin{cases} x = (X \cos\theta + Z \sin\theta)\cos\alpha - Y \sin\alpha \\ y = (X \cos\theta - Z \sin\theta)\sin\alpha + Y \cos\alpha \\ z = X \sin\alpha + Z \cos\alpha - L \end{cases} \quad (2.2)$$

Tali sistemi di equazioni permettono di ricostruire la traiettoria tridimensionale di qualsiasi punto del reattore cilindrico. Le componenti dei vettori velocità e accelerazione possono essere ottenuti dalle equazioni dei sistemi 2.1 e 2.2 attraverso una derivazione rispetto al tempo di ordine appropriato. Considerando l'accelerazione del reattore (generalmente di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella della gravità) e la brevità del cammino libero medio della sfera, si comprende come sia possibile trascurare l'effetto dell'accelerazione di gravità. A causa del fatto che è impossibile scrivere

un insieme di equazioni differenziali per il sistema sfera-reattore, si deve ricostruire la loro dinamica dalle serie temporali ottenute mediante modellizzazione numerica.

Il movimento della sfera è governato da forze impulsive che agiscono durante ogni collisione e nessuna espressione analitica può essere ottenuta per le traiettorie complete della palla. Tuttavia, lo spostamento della sfera in funzione del tempo può essere seguito passo-passo grazie al modello numerico. Grazie alla simulazione numerica, dalla posizione e dalla velocità di un punto al tempo t possiamo ottenere la nuova posizione e la nuova velocità al tempo successivo $t + \delta t$. Le coordinate aggiornate possono essere ottenuti dalle equazioni del moto con il metodo passo-passo (*step-by-step*).

L'intervallo δt deve essere significativamente inferiore al tempo necessario per percorrere il diametro della sfera. Secondo lo schema di simulazione adottato, quando si verifica un impatto in un particolare istante di tempo, la velocità viene immediatamente invertita e il valore aggiornato viene utilizzato nel passo temporale successivo. Pertanto, un evento di collisione è limitato a un singolo step temporale, quindi la durata dell'impatto deve essere uguale al passo temporale adottato. Pertanto il valore del passo temporale è scelto in modo che la durata di una collisione sia compatibile con i dati delle misure sperimentali, nonché con la teoria Hertziana degli urti^{13,14}. Il passo temporale è fissato a $10^{-5}s$. Se le forze esterne sono assenti il movimento della sfera sarà rettilineo uniforme. Questo si verifica sempre, tranne per gli eventi di impatto. Il modello è sviluppato nell'ambiente di programmazione Fortran 90, se ne trovano i dettagli in Appendice I. Inizialmente la palla è immobile sulla parete cilindrica del reattore, a metà della sua altezza. Le componenti della velocità sono poste a zero sia nel sistema inerziale che in quello non inerziale (la sfera resta immobile fino a quando avviene un impatto con le pareti del cilindro). Al trascorrere del tempo la posizione della sfera viene aggiornata nel sistema di riferimento inerziale: tra due impatti consecutivi l'avanzamento della palla è calcolato in questo sistema di riferimento utilizzando l'algoritmo di Verlet approssimato al primo termine. La posizione aggiornata della palla viene trasformata nel sistema di riferimento non inerziale e viene calcolata la velocità nello stesso sistema. La posizione della sfera rispetto alle pareti del reattore viene confrontata con i limiti geometrici del cilindro. Sotto queste condizioni geometriche è possibile definire il volume libero che la palla può esplorare nel corso del suo spostamento all'interno del reattore. Il volume utile disponibile per una sfera di raggio r_b è definito dai seguenti

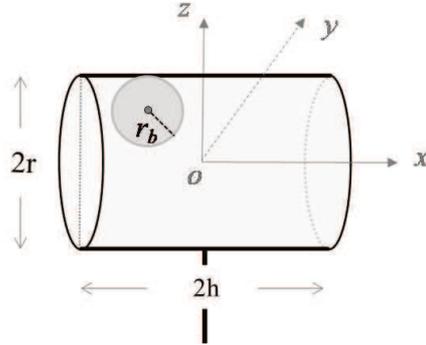


Figura 2.2. Vincoli geometrici e condizioni per l'impatto.

vincoli geometrici sulle coordinate non inerziali del centro della sfera.

$$-\left(\frac{h}{2} - r_b\right) < x_b < \left(\frac{h}{2} - r_b\right) \quad \text{e} \quad y_b^2 + z_b^2 < (r - r_b)^2$$

dove h è l'altezza del cilindro, r il raggio del cilindro e r_b quello della sfera.

Quando le precedenti condizioni sono disattese avviene un impatto. I vincoli geometrici devono essere adattati alla reale geometria del dispositivo utilizzato per validare il modello. (Il reattore è un cilindro alto 5,7 cm, con un raggio di 3,8 cm. Il braccio meccanico L è inserito a 1,9 cm da una delle basi e a 3,8 cm dall'altra. Il raggio della sfera è di 6,35 mm).

Se $\sqrt{x^2 + z^2} \geq (r - r_b)$ avviene una collisione sulle pareti del cilindro. Se a causa dello step di avanzamento la posizione del centro della sfera nel sistema non inerziale è esterna ai limiti del cilindro, è necessario correggerla. Per fare questo definiamo $d = \sqrt{x^2 + z^2}$ come la distanza del centro della sfera dall'origine del sistema di riferimento non inerziale e β come l'angolo sotteso dalla direzione di d , così che:

$$\cos \beta = \frac{y_b}{d} \quad \text{e} \quad \sin \beta = \frac{z_b}{d}$$

La sfera è riportata all'interno delle pareti del reattore lungo la direzione definita dall'angolo β (Fig. 2.3).

La correzione ha a che fare sia con la necessità di riportare la sfera all'interno del dominio spaziale che definisce il sistema, sia con l'esigenza di evitare che errori numerici (per δt non abbastanza piccoli) forzino la palla fuori dal cilindro spingendola su traiettorie

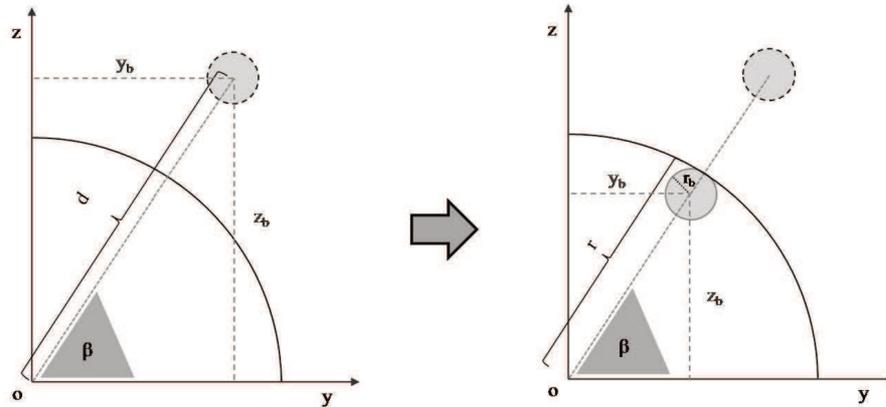


Figura 2.3. Correzione della posizione della sfera lungo la direzione β .

non lineari e divergenti. Per simulare l'urto, la componente della velocità nel sistema non inerziale perpendicolare alla superficie d'impatto deve essere invertita. Per fare questo è utile considerare le componenti della velocità sul piano yz (Fig. 2.4), scrivere le loro coordinate cartesiane e trasformarle in coordinate polari, così che le componenti radiale e tangenziale della velocità siano

$$\begin{aligned} v_{rad} &= |v_y \cos \beta| - |v_z \sin \beta| \\ v_{tan} &= |v_y \sin \beta| - |v_z \cos \beta| \end{aligned}$$

Quando $|x_b| \geq (h - r_b)$ si ha un impatto con le basi del cilindro. Se la posizione del centro della sfera nel sistema non inerziale supera i limiti imposti dalla base del cilindro è necessario correggerla riportando x_b all'interno dei limiti geometrici (Fig 2.5):

$$x_b = (h - r_b) \frac{v_x}{|v_x|}$$

dove il termine $v_x / |v_x|$ fornisce la direzione in cui deve essere apportata la correzione. La componente della velocità perpendicolare alla superficie d'impatto è la v_x . Questa deve essere invertita e modulata attraverso il coefficiente di restituzione f ,

$$v_x = -f v_x$$

Le componenti della velocità nel sistema di riferimento inerziale vengono aggiornate. Quando avviene un impatto la sfera compie uno step di rientro (all'interno del reattore)

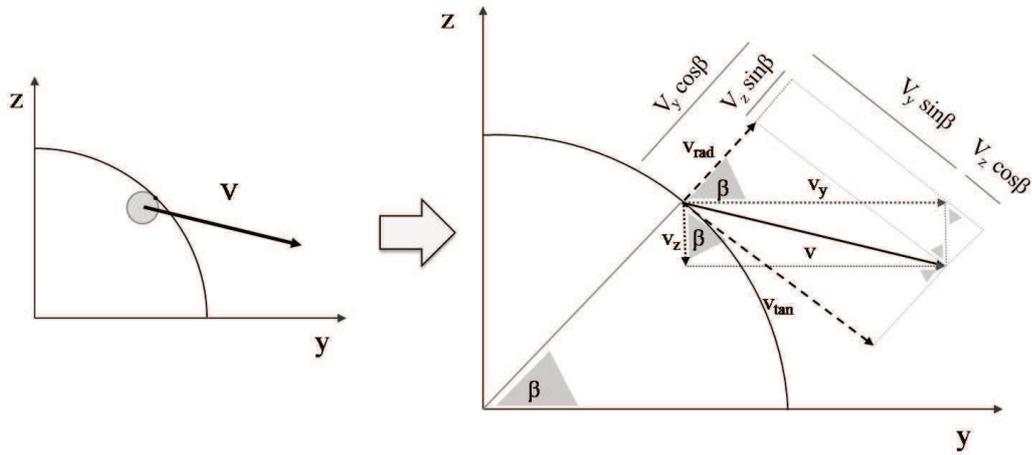


Figura 2.4. Determinazione delle componenti v_{rad} e v_{tan} .

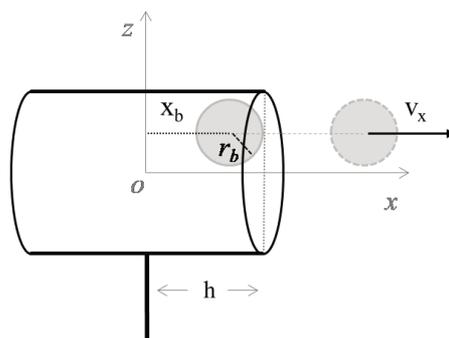


Figura 2.5. Correzione della posizione della sfera lungo la direzione x .

nel sistema di riferimento inerziale. Le coordinate del centro della sfera nel sistema di riferimento inerziale sono progressivamente utilizzate come input per l'integrazione dello step temporale successivo.

2.2 Verso il modello bidimensionale

Precedenti lavori del gruppo^{19,20} hanno chiarito il ruolo del coefficiente di restituzione (f) nell'influenzare in maniera critica la dinamica del sistema. Per bassi valori del coefficiente di restituzione, ossia in un regime di collisioni fortemente anelastiche, le traiettorie della sfera mostrano un comportamento periodico. Col crescere del coefficiente di restituzione, lo spostamento della sfera lungo gli assi x , y e z perde gradualmente di regolarità, mostrando infine un carattere fortemente aperiodico quando il sistema raggiunge regimi di elevata elasticità degli impatti. Questa transizione consiste in una complessa sequenza di biforcazioni che da dinamiche periodiche portano verso l'aperiodicità. Inizialmente la via al caos è caratterizzata da una classica cascata di raddoppiamenti del periodo, successivamente questa è rimpiazzata da uno scenario critico in cui emergono due bacini di attrazione simmetrici, il cui risultato è una dinamica intermittente^{16,19,20}. Sulla base delle considerazioni precedenti, ci si può ragionevolmente aspettare che la dinamica della sfera mostri una dipendenza simile dagli altri parametri del sistema meccanico.

Per verificare questa aspettativa si è studiato l'effetto sulle dinamiche della sfera dei parametri θ_0 , α_0 e ν negli intervalli $[\pi/8; \pi/16]$, $[\pi/8; \pi/16]$ e $[8, 0; 22, 5]$ Hz, rispettivamente.

Sono state effettuate simulazioni numeriche per un periodo corrispondente a 100 s di un esperimento reale, utilizzando un set di parametri (compatibili con il dispositivo reale) che prevedono per il reattore un raggio di base $r = 1,28$ cm e un'altezza $2h=4,56$ cm; il braccio meccanico ha una lunghezza $L=9,5$ cm, mentre il raggio della sfera r_b è posto pari a 0,62 cm. Gli angoli θ e α che descrivono, rispettivamente, i modi di oscillazione orizzontale e verticale hanno ampiezza massima $\theta_0 = \alpha_0 = \pi/12$.

I risultati numerici indicano che i parametri θ_0 , α_0 e ν non influenzano la transizione da regimi periodici a caotici. Nuove informazioni sulla dinamica dei corpi molitori, invece, si acquisiscono disaccoppiando il modo di oscillazione nel piano verticale da quello sul

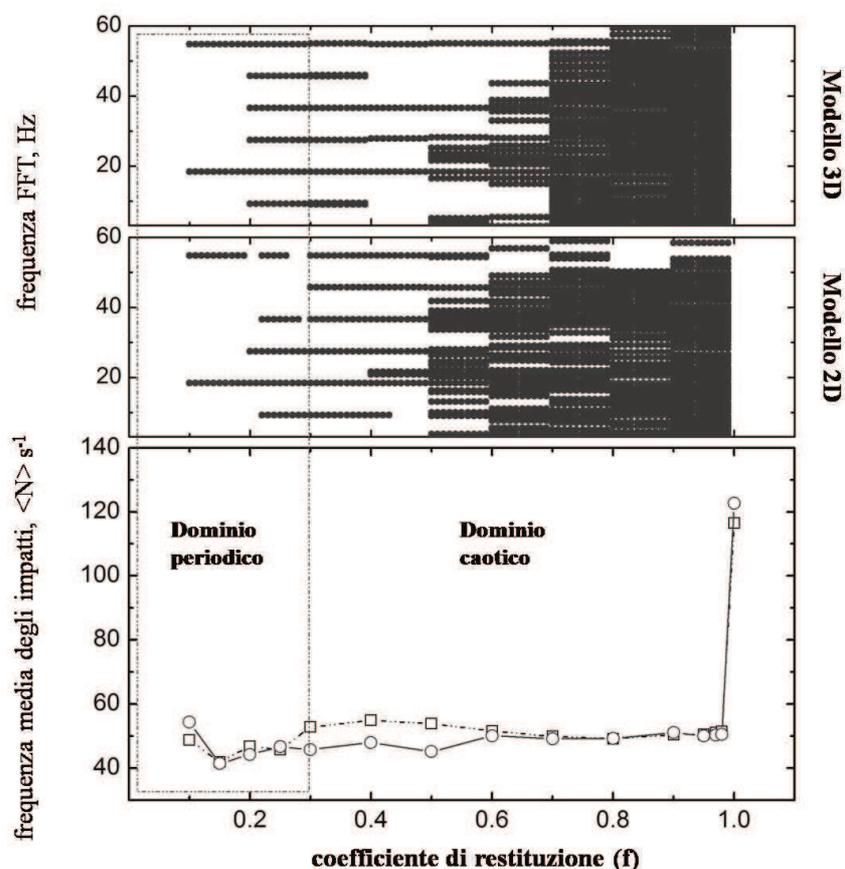


Figura 2.6. I modelli bi- e tri-dimensionale a confronto.

piano equatoriale. Sembra che il carattere caotico del sistema persista quando la modalità di oscillazione sul piano equatoriale è attiva e quella sul piano verticale è congelata, cioè con $\theta_0=0$. In questo caso, la dinamica della sfera non è affatto influenzata dalla variazione di f nell'intervallo $(0; 1]$. Viceversa, una transizione dalla periodicità al caos spazio-temporale, sempre controllata dal coefficiente di restituzione, si osserva quando il solo modo oscillatorio sul piano verticale è attivo e il reattore si muove virtualmente in uno spazio bidimensionale (2D).

In tali condizioni, la dinamica della sfera all'interno del reattore cilindrico giace sull'intersezione del cilindro con il piano verticale che contiene la posizione iniziale del centro della sfera. Le analogie tra quest'ultimo caso e quello del forcing rototraslazionale tridimensionale (3D) sono rappresentate in figura 2.6.

Nei due pannelli superiori vengono confrontate le mappe delle ampiezze della FFT (Fast Fourier Transform) in funzione di f per il sistema (3D) e per quello (2D). Gli spettri FFT fanno riferimento al comportamento oscillatorio descritto dalla sfera lungo la direzione x , che rappresenta un'osservabile efficace per caratterizzare la transizione verso il caos^{12,19,20}. Le mappe FFT sono riportate in funzione del coefficiente di restituzione f . I pixel neri rappresentano le principali frequenze che caratterizzano il regime dinamico per una dato f .

In entrambi i casi gli spettri FFT segnalano un comportamento periodico nella regione anelastica del coefficiente di restituzione che si osserva per $0 < f \leq 0,2$, dominata dalla frequenza di oscillazione del dispositivo, qui pari a 18,3 Hz. Questa frequenza e le sue armoniche, perdono progressivamente intensità al crescere di f , mentre nuove frequenze, che appaiono attraverso uno scenario di dimezzamento delle frequenze, crescono in intensità.

Per l'insieme dei parametri considerati, entrambi i casi (2D e 3D) sono caratterizzati da corrispondenti punti di biforcazione nel parametro critico f , in particolare l'imporsi del regime caotico avviene intorno a $f = 0,3$. Il caos è ben sviluppato per $0,7 < f \leq 1$ in cui gli spettri FFT mostrano un insieme denso di frequenze.

Un significativo accordo quali-quantitativo tra le descrizioni 2D e 3D emerge anche dal confronto della frequenza media caratteristica delle collisioni sulle basi del reattore in funzione di f (vedi pannello inferiore di Fig. 2.6 e Ref. 20).

Nel grafico, i dati relativi al sistema 3D ottenuti con il set di parametri $\alpha_0 = \theta_0 = \pi/12$ e $\nu = 18,3$ Hz, sono rappresentate con i quadrati vuoti, mentre i cerchi vuoti rappresentano i dati 2D.

In accordo con il caso 3D²⁰, il set di dati relativi al sistema 2D mostra una brusca transizione quando il sistema si sposta dai regimi anelastici a quelli di elasticità crescente, con un drastico aumento della frequenza media di collisioni sulle basi del reattore per $f=1$. Al crescere del coefficiente di restituzione f , con corrispondente aumento nell'elasticità degli impatti, la frequenza media di collisioni sulle basi del reattore non subisce una variazione graduale e monotona; al contrario, un significativo comportamento intermedio si osserva intorno $f=0,3$, in corrispondenza della transizione da un regime periodico nello spostamento orizzontale del corpo molitore a un più complesso comportamento aperiodico.

L'isomorfismo delle dinamiche della sfera nelle descrizioni 2D e 3D mostra che la dinamica del sistema è in gran parte regolata dalla modalità di oscillazione armonica dell'angolo θ , il che permette di ridurre la sua descrizione spaziale da tre a due dimensioni senza alcuna significativa perdita di informazione.

Il modello 2D si riduce ad un cerchio che si muove all'interno di un rettangolo, con gli impatti che corrispondono ad eventi che avvengono sul perimetro del rettangolo stesso. Nella prospettiva di caratterizzare la distribuzione spazio-temporale di tali impatti, si introduce una trasformazione omotetica per rettificare e normalizzare il perimetro del reattore. A questo scopo, nel modello bidimensionale viene definita una nuova variabile (x_{rec}) per rettificare simmetricamente il perimetro del reattore bidimensionale. La nuova variabile x_{rec} porta ciascun punto d'impatto su un segmento.

$$x_{rec} = x_{coll} + \frac{x_{coll}}{|x_{coll}|} \left| (z_{coll} + r) + \frac{(z_{coll} + r)}{r} (h - x_{coll}) \right|$$

dove x_{coll} e z_{coll} sono le coordinate del punto d'impatto nel modello bidimensionale, mentre r e h definiscono, rispettivamente, la semi-altezza e la semi-larghezza del reattore.

Un'ulteriore variabile (x_{norm}) viene introdotta per traslare e normalizzare x_{rec} , portando ciascun punto del precedente segmento su un intervallo unitario.

$$x_{norm} = \frac{(x_{rec} + p)}{2p}$$

dove $p = 2h + 2r$.

I dettagli della trasformazione geometrica sono riassunti in figura 2.7.

La rappresentazione rettificata e normalizzata della parete del reattore è utile per descrivere la distribuzione dei punti di impatto ed analizzarne le caratteristiche topologiche.

2.3 Il modello a corpi multipli

Per caratterizzare il comportamento delle polveri all'interno del reattore e descriverne la dinamica in relazione a quella del corpo molitore, si è estesa la modellizzazione ad un sistema a più corpi. Per conseguire questo obiettivo è stato necessario, preliminarmente,

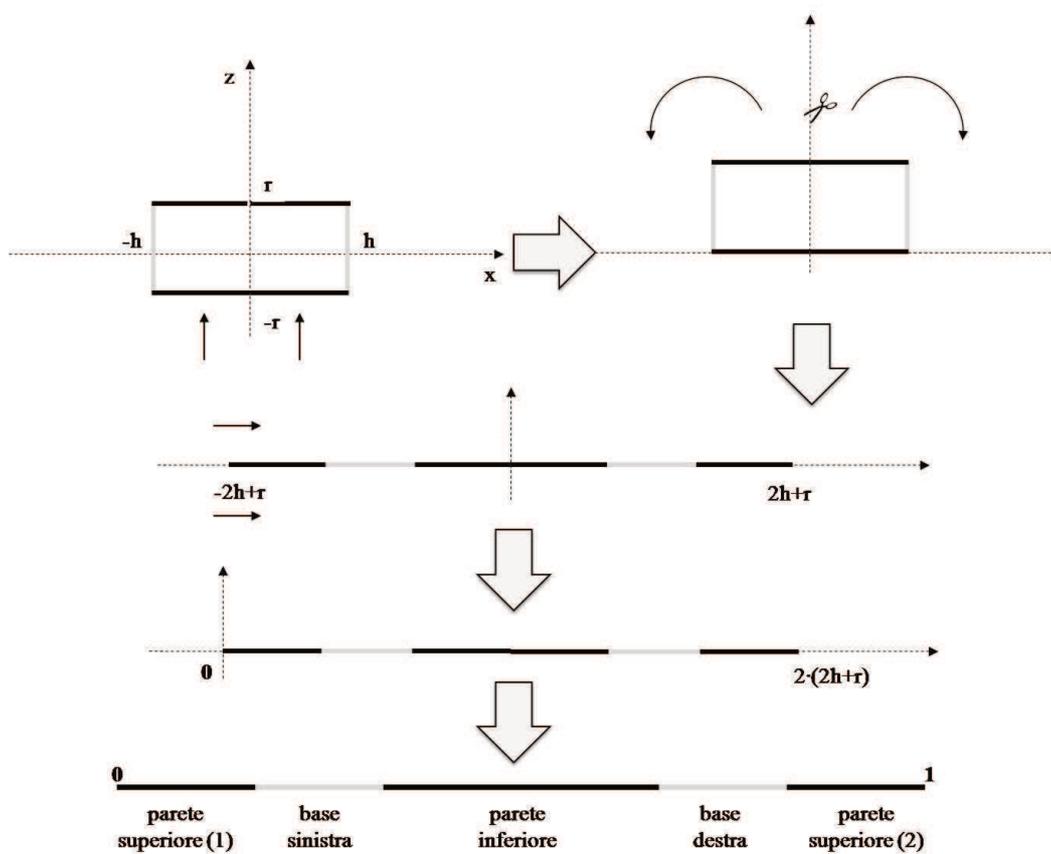


Figura 2.7. Rettificazione e normalizzazione del perimetro del reattore.

ricostruire le condizioni fisiche e geometriche che governano un impatto tra due corpi circolari nel sistema di riferimento non inerziale che ha origine nel centro del reattore rettangolare. I due corpi avanzano, un istante prima della collisione, con velocità iniziali v_1 e v_2 ; al momento dell'impatto si identifica la direzione che congiunge i due centri e si scompongono i due vettori velocità lungo tale direzione e lungo la sua perpendicolare.

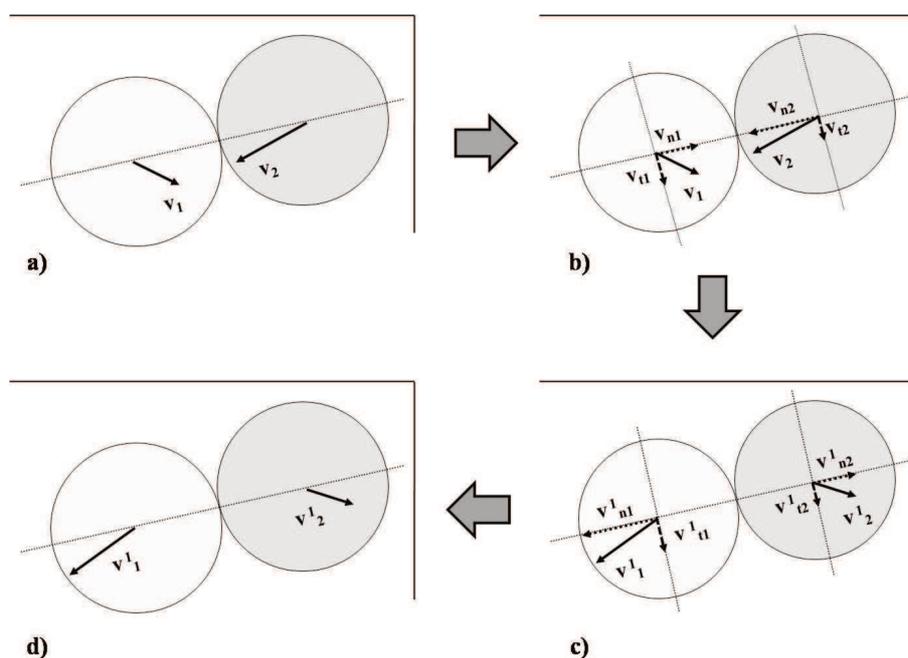


Figura 2.8. Determinazione della velocità d'uscita dopo un impatto.

