



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN  
CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**Metodi computazionali per la costruzione di  
superfici “Slow Manifold” nella riduzione di  
dimensionalità in cinetica chimica**

**Relatore: Dr. Diego Frezzato**

**Controrelatore: Dr. Giacomo Saielli**

**Laureando: Alessandro Ceccato**

ANNO ACCADEMICO 2013-2014



## Ringraziamenti

Desidero in primo luogo ringraziare il Dr. Diego Frezzato per la disponibilità e la pazienza dimostrate durante tutto il periodo dell'internato. In secondo luogo ringrazio il Dr. Giacomo Saielli per la disponibilità e i consigli dati. In terzo luogo meritano un ringraziamento i colleghi (e amici) della sala calcolo, Enrico Nale, Francesco Avanzini e Andrea Piserchia, che si sono dimostrati sempre pronti per dare utili consigli.



# Indice

<b>I</b>	<b>Slow Manifold in Cinetica Chimica</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
1.1	La Legge di Azione di Massa e il sistema di ODE . . . . .	4
1.2	Il contesto di lavoro . . . . .	5
1.2.1	Tipologia di schemi cinetici adottata . . . . .	5
1.2.2	Necessità di semplificazione dimensionale e Slow Manifold . . . . .	6
1.3	Slow Manifold in cinetiche lineari . . . . .	8
1.4	Motivazione e obiettivi dell'elaborato . . . . .	10
1.5	Struttura dell'elaborato . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Schemi cinetici usati</b>	<b>15</b>
2.1	Schema A: cinetica del secondo ordine con prodotto che si forma irreversibilmente secondo il meccanismo di Lindemann-Hinshelwood . . . . .	15
2.2	Schema B: cinetica altamente non lineare con prodotto che si forma irreversibilmente . . . . .	16
2.3	Schema C: cinetica non lineare senza formazione irreversibile di prodotti	17
2.4	Schema H <sub>2</sub> : meccanismo semplificato di combustione di idrogeno . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Stato dell'arte sull'individuazione degli SM</b>	<b>23</b>
3.1	Evoluzione di mappe funzionali . . . . .	23
3.2	Metodi perturbativi (Singular Perturbation Methods) . . . . .	24
3.3	Intrinsic Low Dimensional Manifold (ILDm) e Attracting Low Dimensional Manifold (ALDM) . . . . .	25
3.4	Metodi di ottimizzazione basati su traiettorie . . . . .	27
3.5	SM come proprietà <i>emergente</i> del sistema di ODE . . . . .	28
3.6	Altre Metodologie . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Definizione geometrica di SM <i>via</i> “quadratizzazione” del sistema originale di ODE</b>	<b>29</b>
4.1	Formulazione universale dell'evoluzione temporale di un sistema reattivo	29
4.2	Proprietà delle funzioni $z_Q^{(n)}$ nell'intorno dello SM . . . . .	32
4.2.1	Definizione geometrica di SM . . . . .	33
4.3	Validità generale della trasformazione . . . . .	34
<b>II</b>	<b>Strategie di Avvicinamento allo Slow Manifold</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Sviluppo di una strategia di ricerca “fine” per l'individuazione degli SM</b>	<b>39</b>
5.1	Formulazione della <i>Objective Function</i> e sue proprietà attese . . . . .	39
5.2	Percorso di minimizzazione della Objective Function: la ricerca “fine” . . . . .	40
5.3	Vaglio dei punti prodotti (“filtro”) . . . . .	41

5.4	Comportamento di $\Gamma_n(\mathbf{x})$ lungo traiettorie e trasversalmente allo SM percepito . . . . .	43
5.5	Commenti conclusivi . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Strategia di rapido avvicinamento allo SM che impiega la media delle funzioni <math>z_Q</math></b> . . . . .	<b>49</b>
6.1	Lo schema lineare $A \rightleftharpoons B, B \rightarrow P$ come caso pilota . . . . .	49
6.2	Criterio di avvicinamento allo SM . . . . .	51
6.3	Casi di inapplicabilità . . . . .	58
6.4	Applicazione del metodo agli schemi modello . . . . .	60
6.5	Osservazioni sulla strategia . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Separazione dei regimi dinamici (SDR)</b> . . . . .	<b>63</b>
7.1	Definizione di un parametro temporale <i>intrinseco</i> del sistema ( $\tau(\mathbf{x})$ ) . . . . .	63
7.2	Evoluzione temporale del parametro $\tau[\mathbf{x}(t)]$ . . . . .	65
7.3	Approssimazione di $\tau(\mathbf{x})$ ad una funzione continua e derivabile . . . . .	68
7.4	Formulazione di un algoritmo di ricerca basato sulla separazione dei regimi dinamici del sistema . . . . .	71
7.5	Applicazione del metodo SDR agli schemi modello . . . . .	73
7.6	Conclusioni . . . . .	75
<b>8</b>	<b>Approssimazione di SM attraverso una successione ordinata di super- fici (DSP)</b> . . . . .	<b>77</b>
8.1	Basi teoriche della strategia DSP . . . . .	77
8.2	Profili delle derivate $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$ trasversalmente allo SM . . . . .	80
8.3	Applicazione della strategia DSP agli schemi modello . . . . .	82
8.3.1	Commento . . . . .	83
<b>9</b>	<b>Applicazione dei metodi sviluppati al meccanismo di combustione di idrogeno</b> . . . . .	<b>87</b>
9.1	Applicazione della strategia che sfrutta la localizzazione degli zeri di $\bar{z}(\mathbf{x})$ . . . . .	88
9.2	Applicazione del metodo SDR . . . . .	90
9.3	Applicazione del metodo DSP . . . . .	94
9.4	Commento ai risultati . . . . .	96
<b>10</b>	<b>Discussione generale dei risultati e sviluppi futuri</b> . . . . .	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Calcolo ricorsivo delle derivate temporali delle funzioni <math>h_Q^{(n)}</math> e <math>z_Q^{(n)}</math></b> . . . . .	<b>103</b>
<b>B</b>	<b>Algoritmo di propagazione temporale</b> . . . . .	<b>105</b>
	<b>Bibliografia</b> . . . . .	<b>111</b>
	<b>Allegato</b> . . . . .	<b>113</b>

## Note preliminari

### Acronimi usati nell'elaborato

**SM** Slow Manifold

**EM** Equilibrium Manifold

**ODE (Sistema di)** Sistema di Equazioni Differenziali Ordinarie

In questo contesto, per Manifold (o Varietà) si intende una superficie  $k$ -dimensionale immersa in uno spazio  $N$ -dimensionale (o spazio delle fasi nella terminologia dei sistemi dinamici), con  $k < N$ . Nel presente lavoro lo spazio delle fasi cui si fa riferimento coincide con lo spazio delle concentrazioni delle specie chimiche.

### Notazione usata

**Matrici e vettori** Salvo dichiarazione esplicita, in tutto l'elaborato i vettori verranno indicati con una lettera minuscola in grassetto (es.  $\mathbf{x}$ ), mentre le matrici verranno indicate con una lettera maiuscola in grassetto (es.  $\mathbf{X}$ ). L'elemento della riga  $i$  e colonna  $j$  di una matrice  $\mathbf{X}$  sarà  $X_{i,j}$ . Inoltre per indicare un generico set di variabili  $\xi$  si adotterà sia la notazione vettoriale  $\boldsymbol{\xi}$ , sia  $\{\xi_k\}$  in base alla convenienza.

**Derivate temporali** Le derivate temporali prima, seconda e terza di una generica funzione  $f$  saranno a volte indicate con  $\dot{f}$ ,  $\ddot{f}$  e  $\overset{\cdot\cdot\cdot}{f}$  rispettivamente. La derivata temporale  $n$ -esima invece verrà indicata con  $f^{(n)}$ .

**Concentrazioni delle specie** Per maggiore chiarezza le concentrazioni delle specie verranno indicate senza le consuete parentesi quadre, ma usando la variabile che richiama l'etichetta della specie chimica (es.  $[\text{X}] \rightarrow x$ ).

### Unità di misura delle grandezze di interesse

Nelle figure presentate, le concentrazioni sono riportate senza unità di misura, intendendole implicitamente riscalate per una opportuna concentrazione  $c_0$  (non esplicitata). Anche il tempo si assume essere riscalato rispetto ad un'opportuna costante  $t_0$  (che funge da unità di misura). Di conseguenza una costante cinetica  $k$  di ordine  $n$  sarà espressa in unità  $c_0^{1-n}/t_0$ . Le grandezze in seguito denominate "rate", la cui dimensione fisica è l'inverso del tempo, saranno espresse in  $t_0^{-1}$ .

### Nota tecnica

Tutti i risultati presentati in questo lavoro sono stati ottenuti scrivendo appositi codici in linguaggio FORTRAN77. I grafici sono stati costruiti usando noti software di grafica quali ORIGIN (per piattaforma Windows) e Qtiplot (per piattaforma Unix). I calcoli sono stati eseguiti su un computer con processore Intel(R) Core(TM)2 Duo CPU P8600 a 2.40 GHz e 4 Gb di RAM e su un computer con processore Intel(R) Core(TM)2 CPU 6400 @2,13GHz e 2 Gb di RAM.





Parte I

Slow Manifold in Cinetica  
Chimica

*Stato dell'arte e schemi modello*



# Capitolo 1

## Introduzione

La cinetica chimica [1] è la branca della Chimica che studia l'evoluzione temporale verso l'equilibrio termodinamico, o in caso di non raggiungimento dell'equilibrio verso uno stato stazionario, di un dato sistema reattivo<sup>1</sup> originariamente non all'equilibrio.

Esiste una notevole varietà di sistemi reattivi immaginabili. Sono possibili infatti reazioni chimiche in soluzione, in fase solida, in fase gassosa, solido/gas, solido/liquido, liquido/gas; oppure possono verificarsi reazioni all'interfaccia tra due fasi (ad esempio solido/gas).

Lo studio di questi sistemi può risultare particolarmente complesso, in quanto la *velocità* di avanzamento del sistema verso l'equilibrio dipende in generale dalla temperatura (non necessariamente costante nel tempo), dalla pressione, dalle concentrazioni locali istantanee, dall'eventuale presenza e tipo di solvente, dalla diffusione delle specie nel mezzo, dalla presenza di processi fotochimici. Usualmente alcuni parametri vengono fissati in laboratorio (oppure rimangono autonomamente costanti nel tempo) e si studia quindi l'evoluzione del sistema in funzione dei rimanenti parametri liberi.

In genere le *variabili dinamiche* di interesse per il Chimico, sia dal punto di vista computazionale che interpretativo, sono le concentrazioni volumetriche delle specie chimiche costituenti il sistema. Di conseguenza tipicamente si lavora in condizioni di omogeneità sia termica che spaziale dell'ambiente di reazione. Ciononostante sia in ambito accademico che industriale i problemi cinetici che il Chimico tenta di risolvere sono spesso estremamente complessi, con centinaia o più reazioni simultanee (non necessariamente elementari) e specie chimiche.

In generale si cerca di associare ad ogni sistema reattivo un certo sistema di equazioni differenziali ordinarie (ODE) che descrive l'evoluzione temporale delle concentrazioni<sup>2</sup>. Le equazioni di tale sistema vengono costruite applicando la Legge di Azione di Massa se è noto il meccanismo formato da stadi elementari, oppure sono di natura empirica.

Segue una breve descrizione della Legge di Azione di Massa e di come costruire il sistema di ODE noto il meccanismo elementare.

---

<sup>1</sup>Per sistema reattivo qui si intende un insieme di specie chimiche confinate spazialmente (o in flusso) che reagiscono le une con le altre o in modo unimolecolare.

<sup>2</sup>Questo è possibile soltanto se l'ambiente di reazione è omogeneo dal punto di vista spaziale. In caso contrario è generalmente richiesto l'uso di equazioni differenziali alle derivate parziali.

## 1.1 La Legge di Azione di Massa e il sistema di ODE

Proposta per la prima volta da Guldberg e Waage [2–4], la Legge di Azione di Massa afferma che la velocità di una reazione chimica elementare è proporzionale al prodotto delle concentrazioni (o attività) delle specie interagenti elevate al loro coefficiente stechiometrico nella reazione. L'espressione generale per la velocità intrinseca<sup>3</sup>  $r_m(\mathbf{x})$  della reazione  $m$  è quindi

$$r_m(\mathbf{x}) = k_m \prod_j x_j^{\nu_{R_j}^{(m)}} \quad (1.1)$$

dove  $\mathbf{x}$  è il vettore delle concentrazioni,  $k_m$  è la costante di velocità della reazione,  $x_j$  è la concentrazione della  $j$ -esima specie chimica coinvolta e  $\nu_{R_j}^{(m)}$  è il coefficiente stechiometrico della specie  $j$  che compare nei reagenti nella reazione  $m$ -esima. La teoria è rigorosamente applicabile solo a stadi elementari<sup>4</sup>, e in tal caso tutti gli esponenti  $\nu_{R_j}^{(m)}$  hanno valore intero e positivo (o al più nullo se la specie  $j$  non figura tra i reagenti). La *molecolarità*  $\mathcal{M}$ , o ordine di reazione, di uno stadio elementare è data dalla somma del numero di particelle interagenti nel dato stadio, ovvero  $\mathcal{M} = \sum_j \nu_{R_j}^{(m)}$ . L'unità di misura della costante cinetica del generico stadio  $m$ -esimo è allora  $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-\mathcal{M}}/\text{s}$ .

Quindi, per un sistema di  $M$  reazioni elementari e  $N$  specie, è possibile definire la velocità di formazione della generica specie  $j$  come<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} \dot{x}_j &= \sum_{m=1}^M [\nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)}] \cdot k_m \cdot \prod_{j=1}^N x_j^{\nu_{R_j}^{(m)}} \\ &= \sum_{m=1}^M [\nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)}] \cdot r_m(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (1.2)$$

dove  $\nu_{P_j}^{(m)}$  ( $\nu_{R_j}^{(m)}$ ) è il coefficiente stechiometrico della specie  $j$  che compare nei prodotti (reagenti) nello stadio  $m$ -esimo. Si ottiene quindi un sistema di ODE con  $N$  equazioni polinomiali, che può essere o no lineare, in base allo specifico schema cinetico in esame. La conoscenza completa del sistema richiede una conoscenza dei profili di ogni concentrazione rispetto al tempo.

Lo stesso sistema può essere espresso in forma compatta come segue,

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{v}[\mathbf{x}(t)] \quad (1.3)$$

dove  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  rappresenta la funzione vettoriale, dipendente in principio dalle concentrazioni di tutte le specie, che fornisce il tasso di variazione temporale (velocità) per ogni componente di  $\mathbf{x}$ , e rappresenta un campo vettoriale in uno spazio  $N$ -dimensionale. Ogni soluzione di Eq. (1.3) è una traiettoria in questo *spazio delle concentrazioni*. Osserviamo che per un sistema di ODE *autonomo*, ogni traiettoria è distinta dalle altre

<sup>3</sup>La velocità di reazione  $r_m$  è formalmente esprimibile come la derivata temporale del *grado di avanzamento della reazione* diviso il volume:  $r_m = \dot{\xi}/V$ , dove  $\xi = (n_j - n_{0,j})/\nu_j^{(m)}$ , con  $\nu_j^{(m)}$  coefficiente stechiometrico della specie  $j$  nella reazione considerata,  $V$  volume del sistema,  $n_j$  e  $n_{0,j}$  numero di molecole della specie  $j$  all'istante  $t$  e all'istante  $t_0 = 0$  rispettivamente.

<sup>4</sup>Si definisce “stadio elementare” una reazione chimica non suddivisibile in altre reazioni.

<sup>5</sup>Per “velocità” di formazione di una specie chimica si intende il suo tasso di variazione temporale, esprimibile come la derivata temporale della concentrazione (se risulta negativo si parla di consumo della specie).

(le traiettorie non si intersecano) ed è specificata da un punto  $\mathbf{x}_0$  riferito ad un istante (iniziale)  $t_0$ .

Una caratteristica importante di questi sistemi di ODE è che esistono proprietà che si conservano lungo una traiettoria, dal punto iniziale fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Per sistemi cinetici che non scambiano materia con l'ambiente, e *realistici*, è infatti sempre possibile costruire un sistema di equazioni del tipo

$$\mathbf{C}\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0} \quad (1.4)$$

dove  $\mathbf{C}$  è una matrice a elementi costanti di dimensione  $B \times N$ , con  $N$  il numero di specie,  $B$  il numero delle proprietà che si conservano<sup>6</sup> e  $\mathbf{0}$  il vettore nullo. Queste proprietà costituiscono dei vincoli di *conservazione di massa*; la forma integrata di Eq. (1.4) è

$$\mathbf{C}\mathbf{x} = \mathbf{m} \quad (1.5)$$

dove  $\mathbf{m} = \mathbf{C}\mathbf{x}_0$  è un vettore specificato dalla condizione iniziale  $\mathbf{x}_0$ ; Eq (1.5) definisce una serie di iperpiani nello spazio delle concentrazioni su cui giacciono le traiettorie.

L'utilità di questi vincoli interni al sistema risiede nel fatto che, ad ogni istante, per definire completamente il sistema è necessario conoscere soltanto la concentrazione di  $N - B$  specie.

## 1.2 Il contesto di lavoro

Di seguito presentiamo i tratti principali del contesto in cui si colloca il presente lavoro.

### 1.2.1 Tipologia di schemi cinetici adottata

In questo lavoro di tesi sono stati presi in considerazione schemi cinetici con particolari caratteristiche, alcune per semplificare il problema e renderlo più accessibile, altre necessarie:

- tutti gli schemi cinetici studiati sono costituiti da stadi *elementari* noti, ai quali si applica la Legge di Azione di Massa<sup>7</sup>;
- si assume di essere in condizioni isoterme durante tutto il decorso delle reazioni; questo permette di non considerare anche la temperatura come variabile dinamica; in alternativa si assume che le costanti cinetiche dei singoli stadi elementari siano indipendenti dalla temperatura;
- si assume che il sistema sia omogeneo e ben mescolato;
- si assume che i sistemi reattivi siano chiusi rispetto a flussi di materia in ingresso e in uscita;
- tutti gli schemi studiati ammettono, e raggiungono, lo stato stazionario; questo esclude ad esempio cinetiche oscillanti che non raggiungono l'equilibrio.

---

<sup>6</sup>Il numero di queste proprietà è ottenibile come descritto nel rif. [5].

<sup>7</sup>L'importanza di avere ODE in forma polinomiale verrà chiarita in dettaglio nei capitoli successivi.

Una precisazione importante da fare è sulla natura degli schemi cinetici studiati. Ai fini di questo lavoro infatti è irrilevante che gli stadi elementari derivino dalla suddivisione di un'unica reazione chimica complessa, o siano reazioni elementari simultanee, o ancora che siano stadi elementari di più reazioni complesse simultanee.