È come se i due corpi impattassero frontalmente con velocità v_{n1} e v_{n2} , rispettivamente; tali vettori vengono invertiti e modulati da un coefficiente di restituzione per simulare i diversi regimi di elasticità. In particolare è possibile scegliere coefficienti di restituzione diversi per gli impatti tra le particelle e quelli con le pareti del reattore. È anche possibile governare l'impatto definendo masse diverse per i due corpi; a questo scopo si introducono i parametri m_1 e m_2 .

Con questo formalismo è possibile ricavare le velocità d'uscita dall'impatto v_{n1} e v_{n2} :

$$v'_{n1} = -f \cdot \frac{(m_1 - m_2) v_{n1} + 2 m_2 v_{n2}}{m_1 + m_2}$$

$$v'_{n2} = -f \cdot \frac{(m_2 - m_1) v_{n2} + 2 m_1 v_{n1}}{m_1 + m_2}$$

Le componenti tangenziali v_{t1} e v_{t2} , invece, restano invariate dopo l'impatto. Ricomponendo il vettore si ottiene la velocità d'uscita dall'urto con la quale far avanzare il modello numerico nel successivo step temporale. L'avanzamento numerico potrebbe portare i due corpi a compenetrarsi; nel caso questo succedesse, si apporta una correzione della loro posizione: i due centri vengono fatti arretrare sulla loro congiungente in misura proporzionale al modulo della componente v_n della loro velocità al momento dell'impatto. I dettagli della correzione sono schematizzati in figura 2.9.

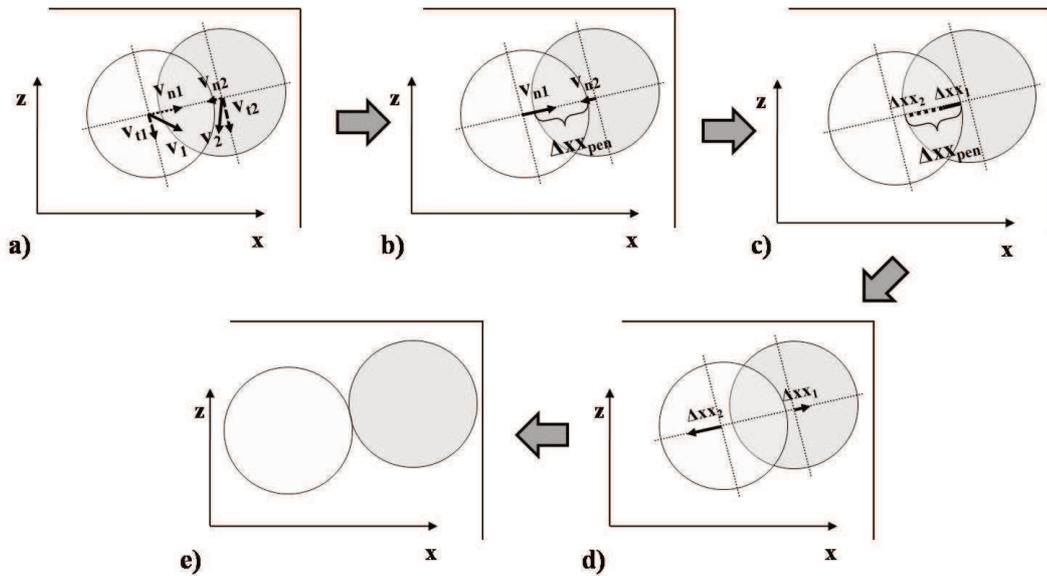


Figura 2.9. Correzione della posizione dei due centri dopo un'eventuale compenetrazione in corrispondenza di un impatto.

Dal punto di vista computazionale si è scelto di utilizzare una matrice che raccolga in riga le variabili che governano il moto di ciascuno dei diversi corpi e in colonna le diverse variabili raccolte per ciascun corpo. Le posizioni iniziali sono randomizzate da un'apposita subroutine. Ad ogni iterazione, il codice verifica le condizioni d'impatto

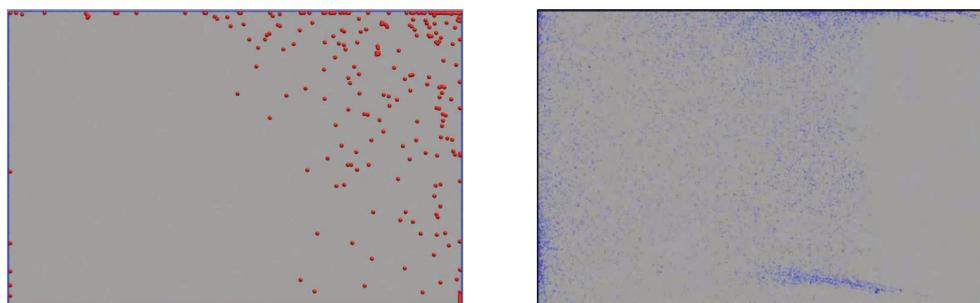


Figura 2.10. Simulazioni condotte con 400 (a sinistra) e 20000 corpi (a destra).

per ciascun corpo con tutti gli altri e determina, infine, le diverse variabili d'uscita dall'impatto per sottoporle al successivo step di avanzamento temporale. I dettagli del codice sono riportati in Appendice II. Il modello, con opportune semplici modifiche, permette di simulare il comportamento di un sistema a molti corpi di geometria sferica, eventualmente con diverso diametro e densità (quindi di materiali diversi). In figura 2.10 sono riportati due esempi rappresentativi della possibilità di condurre simulazioni di sistemi a più corpi.

Il modello proposto, inoltre, consente, con poche modifiche, di condurre ulteriori indagini su possibili modi meccanici e opportune geometrie del reattore che consentano di massimizzare il trasferimento di energia dal corpo molitore alle polveri all'interno del reattore e, di conseguenza, di migliorare l'efficienza del trattamento meccanico. A titolo meramente esemplificativo si riportano i risultati della simulazione di due varianti del sistema. Nel primo caso il reattore è di forma circolare, contiene 200 corpi molitori (particelle) ed è animato da un forcing meccanico armonico sull'asse verticale; nel secondo caso si applica il medesimo forcing ad un reattore rettangolare privo della base superiore, contenente 1000 particelle con tre differenti misure per il raggio. Le immagini ricavate dai dati numerici sono riportate in figura 2.11.

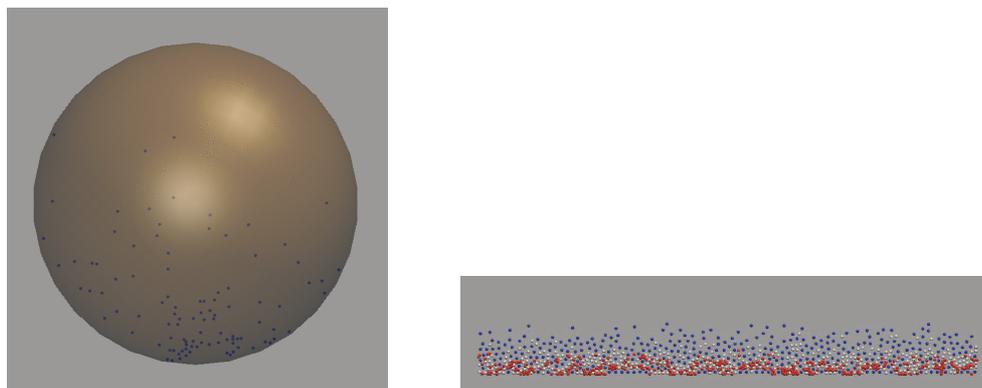


Figura 2.11. Simulazione condotta con 200 corpi in una geometria circolare (a sinistra) e con 1000 corpi di tre dimensioni diverse, entrambi sottoposti a forcing verticale.

Bibliografia

- [1] G. Heinicke. *Tribochemistry*. Akademie Verlag, Berlin, 1984.
- [2] E. M. Gutman. *Mechanochemistry of Materials*. Cambridge International Science Publishing, UK, 1998.
- [3] V. I. Levitas. *High Pressure Surface Science and Engineering*. Y. Gogotsi, V. Domnich, Institute of Physics, Bristol, 2004.159
- [4] P. Balaz. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [5] M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **105**, 2921, 2005.
- [6] B. Rodriguez, A. Bruckmann, T. Rantanen e C. Bolm, *Adv. Synth, Catal.* **349**, 2213, 2007.
- [7] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White e J. S. Moore, *Chem. Rev.* **109**, 5755, 2009.
- [8] F. Delogu, G. Mulas (Eds.). *Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry*. Transworld Research Network, Trivandrum (Kerala), 2010.
- [9] M. Sopicka-Lizer (Ed.). *High-Energy Ball Milling*. Woodhead Publishing, London, 2010.
- [10] L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7649-7659, 2013.
- [11] P. Balaz, M. Achimovicova, M. Balaz, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T.

- Rojac, M. Senna, A. Streletskii e K. Wieczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 7571, 2013.
- [12] F. Delogu, M. Monagheddu, G. Mulas, L. Schiffini e G. Cocco, *Int. J. Non-Equilib. Process* **11**, 235-269, 2000.
- [13] E. H. Love. *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, 4th ed.. Dover, New York, 1944.
- [14] S. P. Timoshenko and J. N. Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [15] A. Concas, N. Lai, M. Pisu, G. Cao, *Chemical Engineering Science* **61**, 3746-3760, 2006.
- [16] R. Watanabe, H. Hashimoto and G. Geun Lee, *Materials Transactions, JIM* **36(2)**, 102, 1995.
- [17] S. Budin, I. Putra Almanar, S. Kamaruddin et al., *Journal of Materials Processing Technology* **209**, 4312-4319, 2009.
- [18] M. Rustici, G. Mulas e G. Cocco, *Mater. Sci. Forum* **243**, 225-227, 1996.
- [19] C. Caravati, F. Delogu, G. Cocco, M. Rustici, *CHAOS* **12**, 601-609, 1999.
- [20] G. Manai, F. Delogu, M. Rustici, *CHAOS* **12**, 601-609, 2002.
- [21] E. Ott. *Chaos in Dynamical Systems*. Cambridge University Press, UK, 2002.

Capitolo 3

Analisi multifrattale di dinamiche meccanochimiche

*C'è geometria nel vibrare di una corda,
c'è armonia negli spazi tra le sfere*

Pitagora

Le proprietà di multiscaling possono aiutare a quantificare la complessità di una serie temporale e ad esplorarne le caratteristiche di auto-somiglianza. L'approccio frattale e quello multifrattale sono stati largamente utilizzati per caratterizzare la complessità di diversi sistemi in diversi ambiti, dalla geofisica¹ alle reti complesse², passando per i materiali ferromagnetici³, la turbolenza in un fluido⁴⁻⁶, le fluttuazioni nei mercati finanziari⁷ e le dinamiche del battito cardiaco⁸, solo per nominarne alcuni. In questo capitolo si mostrerà come la dinamica di un corpo molitore confinato nel volume di un reattore presenti l'impronta della scalatura multifrattale nella topologia degli impatti con le pareti del reattore stesso.

3.1 Metodi analitici

Per semplicità, la topologia degli impatti viene analizzata nel caso 2D. Le serie numeriche raccolte provengono da simulazioni numeriche corrispondenti a sessioni sperimentali di molitura di circa 100 s. L'affidabilità statistica dei risultati ottenuti è stata verificata considerando 100 diverse posizioni iniziali della sfera. Per caratterizzare le proprietà multifrattali del set generato dalle collisioni sulle pareti del reattore 2D, le coordinate del punto di impatto sono state proiettate su un supporto mono-dimensionale utilizzando una trasformazione omotetica. Di seguito sono schematizzati gli step (descritti nel dettaglio nel capitolo 2) che portano alla trasformazione del perimetro del reattore 2D nel supporto linearizzato $[0; 1]$ sul quale sono raccolte le posizioni degli impatti. Il reattore è rappresentato da un rettangolo di larghezza $2h=4,56$ cm e altezza $2r=2,56$ cm, all'interno del quale si muove un cerchio di raggio 0,62 cm con velocità v . Il perimetro del reattore è simmetricamente rettificato rispetto all'origine del riferimento non-inerziale e proiettato lungo la direzione x nell'intervallo che va da $(-2h, -2r)$ a $(2h, 2r)$. Il set rettificato è shiftato nel dominio positivo e riscalo sul supporto normalizzato x_{norm} . I punti di impatto sono mappati sul perimetro del reattore rettangolare simmetricamente rettificato rispetto all'origine della direzione x attraverso la nuova variabile

$$x_{rec} = x_{coll} + \frac{x_{coll}}{|x_{coll}|} \left| (z_{coll} + r) + \frac{(z_{coll} + r)}{r} (h - x_{coll}) \right|$$

dove x_{coll} e z_{coll} sono le coordinate del punto d'impatto, mentre $2r$ e $2h$ definiscono, rispettivamente, l'altezza e la larghezza del reattore. Un'ulteriore variabile (x_{norm}) viene introdotta per traslare e normalizzare x_{rec} , portando ciascun punto del precedente segmento su un intervallo unitario.

$$x_{norm} = \frac{(x_{rec} + p)}{2p} \quad (3.1)$$

dove $p = 2h + 2r$.

Lo schema di Fig. 3.1 mostra la corrispondenza tra le posizioni sul perimetro del reattore e le loro rispettive proiezioni sul supporto linearizzato.

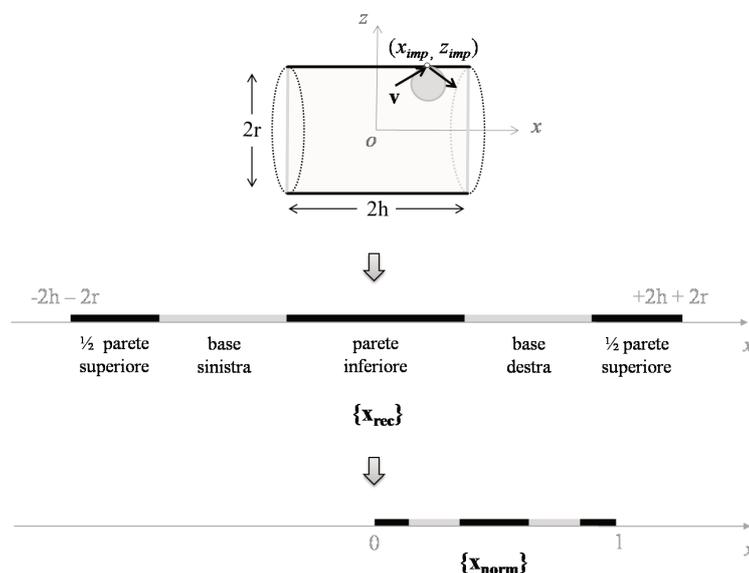


Figura 3.1. Quadro riassuntivo delle trasformazioni geometriche che portano i punti della parete del reattore sul supporto unitario.

La collezione dei punti d’impatto sul supporto monodimensionale è in relazione con l’attrattore che il sistema sottende nello spazio delle fasi; infatti, attrattori che tipicamente sottendono dinamiche caotiche mostrano essi stessi una topologia strutturata e non banale. La struttura auto-simile di un attrattore strano fornisce una descrizione della complessità di tali dinamiche^{9,10} direttamente misurabile mediante la *box-counting dimension*^{11–13}:

$$D_0 = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(N(\epsilon))}{\ln(1/\epsilon)}$$

dove $N(\epsilon)$ è il numero di box di dimensione ϵ necessari per ricoprire un supporto caotico n -dimensionale. La dimensione generalizzata^{12,14–16}

$$D_q = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{q-1} \frac{\ln I(\epsilon, q)}{\ln \epsilon}$$

estende la descrizione statistica dei set caotici, delineando la gerarchia intrinseca di una dinamica nei termini dell’esponente q e della funzione di partizione $I(\epsilon, q) = \sum_i^{N(\epsilon)} p_i(\epsilon)^q$ che pesa la probabilità $p_i(\epsilon)$ dell’ i -esimo cubo di un set frattale di essere visitato. L’analisi di $D_q(q)$ è uno dei possibili metodi per descrivere le proprietà

multifrattali di un supporto invariante.

Tipicamente il profilo della dimensione generalizzata $D_q(q)$ mostra una scalatura non costante e monotonicamente decrescente rispetto a q quando una distribuzione di probabilità eterogenea caratterizza la ricorrenza di una traiettoria caotica sul suo attrattore. Come precedentemente sottolineato, gli impatti sono eventi cruciali, forse i più ricchi di informazione in un processo meccanochimico, poiché innescano trasferimenti di energia e, di fatto, trasformazioni chimiche. Pertanto, la caratterizzazione dettagliata dei patterns spazio-temporali delle collisioni inerenti alla dinamica di molitura può contribuire all'ottimizzazione del design dei dispositivi di processazione.

A corredo del modello che simula la dinamica del corpo molitore è stata realizzata una subroutine che consente di analizzare la dimensionalità del set d'impatti. Il codice sviluppato simula la ricopertura del set unitario monodimensionale con una griglia di meshing crescente e prevede la raccolta degli impatti che insistono sui diversi slot. La routine viene reiterata con una progressiva scalatura della dimensione degli slot da 10^{-2} fino a 10^{-5} . Il range del meshing (la raffinatezza della tessitura del set di ricopertura) e la lunghezza delle serie temporali utilizzati per calcolare $D_q(q)$ assicurano un campionamento stabile e raffinato all'interno del set di impatti; vale anche la pena notare che, essendo il fattore di normalizzazione minore di uno, la trasformazione geometrica (3.1) non influenza le proprietà statistiche del set.

Il profilo della dimensione generalizzata è calcolato come regressione lineare della funzione $\frac{1}{1-q} \ln I(\epsilon, q)$ contro $\ln \epsilon$. Questo metodo funziona in modo efficiente per una mappa mono-dimensionale ed è valido rigorosamente nel dominio positivo di q , mentre soffre di piccoli e inaffidabili contributi divergenti alla funzione $I(\epsilon, q)$ quando q assume valori negativi^{18,19}. Pertanto, l'analisi si concentra sul dominio positivo dello spettro della dimensione generalizzata $D_q(q)$ dove, per bassi valori di q , il calcolo di D_q è solo leggermente affetto da errori.

3.2 Evidenze sperimentali

Il tipico profilo di probabilità sul supporto normalizzato x_{norm} quando il mulino a sfere opera con una frequenza di oscillazione pari a 10,3 Hz, $\theta_0 = \pi/12$ e $f=0,8$ è mostrato

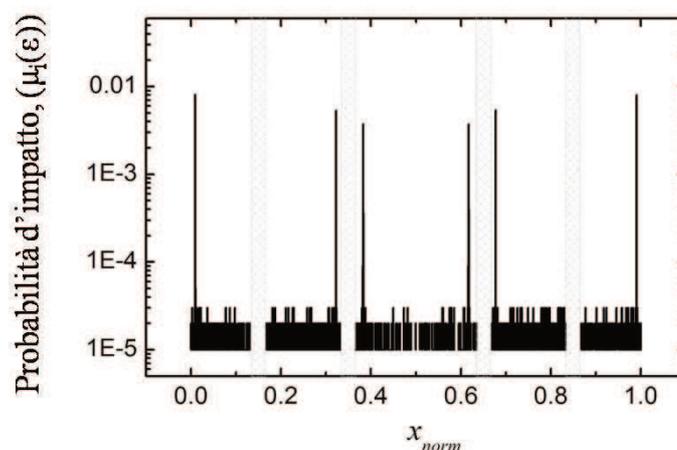


Figura 3.2. Distribuzione della probabilità d’impatto $\mu_i(\epsilon)$ sul supporto normalizzato x_{norm} . Le aree ombreggiate rappresentano le zone inaccessibili al corpo molitore situate negli angoli del reattore 2D²⁰.

in figura 3.2. La mappa degli impatti mostra un insieme di punti denso e non connesso e presenta una struttura auto-simile nella progressiva scalatura della raffinazione spaziale del set.

È anche interessante notare come la distribuzione dei punti d’impatto sia abbastanza eterogenea, con alcune regioni caratterizzate da alta densità e frequenza delle collisioni ($\mu(\epsilon) \sim 0,01$), localizzate principalmente negli angoli del perimetro rettangolare e nel mezzo della parete superiore. Alcuni intervalli spaziali, corrispondenti agli angoli del reattore, non vengono mai visitati (aree ombreggiate in figura 3.2) a causa della curvatura del perimetro del corpo molitore (una circonferenza). Naturalmente, la lunghezza di queste zone delle pareti del reattore escluse dagli impatti dipende strettamente dal diametro del cerchio. La gran parte dei box restanti (non vuoti e quindi esplorati) che coprono il set d’impatti presenta una probabilità non omogenea, che oscilla tra $1 \cdot 10^{-5}$ e $3 \cdot 10^{-5}$. L’eterogeneità della probabilità spaziale d’impatto influenza direttamente lo spettro della dimensione generalizzata rappresentato in figura 3.3. D_q descrive una curva sigmoideale decrescente come funzione di q nell’intervallo $q \in [0; 9]$, con una box-counting dimension $D_0 = 0.63$ e una D_q che tende asintoticamente a 0,45 per $q > 9$.

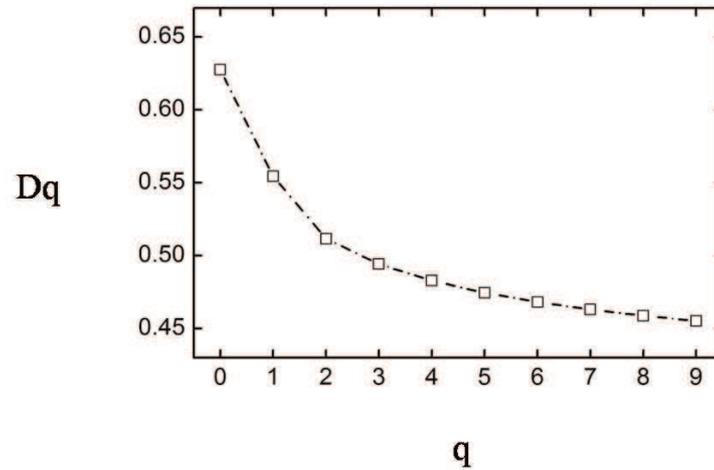


Figura 3.3. Spettro della dimensione generalizzata $D_q(q)$ nel caso in cui il mulino opera con una frequenza di oscillazione pari a 10,3 Hz, $\theta_0 = \pi/12$ e $f=0,8^{20}$.

3.2.1 Dipendenza di $D_q(q)$ da ν e f .

Lo spettro multifrattale della mappa delle collisioni è stato studiato anche in funzione della frequenza di oscillazione ν e del coefficiente di restituzione f . I risultati sono mostrati nelle figure 3.4 e 3.5, rispettivamente.

Nella figura 3.4, i quadrati di color grigio chiaro, i cerchi grigi, i triangoli grigio scuri e i rombi neri tracciano, rispettivamente, gli spettri per $\nu = 8,3$; 10,3; 12,3 e 14,3 Hz. Nel riquadro in alto a destra della figura 3.4 è riportato il trend monotonicamente crescente della dimensione d'informazione D_1 in funzione di ν . All'aumentare di ν nell'intervallo [8, 30; 14, 30] Hz, con f fissato a 0,8 (il che porta il sistema nella regione in cui la dinamica della sfera è governata da un regime caotico), tutte le dimensioni sperimentano uno spostamento coerente verso valori più elevati, conservando la forma dello spettro e mantenendo approssimativamente costante la distanza $|D_0 - D_\infty|$ (qui $D_\infty \sim D_9$).

Al variare di q nell'intervallo [0; 9] e con $\nu = 8,3$ Hz, D_q varia tra 0,59 e 0,42; scivola nell'intervallo [0,67; 0,51] quando ν aumenta fino a 14,3 Hz. Al contrario, gli spettri $D_q(q)$ scivolano verso un dominio di valori più bassi quando il coefficiente di restituzione f aumenta nell'intervallo [0,7; 0,9], che corrisponde alle condizioni di lavoro tipiche dello Spex Mixer/Mill 8000. Più specificamente, si può osservare in figura 3.5 come

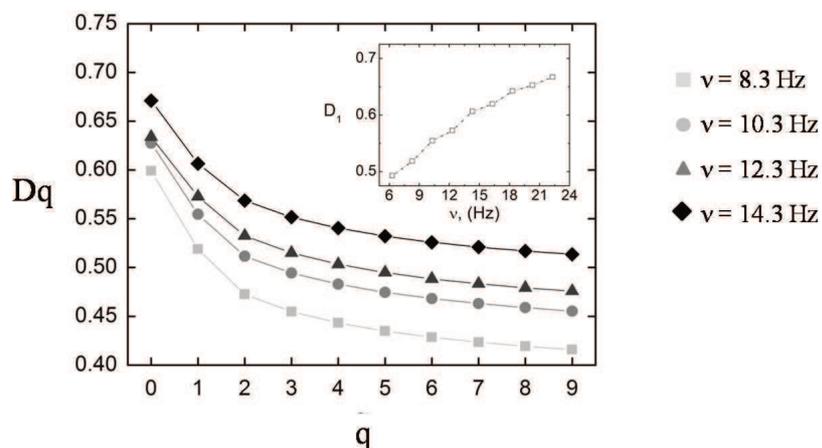


Figura 3.4. Dipendenza dello spettro della dimensione generalizzata $D_q(q)$ dalla frequenza di oscillazione del mulino a sfere ν , con f fissato a $0,8^{20}$.

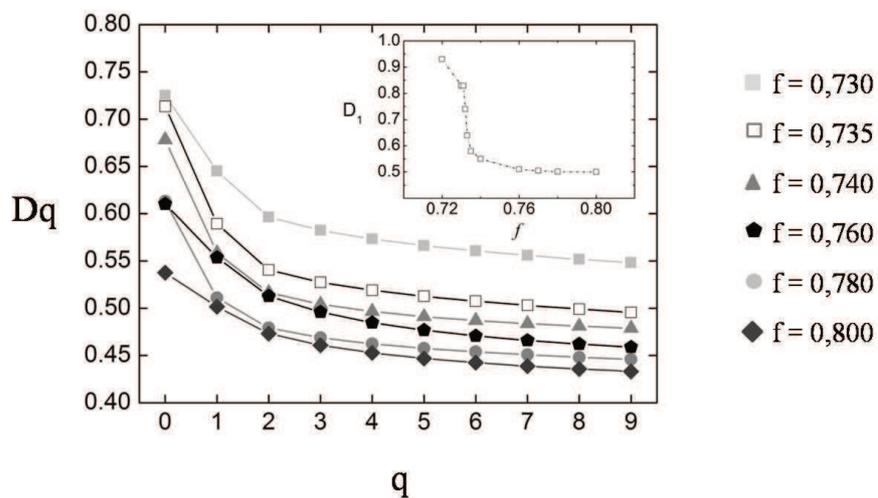


Figura 3.5. Dipendenza dello spettro della dimensione generalizzata $D_q(q)$ dal coefficiente di restituzione f , con la frequenza di oscillazione del mulino ν fissata a $10,3 \text{ Hz}^{20}$.

la dimensione di capacità D_0 diminuisca e la forma sigmoidale dello spettro $D_q(q)$ si appiattisca, mostrando così un $\mu_i(\epsilon)$ più omogeneo e un comportamento convergente degli spettri per $f > 0,78$.

Nella figura 3.5 è mostrata la dipendenza dello spettro della dimensione generalizzata dal coefficiente di restituzione f per una frequenza di lavoro fissata $\nu=10,3$ Hz. I quadrati di color grigio chiaro, i quadrati vuoti, i triangoli grigi, i pentagoni neri, i cerchi grigi e i rombi grigio scuri tracciano, rispettivamente, gli spettri per $f = 0,730 ; 0,735 ; 0,740 ; 0,760 ; 0,780$ e $0,9$. Nel riquadro in alto a destra è riportato il brusco calo della dimensione d'informazione D_1 in funzione di f .

3.2.2 Il ruolo della Dimensione d'informazione D_1 .

Particolarmente significativo per l'interpretazione delle tendenze osservate è l'andamento della dimensione d'informazione D_1 che stima come l'informazione media necessaria per identificare un box visitato scali in relazione alla dimensione del box stesso¹³. D_1 è mostrata in funzione di ν e f negli inserti delle figure 3.4 e 3.5, rispettivamente.

L'aumento monotono della D_1 con la frequenza di lavoro del mulino è prevedibile considerando che il corpo molitore esperisce un forcing progressivamente più intenso che induce traiettorie più complesse. Al contrario, il deciso decremento dei D_1 quando $f > 0,7$ è il segnale dell'instaurarsi di un maggiore grado di ordine intrinseco nel sistema quando le collisioni sulle pareti del reattore presentano un elevato grado di elasticità.

3.3 Analisi dei risultati

In questo quadro vale la pena notare che quando f è inferiore a $0,7$, dominio nel quale la traiettoria del corpo molitore può essere ancora caotica o periodica, il set di collisioni è molto più compatto. Di fatto, fatta eccezione per gli angoli, copre tutto lo spazio disponibile e la probabilità di impatto è uniformemente distribuita sul dominio spaziale. Ciò è dovuto all'interazione fortemente smorzata del corpo molitore con le pareti del reattore che determina collisioni consecutive molto vicine nel tempo e nello spazio, come pure dinamiche di scivolamento e rotolamento. Quando il regime degli impatti

diventa progressivamente più elastico, il corpo molitore mostra un moto traslazionale simile a quello di un biliardo 2D e sul supporto mono-dimensionale possono emergere patterns strutturati.

Questi risultati mostrano chiaramente che le proprietà dinamiche dello spostamento (del moto traslazionale) del corpo sferico all'interno del mulino non corrispondono necessariamente a quelle delle mappe degli impatti ad esso associati. L'analisi multifrattale, infatti, consente di isolare transizioni specifiche nella topologia delle dinamiche di collisione.

Tali risultati mostrano che la mappa caotica che descrive le collisioni dei corpi molitori sferici all'interno dei mulini a sfere manifesta patterns altamente strutturati e auto-organizzati. Tipicamente, la probabilità spaziale di collisione mostra una scalatura multifrattale quando le collisioni tra la sfera e le pareti del reattore sono elastiche. Sulla base della mappatura raffinata della topologia degli impatti è possibile concludere che la maggior parte delle collisioni avvengono in zone ristrette delle pareti del reattore, situate agli angoli e sulla parete superiore del reattore. A seconda delle finalità specifiche del trattamento meccanico, questo può essere considerato un modo vantaggioso per controllare e localizzare le collisioni o piuttosto un meccanismo inefficiente per il trasferimento di energia laddove si desideri una distribuzione omogenea degli impatti sulle pareti esposte, come ad esempio nei processi di rivestimento dei materiali.

I risultati mostrano che la modulazione dei parametri critici del sistema può portare a risultati controintuitivi in termini pratici. Ad esempio, un crescente grado di elasticità degli impatti può procurare distribuzioni spaziali di collisioni strutturate e autosimilari, mentre l'aumento della frequenza di lavoro del mulino consente di disperdere omogeneamente gli impatti lungo il perimetro del reattore.

Bibliografia

- [1] D. Pastén, V. Munoz, A. Cisternas, J. Rogan, e J. A. Valdivia, *Phys. Rev. E* **84**, 066123, 2011.
- [2] M.A. Budroni, M. Rustici e E. Tiezzi, *Physica A* **389**, 3883-3891, 2010.
- [3] G. Z. dos Santos Lima, M. A. Correa, R. L. Sommer e F. Bohn, *Phys. Rev. E* **86**, 066117, 2012.
- [4] K.-A. Liu e L. I, *Phys. Rev. E* **86**, 011924, 2012.
- [5] U. Frisch. *Turbulence*. Cambridge University Press, New York, 1995.
- [6] K. P. Zybin e V. A. Sirota, *Phys. Rev. E* **86**, 043017, 2013.
- [7] J. Perelló, J. Masoliver, A. Kasprzak e R. Kutner, *Phys. Rev. E* **78**, 036108, 2008.
- [8] P.C. Ivanov et al., *Nature (London)* **399**, 461, 1999.
- [9] P. Grassberger e I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 346-349, 1983.
- [10] P. Grassberger e I. Procaccia, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **9**, 189-208, 1983.
- [11] P. Grassberger, *Physics Letters A* , 148, 63-68.1990
- [12] J. Theiler, *JOSA A* **7**, 1055-1073, 1990.
- [13] H. Kantz and T. Schreiber. *Nonlinear Time Series Analysis*. Cambridge University Press, New York, 1997.
- [14] T.C. Halsey, M.H. Jensen, L.P. Kadanoff, I. Procaccia e B.I. Shraiman, *Phys. Rev. A* **33**, 1141-1151, 1986.

- [15] H.G.E. Hentschel e I. Procaccia, *Physica D: Nonlinear Phenomena* **8**, 435-444, 1983.
- [16] E. Ott. *Chaos in Dynamical Systems*. Cambridge University Press, New York, 2002.
- [17] S.H. Strogatz. *Nonlinear dynamics and chaos*. Westview Press, New York, 1994.
- [18] R.H. Riedi, *J. Math. Anal. Appl.* **189**, 462, 1995.
- [19] R. Pastor-Satorras e R. H. Riedi, *J. Phys. A* **29**, 391, 1996.
- [20] M. A. Budroni, V. Pilosu, F. Delogu e M. Rustici, *Chaos* **24**, 023117, 2014.

Coupling meccanochimico di sistemi reattivi
oscillanti

Capitolo 4

Le reazioni oscillanti

The pendulum of the mind oscillates between sense and nonsense, not between right and wrong

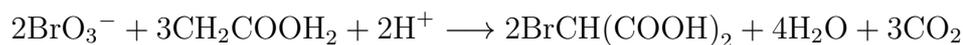
C.G. Jung

Le oscillazioni chimiche sono uno degli esempi più affascinanti di complessità temporale. In un tipico oscillatore chimico la concentrazione di alcuni degli intermedi coinvolti nel meccanismo di reazione segue un'evoluzione temporale periodica, comportandosi come un orologio chimico. Nonostante le prime testimonianze di oscillazioni chimiche risalgano al diciassettesimo secolo (l'emissione periodica di fiamma che scaturiva dal fosforo a contatto con l'aria fu notata da Boyle), fino al 1960 gli orologi chimici erano circondati da un forte scetticismo e considerati in contrasto con il secondo principio della termodinamica. Il contesto teorico per la comprensione del perché possano osservarsi oscillazioni in processi chimici si deve al contributo di Ilya Prigogine; questi nel 1945 propose una riformulazione del concetto di entropia, nella quale l'emergere di ordine nei sistemi reali, purché questi siano aperti e si trovino lontani dall'equilibrio termodinamico, trovò una solida giustificazione. Ad oggi sono stati raggiunti importanti obiettivi nella comprensione del meccanismo intrinseco in cui trovano origine le

cinetiche oscillanti. Tali sviluppi consentono di gestire a livello teorico la progettazione di orologi chimici. Qui si ripercorrono per linee essenziali le principali caratteristiche di un oscillatore chimico in fase omogenea presentando il più famoso di questi, la reazione di Belousov-Zhabotinsky^{1,2}, proposta come prototipo di un sistema oscillante auto-sostenuto³.

4.1 La reazione di Belousov-Zhabotinsky

Nella sua forma classica, la reazione BZ è l'ossidazione catalizzata di un substrato organico da parte dello ione bromato. Il processo globale può essere schematizzato come:



Si può considerare il prototipo di un sistema omogeneo oscillante nel quale la concentrazione del catalizzatore e di alcune altre specie intermedie cambia periodicamente nel tempo. La ricetta originale utilizza come catalizzatore la coppia Cerio(III)/Cerio(IV), ma possono svolgere lo stesso ruolo diversi altri ioni di metalli di transizione che manifestano due stati di ossidazione che differiscono di un solo elettrone. Un esempio comune è la Ferrofenantrolina che rende facilmente osservabile la transizione periodica tra Fe(II) and Fe(III) grazie al cambiamento cromatico dal rosso al blu e viceversa. La reazione può essere seguita sperimentalmente per via fotometrica o potenziometrica.

4.1.1 Meccanismo

Una spiegazione semi-quantitativa del comportamento oscillante è stata proposta da Field, Körös e Noyes nel 1972¹⁷. Secondo il loro modello la reazione è guidata da due processi principali, A e B, che alternativamente dominano la cinetica della reazione e un terzo processo C che è responsabile della transizione da B ad A. In dettaglio:

PROCESSO A. Quando $[\text{Br}^-]$ è apprezzabilmente elevata



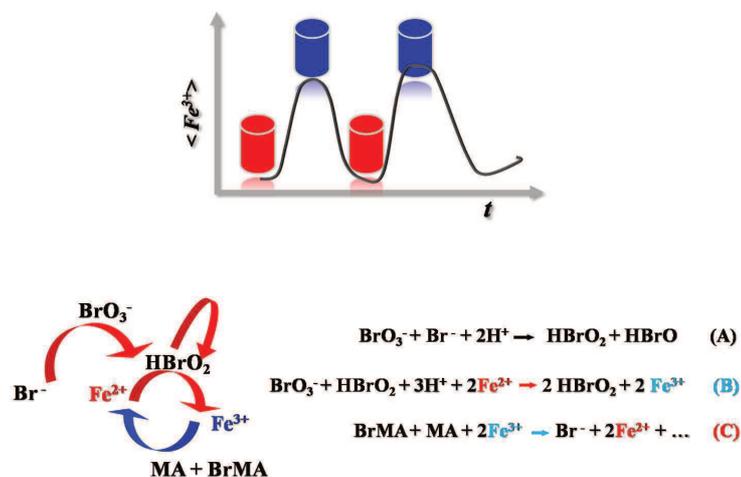
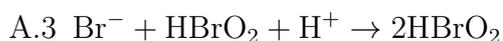
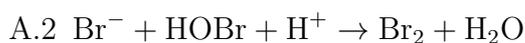
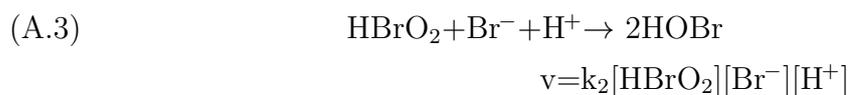
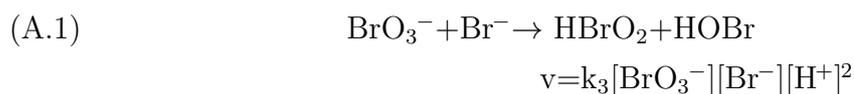


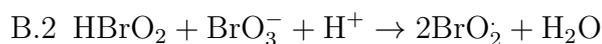
Figura 4.1. Schematizzazione del meccanismo della reazione BZ. Le cinetiche oscillanti possono essere seguite sia per via spettrofotometrica che potenziometrica, ottenendo così una descrizione quantitativa dei cambiamenti cromatici osservabili ad occhio nudo durante lo svolgersi della reazione.



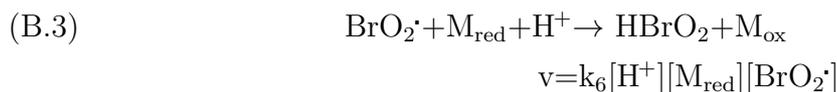
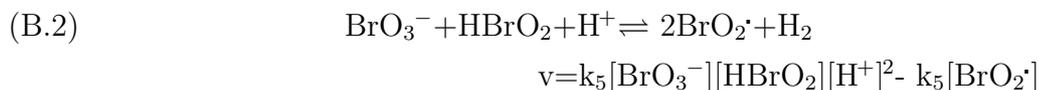
Gli step fondamentali in questo processo sono:



PROCESSO B. Quando $[Br^-]$ è sufficientemente piccola avviene l'ossidazione autocatalitica del Ce^{3+} a Ce^{4+} , coinvolgendo il radicale BrO_2 ,



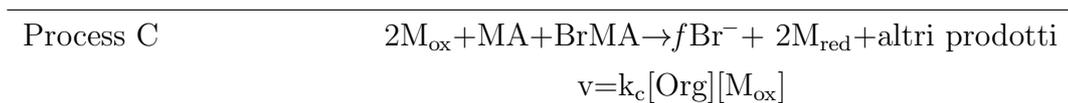
L'auto-catalisi emerge dalla somma dello step (B.2) e $2 \times$ (B.3).



La disproporzione nello step (B.1) limita la crescita auto-catalitica di HBrO_2 . L'alternanza tra i processi A e B avviene quando la velocità degli step A.3 e B.2 sono circa uguali. Considerando costante la concentrazione di BrO_3^- , la transizione allo step auto-catalitico è favorita quando $[\text{Br}^-]$ crolla al di sotto di una soglia critica:

$$[\text{Br}^-]_{\text{cr}} = (k_5/k_2)[\text{BrO}_3^-] \approx 1.4 \times 10^{-5}[\text{BrO}_3^-]$$

In assenza di un meccanismo di feedback, la reazione si arresterebbe dopo i primi due steps. Per ripristinare le condizioni iniziali sono necessari una fonte di ioni bromuro e la forma ridotta del catalizzatore. Le condizioni per l'azzeramento dell'orologio chimico si realizzano grazie all'ossidazione di un substrato organico, tipicamente l'acido malonico. Una comprensione dettagliata di questo processo è ancora in divenire (in particolare per il sistema catalizzato dallo ione Fe), ciò nonostante il modello FKN consente di coglierne le caratteristiche essenziali. Seguendo lo schema FKN, HBrO può promuovere la bromurazione dell'acido malonico (MA), attraverso la formazione di Br_2 , per produrre l'acido bromomalonico, BrMA . Sia MA che BrMA reagiscono con la forma ossidata del catalizzatore per dare il catalizzatore nella sua forma ridotta e gli ioni bromuro dal BrMA . Il processo C può essere schematizzato come segue:



Il fattore stechiometrico f rappresenta il numero di ioni bromuro prodotti quando due M_{ox} vengono ridotti. Se M_{ox} reagisce solo con BrMA , $f=2$. Per $f > \frac{2}{3}$, si riscontra un netto incremento degli ioni bromuro in ogni ciclo di oscillazione. In generale tenere

f costante è una buona approssimazione, ma in studi più raffinati f è una funzione della concentrazione istantanea di MA, BrMA and HOBr. Per tener conto del fattore stechiometrico $f > 2$ è stato proposto un meccanismo a catena che coinvolge la formazione di radicali malonile e radicali bromo.

	FKN	Oregonator
k_1	$8 \times 10^9 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$	$6.4 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_2	$3 \times 10^6 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$	$2.4 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_3	$2 \text{M}^{-3} \text{s}^{-1}$	$1.28 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_4	$3 \times 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$3 \times 10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_5	$42 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$	$33.6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_c	$1 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

table 4.1.1: costanti cinetiche per lo schema FKN e il modello dell'Oregonatore ($[H^+] = 0.8$).

4.1.2 Un modello per la BZ: l'Oregonatore

Sulla base dello schema FKN, Field e Noyes proposero un modello minimale per descrivere il comportamento della BZ. Nonostante tale modello rappresenti una forte semplificazione del gran numero di processi coinvolti nel meccanismo reale, è capace di descrivere le osservazioni sperimentali e predire le condizioni nelle quali possono esistere le oscillazioni. Questo è il motivo per il quale il modello dell'Oregonatore è utilizzato diffusamente negli studi teorici e numerici e per questo viene utilizzato in questo lavoro per rappresentare e investigare le complesse dinamiche oscillatorie della reazione BZ. Il modello prevede il seguente schema:

(O3)	$A+Y \longrightarrow X+P$	$v=k_3AY$
(O2)	$X+Y \longrightarrow 2P$	$v=k_2XY$
(O5)	$A+X \longrightarrow 2X+2Z$	$v=k_5AX$
(O4)	$2X \longrightarrow A+P$	$v=k_4X^2$
(OC)	$B+Z \longrightarrow 1/2fY$	$v=k_cBZ$

La corrispondenza tra le lettere e le specie chimiche del modello FKN è riportata nella tabella che segue.

A	BrO_3^-
B	MA (substrato organico ossidabile)
P	HOBr
X	HBrO_2
Y	Br^-
Z	M_{ox}

Le concentrazioni dei reagenti principali sono considerate costanti e H^+ è compreso nelle costanti di velocità. I valori delle costanti cinetiche sono riportati in tabella 4.1.1. Le equazioni cinetiche per gli intermedi X, Y e Z sono:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_3AY - k_2XY + k_5AX - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3AY - k_2XY + 1/2fk_cBZ \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5AX - k_cBZ \end{aligned}$$

Questo sistema di equazioni differenziali ordinarie può essere integrato numericamente e, per un opportuno intervallo di valori del parametro critico f è possibile osservare oscillazioni chimiche. In particolare:

per $f < 1/2$ il sistema tende ad uno stato stazionario;

per $1/2 < f < 1 + \sqrt{2}$ il sistema oscilla;

per $f > 1 + \sqrt{2}$ il sistema è eccitabile.

Dalle precedenti considerazioni sulla reazione BZ possiamo evincere i requisiti principali che devono essere soddisfatti per l'instaurarsi di un regime oscillatorio in un sistema omogeneo. (i) Quello fondamentale è che il sistema deve essere lontano dall'equilibrio. Nella reazione BZ questo è vero per un ampio intervallo del dominio temporale nel quale si svolge il processo, fintanto che il consumo del reagente principale è lento rispetto alla scala temporale della dinamica degli intermedi; (ii) il meccanismo deve comprendere steps auto-catalitici (il processo b del modello FKN) e opportuni processi

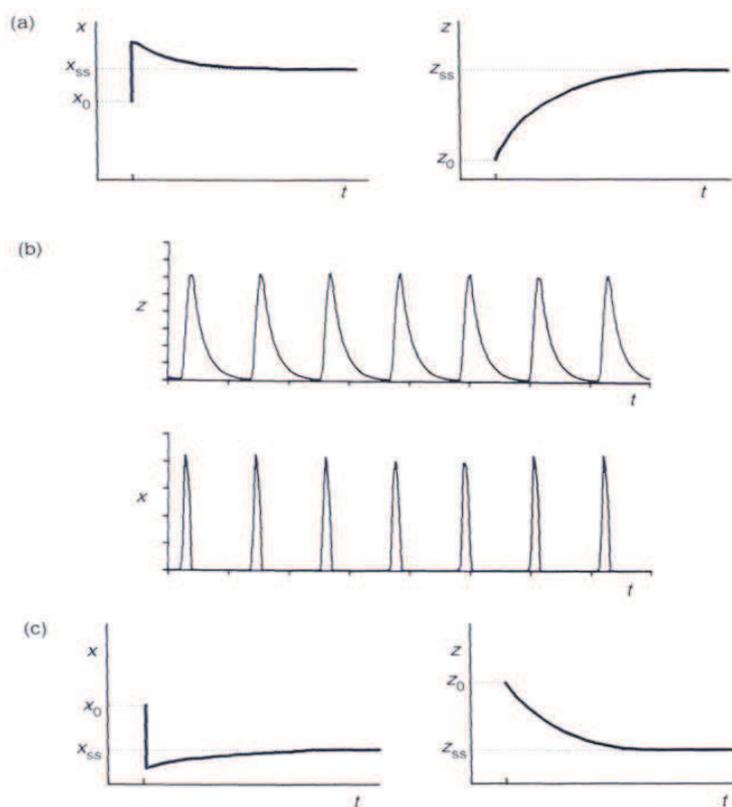


Figura 4.2. evoluzione delle concentrazioni di x e z nel modello dell'Oregonatore per (a) $f=0.25$, (b) $f=1$, (c) $f=3$. In (a) e (c) il sistema procede dalle condizioni iniziali (x_0, z_0) verso lo stato stazionario (x_{ss}, z_{ss}) ; in (b) il sistema presenta dinamiche oscillatorie.

che ripristinino le condizioni iniziali (processo C del modello FKN). Infine, due o più degli intermedi del sistema devono partecipare al meccanismo oscillatorio.

Dal punto di vista matematico questi requisiti sono ragionevoli, dato che, per ottenere soluzioni periodiche da un set di equazioni cinetiche, sono necessari step non-lineari. Tecniche formali per stabilire se un sistema di equazioni differenziali ordinarie possa ammettere un comportamento oscillatorio sono trattate in maniera estesa in monografie seminali quali *Introduction to nonlinear science* di G. Nicolis⁵ e *Chemical Oscillations and Instabilities* di P. Gray e S. K. Scott⁵ alle quali si rimanda per una trattazione più esaustiva e rigorosa.

Bibliografia

- [1] A. Zhabotinsky. Periodic oxidation reactions in the liquid phase, *Dokl. Akad. Nauk.* **157**, 701-704, 1964.
- [2] A.M. Zhabotinsky. A history of chemical oscillations and wave, *Chaos* **1**, 379-386, 1991.
- [3] S.K. Scott. *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*. Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [4] R. J. Field, E. Koros e R. M. Noyes. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8649-8664, 1972.
- [5] G. Nicolis. *Introduction to nonlinear science*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [6] P. Gray e S.K. Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear kinetics*. Oxford University Press, Oxford, 1990.