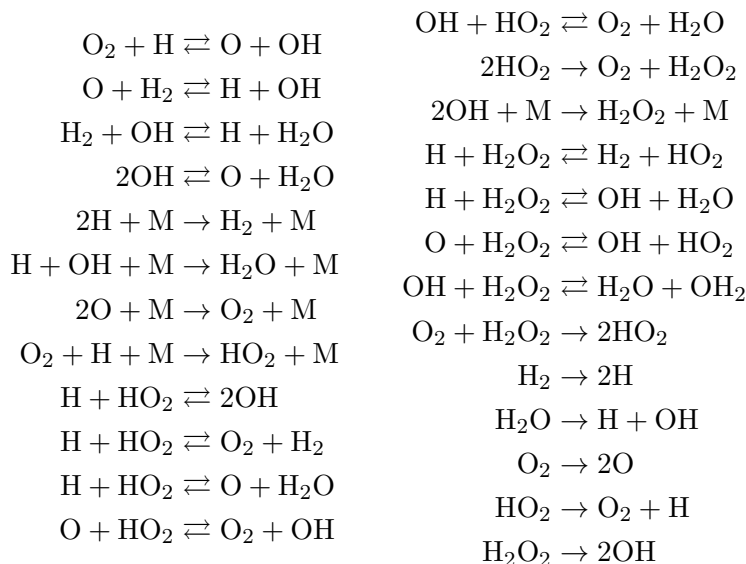
### 1.2.2 Necessità di semplificazione dimensionale e Slow Manifold

In generale lo scopo di uno studio cinetico è conoscere il vettore  $\mathbf{x}(t)$  dato lo stato del sistema all'istante iniziale,  $\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0$ .

Per fare questo è necessario integrare il relativo sistema di ODE per via analitica o, più comunemente, per via numerica. È naturale immaginare che, all'aumentare del numero di stadi elementari e del numero di specie, il problema cresca in complessità fino a richiedere approssimazioni sempre più drastiche per avere risultati in tempi ragionevoli.

Schemi cinetici molto complessi sono in realtà piuttosto frequenti sia in natura che in ambito industriale. Per quanto riguarda sistemi di ODE particolarmente complessi si pensi all'ambito biochimico, dove i cosiddetti *network metabolici* sono costituiti da centinaia di specie chimiche e stadi elementari, tanto che si costruiscono vere e proprie *mappe delle interazioni molecolari* [6].

In ambito industriale le reazioni di combustione possono raggiungere gradi di complessità notevoli; a titolo di esempio Chevalier e collaboratori [7] hanno proposto un meccanismo di combustione per *n*-esadecano composto da 1200 specie e 7000 stadi elementari. Una ragguardevole complessità è rappresentata anche dalle reazioni di polimerizzazione radicalica, dove si ha in genere un numero molto elevato di specie reagenti [8]. A titolo di esempio riportiamo lo schema semplificato di combustione di idrogeno in presenza di un catalizzatore M, proposto da Skodje e Davis [9], composto da 38 stadi elementari e 8 specie chimiche:



Altri problemi possono presentarsi in caso di alta non-linearità delle equazioni differenziali. Oppure in caso il problema sia di tipo *stiff* [10], ovvero sia quando esiste una escursione di diversi ordini di grandezza tra le varie costanti cinetiche degli stadi; in tal caso il “passo di integrazione” delle equazioni è condizionato dal processo più rapido, e la propagazione temporale dell'intero sistema diventa computazionalmente onerosa.

Un'ultima complicazione è l'eventuale presenza di gradienti di concentrazione o di temperatura, caratteristiche spesso da includere necessariamente per modellizzare sistemi realistici (come già specificato, in questo lavoro si assume una perfetta omogeneità spaziale dell'ambiente di reazione).

Appare chiaro dunque che l'esistenza di un qualche tipo di semplificazione del sistema reattivo che non comporti un drastico calo di realismo sarebbe utile. Il tipo di semplificazione generalmente cercato consiste fondamentalmente nella riduzione del numero di variabili dinamiche del sistema (non necessariamente riduzione di specie chimiche o stadi)<sup>8</sup>.

Tipiche approssimazioni usate dal Chimico sono il *Quasi-Equilibrio* e il *Quasi-Stato Stazionario* (si veda il lavoro di Fraser [11] o il rif. [12] per una descrizione formale delle tecniche). Questo tipo di approssimazioni tuttavia spesso non ha una solida giustificazione fisica, e a volte risulta addirittura non applicabile.

È stata sviluppata una notevole quantità di metodologie per la semplificazione dimensionale nell'ambito della cinetica chimica. Da un punto di vista fenomenologico, per una buona parte degli schemi cinetici noti si osserva la presenza di un transiente iniziale relativamente veloce rispetto a una parte di evoluzione più lenta che il sistema segue fino allo stato stazionario. In genere, le tecniche di semplificazione dimensionale, anche se in modi diversi, si basano proprio sull'individuazione di questa *separazione delle scale temporali* intrinseca del sistema.

È infatti un'evidenza empirica che per molti sistemi reattivi, una volta superato il regime dinamico veloce (il transiente iniziale), le traiettorie nello spazio delle concentrazioni convergono su di una ipersuperficie a dimensionalità minore rispetto a quella complessiva; inoltre, una volta raggiunto l'intorno di tale ipersuperficie, le traiettorie non lo abbandonano più fino al raggiungimento dello stato stazionario<sup>9</sup>. Va sottolineato che, dato il sistema di ODE, non è nota a priori la dimensionalità di questa ipersuperficie, ma soltanto che, se  $N$  è la dimensione dello spazio delle concentrazioni e  $k$  è la dimensione dell'ipersuperficie in questione, allora  $1 \leq k < N$ . Da qui in poi questa superficie verrà denotata come *Slow Manifold* (SM), termine convenzionale usato nella letteratura specifica. È necessario precisare che, per un dato schema cinetico, può esistere una *gerarchia* di manifold intermedi, fino a una dimensione pari a  $N - 1$ ; di fatto potrebbero esistere  $N - 1$  manifold di questo tipo, ognuno con una dimensione in meno rispetto al precedente, e corrispondente ad un *regime dinamico* più lento di quello del precedente manifold; tuttavia, lo SM è inteso essere la superficie a minore dimensionalità, la quale corrisponde al regime dinamico più lento.

La figura 1.1 mostra la proiezione bidimensionale relativa al sottospazio delle specie  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  per lo schema di combustione di idrogeno dato sopra. In condizioni di omogeneità termica e spaziale, si osserva la presenza di uno SM monodimensionale, corrispondente ad una significativa riduzione di dimensionalità del problema globale.

Nella sezione seguente verrà mostrato che per schemi cinetici *lineari* (ed esclusivamente per questa tipologia) lo SM è identificato formalmente proprio sulla base della separazione delle scale temporali dell'evoluzione.

<sup>8</sup>Di fatto già Eq (1.4) rappresenta una diminuzione a priori dei gradi di libertà del sistema.

<sup>9</sup>Questa superficie risulta quindi *invariante*. Una proprietà (o quantità) si dice *invariante* quando è conservata nel tempo dalla dinamica stessa.

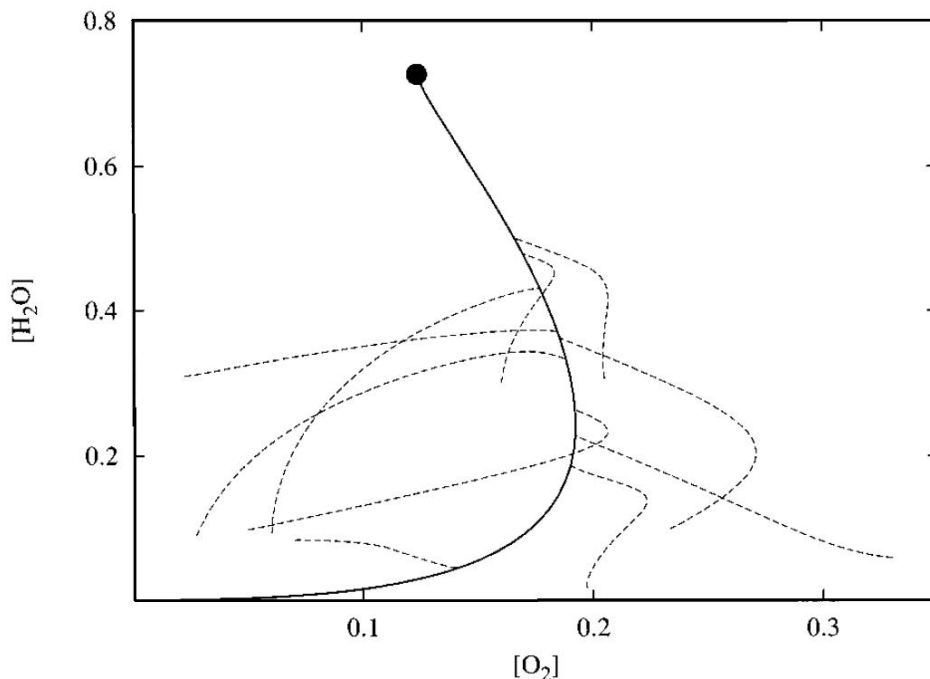
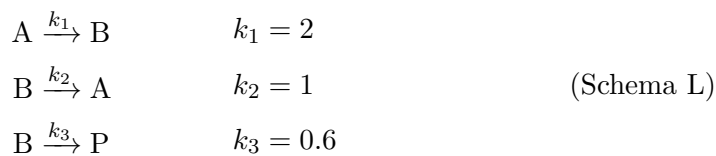


Figura 1.1: Proiezione bidimensionale dello spazio delle concentrazioni per lo schema di combustione di idrogeno proposto da Skodje e Davis (si veda sopra). Le linee tratteggiate sono traiettorie generate da punti estratti casualmente. La linea continua è la proiezione bidimensionale dello SM. Il punto è la proiezione bidimensionale del Manifold di Equilibrio. Immagine estratta dal rif. [9].

### 1.3 Slow Manifold in cinetiche lineari

Chiamiamo “Schema L” il seguente schema lineare:



Ricordiamo che l’unità di misura delle costanti cinetiche è lasciata implicita (si vedano le avvertenze fornite all’inizio dell’elaborato). Il sistema di ODE che lo governa è

$$\begin{cases} \dot{a} = -k_1 a + k_2 b \\ \dot{b} = k_1 a - k_2 b - k_3 b \\ \dot{p} = k_3 b \end{cases} \quad (1.6)$$

Eq. (1.6) si può rappresentare in forma compatta matriciale come segue:

$$\dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{K}\mathbf{x} \quad (1.7)$$

dove  $\mathbf{K}$  è la matrice cinetica a elementi costanti.



Va fatto notare che, per sistemi lineari, il numero di vincoli di conservazione di massa (Eq. (1.5)) equivale al numero di autovalori nulli della matrice cinetica (nel caso presente un solo autovalore è nullo)<sup>10</sup>.

Poiché  $\mathbf{K}$  è diagonalizzabile, il sistema si può risolvere agevolmente:

$$\mathbf{x}(t) = e^{-\mathbf{K} \cdot t} \mathbf{x}_0 \quad (1.8)$$

dove  $\mathbf{x}_0$  è il vettore delle concentrazioni all'istante iniziale. Si può quindi risolvere il seguente autosistema

$$\mathbf{K}\mathbf{S} = \mathbf{S}\mathbf{\Lambda} \quad (1.9)$$

da cui

$$\mathbf{K} = \mathbf{S}\mathbf{\Lambda}\mathbf{S}^{-1} \quad (1.10)$$

e quindi

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= \mathbf{S}e^{-\mathbf{\Lambda}t}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{x}_0 \\ &= \sum_{j=1}^N e^{-\Lambda_j \cdot t} \boldsymbol{\psi}_j \end{aligned} \quad (1.11)$$

dove  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{S}^{-1}$  sono la matrice degli autovettori di  $\mathbf{K}$  e la sua inversa,  $\mathbf{\Lambda}$  è la matrice diagonale con autovalori  $\Lambda_j$  e  $\boldsymbol{\psi}_j = \mathbf{s}_j (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{x}_0)_j$  con  $\mathbf{s}_j$  l'autovettore  $j$ -esimo. Si osservi come, a meno di una costante, i vettori  $\boldsymbol{\psi}_j$  non siano altro che gli autovettori della matrice cinetica. In base a Eq. (1.11) si ha che, ad ogni istante, il vettore delle concentrazioni  $\mathbf{x}$  può essere scomposto nelle direzioni individuate dagli autovettori di  $\mathbf{K}$ ; in generale tali autovettori non sono ortogonali in quanto  $\mathbf{K}$  non è simmetrica e quindi nemmeno Hermitiana<sup>11</sup>.

Gli autovalori della matrice cinetica possono essere in generale complessi ma, per ragioni di stabilità (raggiungimento dello stato stazionario), la parte reale di tutti gli autovalori deve sempre essere non negativa; in simboli,  $\text{Re}\{\Lambda_j\} \geq 0 \forall j$ . Inoltre, i vincoli di conservazione implicano che deve esistere almeno un autovalore nullo.

Schema L presenta tre autovalori distinti; siano allora  $\Lambda_0$ ,  $\Lambda_{\max}$ ,  $\Lambda_{\min}$  l'autovalore nullo, l'autovalore a parte reale maggiore, l'autovalore a parte reale minore, rispettivamente. Si immagini ora che  $\text{Re}\{\Lambda_{\max}\} \gg \text{Re}\{\Lambda_{\min}\}$ . La conseguenza di questo fatto è che la proiezione del vettore  $\mathbf{x}$  lungo l'autovettore relativo a  $\Lambda_{\max}$  decresce molto più velocemente rispetto alla proiezione lungo l'autovettore relativo a  $\Lambda_{\min}$ ; tutto ciò si traduce nel fatto che la dinamica del sistema presenta un transiente veloce seguito da un decadimento lento dove il vettore  $\mathbf{x}$  è proiettato *quasi* interamente sull'autovettore relativo a  $\Lambda_{\min}$ . Ovviamente l'autovettore corrispondente all'autovalore nullo rappresenta gli stati di equilibrio (EM). In queste condizioni lo Slow Manifold sarà quel piano definito dall'autovettore relativo all'autovalore di equilibrio e dall'autovettore relativo a  $\Lambda_{\min}$ .

<sup>10</sup>Premoltiplicando Eq. (1.7) per la matrice  $\mathbf{V}$  degli autovettori sinistri di  $\mathbf{K}$  si ottiene  $\mathbf{V}\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{V}\mathbf{K}\mathbf{x} = \mathbf{D}\mathbf{V}\mathbf{x}$ , dove  $\mathbf{D}$  è la matrice diagonale degli autovalori; si noti allora che per ogni autovalore nullo la parte sinistra dell'equazione appena scritta diventa una delle equazioni del sistema rappresentato da Eq. (1.4), cioè un vincolo di massa; nel caso specifico esiste un solo vincolo:  $x + y + p = m$ .

<sup>11</sup>Una matrice  $\mathbf{A}$  si dice Hermitiana se  $\mathbf{A}^H = \mathbf{A}$ , con  $A_{i,j}^H = A_{j,i}^*$ , dove  $*$  indica l'operazione di coniugazione complessa.

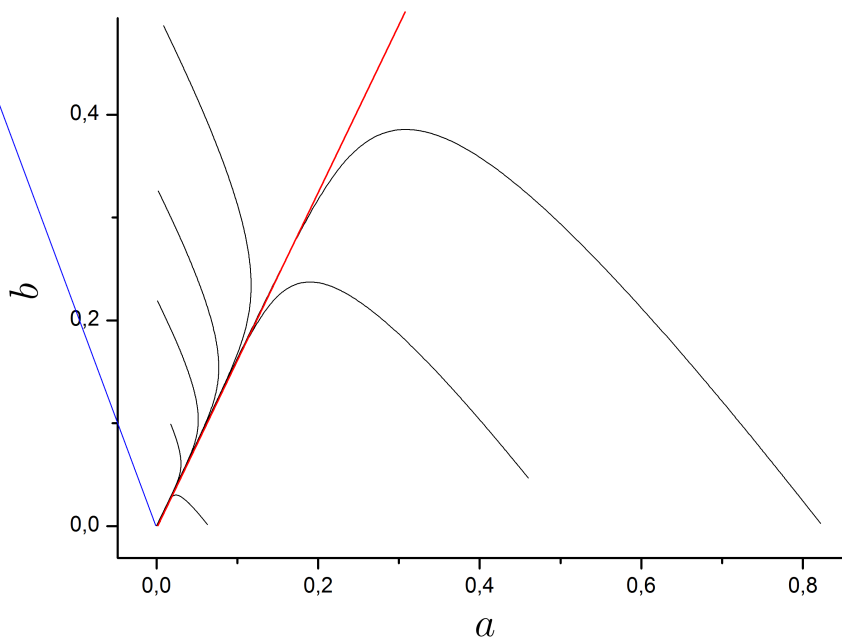


Figura 1.2: Proiezione bidimensionale dello spazio delle concentrazioni per Schema L. In nero sono rappresentate dieci traiettorie generate da punti estratti casualmente, in rosso è rappresentato l'autovettore “lento” (SM) e in blu l'autovettore “veloce”. Costanti cinetiche usate:  $k_1 = 2$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 0.6$ .

Poiché la specie P è prodotta irreversibilmente, il Manifold di Equilibrio nello spazio tridimensionale delle concentrazioni sarà proprio l'asse  $p$ . Non si perde informazione quindi se si osserva soltanto la proiezione bidimensionale sul piano  $(ab)$ . La figura 1.2 mostra tale proiezione con delle traiettorie generate a partire da punti scelti a caso<sup>12</sup>; sono rappresentati anche l'*autovettore lento* associato a  $\Lambda_{\min}$  e l'*autovettore veloce* relativo a  $\Lambda_{\max}$ . Osserviamo che effettivamente l'autovettore lento corrisponde alla proiezione sul piano  $(ab)$  dello SM percepito.

Naturalmente, poiché in generale ogni autovalore non nullo è funzione di tutte le costanti cinetiche, cioè  $\Lambda_j = f_j(\mathbf{k})$  con  $\mathbf{k}$  vettore delle costanti cinetiche, ci si chiede se può essere soddisfatta la condizione  $\Lambda_{\max}(\mathbf{k}) \approx \Lambda_{\min}(\mathbf{k})$ . In tal caso mancherebbe la separazione delle scale temporali e il concetto stesso di SM andrebbe perso. Si può verificare che per Schema L esistono costanti cinetiche per le quali in effetti lo SM non è percepito.

Le considerazioni sopra svolte *non* sono estendibili a schemi non-lineari. Tuttavia rimane valida l'affermazione che, in particolari casi (cioè particolari valori delle costanti cinetiche), lo schema cinetico possa non presentare uno SM.

## 1.4 Motivazione e obiettivi dell'elaborato

Da quanto esposto fin qui appare chiaro come la conoscenza dello Slow Manifold appartenente ad un dato schema cinetico implicherebbe potenzialmente una notevole

<sup>12</sup>Le traiettorie sono state generate con il metodo di Eulero: per l'iterazione  $(n + 1)$ -esima si ha  $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \dot{\mathbf{x}}_n \cdot dt$  con  $dt$  “passo di integrazione” abbastanza piccolo da assicurare una buona accuratezza.

riduzione della complessità del problema.

Per chiarire questo aspetto si supponga di avere un certo sistema di ODE con i relativi vincoli stechiometrici; il problema da risolvere sarà

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \\ \mathbf{C}\mathbf{x} = \mathbf{m} \end{cases} \quad (1.12)$$

con  $\mathbf{m} = \mathbf{C}\mathbf{x}_o$  vettore noto (vincoli di conservazione di massa). Se  $N$  è il numero di variabili dinamiche e la matrice  $\mathbf{C}$  ha dimensione  $B \times N$ , per risolvere il problema sarà necessario conoscere soltanto  $N - B$  variabili. Si immagini ora che, dopo il transiente iniziale, un’ipotetica traiettoria raggiunga l’intorno di uno SM monodimensionale del tipo<sup>13</sup>  $\mathbf{x} = \mathbf{s}(x_p)$  con  $x_p$  la concentrazione di una particolare specie scelta per esplicitare le altre concentrazioni in prossimità dello SM. In tale situazione si può costruire una funzione che esprime la *dinamica lenta* di  $x_p$  in prossimità dello SM, ovvero  $\dot{x}_p = f^{\text{slow}}(x_p)$ . L’intero problema formulato in Eq. (1.12) si riduce alla conoscenza dell’evoluzione temporale  $x_p(t)$  che si ottiene se è nota la forma di  $f^{\text{slow}}(x_p)$ . Le altre variabili dinamiche sono quindi fissate tramite  $\mathbf{s}(x_p)$ . L’esempio proposto è un caso molto particolare; uno SM può infatti avere dimensionalità compresa tra 1 e  $N - 1$ . Nel caso di SM  $k$ -dimensionale, con  $k > 1$ , la semplificazione sarà sempre meno drastica all’aumentare di  $k$ . In tal caso il problema potrebbe essere così formulato:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}}_p = \mathbf{f}^{\text{slow}}(\mathbf{x}_p) \\ \mathbf{x} = \mathbf{s}(\mathbf{x}_p) \end{cases} \quad (1.13)$$

dove  $\mathbf{x} = \mathbf{s}(\mathbf{x}_p)$  rappresenta ancora la funzione vettoriale che specifica lo SM. È pertanto richiesta, al massimo, la conoscenza esplicita di  $k$  variabili dinamiche.

Esiste un’ampia letteratura sul problema dell’individuazione degli SM (se ne darà una breve rassegna nel capitolo seguente), tuttavia tutte le tecniche sviluppate fino a qualche anno fa contenevano un certo grado di soggettività che inevitabilmente rendeva il metodo ambiguo; la stessa definizione formale di SM per cinetiche non-lineari non è mai stata univoca.

Nel 2013 un lavoro di Frezzato e Nicolini [13, 14] (si veda il Capitolo 4) conteneva una definizione formale di SM priva di elementi soggettivi. La teoria si è rivelata solida, ma sono sorti seri problemi in sede di implementazione di tali strumenti formali in termini di efficienti strategie computazionali.

Si immagini infatti di possedere un solido criterio formale per discriminare se un dato punto nello spazio delle concentrazioni appartenga o meno allo SM; chiamiamo questo criterio  $\Phi$ . Una strategia operativa potrebbe consistere nel dividere lo spazio delle concentrazioni in una fitta griglia costituita da iper-cubi di lato  $\delta$ . Si supponga, per semplicità, che lo spazio delle concentrazioni in esame sia un iper-cubo di lato  $L$ . Se il valore di  $\delta$  è sufficientemente piccolo, si può pensare di applicare  $\Phi$  al centro di ogni iper-cubo di lato  $\delta$  della griglia e verificare quali iper-cubi passano il controllo. In questo modo si dovrebbe produrre una ragionevole mappatura dello SM. La figura 1.3 mostra il procedimento in maniera astratta per una griglia bidimensionale.

Tale strategia presenta dei problemi quando si raggiungono alte dimensionalità. Si immagini infatti di lavorare in uno spazio  $N$ -dimensionale (un iper-cubo) di lato  $L = 10^3$ ; si supponga che  $\delta = 10^{-\alpha}L$ . Il numero di iper-cubi da ispezionare sarà  $n = 10^{\alpha N}$ . A titolo di esempio si ponga  $N = 4$  e  $\alpha = 4$ ; questi parametri corrispondono ad uno spazio 4-dimensionale di lato  $10^3$  suddiviso in iper-cubi di lato  $10^{-1}$ . In queste

---

<sup>13</sup>Per maggiore chiarezza si assume qui che lo SM sia esprimibile come una funzione vettoriale. In generale questo non è sempre vero; tuttavia la validità dell’esempio non ne risente.

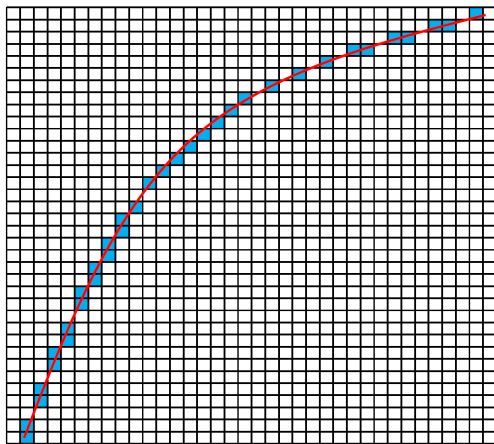


Figura 1.3: Rappresentazione astratta della suddivisione di uno spazio bidimensionale in una griglia. In rosso: ipotetico SM da individuare. In blu: punti della griglia che hanno passato il criterio  $\Phi$ .

condizioni si ottiene  $n = 10^{24}$ . Supponendo che la verifica del criterio  $\Phi$  impieghi 1 ms per ogni iper-cubo, il tempo totale di campionamento sarà  $t > 10^8$  giorni. Tenendo presente che i parametri fissati in questo contesto non rappresentano casi particolarmente complessi (uno spazio delle concentrazioni a dimensione 4 non è considerato ad alta dimensionalità) risulta evidente che il metodo non è applicabile a schemi di media complessità né, tanto meno, a schemi cinetici di interesse biologico o industriale.

Un secondo metodo potrebbe essere quello di generare una particolare traiettoria nello spazio delle concentrazioni e, per ogni punto su di essa, applicare  $\Phi$ ; questa è la strategia seguita nel rif. [14]. Tuttavia, mentre nel lavoro citato lo scopo principale era identificare lo SM per verificare la solidità del costrutto teorico, una strategia che sia *generale* e applicabile ad una grande varietà di schemi cinetici non può basarsi sulla generazione di una o più traiettorie. L'individuazione dello SM infatti è utile nella misura in cui permette una riduzione della dimensionalità del problema, rendendo lo stesso meno oneroso da risolvere dal punto di vista computazionale. Generare traiettorie per individuare lo SM quindi vanificherebbe la ricerca stessa.

Questo lavoro di tesi inizia dove si fermano i riferimenti citati. Lo scopo principale è sviluppare nuove strategie di *rapido avvicinamento* allo Slow Manifold, e una strategia per la ricerca “fine” di punti che approssimino con l'accuratezza voluta lo SM. Verranno quindi esposte in dettaglio le strategie di avvicinamento rapido, la parte di ricerca fine e i filtri (cioè i controlli sui punti restituiti dal metodo) necessari per ottenere risultati accettabili.

## 1.5 Struttura dell'elaborato

Il capitolo 3 presenterà una breve rassegna dei metodi relativi alla riduzione di dimensionalità in cinetica chimica e, più approfonditamente, di quelle tecniche che si focalizzano sull'individuazione degli SM. La Letteratura in merito è infatti molto vasta e la presentazione di nuove metodologie relative all'individuazione di SM non può prescindere da una rassegna dello stato dell'arte in modo da chiarire le problematiche che generalmente si incontrano in questo campo.

Il capitolo 2 presenterà una descrizione degli schemi cinetici più rilevanti usati come modello durante l'internato di tesi. L'ultimo schema presentato, una versione semplificata della combustione dell'idrogeno, è particolarmente complesso e verrà utilizzato

come un “banco di prova” per testare i metodi sviluppati. Il capitolo 9 sarà dedicato a tali esplorazioni.

Il capitolo 4 riassumerà le equazioni e i tratti fondamentali della teoria su cui si basa tutto il lavoro svolto durante l'internato e descritto nei capitoli successivi. In questo capitolo si presenterà una trasformazione di variabili che permette di ottenere, a partire dall'originale sistema di ODE in forma polinomiale, un sistema di equazioni quadratiche il cui formato è *universale*, cioè indipendente dallo specifico schema cinetico. Partendo dalla constatazione che la fenomenologia degli SM è frequentemente incontrata nelle cinetiche chimiche, agli autori del lavoro nel rif.[13] è parso naturale partire da un tale formato matematico universale. In questo lavoro, gli autori sono arrivati a formulare una definizione oggettiva di SM proprio sulla base delle proprietà delle variabili dinamiche (per la precisione, le loro derivate temporali di elevato ordine, come sarà chiarito nel seguito) che entrano nel nuovo sistema di ODE in forma quadratica. Una sintesi di questi contenuti preliminari sarà fornita nel capitolo 4, il quale conclude la prima parte dell'elaborato: **“Slow Manifold in Cinetica Chimica-Stato dell'Arte e Schemi Modello”**.

Come anticipato nella sezione 1.4, l'attività dell'internato di tesi prosegue tale ricerca precedente, elaborandone i contenuti al fine di implementarli in algoritmi di calcolo numerico per identificare gli SM. La principale sfida consiste nel riuscire ad ideare una procedura per l'avvicinamento rapido (ad ampi passi e basso costo computazionale) allo SM, seguita da una fase di ricerca “affinata” di punti nell'intorno dello SM stesso. Gli sviluppi compiuti in tale direzione sono descritti nella Parte II dell'elaborato, **“Strategie di Avvicinamento allo Slow Manifold”**, comprendente i capitoli dal 5 in poi.

Nel capitolo 5 verrà presentata, in primo luogo, una strategia per compiere l'operazione di ricerca “fine”; tale strategia sarà costruita traducendo in “modo operativo” la definizione formale di SM data nel rif. [14]. Nei capitoli 6, 7 e 8 verranno invece descritte tre strategie per svolgere la fase di rapido avvicinamento allo SM. Due di esse, precisamente quella descritta nel capitolo 6 e quella presentata nel capitolo 8 (che costituisce un'estensione della prima) considerano lo SM come un'entità geometrica senza un legame (diretto) con i tratti fisici del sistema chimico in evoluzione. La strategia presentata nel capitolo 7, invece, si basa sul concetto fisico di separazione delle scale temporali tra transiente rapido e successiva evoluzione lenta verso l'equilibrio.

In ogni capitolo sarà testata l'efficacia dello specifico metodo illustrato, testandolo sugli schemi modello e mettendone in evidenza punti di forza e criticità. Il capitolo 9 illustra l'applicazione dei vari metodi allo schema di combustione dell'idrogeno il quale, come detto sopra, costituisce un serio “banco di prova” per valutare l'efficacia di nuove strategie di riduzione della dimensionalità in cinetica chimica. Anticipiamo che tutti i metodi che saranno descritti presentano, purtroppo, un certo grado di soggettività nella scelta di alcuni parametri di lavoro (necessari in sede di implementazione computazionale).

Nel capitolo 10 verranno riepilogati i risultati principali, evidenziandone le problematiche incontrate, e indicate alcune direzioni per possibili linee di sviluppo future.

Le appendici contengono delle note tecniche. In particolare, in appendice B presentiamo un prodotto “collaterale”, ma a nostro avviso molto utile, del lavoro di tesi: un nuovo algoritmo di propagazione temporale particolarmente performante per generare traiettorie di un sistema reattivo con accuratezza ma a basso costo computazionale. Infine, in allegato forniamo un esempio di uno dei molti codici di calcolo numerico scritti in linguaggio FORTRAN77 che sono stati interamente sviluppati nel corso dell'internato per implementare e testare le strategie ideate.



## Capitolo 2

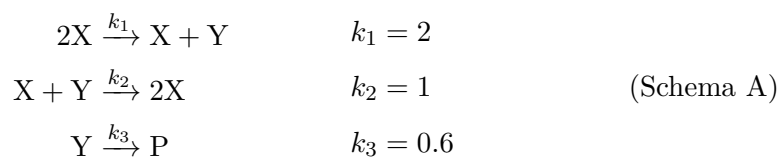
# Schemi cinetici usati

Durante il lavoro di tesi è stato studiato e testato un discreto numero di schemi cinetici costruiti per testare la solidità delle strategie progressivamente sviluppate. In questo capitolo verranno presentati e descritti soltanto quegli schemi di particolare utilità nell'esposizione dei risultati o delle problematiche incontrate durante l'internato. Vengono inoltre specificati i valori delle costanti cinetiche che sono stati utilizzati per i calcoli esposti nel seguito.

Per il calcolo delle traiettorie di schemi non lineari si è fatto uso di un propagatore sviluppato *ad hoc* che permette, a parità di accuratezza, una velocità di esecuzione significativamente maggiore rispetto al classico algoritmo di Eulero o di Runge-Kutta al quarto ordine<sup>1</sup> (si veda l'Appendice B per i dettagli sul propagatore).

### 2.1 Schema A: cinetica del secondo ordine con prodotto che si forma irreversibilmente secondo il meccanismo di Lindemann-Hinshelwood

Il primo schema modello è il meccanismo di Lindemann-Hinshelwood nella sua formulazione originaria, usato per razionalizzare il decorso delle reazioni unimolecolari in fase gassosa [1]. Lo schema consta di tre specie e tre stadi. Il corrispondente sistema di ODE è non-lineare (Eq. (2.1)):



$$\begin{cases} \dot{x} = -k_1x^2 + k_2xy \\ \dot{y} = k_1x^2 - k_2xy - k_3y \\ \dot{p} = k_3y \end{cases} \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>Il metodo di Runge-Kutta al quarto ordine [15] è un affinamento del metodo di Eulero. Sia  $\frac{dy(x)}{dx} = f(x, y)$  la funzione che si vuole integrare e sia  $h$  il passo di integrazione. Allora l'iterazione  $(n + 1)$ -esima secondo il metodo di Runge-Kutta al quarto ordine sarà  $y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O(h^5)$  con  $k_1 = hf(x_n, y_n)$ ,  $k_2 = hf(x_n + h/2, y_n + k_1/2)$ ,  $k_3 = hf(x_n + h/2, y_n + k_2/2)$ ,  $k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3)$ .

Schema A possiede un vincolo stechiometrico sulle concentrazioni:  $x + y + p = \text{cost.}$  Poiché la specie P è prodotta irreversibilmente, il Manifold di Equilibrio<sup>2</sup> nello spazio delle concentrazioni corrisponde all'asse  $p$  e, come per Schema L illustrato nel capitolo introduttivo, è sufficiente visualizzare la proiezione bidimensionale  $(xy)$  dello spazio delle concentrazioni (figura 2.1).

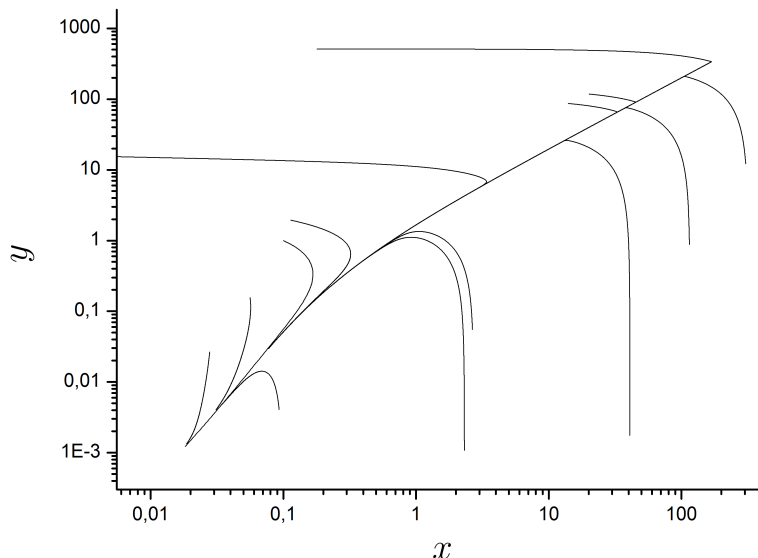


Figura 2.1: Proiezione sul piano  $(xy)$  di alcune traiettorie di Schema A generate da punti estratti casualmente. Scala logaritmica decimale.

## 2.2 Schema B: cinetica altamente non lineare con prodotto che si forma irreversibilmente

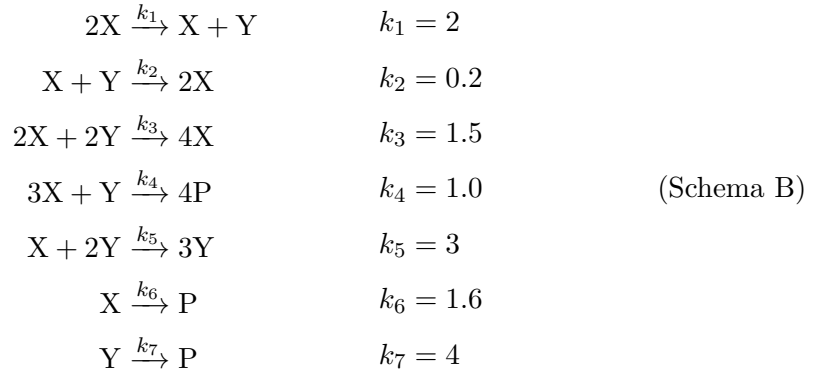
Questo schema è un'estensione di Schema A. Sono stati infatti aggiunti due stadi per aumentarne la non-linearità<sup>3</sup>. Schema B presenta lo stesso vincolo di conservazione di massa di Schema A:  $x + y + p = \text{cost.}$  Anche in questo caso si presenta solo la proiezione bidimensionale  $(xy)$  dello spazio delle concentrazioni (figura 2.2); si noti come, nonostante lo SM sia facilmente identificabile, è visibile una regione, da noi denominata “regione anomala”, che non presenta attrattività verso lo Slow Manifold stesso<sup>4</sup>. Seguono lo schema cinetico e il relativo sistema di ODE (Eq (2.2)):

<sup>2</sup>Il Manifold di Equilibrio si può ottenere risolvendo, rispetto alle concentrazioni, il sistema  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$ .