Capitolo 5

Sincronizzazione

*Dumtaxat rerum magnarum parva potest res
exemplare dare et vestigia notitiae*

Lucrezio (De rerum natura II, 123-124)

Basta guardarsi intorno per notare quanto siano ubiquitari i sistemi che mostrano dinamiche oscillanti: il battito di ali di un gabbiano, un violino in un'orchestra, i dispositivi elettrici ed elettronici, i sistemi chimici che presentano variazioni periodiche nella concentrazione di alcuni intermedi, l'andamento del potenziale d'azione di un neurone. Tutti questi e molti altri sistemi (naturali e non) hanno come tratto comune quello di produrre oscillazioni. Tra i comportamenti collettivi più interessanti esibiti dai sistemi oscillanti, un ruolo speciale è certamente rivestito dai fenomeni di sincronizzazione che interessano gruppi di oscillatori debolmente accoppiati. Lo studio dei fenomeni di sincronizzazione ha inizio nel diciassettesimo secolo, quando lo scienziato olandese Christiaan Huygens riporta tra le sue osservazioni la sincronizzazione di due orologi a pendolo (che aveva contribuito a inventare poco tempo prima); Huygens si riferisce a questo fenomeno parlando di simpatia tra i due orologi (*la sympathie des horloges*). Oggi sappiamo che la simpatia tra gli oscillatori ha a che fare col fatto che di solito i sistemi oscillanti non sono isolati dal loro ambiente, ma interagiscono con altri oscilla-

tori; in altre parole sono sistemi aperti. L'interazione può essere molto debole, ma ciò non di meno può indurre una transizione qualitativa: un oscillatore aggiusta la sua fase agganciando quella degli altri oscillatori con cui è accoppiato. La conseguenza di questo è che i violinisti in un'orchestra suonano all'unisono, gli uccelli di uno stormo sbattono insieme le ali, gli insetti di una popolazione emettono segnali acustici o luminosi con la stessa frequenza, le cellule del pancreas che secernono insulina lo fanno in maniera sincrona. Le osservazioni fortuite di Huygens hanno dato vita ad un'intera branca della dinamica: la teoria degli oscillatori accoppiati. Popolazioni di tali oscillatori rappresentano una classe significativa di sistemi sinergici che ricadono nella sfera d'indagine di una lunga serie di discipline scientifiche che includono la fisica, la chimica, l'ingegneria, la biologia e le neuroscienze. Al momento la teoria degli oscillatori accoppiati trova numerose applicazioni in ingegneria elettrica e meccanica, ma il centro di gravità della ricerca si è spostato verso i sistemi biologici nei quali la sincronizzazione è presente a diversi livelli: la regolazione della velocità del battito cardiaco con la respirazione e/o con il ritmo locomotorio, le diverse forme di comportamento cooperativo tra gli insetti, gli animali e persino gli esseri umani¹. Le dinamiche collettive degli oscillatori accoppiati dipendono in maniera cruciale dal tipo di accoppiamento reciproco. E' ormai ampiamente riconosciuto il ruolo della topologia degli schemi di accoppiamento sulle caratteristiche dei comportamenti emergenti. In particolare, quando l'accoppiamento è non-locale i pattern emergenti possono essere drasticamente differenti da quelli che ci si attende per oscillatori sottoposti a schemi di accoppiamento locale o globale².

5.1 Oscillatori auto-sostenuti: modelli matematici per sistemi naturali

Molti fenomeni naturali, come il battito cardiaco, la scarica dei neuroni, le onde dell'oceano e le pulsazioni di una stella variabile sono auto-oscillatori³. Le auto-oscillazioni, inoltre, rivestono un ruolo cruciale nelle applicazioni tecnologiche. Turbine, orologi, molti strumenti musicali, motori termici e laser sono auto-oscillatori⁴. Un oscillatore auto-sostenuto è un sistema attivo nel quale una sorgente interna di energia alimenta una dinamica oscillatoria compensandone la dissipazione. Tale dinamica è comple-

tamente determinata dalle proprietà del sistema. Se isolato, l'oscillatore continua a generare lo stesso ritmo fino all'esaurimento della sorgente energetica. La forma dell'oscillazione è determinata dai parametri del sistema e non dipende da come il sistema è stato messo in moto; è, cioè, indipendente dal transiente che lo conduce verso un regime oscillatorio stabile. Tale stabilità si mantiene per piccole perturbazioni: se perturbata, l'oscillazione riprende in breve tempo la sua forma originaria. Tali oscillatori sono detti autonomi e trovano la loro descrizione nell'ambito di una classe di modelli non-lineari che sono noti come oscillatori auto-sostenuti o auto-oscillatori⁶. La reazione di Belousov-Zhabotinsky è il più autorevole rappresentante della classe dei sistemi chimici oscillanti auto-sostenuti^{5,7}. Come si vedrà, una proprietà notevole di questi sistemi è la possibilità di essere sincronizzati. Nel prosieguo si richiameranno gli aspetti essenziali relativi all'accoppiamento di oscillatori auto-sostenuti seguendo la traccia della monografia *Synchronization: a universal concept in nonlinear sciences* di A. Pikovsky, M. Rosenblum e J. Kurths⁴ alla quale si rimanda per ulteriori approfondimenti.

5.1.1 Immagini geometriche di oscillazioni periodiche: il ciclo limite

Gli oscillatori auto-sostenuti possono mostrare ritmi di varia natura, con forme d'onda che vanno da andamenti di tipo sinusoidale a sequenze di brevi impulsi. Si può provare a descrivere le caratteristiche di un comportamento ritmico utilizzando come esempio l'orologio a pendolo. Non siamo interessati ai particolari del meccanismo, ma al fatto che questo prenda energia da una sorgente per compensarne la perdita per dissipazione, sostenendo, così, le oscillazioni del pendolo fino ad esaurimento della sorgente di energia. L'oscillazione di un pendolo è periodica, e il periodo T è la sua caratteristica principale. Spesso è conveniente caratterizzare il ritmo di un oscillatore come numero di cicli nell'unità di tempo o come frequenza ciclica di oscillazione $1/f = T$. Per un orologio a pendolo il comportamento del sistema può essere descritto compiutamente dall'evoluzione temporale dell'angolo che l'asta del pendolo forma con la verticale (α) e della sua velocità angolare ($\omega = d\alpha/dt$).

Il numero di variabili richieste per descrivere un sistema dinamico dipende dalle sue caratteristiche e ne definisce la dimensione. In questo caso il comportamento del

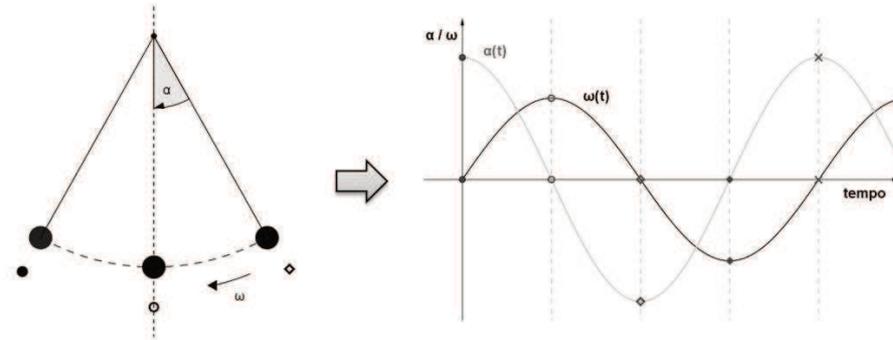


Figura 5.1. Il pendolo: evoluzione delle variabili α e ω rispetto al tempo.

sistema può essere completamente descritto dall'evoluzione temporale della coppia (α, ω) . Le variabili α e ω sono dette coordinate nello spazio delle fasi e il grafico $\alpha(t)$ vs. $\omega(t)$ è detto ritratto di fase del sistema; normalmente ci si riferisce al punto di coordinate $(\alpha(t), \omega(t))$ come punto di fase. Poiché l'oscillazione è periodica, il punto di fase traccia una curva chiusa nel piano delle fasi (in questo caso, infatti, lo spazio delle fasi è bidimensionale) chiamata *ciclo limite*.

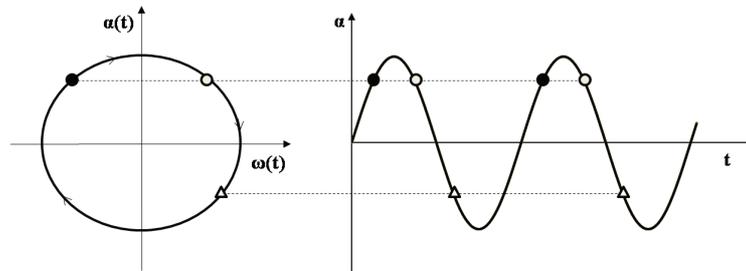


Figura 5.2. Evoluzione temporale di una delle variabili di un sistema bidimensionale.

Per comprendere l'origine della locuzione “ciclo limite” è utile determinare come questo differisca da tutte le altre traiettorie nel piano delle fasi. A questo scopo si consideri il comportamento delle traiettorie in prossimità del ciclo. Si consideri, in altre parole, l'evoluzione del sistema quando un punto di fase viene spinto fuori dal ciclo limite. Per un sistema oscillante questo significa che si perturba in qualche modo

il suo moto periodico. La caratteristica essenziale di un oscillatore auto-sostenuto è che, dopo la perturbazione, il ritmo originale viene ripristinato, cioè il punto di fase ritorna sul ciclo limite. Nella rappresentazione sul piano delle fasi questo corrisponde a collocare il punto di fase iniziale da qualche parte nel piano. Come mostrato in figura 5.3, tutte le traiettorie tendono a convergere sul ciclo. Quindi, dopo un transiente iniziale, il sistema converge verso una dinamica oscillante stabile che corrisponde al moto del punto di fase lungo il ciclo limite.

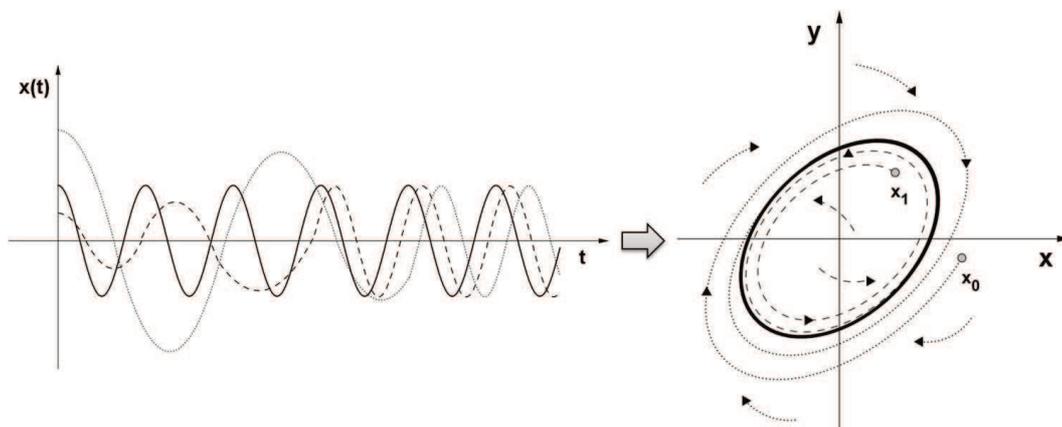


Figura 5.3. Le traiettorie che hanno origine nei punti che cadono nel bacino di attrazione convergono verso il ciclo limite; con linee tratteggiate sono descritte le possibili evoluzioni di due punti di fase x_0 e x_1 (rappresentati in colore grigio), rispettivamente esterno e interno al ciclo limite.

La ragione per cui è importante distinguere questa curva da tutte le altre risiede nella sua capacità di attrarre le traiettorie sul piano delle fasi; per questa sua proprietà viene definito un attrattore del sistema dinamico. Per concludere, un oscillatore auto-sostenuto può essere descritto dalla sua rappresentazione nel piano delle fasi come ciclo limite. La forma del ciclo e, di conseguenza, quella delle oscillazioni, è completamente determinata dai parametri interni del sistema oscillante. Se l'oscillazione è simile ad un'onda sinusoidale, l'oscillatore è detto quasi-lineare (quasi-armonico). In tal caso il ciclo limite può essere rappresentato da una circonferenza (vedi figura 5.4). Sistemi fortemente non-lineari possono esibire oscillazioni di forma più complicata.

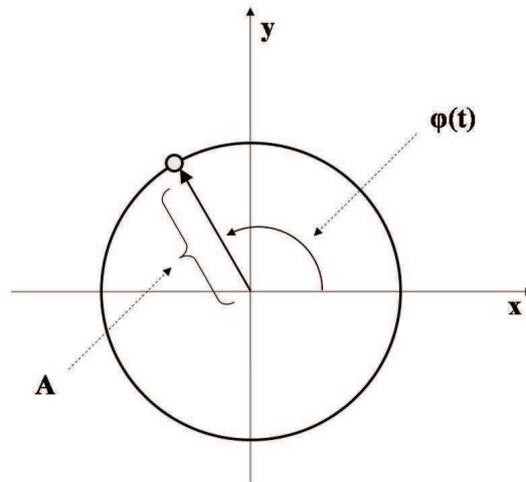


Figura 5.4. Descrizione di un oscillatore quasi-lineare in un sistema di coordinate polari.

5.1.2 Fase e ampiezza: definizione e proprietà

Il concetto di fase gioca un ruolo chiave nella teoria della sincronizzazione e merita di essere discusso in dettaglio. Si può introdurre nel semplice caso di un oscillatore quasi-lineare, per il quale i concetti di fase e ampiezza possono essere facilmente rappresentati. Tale trattazione non toglie generalità ai risultati ottenuti; è possibile dimostrare, infatti, che le proprietà principali sono indipendenti dalla forma del ciclo limite. Il ciclo limite di un oscillatore quasi-lineare è approssimabile ad una circonferenza, e si può assumere che le oscillazioni possano essere descritte da un'onda sinusoidale

$$x(t) = A \sin \phi(t) \quad \text{con} \quad \phi(t) = (\omega_0 + \phi_0)$$

dove ω_0 indica la frequenza angolare e ϕ_0 la fase iniziale. L'intensità dell'oscillazione è descritta dall'ampiezza A .

La quantità $\phi(t) = (\omega_0 + \phi_0)$ è chiamata fase. Il termine ϕ_0 è definito come la fase iniziale e determina la posizione del punto di fase quando l'oscillatore è posto in moto.

Si possono facilmente correlare le nozioni di fase e ampiezza all'immagine del ciclo limite; questa non è altro che la rappresentazione del punto in coordinate polari nel piano delle fasi. Tale punto ruota, ad esempio, in senso antiorario con velocità angolare ω_0 . Un'oscillazione stazionaria auto-sostenuta è descritta dalla rotazione del punto di fase lungo il ciclo limite; le sue coordinate polari corrispondono alla fase $\phi(t)$ e all'am-

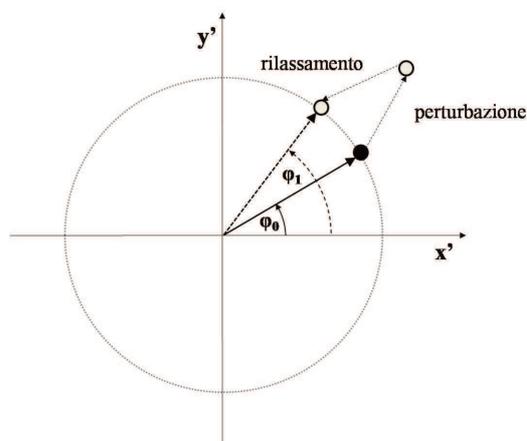


Figura 5.5. Conseguenze di una perturbazione che espelle il punto di fase dal ciclo limite: lo stato perturbato e la sua evoluzione dopo il decadere della perturbazione sono rappresentati dai cerchi vuoti.

piezza A delle oscillazioni. Si consideri, ora, un sistema di coordinate che ruoti in senso antiorario con la stessa velocità angolare ω_0 con cui si muove il punto di fase nel sistema di riferimento originario. Dal punto di vista di un osservatore solidale con questo secondo sistema di riferimento, il punto di fase resta immobile; in questa rappresentazione, oscillazioni stazionarie corrispondono ad una posizione fissa del punto di fase, specificata dalle coordinate polari

$$\phi_0 (= \phi(t) - \omega_0(t)) \quad \text{e} \quad A$$

5.1.3 L'ampiezza è stabile, la fase è libera

Si supponga di perturbare il sistema e descrivere tale perturbazione come uno spostamento del punto dal ciclo limite (Fig. 5.5). Per comprendere l'evoluzione di tale perturbazione si può immaginare che il punto di fase sia espulso dal ciclo limite; per farvi ritorno è necessario che l'ampiezza dell'oscillazione decada ritornando al valore iniziale, mentre la fase risente della perturbazione e può variare. Nell'immagine la perturbazione lascia l'oscillatore in un nuovo punto di fase le cui nuove coordinate polari sono ϕ_1 e A . La rappresentazione della dinamica dell'oscillatore auto-sostenuto nel piano delle fasi mostra come questo, indipendentemente dallo stato iniziale del sistema,

dopo un certo transiente raggiunga il ciclo limite. Questo significa che l'ampiezza delle oscillazioni non dipende dalle condizioni iniziali ed è fissata. Al contrario, ϕ_0 influisce sul transiente verso lo stato finale, ma può essere arbitraria, come dire che tutti i valori di ϕ_0 sono equivalenti. Infatti, se si considera la classe degli oscillatori stazionari, è sempre possibile cambiare la fase iniziale scegliendo un diverso punto di partenza ($t=0$) per le osservazioni. La principale conseguenza di questo fatto è che la fase può essere regolata da un'azione esterna, consentendo che l'oscillatore possa essere sincronizzato.

5.2 Caratteristiche principali di un oscillatore auto-sostenuto

Il concetto di oscillatore auto-sostenuto è cruciale per un'adeguata descrizione di molti fenomeni naturali di auto-organizzazione collettiva e, in particolare, di quelli di sincronizzazione. Si dicono auto-sostenute le oscillazioni stabili nel tempo che si osservano in sistemi autonomi, dissipativi e non-lineari. Il confronto con sistemi conservativi, dissipativi lineari e forzati permette di concludere che oscillazioni auto-sostenute possono realizzarsi solo in sistemi non lineari.

5.2.1 La fase dei sistemi forzati non è libera

Per enfatizzare la differenza tra gli oscillatori auto-sostenuti e quelli forzati si deve preliminarmente notare come entrambi siano descritti da curve chiuse nello spazio delle fasi che attraggono le traiettorie nella loro prossimità, ma che queste mostrano una differenza sostanziale: la fase su un ciclo limite è libera, mentre quella su una curva chiusa stabile di un sistema forzato è definitivamente legata alla fase dalla forza esterna che lo anima.

Nell'immagine 5.6 sono rappresentati i ritratti di fase di un oscillatore auto-sostenuto (a sinistra) e quello di un oscillatore forzato (a destra). Il differente comportamento dei due sistemi può essere concettualizzato considerando la loro risposta ad una perturbazione esterna. Nel ritratto di fase si può seguire l'evoluzione di un punto che sia spinto fuori dalla traiettoria di attrazione (curva in grassetto). Nella figura sono mostrati quattro diversi stati perturbati (cerchi vuoti). Dopo un certo intervallo di tempo

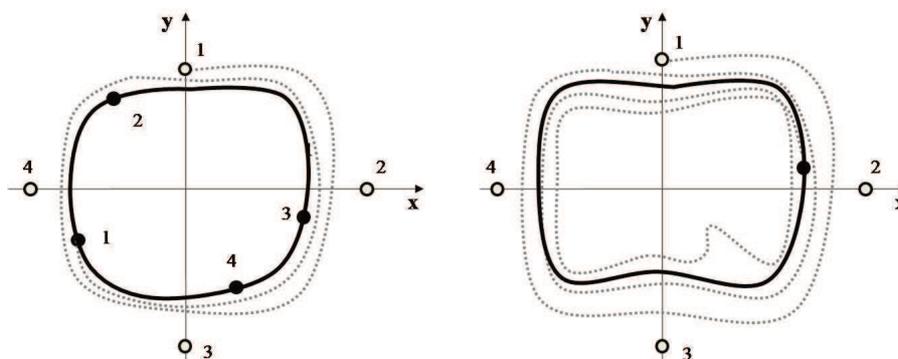


Figura 5.6. Ritratti di fase di un oscillatore auto-sostenuto (a sinistra) e di un oscillatore forzato (a destra) sottoposti ad una perturbazione.

il punto torna sull'attrattore (cerchi pieni). A sinistra lo stato iniziale e finale sono identificati con lo stesso numero. A destra, invece, gli stati finali coincidono; una traiettoria verosimile è rappresentata dalla curva tratteggiata.

Nell'oscillatore auto-sostenuto la fase ha memoria del suo stato perturbato e può, pertanto, essere modificata. Nel sistema forzato, al contrario, la fase rilassa su un determinato valore che è determinato dalla forza esterna e non dipende dallo stato iniziale perturbato. A causa di questa cruciale differenza gli oscillatori auto-sostenuti possono sincronizzarsi, mentre quelli forzati non possono farlo.

5.2.2 Stabilità e dissipazione

La proprietà della stabilità delle oscillazioni rispetto ad una perturbazione esterna distingue gli oscillatori auto-sostenuti da quelli conservativi. Moti periodici in sistemi conservativi possono essere descritti nel piano delle fasi da una famiglia di curve chiuse (Fig. 5.7). Poiché tali sistemi non dissipano né reintegrano la loro energia, in risposta ad una perturbazione essi rimangono perturbati. Come conseguenza di questo, anche l'alterazione nell'ampiezza dell'oscillazione viene conservata. In altre parole un sistema periodico conservativo non ritorna sulla traiettoria di attrazione iniziale e, di conseguenza, non preserva la stabilità delle oscillazioni.

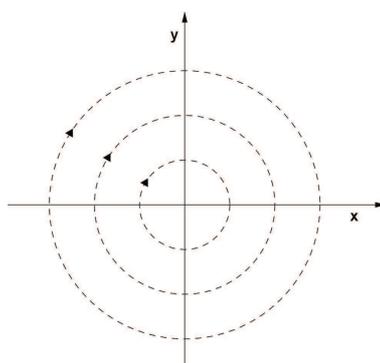


Figura 5.7. Descrizione sul piano delle fasi di moti periodici in sistemi conservativi.

5.2.3 Non-linearità

In un oscillatore stabile il moto periodico esiste solo con una certa ampiezza. Il sistema ammette un ciclo limite. Questo non può essere ottenuto con la classe di modelli che sono descritti da equazioni lineari, infatti se una soluzione $X(t)$ di un sistema lineare è periodica, allora per ogni fattore λ , $\lambda X(t)$ è anch'essa una soluzione periodica del sistema. I sistemi lineari dissipativi (o alimentati da una fonte di energia) ammettono soluzioni infinitamente decrescenti (o crescenti), ma mai un ciclo limite.

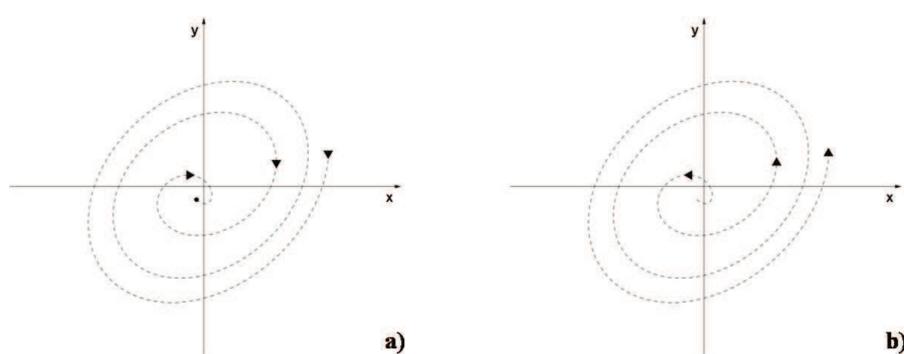


Figura 5.8. Descrizione sul piano delle fasi di due sistemi lineari dissipativi che ammettono soluzioni infinitamente decrescenti (a) e infinitamente crescenti (b).

5.3 Oscillatori quasi-lineari debolmente accoppiati

Dopo aver presentato brevemente e in maniera semi-qualitativa le caratteristiche degli oscillatori autonomi autosostenuti, si affronta il caso in cui tali sistemi siano soggetti all'azione di forze esterne deboli. In particolare, si immagina che un oscillatore quasi lineare per il quale $x(t) = A \sin(\omega_0 t + \phi_0)$, sia sottoposto ad un forcing periodico che vari come $\epsilon \cos(\omega t + \phi_1)$, con frequenza ω ed ampiezza dell'interazione descritta da ϵ . È importante sottolineare come, in generale, la frequenza della forzante (ω) sia diversa da quella dell'oscillatore (ω_0); quest'ultima viene detta frequenza naturale. La differenza tra le frequenze dei due oscillatori è detta desincronizzazione (detuning).

5.3.1 Aggancio di frequenza (*frequency locking*)

Qual è la conseguenza di questa debole azione esterna? Ci si potrebbe aspettare che la forzante esterna possa modificare sia l'ampiezza che la fase dell'oscillatore, ma, come discusso precedentemente, in un oscillatore autonomo auto-sostenuto l'ampiezza dell'oscillazione è fissa, mentre la fase è libera di variare, cosicché un'interazione debole con l'esterno può influenzare solo quest'ultima. Si può mostrare come per valori fissati dell'intensità della forzante (ϵ), la frequenza dell'oscillatore accoppiato ad essa dipenda dalla loro iniziale desincronizzazione ($\omega_0 - \omega$). Per valori sufficientemente piccoli di tale sfasamento la forzante esterna trascina la fase dell'oscillatore, conseguentemente la sua frequenza diventa uguale a ω . Per sfasamenti superiori ad un certo valore critico, invece, questa uguaglianza si spezza, il trascinamento di fase avvicina la frequenza dell'oscillatore a quella della forzante portandolo verso un nuovo valore Ω . Il fatto che per un certo intervallo finito di valori di desincronizzazione si abbia l'aggancio alla medesima frequenza dell'oscillatore esterno è il segno distintivo della sincronizzazione ed è spesso chiamato aggancio di frequenza (*frequency locking*).

5.3.2 Regione di sincronizzazione

Può essere interessante porre in grafico l'intera famiglia delle curve $\Omega - \omega$ contro ω per differenti valori dell'intensità della forzante ϵ . Tali curve determinano, nel piano individuato dagli assi ω e ϵ , una regione che corrisponde agli stati sincronizzati dell'oscillatore.