<sup>3</sup>Si noti come, allo stato attuale, non siano mai stati considerati stadi elementari di ordine superiore al secondo; di conseguenza Schema B, ad elevata non linearità, ha la funzione di verificare la solidità dei metodi anche se non riflette processi fisici realistici.

<sup>4</sup>Si precisa che anche le traiettorie nella regione anomala raggiungono l'equilibrio a tempi molto lunghi.





$$\begin{cases}
 \dot{x} = -k_1x^2 + k_2xy + 2k_3x^2y^2 - 3k_4x^3y - k_5xy^2 - k_6x \\
 \dot{y} = k_1x^2 - k_2xy - 2k_3x^2y^2 - k_4x^3y + k_5xy^2 - k_7y \\
 \dot{p} = 4k_4x^3y + k_6x + k_7y
 \end{cases} \quad (2.2)$$

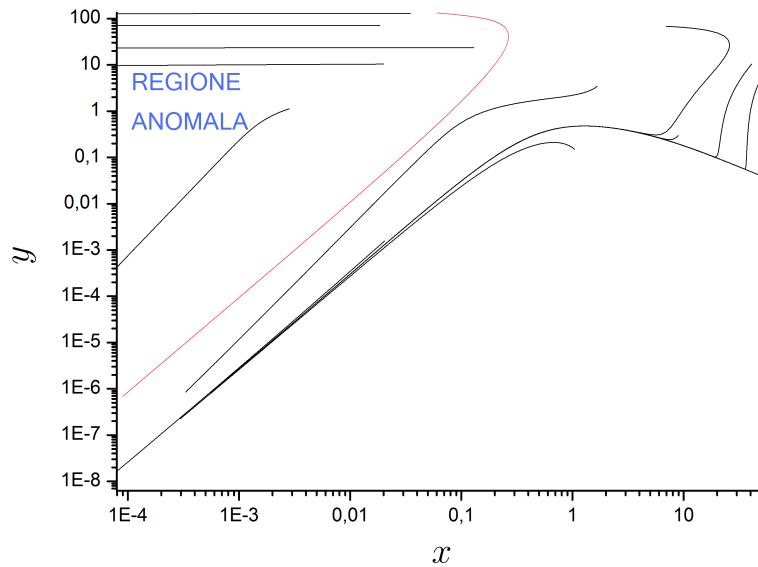
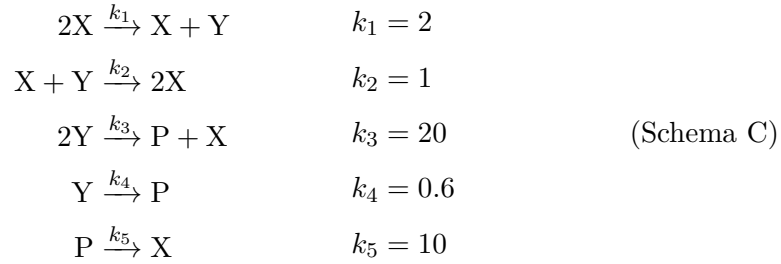


Figura 2.2: Proiezione sul piano  $(xy)$  di alcune traiettorie di Schema B generate da punti estratti casualmente. Scala logaritmica decimale. La linea rossa delimita approssimativamente una zona qui denominata “regione anomala” entro la quale le traiettorie non sono attratte dallo Slow Manifold.

## 2.3 Schema C: cinetica non lineare senza formazione irreversibile di prodotti

Schema C è costituito da tre specie e cinque stadi, e non c'è formazione irreversibile di prodotto. Segue lo schema cinetico e il relativo sistema di ODE (Eq. (2.3)):



$$\begin{cases}
 \dot{x} = -k_1x^2 + k_2xy + k_3y^2 + k_5p \\
 \dot{y} = k_1x^2 - k_2xy - 2k_3y^2 - k_4y \\
 \dot{p} = k_3y^2 + k_4y - k_5p
 \end{cases} \quad (2.3)$$

Anche questo schema è soggetto al vincolo di conservazione  $x + y + p = \text{cost.}$  È inoltre possibile calcolare analiticamente il Manifold di Equilibrio risolvendo il sistema  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$ ; fissando  $x$  come variabile indipendente si ottiene la curva parametrica

$$\begin{cases}
 y(x) = \frac{-(k_4x + k_4) + \sqrt{(k_2x + k_4)^2 + 8k_1k_3x^2}}{4k_3} \\
 p(x) = \frac{y(x)}{k_5} [k_3y(x) + k_4]
 \end{cases} \quad (2.4)$$

Poiché nessuna delle tre specie presenti è prodotta irreversibilmente, per visualizzare in modo efficace le traiettorie nello spazio della concentrazioni è necessario usare le tre dimensioni (fig. 2.3). La figura permette di percepire lo SM come la superficie bidimensionale cui tendono tutte le traiettorie prima di raggiungere l'equilibrio; la vista in fig. 2.3(b) permette di coglierne facilmente la forma.

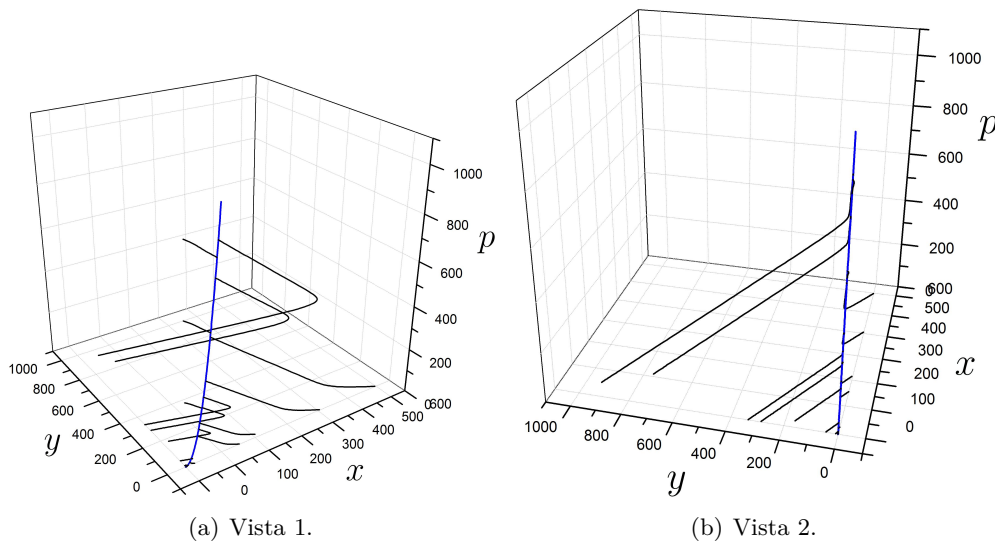
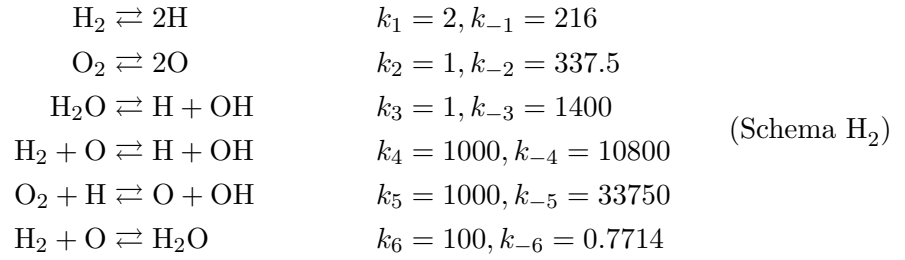


Figura 2.3: In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente per Schema C. In blu: Manifold di Equilibrio calcolato analiticamente.

## 2.4 Schema $H_2$ : meccanismo semplificato di combustione di idrogeno

Proposto da A. N. Gorban e collaboratori [16] e usato in altri lavori come riferimento per testare i vari approcci computazionali [17–19], questo modello rappresenta solo un'approssimazione qualitativa del vero processo<sup>5</sup>. Anche i valori delle costanti cinetiche sono riscritti per opportuni fattori che le rendono adimensionali (si veda il rif. [20] per un confronto con i valori sperimentali delle costanti).

Il meccanismo consta di dodici stadi elementari e sei specie chimiche. Segue lo schema cinetico e il relativo sistema di ODE (Eq. (2.5)); si noti che per questo sistema, per maggiore chiarezza, è stata adottata la classica notazione per le concentrazioni usata dal Chimico.



$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{[H_2]} = -k_1 [H_2] + k_{-1} [H]^2 - k_4 [H_2] [O] + k_{-4} [H] [OH] - k_6 [H_2] [O] + k_{-6} [H_2O] \\
 \dot{[H]} = 2k_1 [H_2] - k_{-1} [H]^2 + k_3 [H_2O] - k_{-3} [H] [OH] + k_4 [H_2] [O] - \\
 \quad - k_{-4} [H] [OH] - k_5 [O_2] [H] + k_{-5} [O] [OH] \\
 \dot{[O_2]} = -k_2 [O_2] + k_{-2} [O]^2 - k_5 [O_2] [H] + k_{-5} [O] [OH] \\
 \dot{[O]} = 2k_2 [O_2] - k_{-2} [O]^2 - k_4 [H_2] [O] + k_{-4} [H] [OH] + k_5 [O_2] [H] - \\
 \quad - k_{-5} [O] [OH] - k_6 [H_2] [O] + k_{-6} [H_2O] \\
 \dot{[H_2O]} = -k_3 [H_2O] + k_{-3} [H] [OH] + k_6 [H_2] [O] - k_{-6} [H_2O] \\
 \dot{[OH]} = k_3 [H_2O] - k_{-3} [H] [OH] + k_4 [H_2] [O] - k_{-4} [H] [OH] + k_5 [O_2] [H] - \\
 \quad - k_{-5} [O] [OH]
 \end{array} \right. \quad (2.5)$$

Il sistema Eq. (2.5) possiede due vincoli stechiometrici,

$$\begin{cases} 2 [H_2] + 2 [H_2O] + [H] + [OH] = \omega_H \\ 2 [O_2] + [H_2O] + [O] + [OH] = \omega_O \end{cases} \quad (2.6)$$

In questo lavoro, come in quelli sopra citati, è stato scelto di porre  $\omega_H = 2$  e  $\omega_O = 1$ , cioè di considerare le traiettorie giacenti sugli iperpiani definiti dal sistema Eq. (2.6) con le costanti appena assegnate. Il vantaggio nell'imporre questo vincolo consiste nel fatto che così solo quattro specie sono indipendenti; ci si focalizza cioè su di una sezione 4-dimensionale dell'intero spazio delle concentrazioni. La particolare scelta dei valori assegnati a  $\omega_H$  e  $\omega_O$  fissa le quantità assolute di idrogeno e ossigeno atomici e quindi il loro rapporto, che risulta essere pari al rapporto stechiometrico nella molecola  $H_2O$ .

<sup>5</sup>In particolare: “the subset of equations corresponds to the simplified picture of this physical-chemical process and the constants do not correspond to any measured ones, but reflect only basic orders of magnitudes of the real-world system” [16].

In altre parole questa particolare scelta equivale ad avere, nell'ambiente di reazione, la specie "H<sub>2</sub>O" variamente dissociata.

Fissate queste condizioni è possibile ottenere il Manifold di Equilibrio, che si riduce ad un solo punto (tabella 2.1).

Specie Chimica	Concentrazione di equilibrio
H <sub>2</sub>	0.27
H	0.05
O <sub>2</sub>	0.135
O	0.02
OH	0.01
H <sub>2</sub> O	0.7

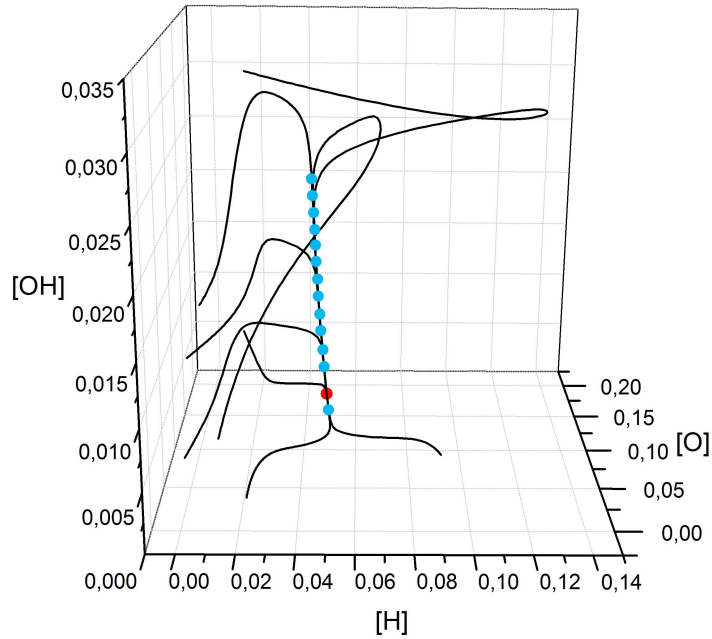
Tabella 2.1: Coordinate del punto di equilibrio nello spazio delle concentrazioni per Schema H<sub>2</sub> con  $\omega_H = 2$  e  $\omega_O = 1$ .

La figura 2.4 e la figura 2.5 mostrano alcune proiezioni dello spazio delle concentrazioni con traiettorie generate da punti estratti casualmente<sup>6</sup>. Si osservi in particolare come in fig. 2.4 sia visibile una *gerarchia* di manifold progressivamente più "lenti" (fig. 2.4 permette di individuarne due) del tipo cui si è accennato precedentemente. Si anticipa che questa caratteristica rende particolarmente complesso, per gli algoritmi sviluppati, isolare lo SM che appare essere qui monodimensionale, come è ben visibile in fig. 2.4(a).

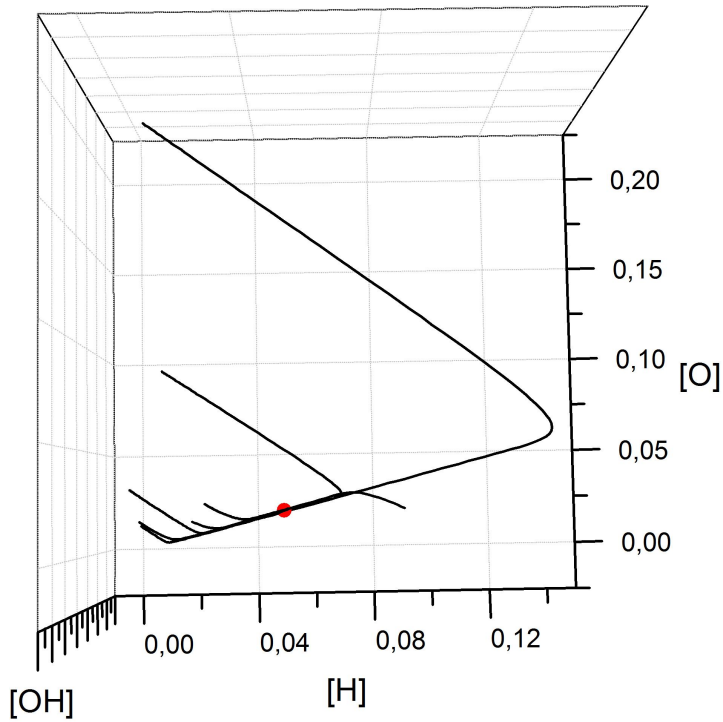
Mentre per gli altri schemi descritti verranno presentati i risultati nei capitoli relativi ad ogni metodo, poiché Schema H<sub>2</sub> rappresenta un "banco di prova" impegnativo gli verrà dedicato un capitolo a parte con la descrizione dei risultati relativi all'applicazione dei metodi sviluppati.

---

<sup>6</sup>Poiché per generare le traiettorie si scelgono valori casuali solo per quattro specie, può accadere che le due specie che si ricavano da Eq. (2.6) assumano valori negativi per particolari punti scelti. Il codice di generazione delle traiettorie è stato costruito in modo tale da rigettare tali casi.



(a) SM monodimensionale. I punti blu ne facilitano l'individuazione.



(b) Manifold “lento” bidimensionale. Tale superficie si estende “in profondità” rispetto al piano del foglio.

Figura 2.4: Proiezione nel sottospazio dei tre radicali di traiettorie generate da punti estratti casualmente per Schema  $H_2$ . Il punto rosso individua il Manifold di Equilibrio. Lo SM monodimensionale è interamente contenuto nel manifold bidimensionale.

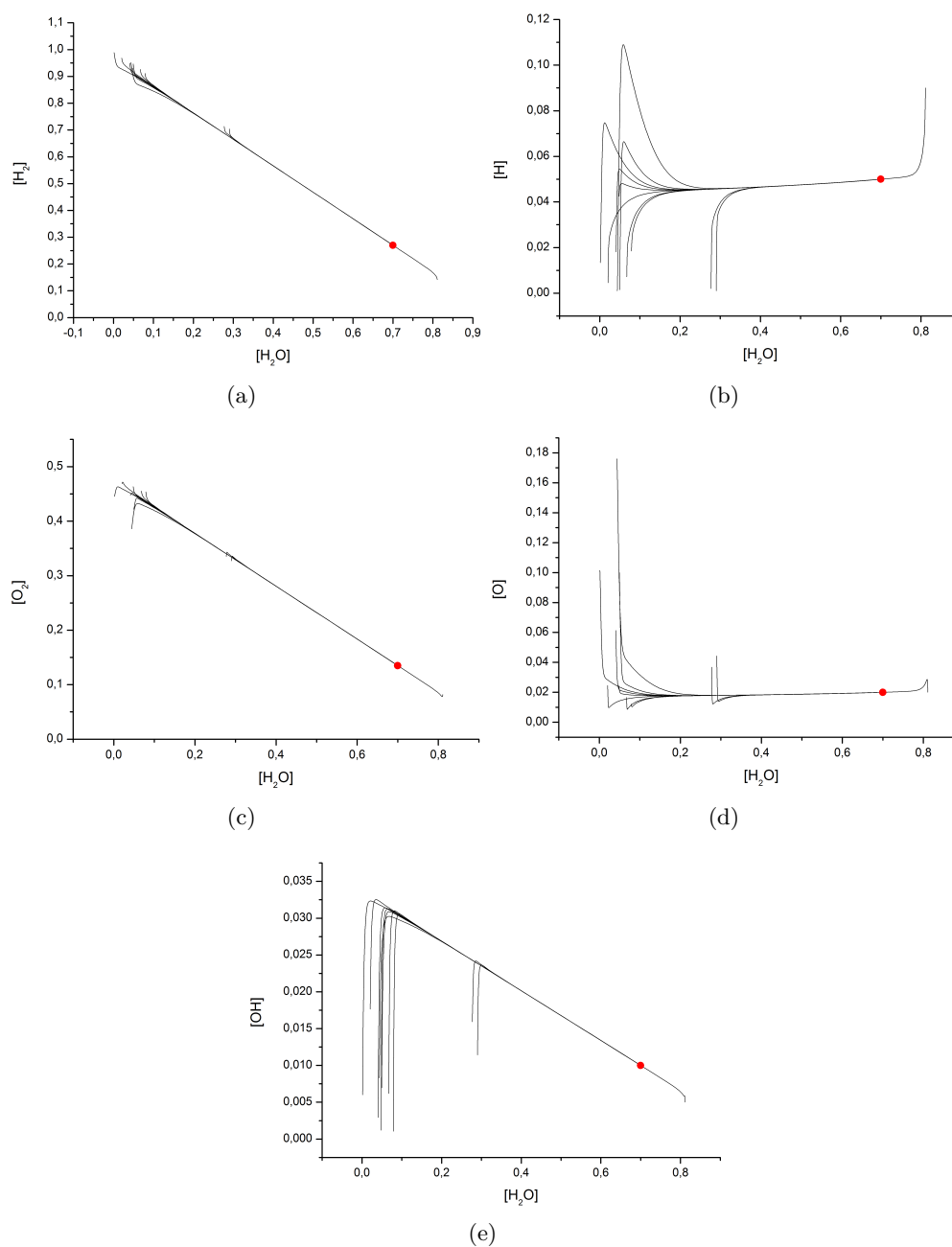


Figura 2.5: Proiezioni bidimensionali di traiettorie generate da punti estratti casualmente per Schema  $H_2$ . Il punto rosso rappresenta il Manifold di Equilibrio.

## Capitolo 3

# Stato dell'arte sull'individuazione degli SM

In questo capitolo verrà presentata una breve rassegna dei metodi che meglio rispecchiano il nostro punto di vista sul problema Slow Manifold e che, a nostro avviso, sono tra i più significativi nell'ambito della riduzione di dimensionalità in problemi di cinetica chimica.

### 3.1 Evoluzione di mappe funzionali

Sviluppata da Fraser, Roussel e collaboratori [11, 21, 22] questa tipologia di metodi sfrutta l'assunto che i punti appartenenti allo SM si comportino come dei *punti fissi* rispetto ad una certa funzione delle concentrazioni<sup>1</sup>.

Si divide il vettore  $\mathbf{x}$  delle  $N$  specie chimiche in  $Q < N$  variabili scelte come indipendenti,  $\{x_j^{\text{ind}}\}$ , e  $P = N - Q$  variabili scelte come dipendenti,  $\{x_j^{\text{dip}}\}$ . In tutta generalità le derivate temporali dei due vettori  $\mathbf{x}^{\text{dip}}$  e  $\mathbf{x}^{\text{ind}}$  sono esprimibili come

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}}^{\text{dip}} = \mathbf{f}^{\text{dip}}(\mathbf{x}) \\ \dot{\mathbf{x}}^{\text{ind}} = \mathbf{f}^{\text{ind}}(\mathbf{x}) \end{cases} \quad (3.1)$$

(l'unione delle due equazioni in Eq. (3.1) non è altro che il sistema di ODE originale). In principio è possibile eliminare la variabile temporale esprimendo così le variabili dipendenti in funzione del set completo di variabili, ovvero<sup>2</sup>

$$\mathbf{x}^{\text{dip}} = \mathbf{h} \left[ \mathbf{x}^{\text{dip}}, \mathbf{x}^{\text{ind}}, \mathbf{J}(\mathbf{x}^{\text{dip}}, \mathbf{x}^{\text{dip}}) \right] \quad (3.2)$$

dove  $\mathbf{J}$  è la matrice Jacobiana  $Q \times P$  di  $\mathbf{x}^{\text{dip}}$  calcolata rispetto a  $\mathbf{x}^{\text{ind}}$  ( $J_{i,j} = \partial x_i^{\text{dip}} / \partial x_j^{\text{ind}}$ ).

Una volta ottenuta la funzione  $\mathbf{h}$  si procede con la ricerca del punto fisso della stessa. Il procedimento è il seguente. Per la prima iterazione si assegna un valore (in genere casuale) al vettore  $\mathbf{x}$ , ottenendo, in base a Eq. (3.2),  $\mathbf{x}_1^{\text{dip}}$ ; l'iterazione  $n$ -esima è data da  $\mathbf{x}_n^{\text{dip}} = \mathbf{h} \left[ \mathbf{x}_{n-1}^{\text{dip}}, \mathbf{x}_{n-1}^{\text{ind}}, \mathbf{J}(\mathbf{x}_{n-1}^{\text{dip}}, \mathbf{x}_{n-1}^{\text{ind}}) \right]$ . Si prosegue lo schema iterativo fino a convergenza ottenendo il punto fisso. È infatti stato osservato da Fraser e collaboratori

---

<sup>1</sup>In termini vettoriali, sia  $\mathbf{g}(\mathbf{x})$  una generica funzione che applicata ad  $\mathbf{x}$  produce un vettore nello stesso spazio. Un punto fisso di tale funzione è un vettore  $\boldsymbol{\mu}$  tale che  $\mathbf{g}(\boldsymbol{\mu}) = \boldsymbol{\mu}$ .

<sup>2</sup>L'espressione di Eq. (3.2) si ottiene eliminando la coordinata temporale dal problema. A titolo di esempio si consideri il caso con una sola variabile indipendente. Sia  $y = f(x)$  e  $\dot{x} = g(x)$ , allora  $\dot{y} = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \dot{x}$  e quindi  $\dot{y}/\dot{x} = \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial x}$ . La variabile temporale è quindi stata eliminata dal problema. Va precisato tuttavia che per casi a maggiore dimensionalità questa procedura non è facilmente estendibile.

che i punti fissi di queste *mappe funzionali* giacciono proprio sulle superfici degli SM percepiti.

Per una buona applicazione del metodo è importante scegliere le appropriate variabili dipendenti e indipendenti; nonché scegliere un opportuno punto iniziale. Il metodo può avere problemi di convergenza al punto fisso, soprattutto per sistemi ad alta dimensionalità [23].

### 3.2 Metodi perturbativi (Singular Perturbation Methods)

I metodi perturbativi sfruttano direttamente la separazione delle scale temporali del sistema in esame [24, 25].

Per un dato punto  $\mathbf{x}$  dello spazio delle concentrazioni, si dividono le variabili in “veloci” ( $\mathbf{x}_f$ ) e “lente” ( $\mathbf{x}_s$ ). Mediante una procedura di riscalfatura è possibile porre il sistema di ODE nella forma in Eq. (3.3), in cui entra un parametro adimensionale  $\epsilon(\mathbf{x})$  che dipende dal punto nello spazio delle concentrazioni ed è inoltre esprimibile come rapporto tra due tempi caratteristici,  $\epsilon(\mathbf{x}) = \tau^b(\mathbf{x})/\tau^a(\mathbf{x})$ :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}}_s = \epsilon \mathbf{g}_s(\mathbf{x}_s, \mathbf{x}_f, \epsilon) \\ \dot{\mathbf{x}}_f = \mathbf{g}_f(\mathbf{x}_s, \mathbf{x}_f, \epsilon) \end{cases} \quad (3.3)$$

In genere si può porre il sistema Eq (3.3) in forma riscalfata adimensionale dividendo tutte le variabili per opportuni fattori di scala,

$$\begin{cases} \frac{d\hat{\mathbf{x}}_s}{d\tau} = \hat{\mathbf{g}}_s(\hat{\mathbf{x}}_s, \hat{\mathbf{x}}_f, \epsilon) \\ \epsilon \frac{d\hat{\mathbf{x}}_f}{d\tau} = \hat{\mathbf{g}}_f(\hat{\mathbf{x}}_s, \hat{\mathbf{x}}_f, \epsilon) \end{cases} \quad (3.4)$$

Da Eq. (3.4) si nota che  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hat{\mathbf{g}}_f = \mathbf{0}$ , ovvero un piccolo valore di  $\epsilon$  corrisponde ad una netta separazione delle scale temporali:  $\tau^a \gg \tau^b$ . Si ha allora che le variabili veloci evolvono sulla scala dei tempi di  $\tau^b$  mentre le variabili lente evolvono su una scala dei tempi confrontabile con  $\tau^a$ .

Nell’ipotesi di essere in una regione dello spazio delle concentrazioni dove i transienti sono già decaduti, l’equazione per trovare lo SM diventa

$$\mathbf{g}_f(\mathbf{x}_s, \mathbf{x}_f, \epsilon = 0) = \mathbf{0} \quad (3.5)$$

In base a Eq. (3.5) è quindi possibile esprimere le variabili veloci in funzione di quelle lente:  $\mathbf{x}_f = \mathbf{h}(\mathbf{x}_s)$  (valida per  $t \gg \tau^b$ ); a questo punto è stata raggiunta una effettiva riduzione di dimensionalità del sistema. Si noti come tale riduzione consista in pratica nell’*approssimazione di quasi-stato stazionario* (QSSA) per il vettore  $\mathbf{x}_f$  delle “concentrazioni veloci”<sup>3</sup>.

La debolezza più significativa di questi metodi consiste nel fatto che sono intrinsecamente *locali*: il parametro  $\epsilon$ , come anche  $\tau$ , dipendono infatti dal particolare punto considerato nello spazio delle concentrazioni; questo implica che le variabili che risultano lente in una data regione potrebbero non esserlo in un’altra. Il risultato è che tali metodi potrebbero fornire solo un’approssimazione locale dello SM.

---

<sup>3</sup>Nel caso in cui gli stadi di formazione e scomparsa di una specie “veloce” siano uno l’opposto dell’altro, si rientra invece nell’approssimazione del *quasi-equilibrio* (QEA), che è un altro risultato associabile alla strategia dei metodi perturbativi.



Un significativo miglioramento del metodo è stato sviluppato da Lam e Goussis [12]. Denominato CSP (*Computational Singular Perturbation*), questo metodo risolve la difficoltà nell'identificazione del parametro  $\epsilon$  in modo iterativo, non richiedendo alcuna conoscenza preliminare sulla separazione delle scale temporali del sistema. Allo stato attuale, CSP risulta essere una delle tecniche più solide nell'identificazione della separazione delle scale temporali del sistema e conseguente parametrizzazione dello SM.

### 3.3 Intrinsic Low Dimensional Manifold (ILDm) e Attracting Low Dimensional Manifold (ALDM)

I due metodi vengono presentati insieme in quanto fortemente legati uno all'altro.

#### ILDm

Questa tecnica è stata proposta da Maas e Pope [20, 26], e mira a descrivere il comportamento del sistema confrontando la dinamica di una traiettoria “centrale” presa come riferimento, con la dinamica di una traiettoria “perturbata” e che tende a convergere verso quella centrale.

Sia  $\mathbf{x}_c(t)$  una traiettoria centrale del sistema e sia  $\mathbf{x}(t)$  la traiettoria “perturbata”. Definiamo il vettore scostamento come

$$\delta\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_c(t) \quad (3.6)$$

Per studiare la dinamica di  $\delta\mathbf{x}$  si esegue un'approssimazione lineare del sistema nell'intorno di  $\mathbf{x}_c$  (espansione in serie di Taylor troncata al termine lineare):

$$\dot{\mathbf{x}} \approx \dot{\mathbf{x}}_c + \mathbf{J}(\mathbf{x}_c) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_c) \quad (3.7)$$

dove  $\mathbf{J}$  è la matrice Jacobiana di  $\dot{\mathbf{x}}$  valutata in  $\mathbf{x}_c$ ,

$$J_{i,j} = \left( \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_j} \right)_{\mathbf{x}_c} \quad (3.8)$$

Riarrangiando Eq.(3.7) si ottiene

$$\frac{d}{dt} \delta\mathbf{x} \approx \mathbf{J}(\mathbf{x}_c) \delta\mathbf{x} \quad (3.9)$$

È importante sottolineare che la matrice Jacobiana dipende dal tempo poiché  $\mathbf{x}_c$  stesso evolve nel tempo. A questo punto il metodo ILDM implica che si approssimi la Jacobiana ad una matrice con elementi costanti:  $\mathbf{J}[\mathbf{x}_c(t)] \approx \mathbf{J}[\mathbf{x}_c(0)]$ , dove  $\mathbf{x}_c(0)$  rappresenta un punto preso come iniziale sulla traiettoria centrale. La soluzione formale di Eq. (3.9), sotto queste approssimazioni, diventa allora:

$$\delta\mathbf{x} \approx e^{\mathbf{J}t} \delta\mathbf{x}(0) \quad (3.10)$$

dove  $\delta\mathbf{x}(0)$  rappresenta il vettore-scostamento iniziale. A questo punto si risolve il seguente autosistema:

$$\mathbf{J}\mathbf{W} = \mathbf{W}\mathbf{D} \quad (3.11)$$

dove  $\mathbf{W}$  è la matrice degli autovettori della Jacobiana e  $\mathbf{D}$  è la matrice diagonale degli autovalori (in generale complessi, poiché  $\mathbf{J}$  non è in genere Hermitiana). Con un

procedimento analogo a quello descritto nell'ambito delle cinetiche lineari (sezione 1.3 del capitolo 1) si può ottenere la seguente equazione per il vettore-scostamento:

$$\delta \mathbf{x}(t) \approx \sum_{j=1}^N e^{D_j t} \mathbf{w}_j \quad (3.12)$$

dove  $\mathbf{w}_j = \mathbf{m}_j [\mathbf{W}^{-1} \delta \mathbf{x}(0)]_j$ , con  $\mathbf{m}_j$  autovettore  $j$ -esimo di  $\mathbf{J}$ , e  $\mathbf{W}^{-1}$  matrice inversa di  $\mathbf{W}$ . Suddividendo gli autovalori in  $Q < N$  autovalori “lenti”,  $\{D_j^s\}$ , e  $N - Q$  autovalori “veloci”<sup>4</sup>,  $\{D_j^f\}$ , è possibile osservare come il vettore-scostamento abbia una veloce *contrazione* lungo le direzioni individuate dagli autovettori relativi agli autovalori “veloci”, mentre la contrazione sarà lenta nelle direzioni individuate dagli autovettori “lenti”<sup>5</sup>. Lo SM  $Q$ -dimensionale è quindi individuato da quei punti che soddisfano la condizione di ortogonalità tra il campo di velocità e gli  $N - Q$  autovettori “veloci”.

La principale debolezza di questa tecnica risiede nella sua località. È infatti un'approssimazione molto severa quella di porre la matrice Jacobiana indipendente dal tempo; di conseguenza non c'è garanzia che il manifold trovato sia effettivamente invariante.

## ALDM

Per cercare di rimediare al problema della località del metodo ILDM, Skodje e Davis [9] hanno proposto una variante dove la matrice Jacobiana non viene forzata ad avere elementi costanti nel tempo. Il punto di partenza è ancora Eq. (3.9). La soluzione formale di questa equazione è

$$\delta \mathbf{x}(t) \approx \mathbf{\Gamma}(t) \delta \mathbf{x}(0) \quad (3.13)$$

dove si è integrato su una certa finestra temporale di ampiezza  $t$ , con  $\Gamma_{i,j}(t) = \frac{\partial x_{c,j}(t)}{\partial x_{c,j}(0)}$ , in cui  $x_{c,j}$  è la componente  $j$ -esima della traiettoria centrale già definita per ILDM. Può essere conveniente approssimare  $\mathbf{\Gamma}(t)$  come

$$\mathbf{\Gamma}(t) \approx e^{\int_0^t \mathbf{J}(\tau) d\tau} \quad (3.14)$$

con  $\mathbf{J}(\tau)$  la matrice Jacobiana di Eq. (3.8) valutata in funzione del tempo entro la finestra considerata.

Si risolve quindi l'autosistema

$$\mathbf{\Gamma} \mathbf{\Xi} = \mathbf{\Xi} \mathbf{\Lambda} \quad (3.15)$$

dove gli  $N$  autovalori  $\{\Lambda_j(t)\}$  dipendono dal tempo (più precisamente dall'estensione della finestra temporale  $t$ ). Lo SM  $Q$ -dimensionale sarà ancora individuato da quei punti che soddisfano la condizione di ortogonalità tra il campo di velocità e gli  $N - Q$  autovettori “veloci”, ma questa volta usando gli autovettori  $\xi_j$  della matrice  $\mathbf{\Gamma}(t)$ .

Solitamente tale metodo è ritenuto essere globale; tuttavia, poiché non si integra su una traiettoria completa ma solo su di una sua parte, il metodo mantiene comunque un certo grado di località, presentando in parte gli stessi problemi di ILDM. Un'ulteriore complicazione risiede nel fatto di dover integrare la matrice Jacobiana, compito a volte costoso dal punto di vista computazionale.

<sup>4</sup>La suddivisione è analoga a quella presentata nell'ambito delle cinetiche lineari (sezione 1.3 del capitolo 1); dati gli  $N - Q$  autovalori “veloci”,  $\{D_j^f\}$ , e gli autovalori “lenti”,  $\{D_j^s\}$ , vale  $\text{Re}\{D_j^f\} \gg \text{Re}\{D_j^s\}$  per ogni coppia  $(j, j')$ .

<sup>5</sup>Per ragioni di stabilità deve essere  $\text{Re}\{D_j\} \leq 0 \forall j$ .

### 3.4 Metodi di ottimizzazione basati su traiettorie

Questa tipologia di metodi, a differenza di quelli visti fino ad ora, si basa sulla minimizzazione di una opportuna funzione da scegliere su basi fisiche [17–19]. Questi metodi infatti intendono selezionare una speciale traiettoria nella quale sia soddisfatto il massimo rilassamento delle “forze chimiche”, o modi dinamici, del sistema<sup>6</sup>. Si cercano stati quasi-stazionari per il massimo numero possibile di modi dinamici.

Si immagini di dividere il vettore delle concentrazioni  $\mathbf{x}$  in  $Q < N$  variabili  $\{x_j^{\text{fixed}}\}$  a valore iniziale fissato, e in  $N - Q$  variabili  $\{x_j^{\text{free}}\}$  lasciate libere. Sia  $\Psi[\mathbf{x}(t)]$  un’opportuna funzione corrispondente ad un criterio di ottimizzazione legato al grado di rilassamento delle *forze chimico-termodinamiche* del sistema; in particolare essa deve essere minima lungo una traiettoria che, date le  $\{x_j^{\text{fixed}}\}$  variabili fissate, presenti il massimo numero di modi dinamici “rilassati”<sup>7</sup> [27].

Il problema da risolvere è il seguente

$$\begin{cases} \min_{x_j^{\text{free}}} \int_0^t \Psi[\mathbf{x}(t)] \quad \forall j \\ x_j^{\text{fixed}}(0) = x_{0,j}^{\text{fixed}} \quad \forall j \\ \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \\ \mathbf{C}\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0} \end{cases} \quad (3.16)$$

dove la prima equazione è il criterio di “rilassamento” (ricerca del minimo dell’integrale temporale della funzione  $\Psi$  rispetto alle variabili  $\{x_j^{\text{free}}\}$ ), la seconda fissa le  $Q$  concentrazioni iniziali, la terza è il sistema di ODE originale e la quarta è il sistema di equazioni dei vincoli stechiometrici (conservazione di massa).