All'interno di quest'area la frequenza dell'oscillatore risultante dall'interazione con la forzante è uguale a quella della forzante stessa. Tale regione è definita come regione di sincronizzazione o lingua di Arnold. È interessante notare come la lingua tocchi l'asse delle ω . Questo significa che per valori molto piccoli di desincronizzazione, l'oscillatore può essere agganciato da una forzante di ampiezza infinitesima.

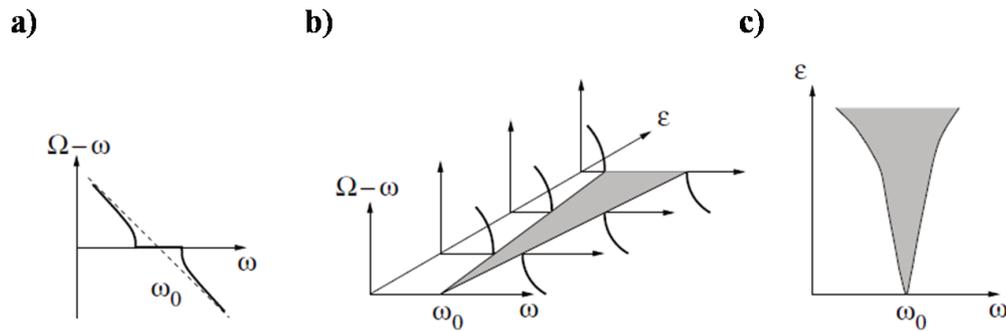


Figura 5.9. (a) Differenza tra la frequenza di aggancio dell'oscillatore (Ω) e la frequenza della forzante esterna (ω) in funzione di ω per valori fissati dell'intensità del forcing ϵ . In prossimità della frequenza naturale dell'oscillatore autonomo ω_0 , $\Omega - \omega$ è esattamente 0; questo è chiamato frequency locking. Con la rottura della sincronizzazione la frequenza dell'oscillatore accoppiato è diversa da ω_0 (la linea tratteggiata mostra $\omega_0 - \omega$ vs. ω): la forzante è troppo debole per trascinare l'oscillatore, ma “spinge” la frequenza del sistema verso la propria frequenza. (b) La famiglia di curve $\Omega - \omega$ vs. ω per differenti valori dell'ampiezza della forzante ϵ determina il dominio in cui la frequenza dell'oscillatore accoppiato Ω è uguale a quella della forzante ω . Tale dominio (in grigio nella figura c) è la regione di sincronizzazione o lingua di Arnold.

5.3.3 Sincronizzazione di due o più oscillatori

Le idee introdotte nel caso della sincronizzazione di un oscillatore trascinato da una forzante esterna possono essere estese a quello in cui due o più oscillatori siano interrelati. Si considerino, per semplicità, due oscillatori mutuamente accoppiati. Come esempio prendiamo due oscillatori auto-sostenuti con frequenze naturali ω_1 e ω_2 . In generale, l'interazione tra due sistemi non è simmetrica, i due oscillatori si influenzano reciprocamente con una diversa intensità. Se la differenza è talmente grande da poter considerare l'influenza di uno dei due preponderante rispetto all'altro, si ripropone il caso di un oscillatore la cui frequenza naturale sia trascinata da una forzante esterna.

In questo caso la frequenza dell'oscillatore è spinta verso quella della forzante. Il punto principale in una interazione bidirezionale è che le frequenze di entrambi gli oscillatori cambiano. Si denotino con ω_1 e ω_2 le frequenze naturali dei due oscillatori accoppiati; sia $\omega_1 < \omega_2$. Siano, invece, Ω_1 e Ω_2 le frequenze degli oscillatori interagenti dopo l'accoppiamento. Se l'accoppiamento è abbastanza forte, l'aggancio di frequenze appare come un mutuo aggiustamento delle frequenze naturali, cosicché $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$, dove tipicamente $\omega_1 < \Omega < \omega_2$.

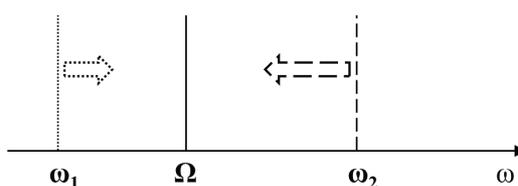


Figura 5.10. Aggiustamento della frequenza dovuta all'accoppiamento reciproco di due oscillatori con frequenze naturali differenti.

La capacità o meno di mostrare fenomeni di sincronizzazione, nonché l'eventuale frequenza di locking dipendono dalla differenza tra le due frequenze naturali oltre che dall'intensità dell'accoppiamento.

Con il crescere della differenza tra le frequenze naturali è possibile osservare fenomeni di sincronizzazione di ordine più elevato; per opportuni intervalli dell'intensità dell'interazione può emergere una sincronizzazione di ordine $n : m$ nella quale le frequenze dei sistemi interagenti si agganciano in modo che $n \cdot \Omega_1 = m \cdot \Omega_2$.

Bibliografia

- [1] S. H. Strogatz. *Sync: How Order Emerges from Chaos In the Universe, Nature, and Daily Life*. Hachette Books, New York, 2012.
- [2] G. R. Devi, R.K . Singh e R. Ramaswamy, *arXiv preprint arXiv: 1504.00539*, , 2015.
- [3] H. Mayr, J. Yee, M. Mayr e R. Schnetzler, *Natural Science* **4**, 233-244, 2012. Nature's autonomous oscillators
- [4] M. Rosenblum e A. Pikovsky, *Contemporary Physics* **44.5**, 401-416, 2003. Synchronization: from pendulum clocks to chaotic lasers and chemical oscillators
- [5] P. Gray e S.K. Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear kinetics*. Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [6] A. Jenkins, *Physics Reports* **167-222**, 525.2, 2013. Self-oscillation
- [7] A. Pikovsky, *Physics Letters A* **85.1**, 13-16, 1981. A dynamical model for periodic and chaotic oscillations in the Belousov-Zhabotinsky reaction
- [8] A. Pikovsky, M. Rosenblum e J. Kurths. *Synchronization: a universal concept in nonlinear sciences*. Cambridge university press, New York, 2003.
- [9] J. Hogan, A.R. Krauskopf, M. di Bernado, R. E. Wilson, H. M. Osinga, M. E. Homer, A. R. Champneys. *Nonlinear Dynamics and Chaos: Where do we go from here?* . CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002.
- [10] S. I. Arroyo e D. H. Zanette, *Physical Review E* **87.5**, 052910, 2013. Synchronization properties of self-sustained mechanical oscillators.

- [11] P. A. Tass e J. Kurthsa. *Handbook of biological physics, Neuro-information and Neural modelling (Chapter 9, Phase synchronization: from theory to data analysis)*. North-Holland, Amsterdam, 2001. Phase synchronization: from theory to data analysis
- [12] S.H. Strogatz. *Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering*. Weatview Press, New York, 1994.

Capitolo 6

Accoppiamento meccanico di una popolazione di oscillatori chimici

Though this be madness, yet there is method in't.

W. Shakespeare, Hamlet (2.2)

Le popolazioni di oscillatori accoppiati formano una classe di sistemi dinamici sinergici oggetto di studio delle più diverse discipline scientifiche, dalla fisica alla chimica, passando per l'ingegneria, la biologia e le neuroscienze¹⁻⁶.

Le dinamiche collettive degli oscillatori accoppiati dipendono in maniera cruciale dalle caratteristiche dell'accoppiamento reciproco. L'accoppiamento di sistemi oscillanti autonomi può essere realizzato attraverso differenti meccanismi, come sottoporli a un segnale guida comune⁷, attraverso la diffusione di una grandezza chimico-fisica che funge da messaggero^{8,9} o all'imposizione di un campo medio^{10,11}. Uno degli effetti più ampiamente studiati di tali modelli di accoppiamento è l'emergere di comportamenti collettivi non banali, come ad esempio la sincronizzazione.

È stato ampiamente mostrato come i patterns emergenti da sistemi accoppiati dipenda in maniera cruciale dalla topologia di accoppiamento; così, oscillatori accoppiati in maniera non locale presentano dinamiche drasticamente differenti da quelli attesi per

oscillatori sottoposti ad un accoppiamento locale o globale¹²⁻¹⁶.

In questo studio ci si propone di utilizzare il controllo della dinamica all'interno di un reattore meccanico per governare l'accoppiamento di una popolazione di oscillatori chimici. Associando alla sfera e alla parete del reattore due (o più) oscillatori chimici, ciascuno con la propria frequenza, è possibile realizzarne l'accoppiamento mediante lo scambio di uno degli intermedi ogni volta che si verifica un impatto.

Come discusso nel dettaglio nei capitoli 1 e 2, il controllo dei parametri meccanici del dispositivo consente di governare la dinamica del corpo molitore posto all'interno del reattore guidandolo verso dinamiche di tipo periodico piuttosto che verso scenari caotici. È possibile, in particolare, modulare la scansione spazio-temporale dei punti d'impatto sulla superficie del reattore in modo da ottenere patterns altamente organizzati con proprietà multifrattali. Le proprietà geometriche del set di punti d'impatto sono in stretta relazione con le proprietà dinamiche del sistema. Questo permette di mettere anche in relazione la distribuzione spazio-temporale degli impatti con la dinamica di accoppiamento degli oscillatori, consentendo di controllare l'emergere di comportamenti collettivi quali la sincronizzazione. Tale approccio modellistico consente di caratterizzare gli scenari di accoppiamento nello spazio dei parametri, riconoscendo le zone di sincronizzazione e mostrando, ai bordi di queste, una serie di comportamenti collettivi non banali.

Si è preliminarmente sviluppato un modello numerico che consentisse di simulare la dinamica chimica della reazione oscillante di Belousov-Zhabotinsky, basato sul modello dell'Oregonatore (che si ispira al meccanismo FKN¹⁷). Lo sforzo modellistico ha avuto l'obiettivo di implementare il modello dell'oscillatore chimico con quello del dispositivo meccanico, affidando alle dinamiche del corpo molitore il trasferimento dell'informazione per l'accoppiamento tra gli oscillatori. Questo consente di realizzare patterns di accoppiamento non-locale modificabili attraverso i parametri di funzionamento del sistema meccanico e, nel contempo, di esplorare le caratteristiche di tali schemi di accoppiamento (in particolare l'efficacia rispetto alla sincronizzazione) nelle diverse configurazioni assunte dalla popolazione degli oscillatori. Questi, infatti, sono governabili autonomamente attraverso la definizione dei parametri chimici dell'oscillatore ed è altresì modulabile l'intensità dell'accoppiamento. Un tale strumento dovrebbe costituire un banco di lavoro per esplorare le caratteristiche di accoppiamento di una popolazione

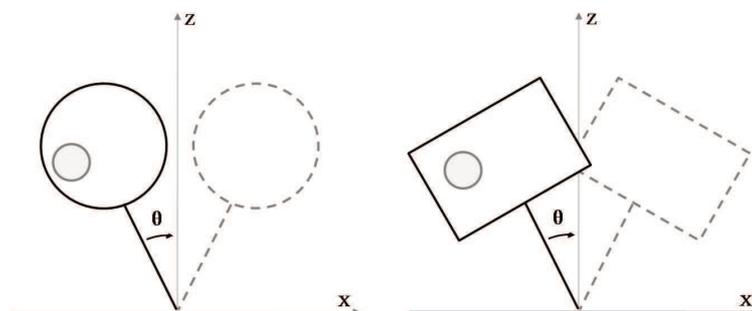


Figura 6.1. Geometria circolare (a sinistra) e rettangolare (a destra) come riduzioni di un reattore di forma cilindrica o sferica.

di oscillatori chimici accoppiati in maniera meccanica.

6.1 Il modello mecanochimico

Il sistema meccanico si basa sulla dinamica di lavoro dello Spex Mixer/Mill 8000 descritto in precedenti lavori¹⁸. In questo apparecchio un reattore si muove lungo una complessa traiettoria roto-traslazionale tridimensionale guidata dallo spostamento di un braccio meccanico montato su un fulcro eccentrico e collegato ad un motore elettrico, come illustrato in dettaglio nel capitolo 1. Il modello permette di ricostruire le dinamiche di un corpo molitore sferico all'interno del reattore. Le collisioni tra la palla e le pareti del reattore sono modulate attraverso un coefficiente di restituzione (f) che simula i differenti regimi di elasticità dell'urto. La geometria del reattore è modificabile. In precedenza si è mostrato come le caratteristiche dinamiche del sistema tridimensionale siano riducibili ad uno bidimensionale. Di conseguenza consideriamo le geometrie rettangolare e circolare come riduzioni di un reattore cilindrico e sferico.

La modellizzazione dell'oscillatore chimico auto-sostenuto è basata sul seguente schema cinetico, discusso in maggior dettaglio nel capitolo 4.

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= k_3AY - k_2XY + k_5AX - 2k_4X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_3AY - k_2XY + 1/2fk_cBZ \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_5AX - k_cBZ\end{aligned}$$

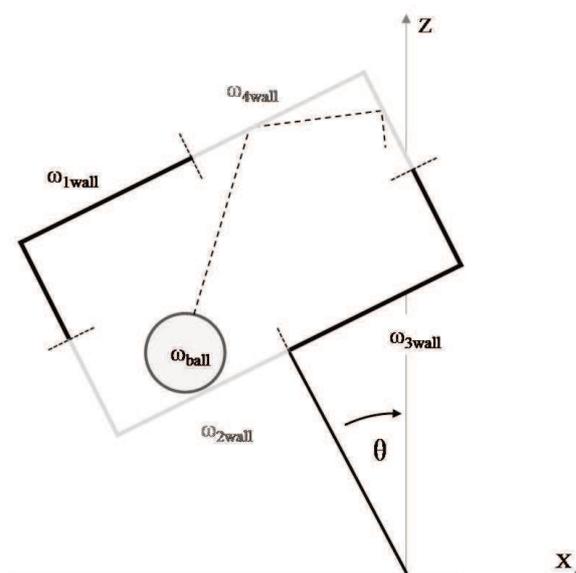


Figura 6.2. Modello del sistema meccanochimico che prevede una geometria rettangolare e la suddivisione del perimetro in quattro slots che ospitano altrettanti oscillatori chimici.

La corrispondenza tra le lettere e le specie chimiche del modello FKN è riportata nella tabella che segue.

A	BrO_3^-
B	MA (substrato organico ossidabile)
P	HOB r
X	HBrO $_2$
Y	Br $^-$
Z	M $_{\text{ox}}$

È possibile suddividere il perimetro del reattore in un numero arbitrario di slots e associarli a diversi oscillatori chimici autonomi, ciascuno con la propria frequenza (ω). Il corpo molitore può essere anch'esso un oscillatore autonomo (con la sua frequenza). Ogni oscillatore ha la propria frequenza tipica; questa può essere modulata modificando la concentrazione iniziale di diversi reagenti tra i quali lo ione BrO_3^- oppure il substrato organico della reazione (Acido Malonico). Lo scambio spazio-temporale di informazione è guidato dalla dinamica (sia meccanica che chimica) del corpo molitore. L'interazione tra i diversi oscillatori è associata allo scambio di due intermedi durante

la collisione, modulata da una costante di scambio (K_{ex}). I parametri meccanici del reattore influenzano la topologia degli impatti della sfera con le pareti del reattore; questa, a sua volta, influenza la dinamica di accoppiamento. I primi sono rappresentati dalla frequenza di lavoro del motore elettrico, dalla geometria del reattore e dal coefficiente di restituzione che influenzano la scansione spazio-temporale delle collisioni. L'interazione chimica è modulata dalla costante scambio e dalla differenza di frequenza naturale tra gli oscillatori interagenti. L'obiettivo è quello di esplorare lo spazio dei parametri mecano-chimici per distinguere, in prima battuta, le regioni di sincronizzazione da quelle di non-sincronizzazione, per poi esplorare le condizioni al confine e i regimi transienti, dove possono aver luogo comportamenti emergenti.

6.2 Forcing meccanico su un oscillatore chimico

Preliminarmente si affronta il caso in cui un oscillatore chimico auto-sostenuto, localizzato sul perimetro del reattore, sia soggetto ad un forcing governato dagli impatti del corpo molitore sulle pareti che si traduce nell'apporto pulsato di due intermedi nel modello dinamico dell'oscillatore chimico. Ad ogni impatto viene aggiunta una quantità costante (Ex) dei due intermedi nell'evoluzione numerica dello schema cinetico dell'oscillatore. Tale quantità, meglio esprimibile come il prodotto di una costante K_{ex} per una concentrazione, rappresenta l'entità della perturbazione che la forzante meccanica esercita sull'oscillatore chimico. Questa mostra un comportamento periodico o aperiodico (a seconda del regime) che si esprime con una frequenza dominante relativa alla frequenza di oscillazione del braccio meccanico che sostiene il reattore. L'oscillatore meccanico è rappresentato in termini di evoluzione temporale dello spostamento lungo l'asse x del corpo molitore all'interno del reattore (Fig. 6.3a).

Questa prima configurazione permette di verificare il comportamento dell'oscillatore chimico sottoposto ad un forcing periodico o caotico di intensità costante. Le caratteristiche della dinamica del corpo molitore all'interno del reattore dipendono dai parametri di funzionamento del dispositivo meccanico. Il coefficiente di restituzione (f), in particolare, mostra di essere un parametro critico nella transizione da regimi periodici a patterns caotici (Cap. 1).

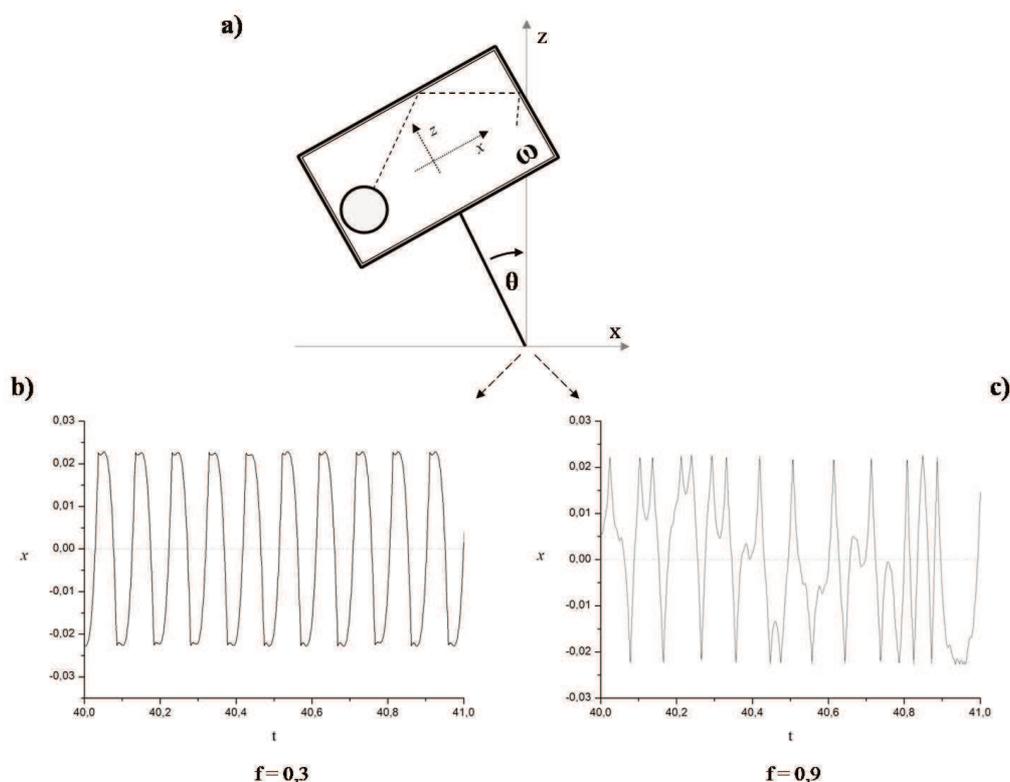


Figura 6.3. Modello del sistema meccanochimico (a) ed evoluzione temporale dello spostamento lungo l'asse x del corpo molitore per $f=0,3$ (b) e $f=0,9$ (c) quando la frequenza del mulino è di 10,3 Hz.

In figura 6.3b e c è riportata l'evoluzione temporale dello spostamento lungo l'asse x del corpo molitore per due diversi coefficienti di restituzione.

Vista l'elevata frequenza di funzionamento del dispositivo (8-20 Hz) rispetto a quella dell'oscillatore (0,1-0,01 Hz) sono possibili scenari di sincronizzazione del tipo $m:n$. Si sono scelte condizioni che incrementassero per quanto possibile la frequenza dell'oscillatore chimico, abbassando nel contempo la frequenza di lavoro del mulino (fino a 0,3 Hz) per tenere basso il valore del rapporto di sincronizzazione. Per evitare che la ridotta frequenza di oscillazione del braccio meccanico imponesse di considerare l'accelerazione di gravità nel modello dinamico, si è condotta questa prima serie di esplorazioni in una geometria quasi lineare; il reattore, infatti, ha l'usuale larghezza, ma la sua altezza è uguale al diametro della sfera molitrice (Fig. 6.4a).

Per lo scambio vengono considerati solo gli impatti sulle basi del reattore. Lo sposta-

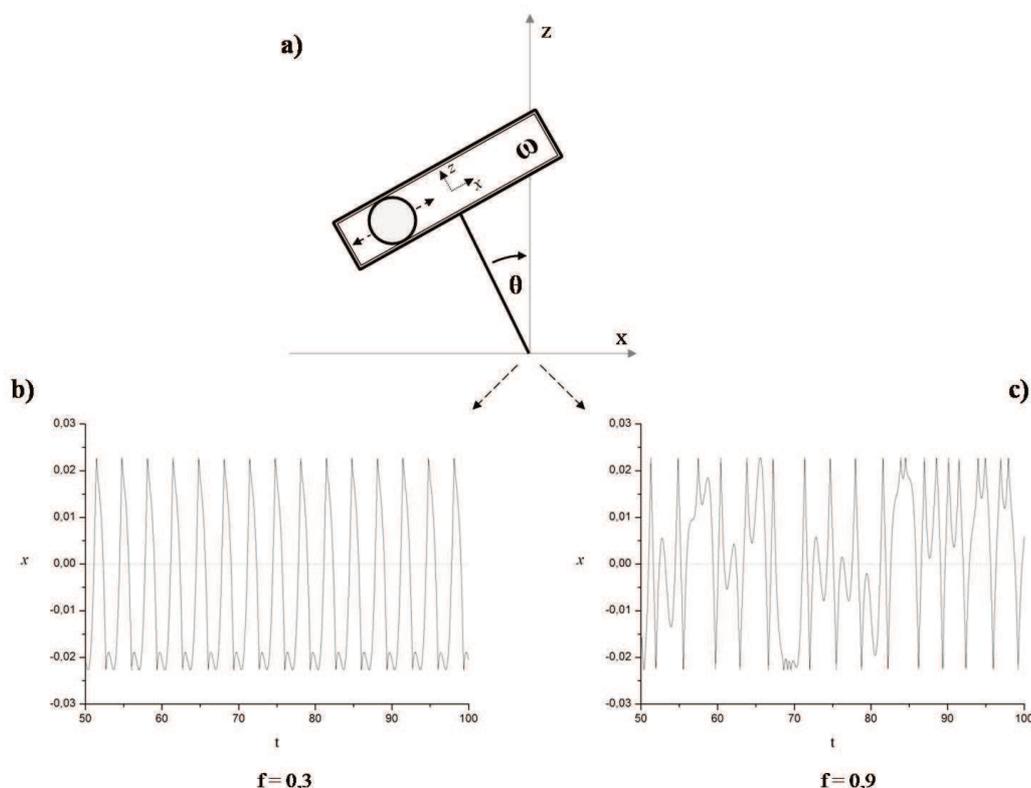


Figura 6.4. Modello del sistema lineare (a) ed evoluzione temporale dello spostamento lungo l'asse x del corpo molitore per $f=0,3$ (b) e $f=0,9$ (c) quando la frequenza del mulino è di 0,3 Hz.

mento della sfera lungo l'asse x mostra l'andamento osservato nel caso rettangolare rispetto alla dipendenza dal coefficiente di restituzione. Questo, infatti, si rivela cruciale nella transizione da regimi periodici a regimi caotici. In figura 6.4b e c è riportata l'evoluzione temporale dello spostamento lungo l'asse x del corpo molitore per due diversi coefficienti di restituzione (0,3 e 0,9 rispettivamente).

La variazione della costante Ex consente di esplorare i diversi scenari di accoppiamento, permettendo di ricostruire le regioni di sincronizzazione nello spazio dei parametri. Variando i parametri mecanochimici si trovano i comportamenti attesi per il sistema accoppiato, le consuete dipendenze tra la frequenza di locking, il detuning e l'ampiezza del forcing.

A titolo di esempio si mostra il caso in cui la frequenza naturale dell'oscillatore chimico è di 0,125 Hz la frequenza del mulino è di 0,3 Hz, il coefficiente di restituzione f è posto

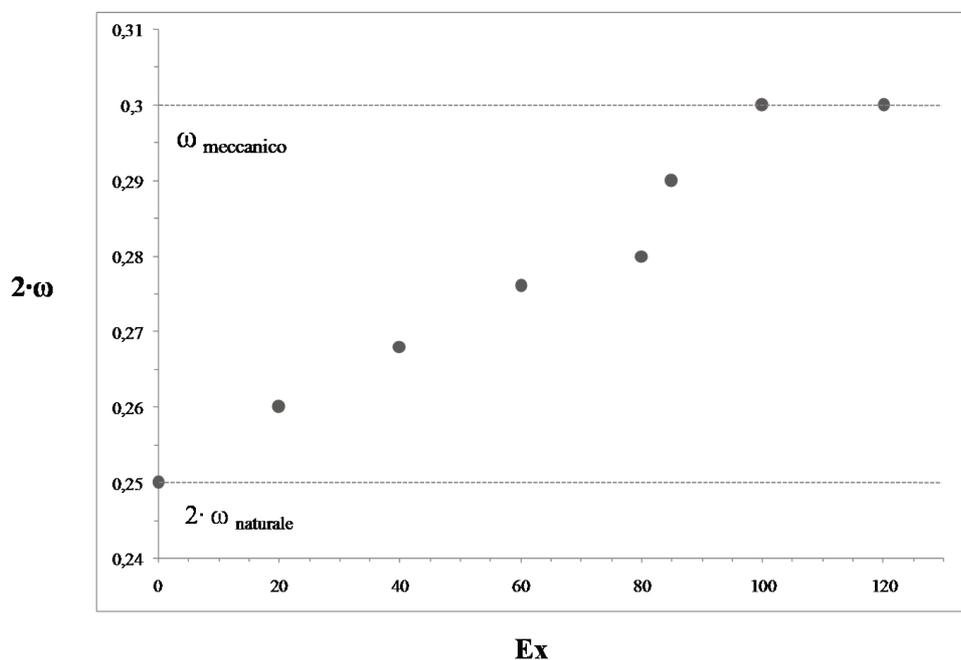


Figura 6.5. Variazione del doppio della frequenza dell'oscillatore B-Z accoppiato (2ω) in funzione della costante di scambio Ex , quando la frequenza del mulino è di 0,3 Hz e $f=0,3$.

uguale a 0,3 e si varia la costante di scambio Ex da 0 a 150. Come già considerato, ci si aspetta di osservare uno schema di sincronizzazione del tipo 1:2 tra l'oscillatore chimico e quello meccanico.

Per meglio enfatizzare l'effetto della costante di scambio, si riporta in figura 6.5 la variazione del doppio della frequenza (ω) dell'oscillatore B-Z accoppiato al crescere del valore di Ex .

Al crescere dell'entità dell'interazione la frequenza dell'oscillatore B-Z è trascinata verso quella della forzante meccanica (in realtà verso la sua metà). Quando l'ampiezza della forzante raggiunge un valore critico l'oscillatore chimico aggancia quello meccanico con una sincronizzazione del tipo 1:2.

E' possibile descrivere la regione di sincronizzazione in termini della lingua di Arnold per il sistema di oscillatori accoppiati. La regione di sincronizzazione, in questo caso, descrive l'aggancio della frequenza dell'oscillatore chimico ad un multiplo razionale della frequenza dell'oscillatore meccanico. In figura 6.6 è riportata una rappresentazione nella quale la frequenza naturale ω_0 dell'oscillatore chimico varia nell'intervallo

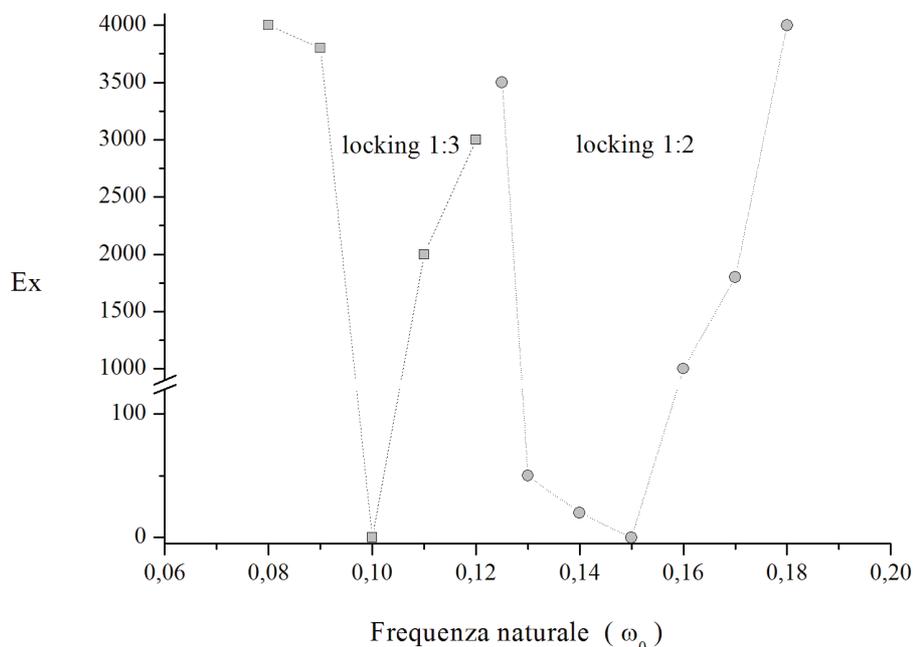


Figura 6.6. Regioni di sincronizzazione per oscillatori con $0,07 \text{ Hz} < \omega_0 < 0,18 \text{ Hz}$ quando la frequenza dell'oscillatore meccanico è di $0,3 \text{ Hz}$ e $f=0,3$. La possibilità di locking del tipo $1 : n$ attrae verso una nuova regione di sincronizzazione gli oscillatori con frequenza naturale crescente.

$[0,07; 0,13] \text{ Hz}$, l'oscillatore meccanico ha frequenza $\omega=0,3 \text{ Hz}$ e il coefficiente di restituzione $f=0,3$. L'esplorazione è condotta in condizioni nelle quali l'oscillatore chimico è trascinato verso un locking di tipo $1:3$ dalla forzante meccanica. Spostandosi verso frequenze maggiori, infatti, l'oscillatore tende con maggiore efficienza verso un'altra regione di sincronizzazione, verso un aggancio di tipo $1:2$, cadendo nella lingua dell'oscillatore con frequenza naturale $0,15 \text{ Hz}$ (Fig. 6.6).

Osservazioni meno intuitive si possono condurre modificando la dinamica del corpo molitore attraverso la modulazione del coefficiente di restituzione. Si rivela decisiva, infatti, la possibilità di modificare lo schema temporale degli impatti che influisce direttamente sulla dinamica di accoppiamento. In particolare, a parità di costante di scambio ($Ex=150$), si scelgono tre regimi ($f=0,3 ; 0,4$ e $0,9$) nei quali il numero di impatti in 100 secondi è paragonabile, ma l'efficienza della sincronizzazione è piut-

tosto differente. Il comportamento dei tre sistemi accoppiati, riassunto nella tabella

Tabella 6.1. Efficienza della sincronizzazione per diversi coefficienti di restituzione.

f	Numero di impatti in 100 s	Efficienza della sincronizzazione
0,3	60	Sincronizza
0,4	82	Sincronizza
0,9	77	Non-sincronizza

6.1, mostra come, nonostante il numero di impatti nell'intervallo di tempo considerato sia confrontabile, il regime dinamico del sistema si riveli determinante nel governare l'efficienza dell'accoppiamento. In particolare, per $f=0,3$ e $0,4$ le dinamiche del corpo molitore all'interno del reattore mostrano un andamento periodico in cui gli impatti si distribuiscono in maniera uniforme nel dominio temporale e la frequenza dominante è quella dell'oscillazione del braccio meccanico; per $f=0,7$ il sistema si trova, invece, in un regime dinamico caotico nel quale la distribuzione degli impatti mostra pattern non intuitivi e topologicamente complessi. L'aspetto notevole è che la scansione spazio-temporale degli impatti si evidenzia come il fattore cruciale che influenza l'emergere della sincronizzazione dall'accoppiamento degli oscillatori.

6.3 Accoppiamento di oscillatori chimici

Nel caso appena analizzato lo schema di accoppiamento prevedeva un forcing costante, realizzato attraverso l'aggiunta di una quota fissata (Ex) di due intermedi nel modello cinetico dell'oscillatore.

Nel prosieguo anche il corpo molitore rappresenterà un oscillatore chimico, con la propria dinamica temporale. Il modello del reattore sarà riportato alla geometria rettangolare. Lo scambio si realizzerà sempre in corrispondenza degli impatti con la parete (sede della popolazione di oscillatori chimici), ma la sua entità varierà in ragione della differenza nella concentrazione di due intermedi nello step temporale in cui avviene l'impatto. Lo scambio sarà modulato da una costante di scambio (K_{ex}).

Si considera il caso più semplice di due oscillatori autonomi interagenti; il primo è il corpo molitore, il secondo è l'intero perimetro del reattore (Fig. 6.7a). In questo

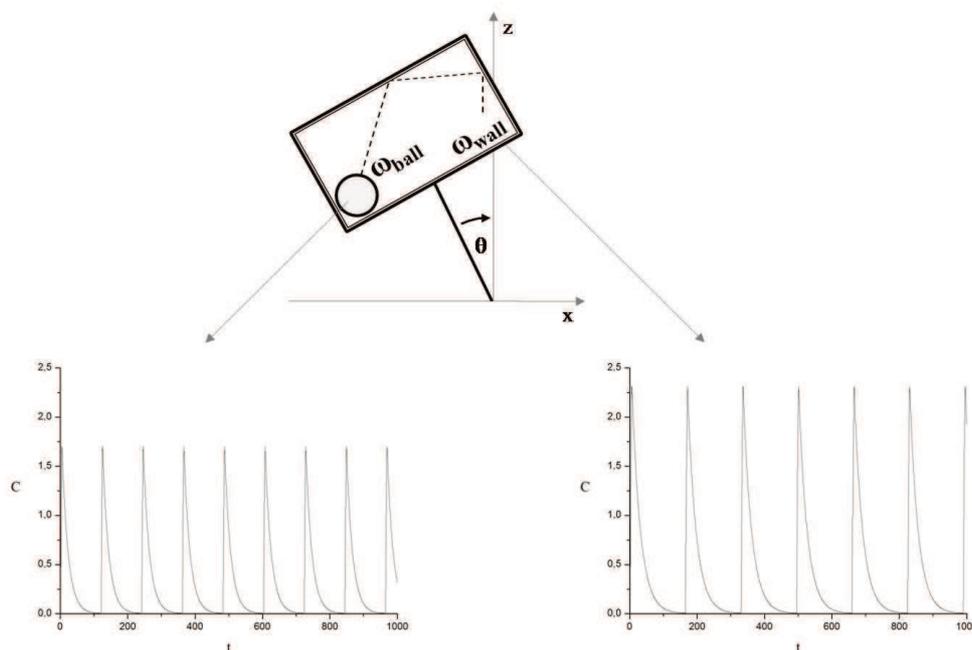


Figura 6.7. Accoppiamento di due oscillatori autonomi che hanno sede, rispettivamente, sul corpo molitore (ball) e sul perimetro del reattore (wall). In (a) è rappresentato lo schema del modello mecano-chimico, in (b) e (c) sono riportati gli andamenti degli oscillatori autonomi non accoppiati associati, rispettivamente, alla sfera molitrice e alla parete del reattore. La concentrazione è espressa in moli/litro, il tempo in secondi.

caso ogni urto influenza la dinamica di accoppiamento dei due oscillatori. A titolo esemplificativo si riporta l'andamento della concentrazione di uno degli intermedi nel tempo per i due oscillatori chimici non accoppiati ($K_{ex}=0$). In particolare, in figura 6.7b è riportato l'andamento dell'oscillatore associato al corpo molitore (con frequenza $\omega_{ball} = 8,4 \cdot 10^{-3}$), mentre in figura 6.7c quello associato alle pareti del reattore (con frequenza $\omega_{wall} = 6,0 \cdot 10^{-3}$). Si analizza il già citato ruolo dei parametri del sistema nel processo di sincronizzazione. Tra quelli di tipo meccanico si considerano la geometria del reattore (circolare o rettangolare), la sua frequenza di oscillazione e il coefficiente di restituzione; tutti influenzano il numero e la topologia degli impatti in un certo intervallo di tempo, in modo da determinarne la distribuzione di probabilità. Parametri chimici sono la costante di scambio e la differenza di fase degli oscillatori. Essi sono direttamente coinvolti nella efficienza dell'accoppiamento; il primo determina l'intensità dell'interazione tra gli oscillatori; la crescita del secondo, al contrario, rende il processo

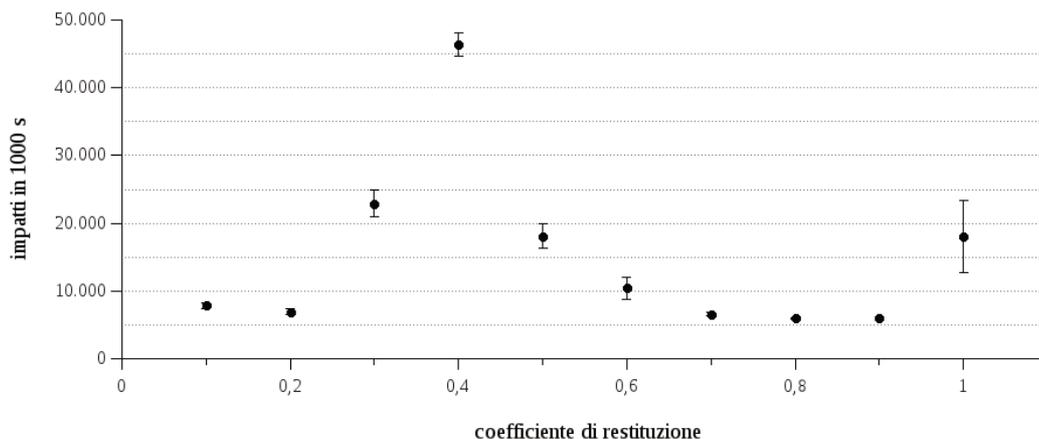


Figura 6.8. Numero di impatti raccolti in 100 s per valori del coefficiente di restituzione f che variano nell'intervallo $(0; 1]$.

di sincronizzazione più difficile e influenza l'eventuale frequenza di locking.

Come atteso, si trova che il processo di sincronizzazione è favorito da valori elevati della costante di scambio.

L'efficienza della sincronizzazione aumenta con la frequenza delle collisioni; è favorita, quindi, da elevate frequenze di funzionamento del dispositivo.

Il ruolo della geometria del reattore e l'influenza del coefficiente di restituzione, invece, non sono altrettanto banali. Una volta fissati gli altri parametri, nella geometria circolare si trova un numero di collisioni per minuto circa un ordine di grandezza superiore rispetto a quella rettangolare.

Il coefficiente di restituzione, a sua volta, mostra una correlazione fortemente non lineare con la frequenza delle collisioni. Per una geometria rettangolare e una certa frequenza di lavoro del dispositivo (10,3 Hz) si trovano i risultati riportati in figura 6.8.

Come esempio di indagine si riporta in tabella l'evoluzione della frequenza di locking in una geometria rettangolare, fissati il coefficiente di restituzione ($f=0,8$) e la costante di scambio ($K_{ex}=150$) e al variare della differenza di fase degli oscillatori. La frequenza dell'oscillatore associato al corpo molitore è tenuta costante ($\omega_{wall} = 6,0 \cdot 10^{-3}$) e viene fatta variare quella dell'oscillatore associato alle pareti (ω_{ball}). La simulazione è condotta per 1000 s. I risultati sono raccolti nella tabella 6.2 e graficati in figura 6.9.

Come prevedibile, l'incremento della differenza di fase comporta la crescita della fase

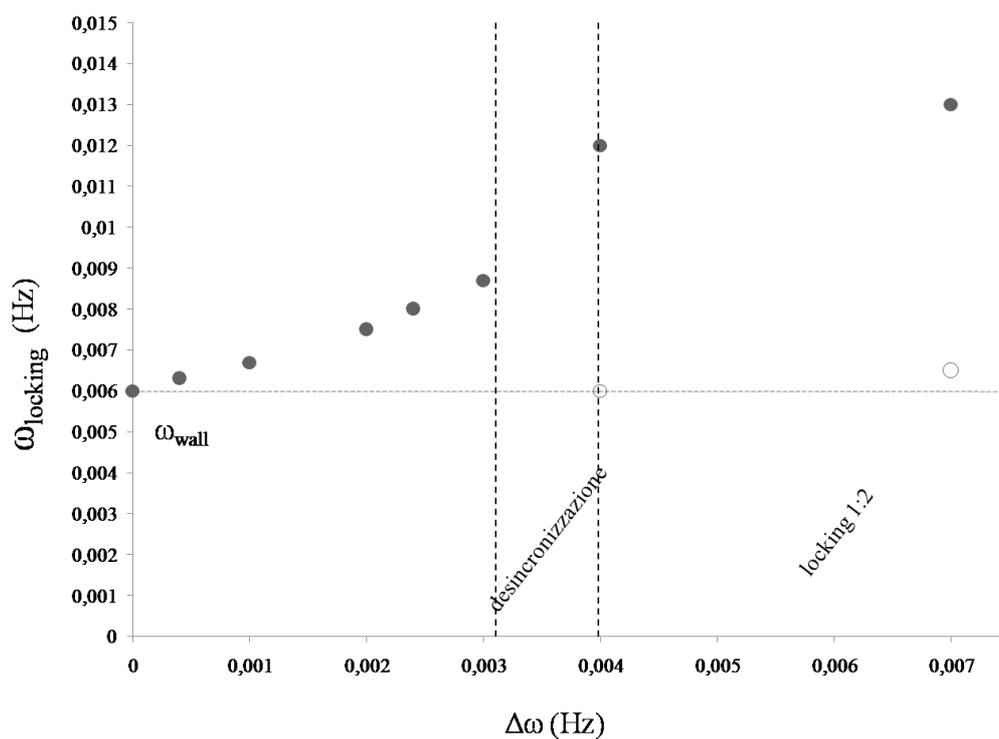


Figura 6.9. Evoluzione della frequenza di locking al variare della differenza di fase degli oscillatori. La frequenza dell'oscillatore associato alle pareti è tenuta costante ($\omega_{wall} = 6,0 \cdot 10^{-3}$) mentre viene fatta variare quella dell'oscillatore associato al corpo molitore (ω_{ball}). Nel dominio in cui il locking è di tipo 1:2 la frequenza d'aggancio del corpo molitore è rappresentata con il cerchio pieno, quella della parete con un cerchio vuoto. La simulazione è condotta per 1000 s in una geometria rettangolare, fissati il coefficiente di restituzione ($f=0,8$) e la costante di scambio ($K_{ex}=150$).

ω_{ball}	$\Delta\omega = (\omega_{ball} - \omega_{wall})$	$\omega_{locking}$
$6,0 \cdot 10^{-3}$	0	0,0060
$6,4 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,0063
$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,0067
$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,0075
$8,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,0080
$9,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,0087
$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	Desincronizzazione
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0.0060 : 0.0120 (Locking 1:2)
$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0.0065 : 0.0130 (Locking 1:2)

Tabella 6.2. Evoluzione della frequenza di locking al variare della differenza di fase degli oscillatori.

di locking. E' interessante osservare che l'ulteriore incremento di $\Delta\omega$ porta a scenari alternativi di desincronizzazione e aggancio di fase 1:n, con crescente n . In figura 6.9 le frequenze di locking degli oscillatori associati al corpo molitore e alla parete sono rappresentate, rispettivamente, con un cerchio pieno e uno vuoto.

Nella regione di confine dello spazio dei parametri, tra scenari di sincronizzazione e non-sincronizzazione, si osservano comportamenti complessi e non ovvi. Con il coefficiente di restituzione (f) posto a 0,2 il numero di impatti in 1000 secondi è circa $6,5 \cdot 10^4$.

In particolare, quando l'oscillatore associato alla parete ha frequenza $\omega_{wall} = 6,0 \cdot 10^{-3}$, quello associato al corpo molitore ha frequenza $\omega_{ball} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ e la costante di scambio K_{ex} è posta uguale a 102, notiamo un intreccio di pattern di aggancio e di non-aggancio tra le frequenze degli oscillatori (Fig.6.10).

Per enfatizzare il ruolo della distribuzione spazio-temporale degli impatti si considera un diverso coefficiente di restituzione ($f=0.8$) che porta ad un numero di impatti confrontabile (di poco inferiore) nell'intervallo di tempo considerato (circa $6,0 \cdot 10^4$ in 1000 secondi). Il risultato è una perfetta sincronizzazione.

L'esplorazione della distribuzione temporale degli impatti per i due diversi regimi ($f=0,2$ e $f=0,8$) permette di osservare notevoli differenze; nel caso di $f=0,2$, in particolare, osserviamo cluster di collisioni concentrate in brevi intervalli di tempo (Fig.

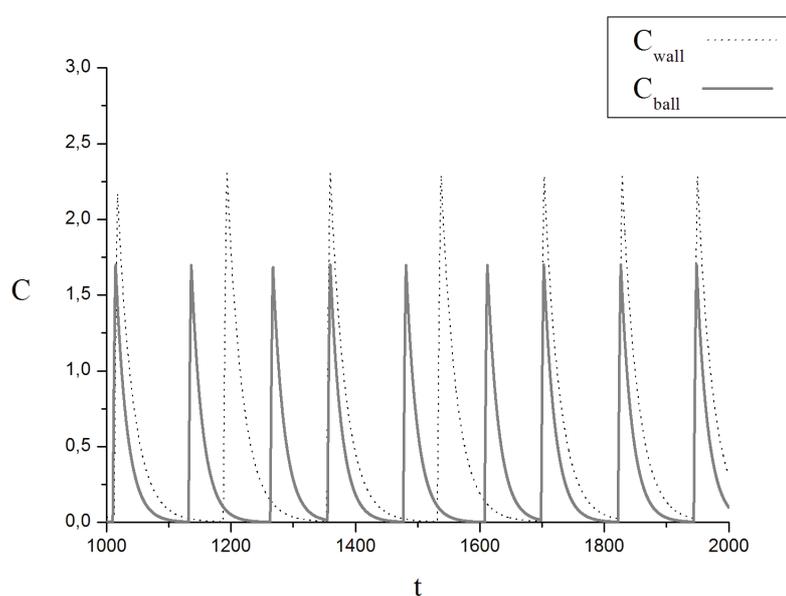


Figura 6.10. Accoppiamento dei due oscillatori associati, rispettivamente, alla parete del reattore (frequenza naturale $\omega_{wall} = 6,0 \cdot 10^{-3}$) e al corpo molitore (frequenza naturale $\omega_{ball} = 8,4 \cdot 10^{-3}$). La simulazione è condotta per 1000 s in una geometria rettangolare, fissati il coefficiente di restituzione ($f=0,2$) e la costante di scambio ($K_{ex}=102$). La concentrazione è espressa in moli/litro, il tempo in secondi.

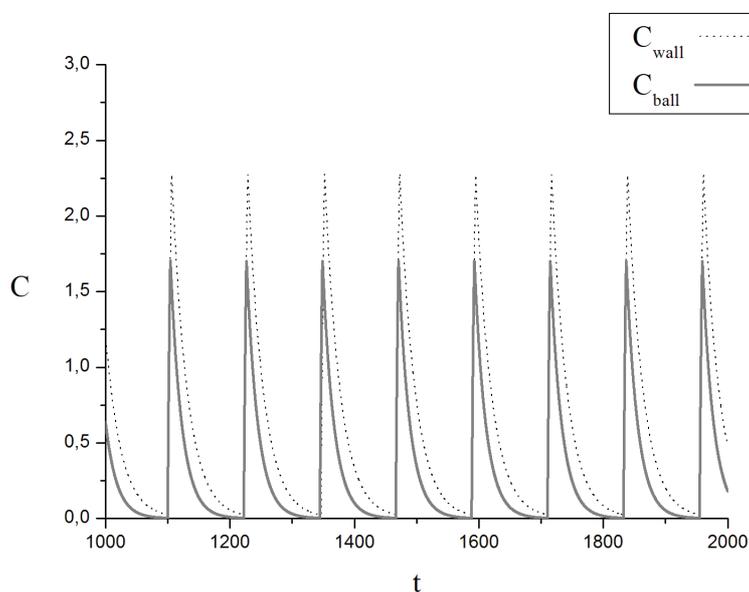


Figura 6.11. Accoppiamento dei due oscillatori associati, rispettivamente, alla parete del reattore (frequenza naturale $\omega_{wall} = 6,0 \cdot 10^{-3}$) e al corpo molitore (frequenza naturale $\omega_{ball} = 8,4 \cdot 10^{-3}$). La simulazione è condotta per 1000 s in una geometria rettangolare, fissati il coefficiente di restituzione ($f=0,8$) e la costante di scambio ($K_{ex}=102$). La concentrazione è espressa in moli/litro, il tempo in secondi.

6.12).

L'interdipendenza delle distribuzioni nello spazio e nel tempo delle collisioni potrebbe essere la causa dell'osservazione controintuitiva di una sincronizzazione migliore con un minor numero di impatti nel tempo. Nel caso di $f=0,2$, infatti, i cluster di impatti raccolgono in un breve intervallo di tempo un gran numero di scambi che potrebbe essere poco significativo nell'avanzamento temporale del modello numerico in relazione alla scala temporale che caratterizza gli oscillatori chimici.