La soluzione del problema Eq. (3.16) genererà dei punti appartenenti ad un manifold  $Q$ -dimensionale, che è atteso essere prossimo allo SM effettivo.

Sono possibili diverse forme candidate per  $\Psi$  [28]. A titolo di esempio si riportano le prime due formulazioni di Lebedz e collaboratori.

#### Traiettorie a minima produzione di entropia (MEPT, Minimal Entropy Production Trajectory)

$$\Psi[\mathbf{x}(t)] \propto \sum_m (r_m^+ - r_m^-) \log \frac{r_m^+}{r_m^-} \quad (3.17)$$

dove  $r_m^+$  ( $r_m^-$ ) è la velocità intrinseca<sup>8</sup> della reazione diretta (inversa) del  $m$ -esimo stadio elementare. Questa scelta è radicata nel principio “Minimal Entropy Production” (MEP) [29], il quale afferma che sistemi termodinamici mantenuti in stato stazionario (di non-equilibrio) si “assestano” su configurazioni a minimo tasso di produzione di entropia; la traiettoria cercata è l’insieme di tali configurazioni.

<sup>6</sup>Per “forza chimica”, o forza termodinamica, si intende il gradiente di una particolare grandezza termodinamica. Tale gradiente è nullo all’equilibrio e non-nullo altrimenti.

<sup>7</sup>È implicito in questo ragionamento che quante più forze termodinamiche sono nulle, tanto più il sistema è vicino all’equilibrio.

<sup>8</sup>Si veda la sezione 1.1 dell’introduzione per una definizione della velocità intrinseca di uno stadio elementare.

### Analogia con le forze meccaniche

$$\Psi[\mathbf{x}(t)] = \left\| \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x}(t) \right\| \quad (3.18)$$

Questa scelta è basata sull’analogia tra forze termodinamiche e forze meccaniche; la norma vettoriale al secondo membro corrisponde infatti ad una accelerazione in senso lato.

Si noti come i metodi basati sull’ottimizzazione di traiettorie non facciano uso in modo esplicito della separazione delle scale temporali. La separazione è solo implicita; infatti i modi dinamici che “rilassano” nella procedura di minimizzazione corrispondono, si suppone, ai modi veloci del sistema.

Va fatto notare che tali scelte per  $\Psi[\mathbf{x}(t)]$  sono solo ispirate a criteri termodinamici ma non hanno un fondamento fisico; la loro efficacia, inoltre, è stata messa in discussione [30]

### 3.5 SM come proprietà *emergente* del sistema di ODE

La formulazione teorica di cui si sta per dare le basi [13, 14] è quella su cui si fonda tutto il lavoro di tesi e gli è stato quindi dedicato un capitolo separato che riassume le più importanti equazioni ed implicazioni delle stesse.

Qui anticipiamo solo che questa formulazione definisce lo SM da un punto di vista geometrico operando degli opportuni cambi di variabile nel sistema di ODE originale.

Il capitolo seguente sarà dedicato ad una rassegna sulle proprietà di tale trasformazione e su come lo SM possa essere definito oggettivamente come *proprietà emergente* del sistema di ODE originale.

### 3.6 Altre Metodologie

In questa ultima sezione vengono citate solo a titolo informativo altre tecniche di riduzione di dimensionalità, di importanza rilevante nei rispettivi campi di applicazione [31].

Il *Lumping* [32–34] consiste nel ridurre direttamente la dimensione del vettore delle concentrazioni usando come nuove variabili dinamiche delle *pseudospecie* costituite da “insiemi” (*lump*) delle originali specie costituenti il sistema. L’applicabilità del metodo dipende di volta in volta dalla struttura del sistema di ODE considerato.

La *Sensitivity Analysis* [35, 36] si basa sulla valutazione dell’impatto di una specie chimica o di uno stadio elementare sull’andamento globale di una reazione. Si procede quindi ad una divisione delle specie chimiche in tre categorie: specie *importanti*, *necessarie* e *non importanti*. Le specie importanti sono quelle rilevanti per risolvere il problema, le specie necessarie sono quelle che hanno effetti significativi sulle specie importanti, le specie non necessarie sono quelle trascurabili. Il metodo della Sensitivity Analysis sfrutta questa divisione per eliminare dal trattamento le specie non necessarie (ed eventualmente anche gli stadi ridondanti) ottenendo così la semplificazione cercata.

Solo a livello di citazione infine si fa anche riferimento ad una formulazione su basi termodinamiche del metodo ILDM [16, 37].

## Capitolo 4

# Definizione geometrica di SM *via* “quadratizzazione” del sistema originale di ODE

In questo capitolo verranno esposte le basi della teoria su cui si poggia tutto il lavoro svolto durante l'internato. Nella prima sezione verrà introdotta una trasformazione del sistema di ODE originale in una forma quadratica. Nella seconda sezione verranno esposte le proprietà fondamentali di particolari funzioni di importanza cruciale nel nostro contesto. Nella terza sezione sarà data una definizione formale di SM sulla base di tali funzioni. Nell'ultima sezione verrà infine mostrato come la riformulazione del sistema di ODE possa essere applicata anche a sistemi di ODE originali in forma non-polinomiale.

Per i dettagli della teoria si rimanda ai riferimenti [13, 14].

### 4.1 Formulazione universale dell'evoluzione temporale di un sistema reattivo

Sia  $N$  il numero di specie chimiche facenti parte di uno schema cinetico con  $M$  stadi elementari. Allora, come già specificato nell'introduzione, applicando la Legge di Azione di Massa si ricava che la derivata temporale della concentrazione della specie  $j$ -esima (la sua “velocità”) è

$$\begin{aligned}\dot{x}_j &= \sum_{m=1}^M \left[ \nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)} \right] \cdot k_m \cdot \prod_{j=1}^N x_j^{\nu_{R_j}^{(m)}} \\ &= \sum_{m=1}^M \left[ \nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)} \right] \cdot r_m(\mathbf{x})\end{aligned}\tag{4.1}$$

dove  $\nu_{P_j}^{(m)}$  ( $\nu_{R_j}^{(m)}$ ) è il coefficiente stechiometrico della specie  $j$  nei prodotti (reagenti) nello stadio  $m$ -esimo, e  $r_m(\mathbf{x})$  è *velocità intrinseca* dello stadio  $m$ -esimo<sup>1</sup>.

Si esegue ora il seguente cambio di variabili [13]<sup>2</sup>,

---

<sup>1</sup>Eq. (4.1) può essere vista come una componente di un particolare sistema generalizzato di Lotka-Volterra (GLV) [38, 39].

<sup>2</sup>Prima del lavoro nel rif. [13], la trasformazione era già stata applicata nell'ambito delle cinetiche chimiche. Si vedano ad esempio i riferimenti [40] e [gouze].

$$h_{j,m} = \frac{r_m(\mathbf{x})}{x_j} \quad (4.2)$$

Le funzioni  $\{h_{j,m}\}$  hanno la dimensione fisica di “rate” (ovvero reciproco del tempo). Derivando ogni funzione  $h_{j,m}$  rispetto al tempo, con qualche passaggio algebrico si ottiene

$$\dot{h}_{j,m} = -h_{j,m} \sum_{j',m'} M_{jm,j'm'} h_{j',m'} \quad (4.3)$$

dove  $\mathbf{M}$  è la *matrice di connettività* con elementi costanti

$$M_{jm,j'm'} = \left[ \nu_{P_{j'}}^{(m')} - \nu_{R_{j'}}^{(m')} \right] \left[ \delta_{j,j'} - \nu_{R_{j'}}^{(m)} \right]$$

Eq. (4.3) rappresenta una riformulazione del problema in termini delle  $N \times M = Q_s$  nuove variabili dinamiche  $\{h_{j,m}\}$ .

Da qui in avanti si adotterà una nuova notazione per gli indici:

$$(j, m) \rightarrow Q \quad (4.4)$$

Per cui  $h_{j,m} \equiv h_Q$ . Equazione (4.3) diventa quindi

$$\dot{h}_Q = -h_Q \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'} \quad (4.5)$$

Si noti come Eq. (4.5) rappresenti un sistema di equazioni in forma di Lotka-Volterra<sup>3</sup> costituito da  $Q_s = M \times N$  variabili dinamiche. Si dimostra che esiste un insieme di vincoli non lineari tra le funzioni  $h_Q$  tale che, per sistemi non lineari, solo  $N$  funzioni  $h_Q$  sono indipendenti; per schemi lineari il numero di funzioni  $h_Q$  indipendenti è invece minore di  $N$ .

Poniamo ora

$$z_Q := \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'} \quad (4.6)$$

Le funzioni  $z_Q$  costituiscono degli oggetti cruciali per tutto il lavoro svolto nell'internato. Se ne elencano le proprietà più importanti. Riscrivendo Eq. (4.6) in forma matriciale si ottiene

$$\mathbf{z} = \mathbf{M}\mathbf{h} \quad (4.7)$$

In genere esistono  $n_v$  vettori  $\boldsymbol{\alpha}_k$ , di dimensione  $Q_s$ , tali che

$$\mathbf{M}^T \boldsymbol{\alpha}_k = \mathbf{0} \quad \forall k \quad (4.8)$$

Eq. (4.8) implica che durante l'evoluzione temporale valgono le seguenti relazioni di dipendenza lineare tra le  $z_Q$ :

$$\boldsymbol{\alpha}_k \mathbf{z} = 0 \quad \forall k \quad (4.9)$$

---

<sup>3</sup>L'equazione  $i$ -esima di un sistema in forma di Lotka-Volterra (LV) può essere così rappresentata:  $\dot{x}_i = \lambda_i x_i + x_i \sum_{j=1}^K A_{i,j} x_j$ , con  $\mathbf{A}$  opportuna matrice con elementi costanti e  $\boldsymbol{\lambda}$  opportuno vettore con elementi costanti. Il sistema Eq. (4.3) corrisponde ad un sistema LV privo del termine lineare.

Si dimostra [13] che, per schemi cinetici non lineari, il numero  $n_{\text{ind}} = Q_s - n_v$  di funzioni  $z_Q$  linearmente indipendenti è uguale a  $N$  (si può dimostrare che  $n_{\text{ind}}$  corrisponde al rango della matrice  $\mathbf{M}$ ).

Un'altra importante proprietà delle funzioni  $z_Q$  è che, all'equilibrio, esse assumono sempre valore finito<sup>4</sup>. Queste considerazioni permettono di concludere che

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} z_Q(t) = z_Q(\mathbf{x}_{\text{eq}}) = c_Q \quad \forall Q \quad (4.10)$$

con  $c_Q$  valore finito. Come conseguenza di Eq. (4.10), le derivate temporali di ordine arbitrario delle funzioni  $z_Q$ ,

$$\frac{d^n z_Q(t)}{dt^n} \equiv z_Q^{(n)}(t) \quad (4.11)$$

avranno valore nullo all'equilibrio:  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x}_{\text{eq}}) = 0 \quad \forall Q \quad \forall n \geq 1$ .

Si consideri ora la matrice  $\mathbf{V}$  con elementi dipendenti dal tempo

$$V_{Q,Q'} = M_{Q,Q'} h_{Q'} \quad (4.12)$$

di dimensione  $Q_s \times Q_s$ ; da Eq. (4.3) segue

$$\dot{V}_{Q,Q'} = -V_{Q,Q'} \sum_{Q''} V_{Q',Q''} \quad (4.13)$$

Eq. (4.13) può essere considerata come una formulazione universale dell'evoluzione temporale di un sistema reattivo con stadi elementari. Notiamo che in Eq. (4.13) non entrano parametri fisici da specificare: l'unica dipendenza dal particolare schema cinetico entra nell'assegnazione di  $\mathbf{V}$  per un dato stato iniziale del sistema.

## Blocco ridotto delle matrici $\mathbf{M}$ e $\mathbf{V}$

Ogniqualevolta si considera uno schema cinetico costituito da  $M$  stadi e  $N$  specie chimiche,  $N_p$  delle quali sono *soltanto* prodotte, esiste un set di  $Q_{s,\text{red}} = M \cdot (N - N_p)$  funzioni  $h_Q$  che evolve in modo autonomo. Questo implica una particolare struttura della matrice di connettività nella quale può essere isolata una sotto-matrice di dimensione  $Q_{s,\text{red}} \times Q_{s,\text{red}}$ , che può essere usata per descrivere in modo autonomo il sistema limitatamente al set delle  $N - N_p$  specie. Chiamiamo “blocco ridotto” tale sotto-matrice. La matrice  $\mathbf{V}$  presenterà un analogo blocco ridotto i cui elementi non dipendono dalle  $N_p$  specie irreversibilmente prodotte. Di conseguenza, limitatamente al sottospazio delle rimanenti  $N - N_p$  specie, non si perde informazione considerando soltanto tale blocco.

**Avvertenza:** da qui in avanti, salvo esplicita dichiarazione, con  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{V}$  si intenderanno soltanto i blocchi ridotti di tali matrici. Con  $z_Q$ ,  $h_Q$  e  $z_Q^{(n)}$  ci si riferirà alle  $Q_{s,\text{red}}$  funzioni relative al solo blocco ridotto.

---

<sup>4</sup>Considerando Eq. (4.3) è infatti possibile ricondursi alla forma  $z_Q = \sum_{j'} \left( \delta_{j,j'} - \nu_{R,j'}^{(m)} \right) \frac{\dot{x}_{j'}}{x_{j'}}$ . Allo stato stazionario, tutte le derivate  $\dot{x}_j$  saranno nulle e, se tutte le specie hanno concentrazione finita, allora si ottiene  $\lim_{t \rightarrow +\infty} z_Q[\mathbf{x}(t)] = z_Q^* = 0$  per ogni  $Q$ . Se invece almeno una concentrazione ha valore nullo allo stato stazionario, allora almeno uno dei rapporti  $\dot{x}_{j'}/x_{j'}$  assume la forma indeterminata  $0/0$ . Supponendo che il sistema di ODE possa essere linearizzato in prossimità dello stato stazionario, per una specie a concentrazione nulla in tale stato si può scrivere  $\dot{x}_{j'} \simeq -\omega_{\text{min}}^* x_{j'}$ , dove  $\omega_{\text{min}}^*$  è il più piccolo (e positivo) autovalore della matrice cinetica ottenuta dalla linearizzazione dell'originale sistema di ODE. Di conseguenza, in questo caso vale  $\dot{x}_{j'}/x_{j'} \rightarrow -\omega_{\text{min}}^*$ . Infine, in casi di sistemi di ODE non linearizzabili, in meccanismi senza stadi del primo ordine, i termini  $\dot{x}_{j'}/x_{j'}$  devono necessariamente essere espressi da una frazione il cui numeratore è un polinomio di grado maggiore o uguale al secondo e formato da monomi che tendono a zero, di conseguenza vale  $\dot{x}_{j'}/x_{j'} \rightarrow 0$  per  $x_{j'} \rightarrow 0$ .

## 4.2 Proprietà delle funzioni $z_Q^{(n)}$ nell’intorno dello SM

Nel lavoro in rif. [13] gli autori hanno condotto indagini numeriche su vari schemi modello, effettuando osservazioni sul comportamento delle rate  $z_Q$  e delle derivate temporali  $z_Q^{(n)}$  lungo generiche traiettorie. All’aumentare dell’ordine della derivata,  $n$ , sono emerse le seguenti *evidenze empiriche*:

- dopo un transiente iniziale, lungo una generica traiettoria, i profili di  $z_Q^{(n)}(t)$  vs.  $t$  tendono a diventare proporzionali l’uno all’altro<sup>5</sup>;
- quando la traiettoria nello spazio delle concentrazioni si avvicina allo SM, tutte le funzioni  $z_Q^{(n)}$  assumono valori molto piccoli che oscillano attorno allo zero.

Mediante alcune elaborazioni algebriche partendo da Eq. (4.13) ed effettuando derivate progressive è inoltre possibile costruire il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} \mathbf{z}^{(n+1)} = -(n+1)\mathbf{W}_n\mathbf{z} \\ \mathbf{W}_n\mathbf{1} = \mathbf{z}_Q^{(n)} \end{cases} \quad (4.14)$$

con  $\mathbf{1}$  il vettore colonna con tutti gli elementi unitari e  $\mathbf{W}_n$  la seguente matrice:

$$\begin{aligned} (\mathbf{W}_n)_{Q,Q'} &= (-1)^n n! \sum_{Q_1, Q_2, \dots, Q_{n+1}} V_{Q,Q_1} V_{Q,Q_2} \left( \frac{V_{Q_1, Q_3} + V_{Q_2, Q_3}}{2} \right) \\ &\times \left( \frac{V_{Q_1, Q_4} + V_{Q_2, Q_4} + V_{Q_3, Q_4}}{3} \right) \left( \frac{V_{Q_1, Q_{n+1}} + V_{Q_2, Q_{n+1}} + \dots + V_{Q_n, Q_{n+1}}}{n} \right) \\ &\dots \times \left( \frac{\delta_{Q_1, Q'} + \delta_{Q_2, Q'} + \dots + \delta_{Q_n, Q'} + \delta_{Q_{n+1}, Q'}}{n+1} \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

dove  $\delta_{i,j}$  è la funzione Delta di Kronecker. Per  $n = 0$ , Eq. (4.15) si riduce a  $(\mathbf{W}_0)_{Q,Q'} \equiv V_{Q,Q'}$ .

Il sistema Eq. (4.14) ha delle interessanti proprietà. Nel lavoro presentato nel riferimento [13] sono state costruite delle matrici  $\mathbf{V}$  di dimensione  $d \times d$  variabile con elementi scelti casualmente ed è stata osservata la struttura della matrice  $\mathbf{W}_n$  all’aumentare di  $n$ . Ciò che è emerso è che in una frazione rilevante di casi, all’aumentare dell’ordine  $n$  e indipendentemente dalla dimensione  $d$  della matrice  $\mathbf{V}$ , la matrice  $\mathbf{W}_n$  tende ad una forma diadica, cioè ad una matrice di rango 1 del tipo

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \mathbf{W}_n = \mathbf{z}^{(n)} \otimes \mathbf{c} \quad (4.16)$$

con  $\mathbf{c}$  opportuno vettore<sup>6</sup> a elementi reali [13]. In conseguenza di ciò, è stata formulata la seguente *congettura*: per ogni dimensione  $d$  della matrice  $\mathbf{V}$ , esiste un sottospazio  $\mathbf{I}^d$  tale che, se  $\mathbf{V} \in \mathbf{I}^d$ , allora  $\mathbf{W}_n$  converge asintoticamente ad una forma diadica del tipo in Eq. (4.16) all’aumentare di  $n$ .