Per confermare questa ipotesi, si ricalcola il numero di impatti, impostando il modello numerico perché conteggi una sola volta le collisioni di un cluster. Si ottiene, in questo modo, un numero molto inferiore di collisioni rispetto al caso con $f=0,8$. Il numero di impatti così ottenuto, distribuiti nell'intervallo di tempo considerato, è utilizzato per realizzare un modello numerico nel quale la scansione temporale di tali collisioni viene randomizzata. Si impone, cioè, una distribuzione temporale casuale degli impatti ricalcolati eliminando i cluster. Lo schema di accoppiamento così realizzato consente

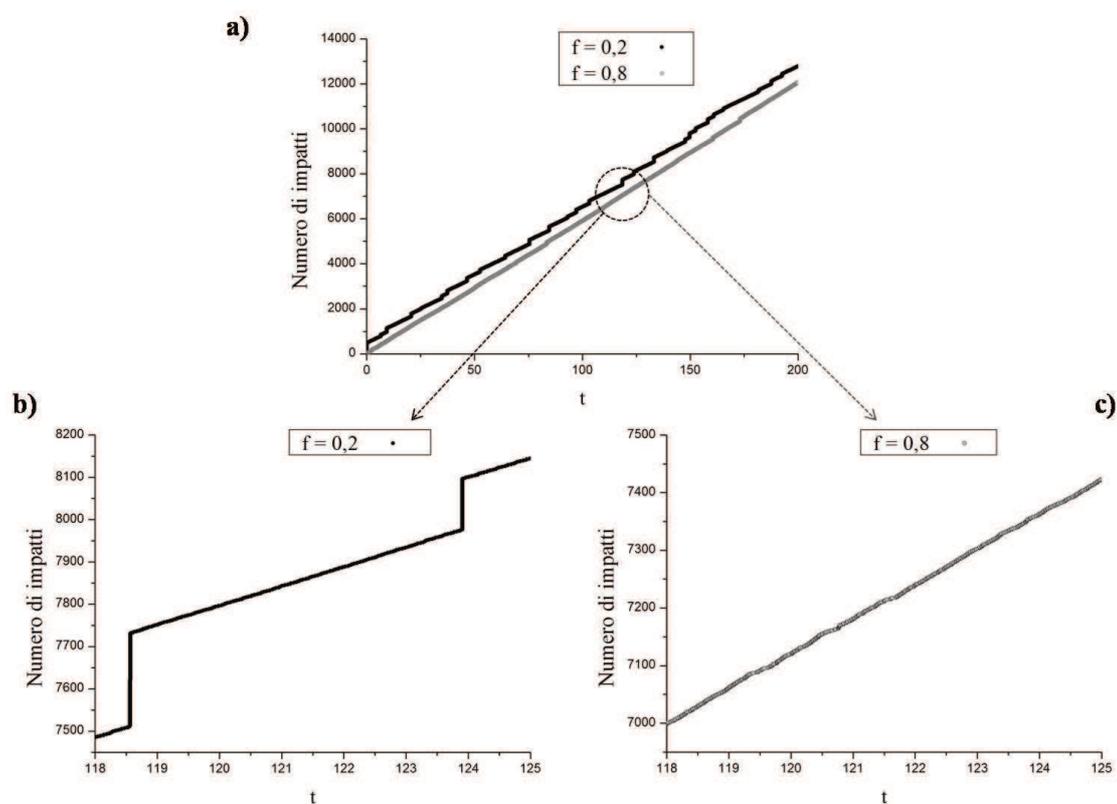


Figura 6.12. Distribuzione temporale degli impatti per due diversi regimi meccanici corrispondenti a $f=0,2$ e $f=0,8$ (a). Dettaglio della distribuzione per $f=0,2$ (b) e $f=0,8$ (c).

di ritrovare il comportamento del sistema originale, conferma il ruolo marginale dei cluster d'impatti nell'avanzamento numerico del modello e porta una prova del fatto che il pattern spazio-temporale delle collisioni è essenziale per determinare l'efficienza dell'accoppiamento.

6.4 Discussioni conclusive

È ampiamente riconosciuta l'importanza dei sistemi di oscillatori autonomi accoppiati non-localmente e il ruolo chiave delle caratteristiche dell'accoppiamento nella loro possibilità di esibire comportamenti non banali e organizzati.

La capacità di governare le caratteristiche dinamiche del corpo molitore all'interno di un reattore mecanochimico può essere utilizzata per governare gli schemi di accoppiamento di una popolazione di oscillatori chimici auto-sostenuti collocati sulle pareti del reattore.

Il framework sviluppato implementa lo schema cinetico di un oscillatore B-Z nel modello numerico di un dispositivo mecanochimico, consentendo di esplorare scenari differenti sia dal punto di vista meccanico (modulando la frequenza di oscillazione del dispositivo, il coefficiente di restituzione degli impatti, la geometria e la dinamica del reattore) che chimico (suddividendo il perimetro del reattore in un numero arbitrario di oscillatori chimici, ciascuno con la propria frequenza naturale, governata dalla concentrazione iniziale del substrato organico della reazione).

La possibilità di correlare le caratteristiche dinamiche del sistema con la topologia della distribuzione degli impatti consente di utilizzare la dinamica del corpo molitore per trasferire l'informazione di scambio a un sistema di oscillatori chimici, con l'obiettivo di studiarne le dinamiche di accoppiamento e governare l'emergere di comportamenti collettivi e proprietà emergenti. Nella sua versione più semplice, quella in cui la parete ospita un solo oscillatore chimico e il corpo molitore trasferisce ad ogni impatto una quota fissata (ma modulabile) di due degli intermedi, il sistema mostra i comportamenti attesi nel caso di accoppiamento tra un oscillatore auto-sostenuto ed una forzante esterna pulsante, in termini di efficienza nella sincronizzazione. Si rende evidente, però, l'importanza del regime dinamico della sfera nel processo di accoppiamento, in particolare nel passaggio da domini periodici a scenari caotici. Il modello numerico del sistema

meccanochimico accoppiato mostra il ruolo cruciale della topologia spazio-temporale degli impatti in termini di distribuzione dello scambio di informazione. Per enfatizzare tale ruolo è possibile modificare il sistema collocando un oscillatore B-Z anche sulla superficie del corpo molitore. In questo modo ad ogni impatto i due oscillatori scambiano una quota di due degli intermedi; tale quota è proporzionale alla differenza tra le concentrazioni dell'intermedio nei due oscillatori chimici al momento dell'impatto. La costante di proporzionalità K_{ex} si aggiunge agli altri parametri meccanochimici nella descrizione del sistema accoppiato. Anche in questo caso l'esplorazione dello spazio dei parametri del sistema consente di ritrovare tutti i comportamenti collettivi previsti per gli oscillatori; in determinate condizioni, invece, si osservano scenari controintuitivi attribuibili alle caratteristiche topologiche dei pattern spazio-temporali degli impatti osservati, dovuti a loro volta alla crescente complessità delle dinamiche di accoppiamento.

Il framework proposto consente di controllare e modulare le dinamiche di accoppiamento non-locali di gruppi di oscillatori in un sistema meccanochimico, permettendo di esplorare l'interazione delle diverse variabili coinvolte nel processo di sincronizzazione. Lo schema di accoppiamento può essere arricchito suddividendo il perimetro del reattore in un numero crescente di slot che ospitano altrettanti oscillatori, ciascuno con la propria frequenza naturale. La diversa probabilità di ciascuno slot di essere visitato dal corpo molitore è controllabile attraverso la modulazione dei parametri meccanici del sistema e definisce il pattern dell'interazione che tende ad accoppiare la popolazione di oscillatori. Questo consente di esplorare in maniera controllata scenari di crescente complessità e di caratterizzare l'efficienza del corrispondente schema di accoppiamento.

Bibliografia

- [1] H. Haken. *Synergetics: Introduction and advanced topics*. Springer Science & Business Media, New York, 2013.
- [2] H. Haken. *Brain dynamics: an introduction to models and simulations*. Springer Science & Business Media, New York, 2007.
- [3] A. T. Winfree. *The geometry of biological time*. Springer Science & Business Media, New York, 2001.
- [4] A. Pikovsky, M. Rosenblum e J. Kurths. *Synchronization: a universal concept in nonlinear sciences*. Cambridge university press, New York, 2003.
- [5] Y. Kuramoto. *Chemical oscillations, waves, and turbulence*. Springer Science & Business Media, New York, 2012.
- [6] S. H. Strogatz e I. Stewart, *Scientific American - American edition* **269**, 68-68, 1993. "Coupled oscillators and biological synchronization"
- [7] L. M. Pecora e T. L. Carroll, *Physical review letters* **64.8**, 821, 1990. "Synchronization in chaotic systems."
- [8] L. Kocarev e U. Parlitz, *Physical review letters* **77.11**, 2206, 1996. "Synchronizing spatiotemporal chaos in coupled nonlinear oscillators."
- [9] L. Chen et al., *Bioinformatics* **21.11**, 2722-2729, 2005. "Noise-induced cooperative behavior in a multicell system."
- [10] A. Nandi et al., *Physical Review E* **76.4**, 041136, 2007.

-
- [11] A. Pikovsky, M. G. Rosenblum e J. Kurths, *Europhysics Letters* **34.3**, 165, 1996.
- [12] Y. Kuramoto, *Progress of Theoretical Physics* **94.3**, 321-330, 1995. "Coupled oscillators and biological synchronization"
- [13] Y. Kuramoto e N. Hiroya, *Physical review letters* **76.23**, 4352, 1996. "Origin of power-law spatial correlations in distributed oscillators and maps with nonlocal coupling."
- [14] Y. Kuramoto, B. Dorjsuren e N. Hiroya, *Physical review letters* **81.16**, 3543, 1998. "Multiaffine chemical turbulence."
- [15] Y. Kuramoto, N. Hiroya e B. Dorjsuren, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **288.1**, 244-264, 2000.
- [16] Y. Kuramoto. *Nonlinear Dynamics and Chaos: Where do we go from here? (Chapter 9)*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002.
- [17] R. J. Field, E. Koros e R. M. Noyes. *J. Am. Chem. Soc.*, *94* **8649-8664**, 1972, .
- [18] F. Delogu, *Solid phase reactivity under mechanical processing condition. Structural evolution and trasformation kinetics*, Tesi di Ph.D. thesis, Università di Università degli studi di Sassari, Anno Accademico 1999.

Conclusioni

Il programma di ricerca sviluppato durante questo Dottorato ha previsto la realizzazione di un modello formale *ab initio* di un sistema dinamico complesso e non-lineare, come lo sono i sistemi meccanochimici che rivestono particolare interesse nell'ambito della scienza dei materiali. Tali sistemi sono dominati da processi che operano a grande distanza dall'equilibrio. La complessità strutturale di questi sistemi si manifesta, ad esempio, nell'emergere di dinamiche altamente periodiche e di transizioni al caos. Per investigare questi fenomeni si è dapprima sviluppato un approccio modellistico di tipo numerico che fosse in grado di descrivere la dinamica di un corpo molitore guidato da una sorgente meccanica; successivamente si è proceduto alla caratterizzazione della dinamica di uno o più corpi molitori, con particolare riferimento alla distribuzione degli urti e dell'energia da essi trasferita, con l'obiettivo di controllare la cinetica chimica di un sistema reattivo posto all'interno del dispositivo sperimentale.

Le simulazioni numeriche hanno mostrato come le traiettorie della sfera all'interno del dispositivo manifestino, a seconda dei vincoli sperimentali, transizioni da regimi caotici a periodici e viceversa. L'esplorazione della dinamica della sfera all'interno del mulino è stata posta in relazione con la caratterizzazione della topologia spazio-temporale delle collisioni alle pareti del reattore in una vasta gamma di condizioni di lavoro, mostrando come il set d'impatti mostri un'impronta multifrattale. È stato così possibile ricostruire la distribuzione dell'informazione veicolata dagli eventi impattivi durante un processo di ball-milling, portando un contributo di metodo verso una progettazione più razionale e ottimizzata dei tipici trattamenti meccanici delle polveri. Più in generale, si è consolidata la consapevolezza della stretta correlazione tra le caratteristiche dinamiche di un sistema e le proprietà topologiche dell'attrattore che questo sottende.

La naturale evoluzione del percorso ha condotto verso lo sviluppo del modello numerico affinché simulasse un sistema a molti corpi. Questo permette potenzialmente di descrivere i comportamenti collettivi delle polveri all'interno del reattore, eventualmente in presenza di corpi molitori.

La possibilità di mettere in relazione le caratteristiche dinamiche del sistema con la topologia della distribuzione degli impatti ha consentito di utilizzare la dinamica del corpo molitore per trasferire l'informazione chimica attraverso lo scambio con un substrato reattivo oscillante localizzato nelle pareti del reattore. Il controllo delle dinamiche

meccaniche all'interno del reattore, infatti, può veicolare processi chimici. Quest'ultimo può avvenire attraverso il trasferimento di energia cinetica utile all'attivazione di substrati reattivi, ma anche come scambio di specie chimiche. Il sistema reattivo oscillante implementato è quello della reazione di Belousov-Zhabotinsky.

Mediante il codice sviluppato si è potuta simulare la cinetica di un sistema di oscillatori chimici accoppiati in maniera non locale grazie alla dinamica del corpo molitore. Associando alla sfera e alla parete del reattore due o più oscillatori chimici, ciascuno con la propria frequenza, è stato possibile realizzarne l'accoppiamento mediante lo scambio di uno o più intermedi di reazione in occasione di un impatto. I parametri meccanici e chimici del sistema giocano un ruolo fondamentale e possono essere modulati per controllare la distribuzione spazio-temporale degli impatti, influenzando la dinamica di accoppiamento degli oscillatori e inducendo l'emergere di comportamenti collettivi quali la sincronizzazione.

I risultati hanno consentito di ricostruire gli scenari di accoppiamento nello spazio dei parametri. Nelle regioni di confine, tra comportamenti altamente sincronizzati e completa desincronizzazione, si rende esplicito il ruolo cruciale della distribuzione spazio-temporale del segnale d'accoppiamento nel determinare il comportamento del sistema. A differenza di altri metodi che coinvolgono feedback ottici o elettrochimici, in questa tesi si è mostrata la possibilità di utilizzare un controllo meccanico nel trasferimento dell'informazione utile per l'accoppiamento di substrati reattivi oscillanti. I risultati di questo lavoro potrebbero, quindi, aprire la strada a nuovi metodi per l'esplorazione delle dinamiche collettive di popolazioni di oscillatori.

Appendici

Appendice I:

Modellizzazione del sistema meccanico con un corpo molitore

```
PROGRAM VIAL_MOTION_BALL
```

```
! ===== !  
! Il programma simula il moto di una sfera all'interno !  
! di una geometria cilindrica. Il moto è indotto dal !  
! trasferimento di energia cinetica dal reattore alla !  
! sfera. Al vial è imposto un movimento roto-traslazionale. !  
! ===== !
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
INTEGER      :: i, j, k, nimp_x, nimp_yz, n_iter, spy, iter_sec  
REAL(KIND=8) :: t, x, y, z, xbig, ybig, zbig, xbig_new, ybig_new,&  
              zbig_new, vx, vy, vz, Vxbig, Vybig, Vzbig, V_ro,&  
              V_fi, alfa_zero, theta_zero, frequenza, omega,&  
              R, delta, ht, raggio,rsfera, seconds, vrad_old,&  
              vx_old  
REAL(KIND=8)  :: alfa,theta,h,costh,cosal,deral,derth,derderal,&  
              rad,vrad,vtan,cosbet,sinbet,sinal,sinth,vtot,f  
REAL(KIND=8), PARAMETER  :: PI = 3.141593
```

```
! ===== !
! Parametri del sistema !
! ===== !
R          = 0.10d0          ! Lunghezza del braccio
frequenza = 18.30d0         ! Frequenza oscillazione del braccio
omega     = 2.0d0*PI*frequenza
delta     = PI              ! Sfasamento
alfa_zero = PI/12.0d0      ! Angolo massimo sul piano equatoriale
theta_zero = PI/12.0d0     ! Angolo massimo sul piano verticale
raggio    = 0.0190d0       ! Raggio di base della giara
h         = 0.0290d0       ! Semialtezza della giara
rsfera    = 0.00620d0      ! Raggio della sfera
f         = 1.00d0         ! Coefficiente di restituzione
! ===== !
! Condizioni iniziali !
! ===== !
ht        = 0.00001d0      ! Step di integrazione numerica
t         = 0.0d0          ! Tempo
nimp_x    = 0              ! Counter degli impatti sulle basi
seconds   = 50.0d0        ! Numero di secondi della simulazione
iter_sec  = INT(1.0d0/ht) ! Iterazioni per secondo
n_iter    = INT(1.0d0/ht*seconds+1.0)
                                     ! durata della simulazione in iterazioni

! Check sui parametri di input !
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) ' ===== Check sui Parametri ===== '
WRITE(*,*)
WRITE(*, '(A,I8)') ' Numero Iterazioni = ', n_iter

! Inizialmente la sfera si trova in stato di quiete !
! sulla parete della giara, a metà della sua altezza. !
```

```
! Posizione della sfera nel sistema non-inerziale:
x = 0.00d0
y = 0.0d0
z = -0.01280d0

! Vettore velocità nel sistema inerziale
Vxbig      = 0.0d0
Vybig      = 0.0d0
Vzbig      = 0.0d0

! Vettore velocità nel sistema non-inerziale
vx  = 0.0d0
vy  = 0.0d0
vz  = 0.0d0

! Variabili ausiliarie per il calcolo della posizione !
! nel sistema di riferimento inerziale                !
theta = theta_zero * SIN(omega * t)
alfa  = alfa_zero * COS(omega * t + delta)
costh = COS(theta)
sinth = SIN(theta)
cosal = COS(alfa)
sinal = SIN(alfa)

! Ricalcolo delle posizioni nel sistema inerziale !
! a partire dall'input non-inerziale            !
xbig = (x*cosal + y * sinal) * costh + (z+R) * sinth
ybig = - x*sinal + y*cosal
zbig = -(x*cosal + y*sinal) * sinth + (z+R) * costh

!Apri un file per la scrittura
OPEN(UNIT=1, FILE='vial_motion_ball.dat', STATUS='UNKNOWN')
```

```
DO i = 1, n_iter

    t = t + ht                ! Aggiorna tempo

    ! Posizione aggiornata sistema inerziale. Gli avanzamenti      !
    ! della sfera sono calcolati in questo sistema di riferimento !
    ! secondo l'algoritmo di Verlet approssimato al primo termine. !
    xbig_new = xbig + Vxbig*ht
    ybig_new = ybig + Vybig*ht
    zbig_new = zbig + Vzbig*ht

    ! Variabili ausiliarie per il calcolo della posizione !
    ! nel sistema di riferimento non inerziale           !
    theta = theta_zero * SIN(omega * t)
    alfa  = alfa_zero * COS(omega * t + delta)
    costh = COS(theta)
    sinth = SIN(theta)
    cosal = COS(alfa)
    sinal = SIN(alfa)

    ! Posizione corrispondente aggiornata      !
    ! nel sistema di riferimento non inerziale !
    x = (xbig_new*costh - zbig_new * sinth) * cosal - ybig_new*sinal
    y = (xbig_new*costh - zbig_new * sinth) * sinal + ybig_new*cosal
    z =  xbig_new*sinth + zbig_new * costh - R

    ! Variabili ausiliarie per il calcolo della velocità !
    ! nel sistema di riferimento non inerziale           !
    derth = omega*theta_zero*COS(omega*t)
    deral = -omega*alfa_zero*SIN(omega*t+delta)

    ! Velocità aggiornata nel sistema di riferimento non inerziale
```

```

vx = (Vxbig*costh-Vzbig*sinth-(xbig_new*sinth+zbig_new*costh)*&
      derth)*cosal-Vybig*sinal-((xbig_new*costh-zbig_new*sinth)*&
      sinal+ybig_new*cosal)*deral
vy = (Vxbig*costh-Vzbig*sinth-(xbig_new*sinth+zbig_new*costh)*&
      derth)*sinal+Vybig*cosal+((xbig_new*costh-zbig_new*sinth)*&
      cosal-ybig_new*sinal)*deral
vz = Vxbig*sinth+Vzbig*costh+(xbig_new*costh-zbig_new*sinth)*derth

! ===== !
!           Condizioni d'impatto (inizio)           !
! ===== !
! Rimbalzo sulle pareti: avviene quando la posizione del centro !
! della sfera è maggiore o uguale alla differenza tra           !
! il raggio di base e quello della sfera.                   !

      IF(SQRT(y*y+z*z) >= (raggio-rsfera))THEN

! Calcolo dei parametri necessari all'inversione della velocità !
! radiale della pallina al momento dell'urto. Consideriamo solo !
! le componenti sul piano yz della velocità, ruotiamo il sistema !
! di riferimento di un angolo beta e calcoliamo le componenti   !
! radiale e tangenziale per invertire la prima.                 !
      ! distanza dal centro nel sistema non inerziale
      rad = SQRT(y*y+z*z)
      ! definizione della coordinata polare beta utile all'inversione
      ! delle componenti della velocità vy e vz
      cosbet = y/rad
      sinbet = z/rad

      vrad = vy*cosbet + vz*sinbet
      vtan = -vy*sinbet + vz*cosbet

```

```

! Correzione delle posizioni y e z (riferimento non-inerziale)      !
! dovuta al superamento del limite delle pareti. La sfera viene    !
! ricondotta nel reattore lungo la direttrice descritta            !
! dall'angolo beta. Questo è necessario per mantenere la sfera    !
! all'interno del dominio spaziale che definisce il sistema.      !
! Senza questo artificio la sfera può essere forzata da errori    !
! numerici (con un ht non troppo piccolo) fuori dal vial          !
! ed assumere traiettorie nonlineari divergenti da esso.          !
      y = (raggio-rsfera)*cosbet
      z = (raggio-rsfera)*sinbet

! Inversione della velocità radiale                                  !
! (è quella normale al piano tangente nel punto di rimbalzo)      !
! e riconversione nel sistema di riferimento originario.          !
      vrad = - f * vrad

      vy  = vrad*cosbet - vtan*sinbet
      vz  = vrad*sinbet + vtan*cosbet

! Calcolo delle nuove componenti della velocità !
! nel sistema di riferimento inerziale.          !
      Vxbig = vz*sinth+(vx*cosal+vy*sinal-(x*sinal- y*cosal)*&
              deral)*costh+((z+R)*costh-(x*cosal+ y*sinal)*&
              sinth)*derth
      Vybig = -vx*sinal+vy*cosal-(x*cosal+y*sinal)*deral
      Vzbig = vz*costh-(vx*cosal+vy*sinal-(x*sinal- y*cosal)*&
              deral)*sinth-((z+R)*sinth+(x*cosal+ y*sinal)*&
              costh)*derth

! La sfera fa uno step di avanzamento con moto rettilineo !
! uniforme nel sistema di riferimento inerziale.          !
      xbig_new = xbig + Vxbig*ht

```

```

        ybig_new = ybig + Vybig*ht
        zbig_new = zbig + Vzbig*ht

    END IF

! Rimbalzo sulle basi: avviene quando il valore assoluto !
! dello spostamento sull'asse x è maggiore o uguale !
! alla semialtezza della giara meno il raggio della sfera. !

    IF(ABS(x) >= h-rsfera)THEN

! Correzione posizione x (riferimento noninerziale) dovuta !
! al superamento del limite delle basi. Il termine vx/ABS(vx) !
! fornisce la direzione verso cui apportare la correzione. !
        x = (h-rsfera)*vx/ABS(vx)

! Inversione componente velocità !
! (e' quella normale al piano di rimbalzo) !
        vx = - f * vx

! Calcolo delle nuove componenti della velocità !
! nel sistema di riferimento inerziale !
        Vxbig = vz*sinth+(vx*cosal+vy*sinal-(x*sinal- y*cosal)*&
            deral)*costh+((z+R)*costh-(x*cosal+ y*sinal)*&
            sinth)*derth
        Vybig = -vx*sinal+vy*cosal-(x*cosal+y*sinal)*deral
        Vzbig = vz*costh-(vx*cosal+vy*sinal-(x*sinal- y*cosal)*&
            deral)*sinth-((z+R)*sinth+(x*cosal+ y*sinal)*&
            costh)*derth

! La sfera fa uno step di avanzamento con moto rettilineo !
! uniforme nel sistema di riferimento inerziale. !

```

```
        xbig_new = xbig + Vxbig*ht
        ybig_new = ybig + Vybig*ht
        zbig_new = zbig + Vzbig*ht

        END IF

! ===== !
!           Condizioni d'impatto (fine)           !
! ===== !

! Invecchiamento delle variabili
        xbig      = xbig_new
        ybig      = ybig_new
        zbig      = zbig_new

! Scrive nel file di output ogni 100 iterazioni
        IF (MOD(i,100) == 0) THEN
            WRITE (1,'(I8,10F16.6)') i, t, xbig, ybig, zbig,&
                x, y, z ,Vxbig, Vybig, Vzbig
        ENDIF

ENDDO

CLOSE(1)
STOP
END PROGRAM VIAL_MOTION_BALL
```

Appendice II:

Modellizzazione del sistema a molti corpi

```
PROGRAM MULTI_SPHERES
```

```
! ===== !  
! Il programma simula il moto di un numero j di biglie !  
! circolari all'interno di una geometria rettangolare. !  
! Il moto è indotto dal trasferimento di energia !  
! cinetica dal reattore alle biglie. !  
! Al vial è imposto un movimento roto-traslazionale. !  
! ===== !
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
INTEGER      :: i, j, k, l,c, nimp_x, nimp_yz,nimp_sfere,&  
             spy, iter_sec, flag, seed, kk, kkk  
INTEGER(KIND=8) :: n_iter, counter, n_spheres, dens  
REAL(KIND=8)  :: t, frequenza, omega, R, delta, ht,&  
             raggio, seconds, alfa_zero, theta_zero,&  
             f, fpolveri, rsfera1, x1, y1, z1, xbig1,&  
             ybig1, zbig1, xbig_new1, ybig_new1,&  
             zbig_new1, vx1, vy1, vz1, Vxbig1, Vybig1,&  
             Vzbig1, V_ro1, V_fi1, vrad_old1, vx_old1,&
```

```

rsfera2, x2, y2, z2, xbig2, ybig2, zbig2,&
xbig_new2, ybig_new2, zbig_new2, vx2, vy2,&
vz2, Vxbig2, Vybig2, Vzbig2, V_ro2, V_fi2,&
vrad_old2, vx_old2, alfa,theta,h,costh,&
cosal,deral,derth,derderal,sinal, sinth,&
cosbet1,sinbet1,rad1, cosbet2, sinbet2, rad2,&
timp,deltaimp, vrاد1, vtan1, vtot1, coord1,&
coordnormpos1,ximp1, yimp1, zimp1, vimp1,&
vmax, vrاد2, vtan2, vtot2, coord2,&
coordnormpos2, ximp2, yimp2, zimp2, vimp2,&
comp1, comp2, comp, epsi, sommaraggi,&
deltac,deltacnew, deltax, deltay, deltaz,&
tanalfaimpact, alfaimpact,absalfaimpact,&
alfaimpactgradi, alfacomp, vxx1, vxx2,&
vzz1, vzz2, vxx1_new, vxx2_new

REAL(KIND=8), PARAMETER  :: PI = 3.141593
REAL(KIND=8), ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: matrix, matrix_new,&
velocity

! Sono utili per l'incolonnamento del file di output
kk = 0
kkk = 0

! ===== !
! Parametri del sistema !
! ===== !

R          = 0.10d0      ! Lunghezza del braccio
frequenza  = 18.30d0     ! Frequenza oscillazione del braccio
omega      = 2.0d0*PI*frequenza
delta      = PI          ! Sfasamento
alfa_zero  = 0.0d0      ! Rotazione massima sul piano equatoriale
theta_zero = PI/12.0d0  ! Rotazione massima sul piano verticale

```

```

raggio      = 0.0190d0    ! Raggio di base della giara
h           = 0.0290d0    ! Semialtezza della giara
rsfera1     = 0.000120d0  ! Raggio sfera 1
sommaraaggi = 2.0*rsfera1 ! Somma dei raggi delle due sfere
f           = 1.00d0      ! Coeff. restituz. tra sfere e pareti
fpolveri    = 1.00d0      ! Coeff. restituz. tra le sfere

! ===== !
! Condizioni iniziali !
! ===== !
ht          = 0.00001d0    ! Step di integrazione numerica
seconds     = 5.00d0       ! Numero di secondi della simulazione
t           = 0.0d0        ! Tempo
iter_sec    = INT(1.0d0/ht) ! Iterazioni per secondo
n_iter      = INT(1.0d0/ht*seconds+1.0)
                                     ! Durata della simulazione in iterazioni

! Variabili ausiliarie per il calcolo della      !
! posizione nel sistema di riferimento inerziale !
theta = theta_zero * SIN(omega * t)
alfa  = alfa_zero * COS(omega * t + delta)
costh = COS(theta)
sinth = SIN(theta)
cosal = COS(alfa)
sinal = SIN(alfa)

! Si imputa il numero di corpi !
WRITE(*,'(A)') '===== '
WRITE(*,'(A)') ' WRITE SPHERES NUMBER  '
WRITE(*,'(A)') '===== '
READ(*,*) n_spheres

```

```
!===== !
! Matrix e matrix_new contengono le seguenti colonne      !
! relative alla j-th sfera                                !
! (in riga): x,y,z,X,Y,Z,vx,vy,vz,Vx,Vy,Vz,indice colore !
! Velocity contiene la norma delle velocità delle singole sfere !
! ===== !
ALLOCATE(matrix(n_spheres,13))
ALLOCATE(matrix_new(n_spheres,13))
ALLOCATE(velocity(n_spheres,1))

matrix      = 0.0d0
matrix_new  = 0.0d0
velocity    = 0.0d0
vmax       = 0.0d0

! ===== !
! Condizioni iniziali      !
! ===== !
x1          = 0.0d0
y1          = 0.0d0
z1          = 0.0d0

! ===== !
! Attraverso la routine richiamata (riportata in coda), !
! a partire da un seme si generano delle sequenze random !
! usate per definire le posizioni iniziali delle sfere  !
! all'interno del reattore.                               !
! ===== !

seed        = 1

DO i = 1, n_spheres
```

```

! posizione x
CALL ran_init(h-rsfera1,seed,x1)
matrix(i,1) = (-1.0)**REAL(i,KIND=8)*x1
! posizione y
matrix(i,2) = y1
! posizione z
CALL ran_init(raggio-rsfera1,seed,z1)
matrix(i,3) = (-1.0)**REAL(i,KIND=8)*z1

! Check sui parametri di input !
WRITE(*,*)
WRITE(*,*) ' ===== Check sui Parametri ===== '
WRITE(*,*)
WRITE(*,'(A,I8,3F16.6)') ' sfera n. ', i, (matrix(i,k), k=1,3)

! SFERA i-th: ricalcolo delle posizioni nel sistema !
! inerziale a partire dall'input non-inerziale      !

matrix(i,4) = (matrix(i,1)*cosal+matrix(i,2)\&
               * sinal)*costh+(matrix(i,3)+R) * sinth
matrix(i,5) = - matrix(i,1)*sinal + matrix(i,2)\&
               *cosal
matrix(i,6) = -(matrix(i,1)*cosal + matrix(i,2)\&
               *sinal) * sinth + (matrix(i,3)+R) * costh

ENDDO
! ===== !

DO i = 1, n_iter

! Aggiorna tempo
t = t + ht

```

```
! Variabili ausiliarie per il calcolo della posizione !
! nel sistema di riferimento non inerziale           !
  theta = theta_zero * SIN(omega * t)
  alfa  = alfa_zero * COS(omega * t + delta)

  costh = COS(theta)
  sinth = SIN(theta)
  cosal = COS(alfa)
  sinal = SIN(alfa)

! Variabili ausiliarie per il calcolo della velocità !
! nel sistema di riferimento non inerziale           !
  derth = omega*theta_zero*COS(omega*t)
  deral = -omega*alfa_zero*SIN(omega*t+delta)

! Posizione aggiornata sistema inerziale: gli avanzamenti      !
! delle sfere sono calcolati in questo sistema di riferimento !
! secondo l'algoritmo di Verlet approssimato al primo termine. !

DO j = 1, n_spheres

  matrix_new(j,4) = matrix(j,4) + matrix(j,10)*ht
  matrix_new(j,5) = matrix(j,5) + matrix(j,11)*ht
  matrix_new(j,6) = matrix(j,6) + matrix(j,12)*ht

! Posizione corrispondente aggiornata      !
! nel sistema di riferimento non inerziale !
  matrix(j,1) = (matrix_new(j,4)*costh - matrix_new(j,6)*&
                sinth) * cosal - matrix_new(j,5)*sinal
  matrix(j,2) = (matrix_new(j,4)*costh - matrix_new(j,6)*&
                sinth) * sinal + matrix_new(j,5)*cosal
```

```

matrix(j,3) = matrix_new(j,4)*sinth + matrix_new(j,6)*&
              costh - R

! Velocità aggiornata nel sistema di riferimento non inerziale
matrix(j,7) = (matrix(j,10)*costh-matrix(j,12)*\&
              sinth-(matrix_new(j,4)*sinth+matrix_new(j,6)*&
              costh)*derth)*cosal-matrix(j,11)*sinal+&
              -((matrix_new(j,4)*costh-matrix_new(j,6)*&
              sinth)*sinal+matrix_new(j,5)*cosal)*deral
matrix(j,8) = (matrix(j,10)*costh-matrix(j,12)*&
              sinth-(matrix_new(j,4)*sinth+matrix_new(j,6)*&
              costh)*derth)*sinal+ matrix(j,11)*cosal+&
              +((matrix_new(j,4)*costh-matrix_new(j,6)*&
              sinth)*cosal-matrix_new(j,5)*sinal)*deral
matrix(j,9) = matrix(j,10)*sinth+matrix(j,12)*costh+&
              +(matrix_new(j,4)*costh-matrix_new(j,6)*&
              sinth)*derth

      ENDDO

! ===== !
!           Condizioni d'impatto (inizio)           !
! ===== !

      DO j = 1, n_spheres

! ===== SFERA j-th VS SFERA k-th ===== !
      DO k = j+1, n_spheres

! Rimbalzo tra sfere: avviene quando la distanza tra i      !
! loro centri è minore o uguale alla somma dei loro raggi !
      IF (SQRT((matrix(j,1)-matrix(k,1))*(matrix(j,1)+&
              -matrix(k,1))+
              (matrix(j,2)-matrix(k,2))*(matrix(j,2)+&

```

```

-matrix(k,2))+(matrix(j,3)-matrix(k,3))*(matrix(j,3)+&
-matrix(k,3))) <= (2.0d0*rsfera1)) THEN

! Determinazione dell'angolo d'impatto utile per ruotare !
! il sistema di riferimento: facendo ruotare l'asse x fino !
! a sovrapporsi alla congiungente i centri al momento !
! dell'impatto si può trattare come un'urto frontale lungo !
! il nuovo asse xx. !

    deltax      = matrix(k,1)-matrix(j,1)
    deltay      = matrix(k,2)-matrix(j,2)
    deltaz      = matrix(k,3)-matrix(j,3)
    tanalfaimpact = deltaz/deltax
    IF (deltax>0) THEN
        alfaimpact = atan(tanalfaimpact)
    ELSE
        IF (deltax==0) THEN
            alfaimpact = PI/2.0d0
        ELSE
            alfaimpact = atan(tanalfaimpact)+&
            -(deltaz/ABS(deltaz))*PI
        ENDIF
    ENDIF

    alfaimpactgradi = (alfaimpact*360.0d0)/(2.0d0*PI)

! Il vettore ruota di un angolo opposto rispetto a quello di !
! cui dovrebbe ruotare l'asse x per sovrapporsi all'asse xx. !
    alfaimpact= - alfaimpact
    absalfaimpact = abs(alfaimpact)

! Calcolo delle componenti delle velocità delle due sfere !
! lungo il nuovo asse xx. !
    vxx1 = matrix(j,7) * (cos(alfaimpact))+&

```

```

        -matrix(j,9) * (sin(alfaimpact))
vxx2 = matrix(k,7) * (cos(alfaimpact))+&
        -matrix(k,9) * (sin(alfaimpact))
vzz1 = matrix(j,7) * (sin(alfaimpact))+&
        +matrix(j,9) * (cos(alfaimpact))
vzz2 = matrix(k,7) * (sin(alfaimpact))+&
        +matrix(k,9) * (cos(alfaimpact))

! Correzione della posizione delle due sfere nel caso si      !
! fossero compenstrate. I due centri vengono fatti          !
! arretrare sulla loro congiungente in misura proporzionale !
! al modulo della componente xx della loro velocità         !
! al momento dell'impatto.                                  !
        deltac = SQRT(deltax*deltax + deltay*deltay+&
                +deltaz*deltaz)
        comp  = sommaraggi - deltac

        comp1 = comp * ((ABS(vxx1))/(ABS(vxx1)+ABS(vxx2)))
        comp2 = comp * ((ABS(vxx2))/(ABS(vxx1)+ABS(vxx2)))
        epsi  = 0.000000010d0
        alfacomp = ABS(atan(tanalfaimpact))

!Angolo d'impatto in valore assoluto, è utile per correggere !
!le posizioni delle due sfere.                                !

        matrix(j,1) = matrix(j,1)+((matrix(j,1)+&
                -matrix(k,1))/ABS(matrix(j,1)+&
                -matrix(k,1)))*(comp1*cos(alfacomp)+epsi)
        matrix(j,3) = matrix(j,3)+((matrix(j,3)+&
                -matrix(k,3))/ABS(matrix(j,3)+&
                -matrix(k,3)))*(comp1*sin(alfacomp)+epsi)
        matrix(k,1) = matrix(k,1)+((matrix(k,1)+&
                -matrix(j,1))/ABS(matrix(k,1)+&

```

```

        -matrix(j,1)))*(comp2*cos(alfacomp)+epsi)
matrix(k,3) = matrix(k,3)+((matrix(k,3)+&
        -matrix(j,3))/ABS(matrix(k,3)+&
        -matrix(j,3)))*(comp2*sin(alfacomp) + epsi)

! Dopo l'impatto le sfere si scambiano le componenti xx della !
! velocità (masse uguali e impatto elastico) e conservano !
! le componenti zz. Lo scambio delle componenti frontali della !
! velocità viene modulato con un coefficiente di restituzione !
! relativo all'impatto tra sfere. !
!
! vxx2_new = fpolveri * vxx1
! vxx1_new = fpolveri * vxx2

!Ritrasformazione delle componenti xx nel sistema originario
matrix(j,7) = vxx1_new * (cos(alfaimpact))+&
        +vzz1 * (sin(alfaimpact))
matrix(k,7) = vxx2_new * (cos(alfaimpact))+&
        + vzz2 * (sin(alfaimpact))
matrix(j,9) = -vxx1_new * (sin(alfaimpact))+&
        + vzz1 * (cos(alfaimpact))
matrix(k,9) = -vxx2_new * (sin(alfaimpact))+&
        + vzz2 * (cos(alfaimpact))
matrix(j,4) = (matrix(j,1)*cosal+matrix(j,2) * sinal)*&
        costh + (matrix(j,3)+R) * sinth
matrix(j,5) = - matrix(j,1)*sinal + matrix(j,2)*cosal
matrix(j,6) = -(matrix(j,1)*cosal + matrix(j,2)*sinal)*&
        sinth + (matrix(j,3)+R) * costh
matrix(k,4) = (matrix(k,1)*cosal + matrix(k,2)*&
        sinal) * costh + (matrix(k,3)+R) * sinth
matrix(k,5) = -matrix(k,1)*sinal + matrix(k,2)*cosal
matrix(k,6) = -(matrix(k,1)*cosal + matrix(k,2)*sinal)*&
        sinth + (matrix(k,3)+R) * costh

```

! Calcolo delle nuove componenti della velocità nel sistema !
! di riferimento inerziale per la sfera j-th. !

```

matrix(j,10) = matrix(j,9)*sinh+(matrix(j,7)*cosal+&
+matrix(j,8)*sinal-(matrix(j,1)*sinal+&
-matrix(j,2)*cosal)*deral)*costh+&
+((matrix(j,3)+R)*costh-(matrix(j,1)*&
cosal+ matrix(j,2)*sinal)*sinh)*derth
matrix(j,11) = -matrix(j,7)*sinal+matrix(j,8)*cosal+&
-(matrix(j,1)*cosal+matrix(j,2)*&
sinal)*deral
matrix(j,12) = matrix(j,9)*costh-(matrix(j,7)*cosal+&
+matrix(j,8)*sinal-(matrix(j,1)*sinal+&
-matrix(j,2)*cosal)*deral)*sinh+&
-((matrix(j,3)+R)*sinh+(matrix(j,1)*&
cosal+ matrix(j,2)*sinal)*costh)*derth

```

! Calcolo delle nuove componenti della velocità nel sistema di !
! riferimento inerziale per la sfera k-th. !

```

matrix(k,10) = matrix(k,9)*sinh+(matrix(k,7)*cosal+&
+matrix(k,8)*sinal-(matrix(k,1)*sinal+&
-matrix(k,2)*cosal)*deral)*costh+&
+((matrix(k,3)+R)*costh-(matrix(k,1)*&
cosal+ matrix(k,2)*sinal)*sinh)*derth
matrix(k,11) = -matrix(k,7)*sinal+matrix(k,8)*cosal+&
-(matrix(k,1)*cosal+matrix(k,2)*&
sinal)*deral
matrix(k,12) = matrix(k,9)*costh-(matrix(k,7)*cosal+&
+matrix(k,8)*sinal-(matrix(k,1)*sinal+&
-matrix(k,2)*cosal)*deral)*sinh+&
-((matrix(k,3)+R)*sinh+(matrix(k,1)*&
cosal+ matrix(k,2)*sinal)*costh)*derth

```

```

-((matrix(k,3)+R)*sinh+(matrix(k,1)&
*cosal+ matrix(k,2)*sinal)*costh)*derth

ENDIF
ENDDO

!Predictor-corrector per evitare l'impaccamento delle polveri
DO l = 1, n_spheres
matrix_new(1,4) = matrix(1,4) + matrix(1,10)*ht
matrix_new(1,4) = matrix(1,4) + matrix(1,10)*ht
matrix_new(1,4) = matrix(1,4) + matrix(1,10)*ht
ENDDO

! ===== FINE INTERAZIONE SFERA j-th vs k-th ===== !

! ===== SFERA j-th vs wall ===== !

! Rimbalzo sulle pareti: avviene quando la posizione del centro !
! della sfera è maggiore o uguale alla differenza tra il raggio !
! di base e quello della sfera. !

IF(SQRT(matrix(j,2)*matrix(j,2)+\&
+matrix(j,3)*matrix(j,3)) >= (raggio-rsfera1))THEN

! Calcolo dei parametri necessari all'inversione della velocità !
! radiale della sfera al momento dell'urto. Consideriamo solo !
! le componenti sul piano yz della velocità, ruotiamo il !
! sistema di riferimento di un angolo beta e calcoliamo le !
! componenti radiale e tangenziale per invertire la prima. !

! distanza dal centro nel sistema non inerziale
rad1 = SQRT(matrix(j,2)*matrix(j,2)+matrix(j,3)*&

```

```

matrix(j,3))

! definizione della coordinata polare beta utile all'inversione !
! delle componenti della velocità vy e vz. !
cosbet1 = matrix(j,2)/rad1
sinbet1 = matrix(j,3)/rad1

vrad1 = matrix(j,8)*cosbet1 + matrix(j,9)*sinbet1
vtan1 = -matrix(j,8)*sinbet1 + matrix(j,9)*cosbet1

! Correzione delle posizioni y e z (riferimento non-inerziale) !
! dovuta al superamento del limite delle pareti. La sfera viene !
! ricondotta alla parete lungo la direttrice descritta !
! dall'angolo beta. !
matrix(j,2) = (raggio-rsferal)*cosbet1
matrix(j,3) = (raggio-rsferal)*sinbet1

! Inversione della velocità radiale (è quella normale al piano !
! tangente nel punto di rimbalzo) e riconversione nel sistema !
! di riferimento originario. !
vrad1 = - f * vrad1

matrix(j,8) = vrad1*cosbet1 - vtan1*sinbet1
matrix(j,9) = vrad1*sinbet1 + vtan1*cosbet1

! Calcolo delle nuove componenti della velocità nel sistema !
! di riferimento inerziale per la sfera j-th. !

matrix(j,10) = matrix(j,9)*sinth+(matrix(j,7)*cosal+&
+matrix(j,8)*sinal-(matrix(j,1)*sinal+&
-matrix(j,2)*cosal)*deral)*costh+&
+((matrix(j,3)+R)*costh-(matrix(j,1)*&
```

```

        cosal+ matrix(j,2)*sinal)*sinth)*derth
matrix(j,11) = -matrix(j,7)*sinal+matrix(j,8)*cosal+&
        -(matrix(j,1)*cosal+matrix(j,2)*&
        sinal)*deral
matrix(j,12) = matrix(j,9)*costh-(matrix(j,7)*cosal+&
        +matrix(j,8)*sinal-(matrix(j,1)*sinal+&
        -matrix(j,2)*cosal)*deral)*sinth+&
        -((matrix(j,3)+R)*sinth+(matrix(j,1)*&
        cosal+ matrix(j,2)*sinal)*costh)*derth

matrix_new(j,4)=matrix(j,4)+matrix(j,10)*ht
matrix_new(j,5)=matrix(j,5)+matrix(j,11)*ht
matrix_new(j,6)=matrix(j,6)+matrix(j,12)*ht

```

END IF

! Rimbalzo sulle basi: avviene quando il valore assoluto !
! dello spostamento sull'asse x è maggiore o uguale alla !
! semialtezza della giara meno il raggio della sfera. !

IF(ABS(matrix(j,1))>=h-rsfera1)THEN

! Correzione posizione x(riferimento noninerziale) dovuta al !
! superamento del limite delle basi. Il termine vx/ABS(vx) da !
! la direzione verso cui apportare la correzione. !

matrix(j,1)=(h-rsfera1)*(matrix(j,1)/ABS(matrix(j,1)))

! Inversione della componente della velocità normale !
! al piano di rimbalzo. !

matrix(j,7) = - f * matrix(j,7)

!Calcolo delle nuove componenti della velocità nel sistema di !

```

! riferimento inerziale per la sfera j-th.                                !

matrix(j,10) = matrix(j,9)*sinth+(matrix(j,7)*cosal+&
+matrix(j,8)*sinal-(matrix(j,1)*sinal+&
- matrix(j,2)*cosal)*deral)*costh+&
+((matrix(j,3)+R)*costh-(matrix(j,1)*&
cosal+ matrix(j,2)*sinal)*sinth)*derth
matrix(j,11) = -matrix(j,7)*sinal+matrix(j,8)*cosal+&
-(matrix(j,1)*cosal+matrix(j,2)*&
sinal)*deral
matrix(j,12) = matrix(j,9)*costh-(matrix(j,7)*cosal+&
+matrix(j,8)*sinal-(matrix(j,1)*sinal+&
-matrix(j,2)*cosal)*deral)*sinth+&
-((matrix(j,3)+R)*sinth+(matrix(j,1)*&
cosal+ matrix(j,2)*sinal)*costh)*derth

matrix_new(j,4)=matrix(j,4)+matrix(j,10)*ht
matrix_new(j,5)=matrix(j,5)+matrix(j,11)*ht
matrix_new(j,6)=matrix(j,6)+matrix(j,12)*ht

END IF

! ===== !
!           Condizioni d'impatto (fine)           !
! ===== !

!   Invecchiamento delle variabili
matrix(j,4)=matrix_new(j,4)
matrix(j,5)=matrix_new(j,5)
matrix(j,6)=matrix_new(j,6)

! Si definisce la norma del vettore velocità nel sistema non      !
! inerziale e si tiene in memoria la velocità massima raggiunta !

```

```
velocity(j,1) = sqrt(matrix(j,5)*matrix(j,5)+&
                    +matrix(j,6)*matrix(j,6)+&
                    +matrix(j,7)*matrix(j,7))

                IF (MAXVAL(velocity) > vmax)    THEN
                    vmax = MAXVAL (velocity)
                ENDIF

ENDDO

! Scrive nel file di output ogni 100 iterazioni. Il file è      !
! ottimizzato per essere letto da VMD, contiene le posizioni dei !
! centri di massa di tutte le sfere per ciascuna iterazione    !

IF(MOD(i,100) == 0)THEN
    OPEN (UNIT=60,FILE='Trajectory.pdb', STATUS='UNKNOWN')
    WRITE (60, '(A,I8)') "MODEL      ",i/100
    DO j = 1, n_spheres
        WRITE (60,'(A,I5,I19,3F8.3,I6,F6.2)') "ATOM  ",&
            j, kk, matrix(j,1)*100.0d0,\&
            matrix(j,3)*100.0d0, matrix(j,2)*100.0d0,&
            kkk,velocity(j,1)
    ! N.B. Le coordinate y e z sono invertite per comodità !
    ! di visualizzazione su VMD.                            !
    ENDDO
        WRITE (60, '(A,I8)') "ENDMDL"

    ENDIF

ENDDO
```

```
WRITE(*,'(A,F16.6)') ' la velocità massima è ', vmax
```

```
CLOSE (60)
```

```
STOP
```

```
END PROGRAM MULTI_SPHERES
```

```
!=====!  
!  
! Genera un numero random tra 0 e 1 dato un valore !  
! iniziale come seme. !  
!  
!=====!
```

```
FUNCTION RANDOM(SEED)
```

```
IMPLICIT NONE
```

```
! Variabili in ingresso
```

```
INTEGER :: seed
```

```
REAL(KIND=8) :: random
```

```
! Variabili locali
```

```
INTEGER, PARAMETER :: im1 = 2147483563, im2 = 2147483399,&
```

```
imm1 = im1 - 1, ia1 = 40014,&
```

```
ia2 = 40692, iq1 = 53668, iq2 = 52774,&
```

```
ir1 = 12211, ir2 = 3791, ntab = 32,&
```

```
ndiv = 1 + imm1/ntab
```

```
REAL(KIND=8), PARAMETER :: am = 1.0d0/im1, eps = 3.d-16,&
```

```
                                rnmX = 1.d0 - eps

INTEGER :: j, k
INTEGER :: seed2 = 123456789, iy = 0
INTEGER, dimension(ntab) :: iv = 0
  save iv, iy, seed2

  IF (seed <= 0) THEN
    seed = max(-seed,1)
    seed2 = seed
    DO j = ntab + 8,1,-1
      k = seed/iq1
      seed = ia1*(seed - k*iq1) - k*ir1
      IF (seed < 0) seed = seed + im1
      IF (j <= ntab) iv(j) = seed
    ENDDO
    iy = iv(1)
  ENDIF

  k = seed/iq1
  seed = ia1*(seed - k*iq1) - k*ir1
  IF (seed < 0) seed = seed + im1
  k = seed2/iq2
  seed2 = ia2*(seed2 - k*iq2) - k*ir2
  IF (seed2 < 0) seed2 = seed2 + im2
  j = 1 + iy/ndiv
  iy = iv(j) - seed2
  iv(j) = seed
  IF (iy < 1) iy = iy + imm1
  random = min(am*iy,rnmX)

END FUNCTION RANDOM
```

```
SUBROUTINE RAN_INIT(A,seed,x)

  IMPLICIT NONE
  REAL(KIND=8), external      :: random
  REAL(KIND=8), INTENT (IN OUT) :: x,A
  INTEGER, INTENT (IN)       :: seed
  x = A * random(seed)

  RETURN
END SUBROUTINE
```