Una conseguenza di Eq. (4.16) è che la prima equazione del sistema Eq. (4.14) porta a stabilire che

$$\mathbf{z}^{(n+1)} \sim -(n+1)\omega\mathbf{z}^{(n)} \quad (4.17)$$

<sup>5</sup>Si veda l’Appendice A per le relazioni ricorsive che permettono di calcolare efficacemente le derivate delle funzioni  $h_Q$  e  $z_Q$ .

<sup>6</sup>Il simbolo  $\otimes$  rappresenta il prodotto diadico tra due vettori colonna, ovvero  $(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b})_{i,j} \equiv a_i b_j$ .



dove si è usato il simbolo  $\sim$  in quanto l'equazione è esatta solo per  $n$  che tende a infinito, con  $\omega = \mathbf{c} \cdot \mathbf{z}$  una “rate” di rilassamento caratteristica. Eq. (4.17) giustifica quindi la prima *evidenza empirica* citata sopra.

Sulla base di quanto esposto, il passo logico compiuto nel rif. [13] è stato assumere che in una regione che contiene lo SM, la matrice  $\mathbf{V}(\mathbf{x})$  generi  $\mathbf{W}_n$  in forma diadica nel limite  $n \rightarrow +\infty$ . La congettura cruciale formulata nel rif. [13] è la seguente:

“Per ‘un’ampia’ classe di schemi cinetici che ammettono uno stato stazionario, le traiettorie  $\mathbf{x}(t)$  entrano in una sotto-regione compatta  $A^{(N)}$  dello spazio delle fasi  $N$ -dimensionale, qui denominata ‘Regione di Attrattività’, tale che se  $\mathbf{x}(t) \in A^{(N)}$  allora  $\mathbf{V}[\mathbf{x}(t)] \in \mathbf{I}^d$  (dove  $d = Q_s = N \times M$  dipende dallo specifico schema cinetico) con  $\omega[\mathbf{x}(t)] \geq 0$ . Inoltre, una traiettoria entrata in  $A^{(N)}$  non ne esce più fino all’EM.” [13]

La condizione  $\omega \geq 0$  è aggiunta perché solo così le derivate temporali di ordine infinitamente alto delle funzioni  $z_Q$  possono annullarsi secondo Eq. (4.17) per  $t \rightarrow +\infty$ . Infatti, lungo una traiettoria,  $|z_Q^{(n)}|$  deve avere andamento monotono decrescente fino ad annullarsi all’equilibrio; ma, in base a Eq. (4.17), questo è possibile solo se  $z_Q^{(n+1)}$  ha segno opposto a quello di  $z_Q^{(n)}$ , e di conseguenza deve essere  $\omega \geq 0$ .

Verrà ora fornita la connessione con lo SM.

### 4.2.1 Definizione geometrica di SM

In base a Eq. (4.17), all’interno di  $A^{(N)}$  e lungo una traiettoria, le funzioni  $|z_Q^{(n)}|$  saranno monotone decrescenti fino ad assumere valore nullo asintoticamente per  $\mathbf{x} \in \text{EM}^7$ .

Introduciamo, per ogni componente  $Q$  e un dato ordine di derivata  $n$ , gli insiemi di punti  $S_{Q,n}^{(N)}$  nello spazio  $N$ -dimensionale definiti come

$$\mathbf{x} \in S_{Q,n}^{(N)} \subset A^{(N)} : z_Q^{(n)} = 0 \quad (4.18)$$

Gli oggetti matematici definiti in Eq. (4.18) sono i luoghi di punti all’interno della Regione di Attrattività dove le derivate temporali  $n$ -esime delle funzioni  $z_Q$  si annullano. Consideriamo ora il seguente insieme intersezione nel limite  $n \rightarrow +\infty$ :

$$S^{(N)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ S_{Q_1,n}^{(N)} \cap S_{Q_2,n}^{(N)} \cap \dots \cap S_{Q_N,n}^{(N)} \right\} \quad (4.19)$$

Dalle proprietà definite per le funzioni  $z_Q^{(n)}$  si può affermare che  $S^{(N)}$  non può mai essere intersecato da una traiettoria nello spazio delle concentrazioni<sup>8</sup>, ma quest’ultima ne verrà attratta e, una volta in prossimità di tale superficie, non la lascerà fino all’equilibrio. Di conseguenza diventa naturale identificare  $S^{(N)}$  con lo SM.

Si noti come in questo contesto lo SM sia definito solo su basi geometriche e senza la necessità di introdurre elementi soggettivi, ma esclusivamente come conseguenza della riformulazione Eq. (4.3) del sistema di ODE originale. Si noti inoltre come non venga invocata o sfruttata la separazione delle scale temporali tra transiente veloce e successiva evoluzione lenta.

<sup>7</sup>Si noti che la teoria ci dice come le funzioni  $|z_Q^{(n)}|$  evolvono all’interno della Regione di Attrattività, mentre, ed è importante sottolinearlo, non è dato sapere il loro comportamento fuori da questa regione. Nella pratica è stato osservato che esiste un elevato numero di zeri di tali funzioni all’esterno della Regione di Attrattività.

<sup>8</sup>Secondo Eq. (4.17) presa come *esatta*, una funzione  $z_Q^{(n)}$  mantiene il proprio segno lungo una traiettoria (quindi non può annullarsi e poi tornare ad assumere valori non-nulli).

### 4.3 Validità generale della trasformazione

In tutta la trattazione svolta si è sempre assunto che il sistema di ODE avesse forma polinomiale.

È noto da tempo [41] che un’ampia varietà di sistemi di ODE può essere trasformata in forma polinomiale al prezzo di un aumento di dimensionalità del sistema aggiungendo opportune variabili dinamiche. Successivamente si può applicare la procedura di “quadratizzazione” che porta al formato di Lotka-Volterra [42, 43]. Volendo tradurre il nuovo sistema di ODE nel contesto di una virtuale cinetica chimica, esso può essere visto come derivante dall’applicazione della Legge di Azione di Massa agli stadi di uno schema cinetico “virtuale” dove compaiono delle *pseudospecie* (si veda l’esempio nel seguito).

La formulazione generale è la seguente. Sia  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$  un sistema di ODE in forma non polinomiale. Si immagini di aggiungere un set di variabili dinamiche  $\{\varepsilon(\mathbf{x})_k\}$  funzione delle originali variabili, e che renda la nuova forma  $\widehat{\mathbf{f}}(\mathbf{x}, \{\varepsilon_k(\mathbf{x})\})$  polinomiale rispetto a tutte le variabili. Il nuovo sistema di ODE sarà

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}} = \widehat{\mathbf{f}}(\mathbf{x}, \{\varepsilon_k\}) \\ \dot{\varepsilon}_k = \sum_{j=1}^N \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial x_j} \cdot \dot{x}_j \quad \forall k \\ \varepsilon_k(0) = \varepsilon_k(\mathbf{x}_0) \quad \forall k \end{cases} \quad (4.20)$$

Il sistema Eq. (4.20) è equivalente all’originale sistema di ODE, ma tutte le equazioni sono ora in forma polinomiale purché le derivate  $\partial \varepsilon / \partial x_j$  abbiano una forma polinomiale sulle  $\mathbf{x}$  e/o sulle  $\{\varepsilon_k\}$ <sup>9</sup>. La prima equazione è l’originale sistema di ODE ma in cui le  $\{\varepsilon_k\}$  entrano esplicitamente, la seconda equazione è semplicemente la regola di differenziazione fatta rispetto alla variabile temporale applicata ad ogni nuova variabile, ed è necessaria a garantire che il sistema Eq. (4.20) sia determinato; la terza equazione garantisce invece che il sistema sia equivalente all’originale non-polinomiale imponendo le corrette condizioni iniziali per ogni nuova variabile aggiunta.

Facciamo notare che tale procedura è generale ed è applicabile ad ampie classi di sistemi dinamici deterministici anche al di fuori della cinetica chimica. Il caso della cinetica chimica (a questo punto includendo anche reazioni non elementari) è solo l’applicazione specifica di un metodo generale.

#### Un esempio

A titolo di esempio si consideri il seguente sistema di ODE non polinomiale,

$$\begin{cases} \dot{x} = -x + y - \phi(x, y) \\ \dot{y} = x - y - \phi(x, y) \\ \dot{z} = \phi(x, y) \end{cases} \quad (4.21)$$

con

$$\phi(x, y) = \frac{xy}{\sqrt{x-y}} e^{-xy} \quad (4.22)$$

Eseguiamo il seguente cambio di variabili:

<sup>9</sup>Se ciò non è verificato è sufficiente reiterare la procedura limitatamente al set di equazioni  $\dot{\varepsilon}_k$ .

$$\omega = (x - y)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.23a)$$

$$\gamma = e^{-xy} \quad (4.23b)$$

con

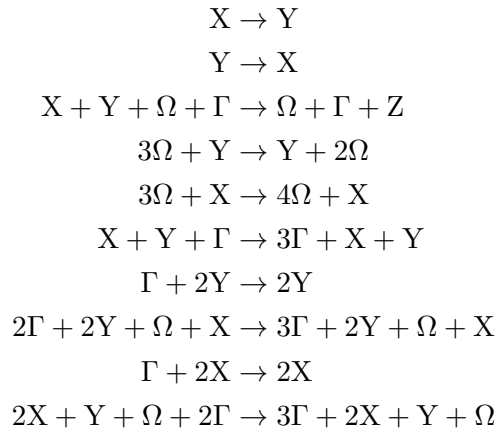
$$\omega(0) = [x(0) - y(0)]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.24a)$$

$$\gamma(0) = e^{-x(0)y(0)} \quad (4.24b)$$

In base a Eq. (4.23), e applicando le relazioni in Eq. (4.20), si ottiene un nuovo sistema in forma polinomiale:

$$\begin{cases} \dot{x} = -x + y - xy\omega\gamma \\ \dot{y} = x - y - xy\omega\gamma \\ \dot{z} = xy\omega\gamma \\ \dot{\omega} = \omega^3x - \omega^3y \\ \dot{\gamma} = 2xy\gamma - \gamma y^2 + xy^2\gamma^2\omega - x^2\gamma + x^2y\omega\gamma^2 \end{cases} \quad (4.25)$$

Eq. (4.25) può essere interpretata come derivante dall'applicazione della Legge di Azione di Massa ad uno schema cinetico *virtuale* coinvolgente delle *pseudospecie*:



con tutte le “costanti cinetiche” unitarie. Si noti come è comunque assente ogni attinenza con i reali schemi cinetici. Ad esempio non è garantito alcun vincolo di conservazione di “massa”, neppure aggiungendo nuovi “stadi” o “specie” tra i “prodotti”. Lo scopo di questo esempio è infatti dimostrare la validità della trasformazione in senso generale, indipendentemente dal realismo fisico del sistema di ODE di partenza.

### Utilità pratica della trasformazione

Accade spesso in cinetica chimica che il sistema di ODE che si usa per modellizzare il processo sia costruito su basi empiriche e in genere presenti una forma non-polinomiale.

Volendo applicare la trasformazione in Eq. (4.3) ad un tale sistema è necessario prima riformularlo in modo tale che presenti una forma polinomiale come Eq. (4.1).

Risulta quindi di particolare utilità applicare la trasformazione sopra esposta che permette di raggiungere lo scopo, pur al prezzo di un aumento della dimensionalità del problema<sup>10</sup>.

Va precisato che questo genere di trasformazione di variabili non è univoco, nel senso che è quasi sempre possibile fare più scelte nell’assegnare le nuove variabili dinamiche. Questo genererà di volta in volta differenti schemi virtuali; tuttavia, l’aspetto fondamentale è che la “famiglia” di tali schemi virtuali rappresenterà il medesimo processo fisico sottostante. Di conseguenza diventa inessenziale il particolare tipo di trasformazione che si sceglie, salvo il fatto che differenti trasformazioni porteranno a schemi con differente numero di “stadi”, “specie” e “molecolarità”.

---

<sup>10</sup>Per un’applicazione a schemi cinetici con reazioni non elementari in cui i substrati si trasformano seguendo la legge di Michaelis-Menten per la catalisi enzimatica, si veda il rif. [40].

Parte II

**Strategie di Avvicinamento allo  
Slow Manifold**



## Capitolo 5

# Sviluppo di una strategia di ricerca “fine” per l’individuazione degli SM

In questo capitolo verrà esposta una strategia di ricerca di punti  $\mathbf{x}$  in prossimità dello SM secondo la definizione data in sezione 4.2.1 del capitolo 4. Questa strategia di ricerca “fine” richiede che sia stata preventivamente eseguita una fase di avvicinamento rapido allo SM (con auspicabile ingresso nella Regione di Attrattività introdotta in sezione 4.2 del capitolo 4). Tale fase preliminare sarà trattata nel successivo capitolo.

Qui verrà costruita una funzione approssimata delle variabili di concentrazione (*Objective Function*), la cui minimizzazione per via numerica restituisca dei punti da ritenersi molto prossimi allo SM. Verrà inoltre descritto un criterio per vagliare l’attendibilità degli esiti (un “filtro”).

### 5.1 Formulazione della *Objective Function* e sue proprietà attese

Da quanto esposto nel capitolo precedente, le funzioni  $|z_Q^{(n)}|$ , all’interno della Regione di Attrattività e per  $n$  infinitamente alto, hanno andamento monotono decrescente lungo una certa traiettoria. Per  $n$  elevato ma finito, è naturale che alcuni tratti del comportamento limite siano conservati. Ci si attende (e, di fatto, è ciò che si osserva da esplorazioni numeriche) che le funzioni  $|z_Q^{(n)}|$  decrescano lungo i tratti di traiettorie in  $A^{(N)}$ , fino ad annullarsi in punti molto prossimi allo SM percepito. È quindi naturale adottare come *Objective Function* una funzione  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  che presenti dei minimi nello spazio delle concentrazioni quando tutte le funzioni  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  sono “prossime allo zero”. Sono state tentate varie forme per  $\Gamma_n$ . Qui presentiamo solo la funzione che si è dimostrata più efficace allo scopo:

$$\begin{aligned}\Gamma_n(\mathbf{x}) &= \log \left[ \frac{1}{Q_{s,\text{red}}} \sum_{Q=1}^{Q_{s,\text{red}}} |z_Q^{(n)}(\mathbf{x})| \right] \\ &= -\log(Q_{s,\text{red}}) + (n+1) \log [h_{\max}(\mathbf{x})] + \log \left[ \sum_{Q=1}^{Q_{s,\text{red}}} |\tilde{z}_Q^{(n)}(\mathbf{x})| \right]\end{aligned}\tag{5.1}$$

dove

$$h_{\max}(\mathbf{x}) = \max_Q h_Q(\mathbf{x})\tag{5.2}$$

e

$$\tilde{z}_Q^{(n)}(\mathbf{x}) := \frac{z_Q^{(n)}(\mathbf{x})}{[h_{\max}(\mathbf{x})]^{n+1}} \quad (5.3)$$

Per  $\Gamma_n$  abbiamo adottato una forma logaritmica<sup>1</sup> in quanto uno dei problemi maggiori nell’uso delle funzioni  $z_Q^{(n)}$  è che, ad  $n$  particolarmente elevati, il loro calcolo diventa rapidamente proibitivo poiché assumono valori molto alti (anche  $10^{200}$  o più per gli schemi modello studiati). Il secondo passaggio in Eq. (5.1), dove si è fatto uso della forma “scalata” delle funzioni  $z_Q^{(n)}$  data in Eq. (5.3), serve a rendere il calcolo meno proibitivo in quanto le  $\tilde{z}_Q^{(n)}$  assumono in generale valori minori. Si noti che, poiché le funzioni  $h_Q(\mathbf{x})$  sono sempre maggiori di zero, si ha che  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  è sempre definita (a meno di punti dove tutte le  $z_Q^{(n)}$  assumono valore nullo). Per come è costruita,  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  assumerà valori “bassi” in punti dello spazio delle concentrazioni dove tutte le funzioni  $z_Q^{(n)}$  hanno valori “prossimi allo zero”.

Si immagini ora di seguire una traiettoria nello spazio delle concentrazioni e, parallelamente, di seguire l’andamento di  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo. Per  $\mathbf{x} \notin A^{(N)}$ ,  $\Gamma_n$  presenterà presumibilmente dei minimi locali. Tuttavia, una volta che  $\mathbf{x} \in A^{(N)}$  e per  $n$  abbastanza elevato,  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  diventerà monotona decrescente in un lungo tratto di traiettoria (lo sarebbe fino all’equilibrio per  $n \rightarrow +\infty$ ).

Si immagini invece di seguire un percorso nello spazio delle concentrazioni che intersechi ortogonalmente lo SM in un dato punto. Il corrispondente andamento di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  per  $\mathbf{x} \notin A^{(N)}$  è imprevedibile, anche se presumibilmente si individueranno molti minimi locali. Tuttavia per  $\mathbf{x} \in A^{(N)}$ ,  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  dovrebbe presentare un solo minimo locale marcato, corrispondente ad un intorno dello SM, poiché all’interno della Regione di Attrattività le singole  $z_Q^{(n)}$ , con  $n$  infinitamente grande, tendono ad annullarsi appunto solo sullo SM. Questi comportamenti attesi per  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  sono in effetti riscontrati per gli schemi modello qui considerati; come sarà illustrato nella sezione 5.4.

## 5.2 Percorso di minimizzazione della Objective Function: la ricerca “fine”

In base alle proprietà di  $\Gamma_n$  è naturale ritenere che punti  $\mathbf{x}$  ritenuti essere in prossimità dello SM possano essere generati ricercando dei minimi di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  all’interno di  $A^{(N)}$ .

Nel contesto della minimizzazione di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  va fatta un’importante precisazione. Per  $n$  finito e sufficientemente elevato ci si attende che le funzioni  $z_Q^{(n)}$  assumano valori “prossimi allo zero” nell’intorno dello SM, ma che in generale non si annullino mai tutte, neanche in punti appartenenti allo SM. È invece dimostrato che le  $z_Q^{(n)}$  tendono asintoticamente a zero all’equilibrio (si veda la sezione 4.1 del capitolo 4). Di conseguenza, una ricerca del minimo assoluto di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  restituirebbe necessariamente dei punti nello spazio delle concentrazioni sul Manifold di Equilibrio. Tuttavia, in questo lavoro è stato sfruttato il fatto che l’algoritmo di minimizzazione non prosegue indefinitamente, ma si arresta dopo un certo numero di iterazioni. Di conseguenza ci si aspetta che,

---

<sup>1</sup>La funzione logaritmo non è definita per argomento nullo, di conseguenza se per caso si valutasse Eq. (5.1) in un punto dello spazio delle concentrazioni dove  $\sum_Q |z_Q^{(n)}| = 0$  si avrebbe una divergenza. A livello computazionale, comunque, può essere sufficiente aggiungere un parametro  $\varepsilon > 0$  avente valore sufficientemente basso, in modo che termini del tipo  $\log(x + \varepsilon)$  non diano divergenze. Si precisa che in tutte le esplorazioni numeriche svolte durante l’internato non è mai stato necessario aggiungere tale parametro, poiché non sono mai stati individuati punti che originassero questo tipo di divergenza.



raggiunto un minimo locale nello spazio delle concentrazioni (rispetto alla direzione locale di ricerca dell’algoritmo specifico) *in prossimità* dello SM, la procedura si arresta restituendo quel punto. In questo elaborato, in tutti i casi in cui sono stati cercati minimi di funzione nello spazio delle concentrazioni, è stata usata una *subroutine* di libreria che implementa l’algoritmo di Powell. Tale algoritmo è particolarmente performante in quanto ricerca i minimi di funzioni a molte variabili senza fare uso delle loro derivate [44]. In questa sede sfruttiamo una recente estensione dell’algoritmo, dovuta a Powell stesso, che consente di ricercare i minimi all’interno di confini posti dall’utente (ricerca in un iper-rettangolo) [45].

Si rimarca che sono state valutate diverse forme per  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  eseguendo test sugli schemi modello e confrontando i risultati. La formulazione in Eq. (5.1) è risultata, allo stato attuale, quella che meglio permette di individuare punti prossimi allo SM<sup>2</sup>.

### 5.3 Vaglio dei punti prodotti (“filtro”)

Un ultimo problema da risolvere è rappresentato da una strategia per discriminare, almeno in modo approssimato, quando un punto nello spazio delle concentrazioni sia effettivamente all’interno della Regione di Attrattività in modo da escludere quei minimi di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  che si trovino fuori da tale regione<sup>3</sup>.

Da Equazione (4.17) segue che

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \left\{ \text{sgn} \left[ z_Q^{(n+1)} \right] \cdot \text{sgn} \left[ z_Q^{(n)} \right] \right\} \leq 0 \quad \forall Q \quad \forall \mathbf{x} \in A^{(N)} \quad (5.4)$$

dove  $\text{sgn}(x)$  è la funzione segno di  $x$ : vale  $\text{sgn}(x) = 0$  per  $x = 0$ ,  $\text{sgn}(x) = 1$  per  $x > 0$  e  $\text{sgn}(x) = -1$  per  $x < 0$ . In particolare in Eq (5.4) si ha il caso ‘= 0’ per le funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  identicamente nulle o per  $\mathbf{x} \in \text{SM}$ . Eq. (5.4) si presta bene per fare da criterio di appartenenza alla Regione di Attrattività, almeno in prima approssimazione, per ordini  $n$  finiti. A livello algoritmico il criterio è così formulato: si scelga un intero  $n_c < n$ , si verifichi che

$$z_Q^{(n+1-k)} \cdot z_Q^{(n-k)} \leq 0 \quad \forall Q \quad \forall (1 \leq k \leq n_c) \quad (5.5)$$

Chiaramente Eq. (5.5) è applicabile anche alle funzioni scalate  $\tilde{z}_Q^{(n)}$  introdotte in Eq. (5.3). Tale criterio rappresenta quindi una condizione che, se soddisfatta, rende plausibile l’assumere di essere all’interno della Regione di Attrattività. Tanto maggiori saranno  $n$  e  $n_c$ , tanto più attendibile sarà tale conclusione. Nel seguito il controllo definito in Eq. (5.5) sarà talvolta denominato “filtro”.

Su tali basi si presenta di seguito una “mappatura” dello spazio delle concentrazioni per gli schemi Schema A, Schema B e Schema C usando Eq. (5.5). Le figure 5.1(a), 5.1(b) e 5.2 mostrano gli spazi delle concentrazioni con i punti che hanno superato il filtro Eq. (5.5) per Schema A, Schema B e Schema C (del quale si riporta anche una proiezione bidimensionale per maggiore chiarezza), rispettivamente.

---

<sup>2</sup>Una forma inizialmente promettente per  $\Gamma_n$  era la media geometrica delle funzioni  $|z_Q^{(n)}|$  non identicamente nulle,  $\Gamma_{G_n} = \left[ \prod_Q |z_Q^{(n)}| \right]^{1/Q_{s,\text{red}}}$ . Tuttavia è risultato che le variabili che in un dato punto assumevano valori “piccoli” pesavano troppo sul valore complessivo della funzione, producendo risultati fuorvianti.

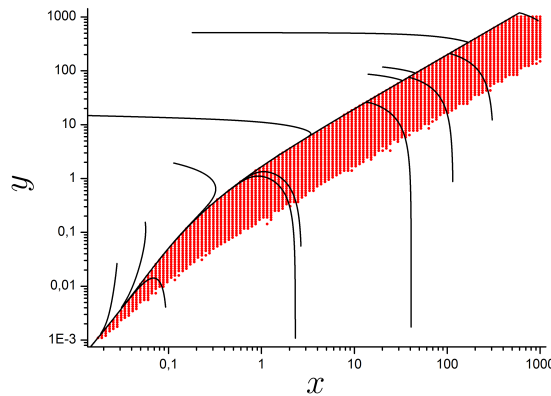
<sup>3</sup>Come si è già specificato infatti ci si attende un elevato numero di minimi della funzione  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  per  $\mathbf{x} \notin A^{(N)}$ .

Per quanto riguarda Schema A si osserva che la regione nella quale è superato il filtro Eq. (5.5) è un’approssimazione ragionevole di  $A^{(N)}$ . In tale regione è infatti completamente contenuto lo SM; limitatamente allo spazio esplorato, la stessa si presenta inoltre “compatta” nel senso che non sono visibili zone disgiunte le une dalle altre. La regione è localizzata nella zona “inferiore” allo SM e aumenta in estensione all’aumentare della distanza dall’origine degli assi (si noti che la scala in figura è logaritmica).

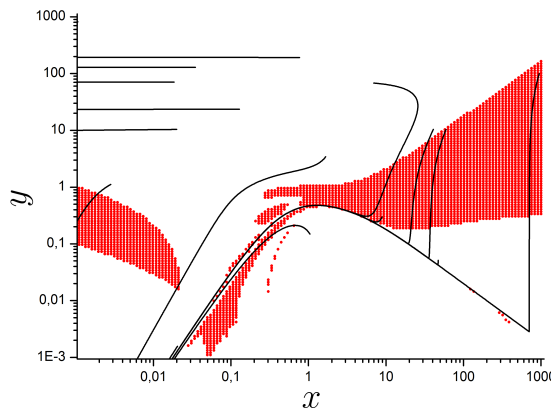
I risultati ottenuti per Schema B sono di più difficile interpretazione. Si individuano infatti più regioni disgiunte che superano il filtro Eq. (5.5) e inoltre lo SM percepito non è interamente contenuto nell’unione di tali regioni. Questo fatto non è problematico, tenendo conto che la condizione Eq. (5.4) (e la sua approssimazione in Eq. (5.5)) sono condizioni necessarie ma non sufficienti per caratterizzare  $A^{(N)}$ . Di conseguenza, alcune delle aree rosse in fig. 5.1(b) possono non appartenere a  $A^{(N)}$ . L’approssimazione in Eq. (5.5) può inoltre introdurre artefatti per  $n$  non sufficientemente elevati.

I risultati per Schema C sono invece buoni; si osserva che la regione dello spazio delle concentrazioni che ha passato il filtro Eq. (5.5) è molto ampia. Lo SM percepito è contenuto in tale regione, per cui non c’è ragione di credere che essa non sia un’approssimazione accettabile di  $A^{(N)}$ .

In base ai risultati ottenuti per gli schemi modello, sembra lecito affermare che, posto che l’ordine di derivata e la selettività del filtro (ovvero  $n$  e  $n_c$ ) siano scelte opportunamente, il criterio in Eq. (5.5) risulta attendibile.

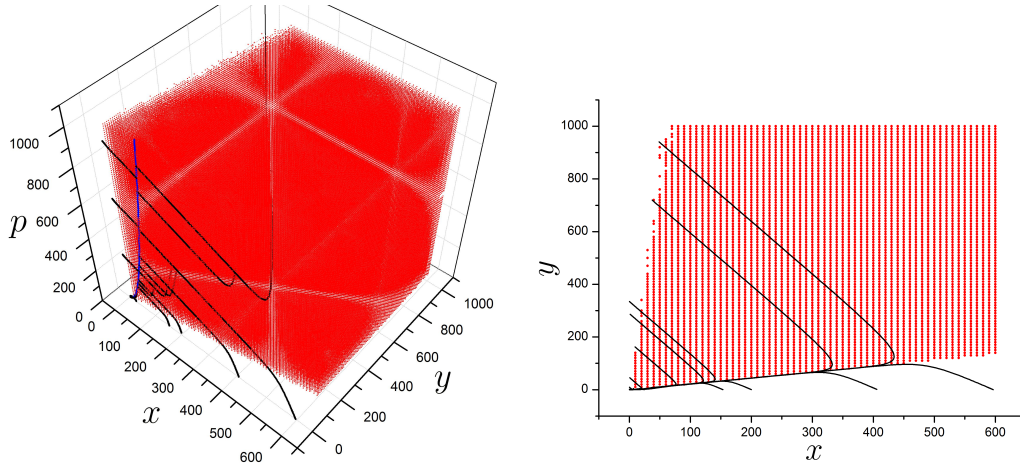


(a) Schema A.



(b) Schema B.

Figura 5.1: In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In rosso: punti che hanno passato il filtro Eq. (5.5). Il campionamento è stato eseguito sul rettangolo  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .



(a) Spazio delle concentrazioni tridimensionale di Schema C. In blu: Manifold di Equilibrio.

(b) Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni di Schema C.

Figura 5.2: Schema C. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In rosso: punti che hanno passato il filtro Eq. (5.5). Il campionamento è stato eseguito nel dominio  $10 \leq x \leq 600$ ,  $10 \leq y \leq 10^3$ ,  $10 \leq p \leq 10^3$ .  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .

## 5.4 Comportamento di $\Gamma_n(\mathbf{x})$ lungo traiettorie e trasversalmente allo SM percepito

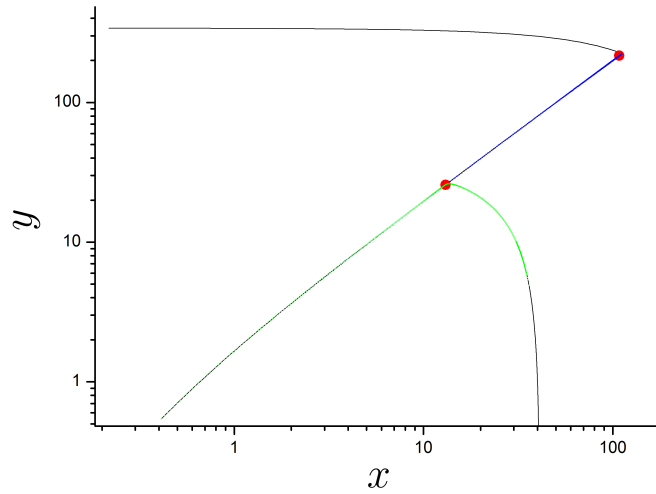
### Schema A

La figura 5.3 mostra gli andamenti di  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo e la corrispondente traiettoria nello spazio delle concentrazioni per Schema A. Si osserva che per la traiettoria “da sopra” rispetto allo SM percepito, la funzione  $\Gamma_n$  presenta almeno un minimo al di fuori della Regione di Attrattività; tuttavia, una volta entrata nella regione che supera il controllo in Eq. (5.5), essa ha un solo minimo significativo che corrisponde all’avvicinamento della traiettoria allo SM percepito.

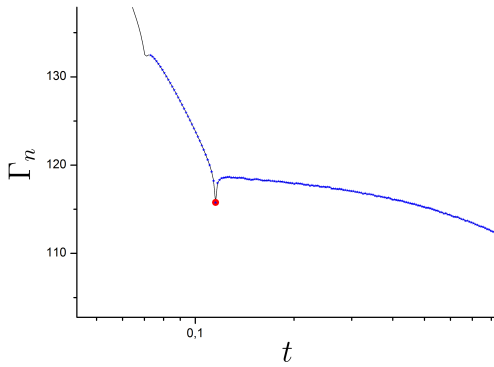
Per la traiettoria “da sotto”, invece,  $\Gamma_n$  è monotona decrescente lungo tutta la traiettoria, e l’avvicinamento di quest’ultima allo SM percepito non mostra minimi.

La figura 5.4 mostra un percorso ortogonale allo SM percepito<sup>4</sup> (fig. 5.4(a)) e il corrispondente andamento di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  rispetto al parametro di scostamento  $\varepsilon$  dallo SM (fig. 5.4(b)). Si osservi come, per i punti che non passano il filtro Eq. (5.5),  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  presenti un elevato numero di minimi locali, mentre per la regione di punti dove il filtro è superato,  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  presenta un unico minimo che effettivamente si trova approssimativamente a  $\varepsilon = 0$ .

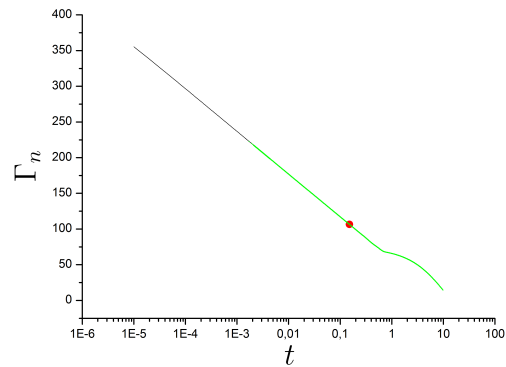
<sup>4</sup>Per gli schemi Schema A e Schema B, i percorsi ortogonali allo SM percepito sono stati costruiti scegliendo un punto di una traiettoria molto prossimo allo SM e considerando il vettore ortogonale alla proiezione ( $xy$ ) del vettore velocità ( $\dot{\mathbf{x}}$ ) nel punto scelto. La direzione del percorso esplorativo è individuata da tale vettore.



(a) Traiettorie “da sopra” e “da sotto” rispetto allo SM.

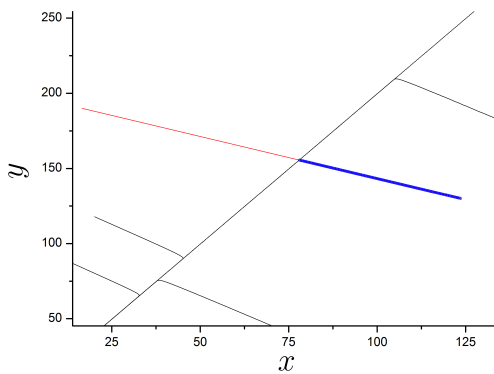


(b) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $t$  per la traiettoria “da sopra”.

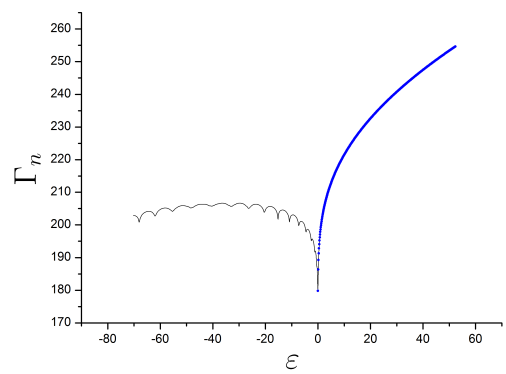


(c) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $t$  per la traiettoria “da sotto”.

Figura 5.3: Schema A. I punti rossi rappresentano l’avvicinamento della traiettoria allo SM percepito. I punti blu rappresentano i punti che hanno passato il filtro Eq. (5.5) per la traiettoria “da sopra”, quelli verdi per la traiettoria “da sotto”.  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .



(a) In rosso: percorso ortogonale allo SM percepito.



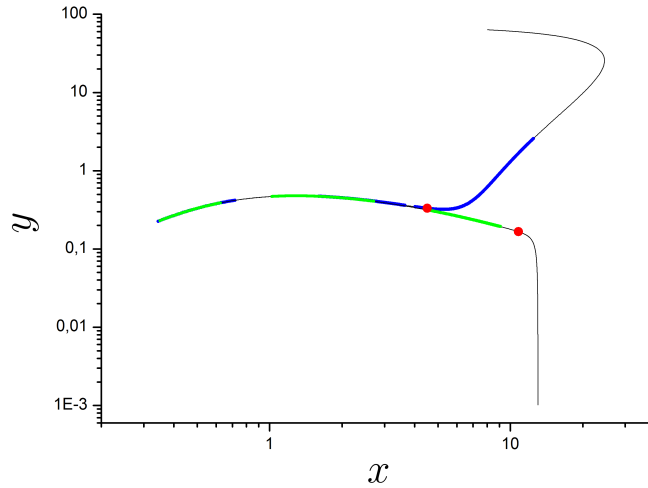
(b) Andamento di  $\Gamma_n$  rispetto allo scostamento dallo SM.

Figura 5.4: Schema A. Percorso ortogonale allo SM percepito e relativo andamento di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$ . I punti blu hanno passato il filtro Eq. (5.5).  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .

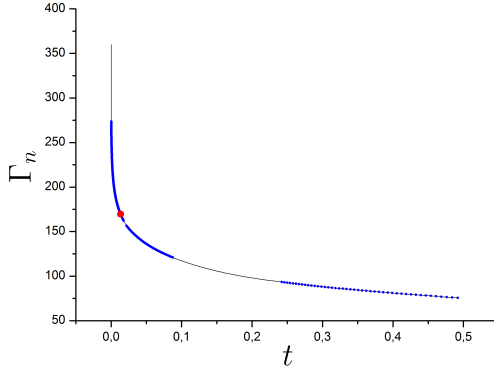
### Schema B

Anche in questo caso si può notare che, per entrambe le traiettorie,  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  non ha minimi locali fino all'equilibrio.

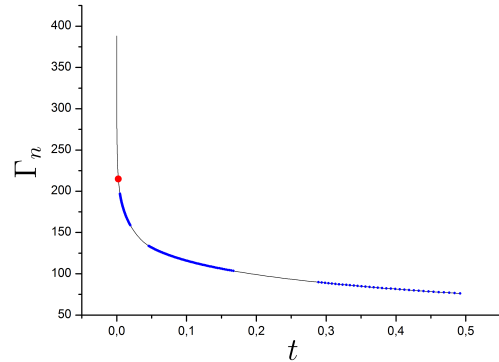
La figura 5.6 mostra un percorso trasversale come in figura 5.4. Si noti come in fig. 5.6(b)  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  non presenti minimi locali se non in prossimità dello SM. Si osserva inoltre che per  $\varepsilon = 0$ , in realtà, non viene passato il filtro Eq. (5.5); questo è dovuto al fatto che tale filtro coglie solo in modo approssimato le proprietà della Regione di Attrattività (si veda la figura 5.1(b)).



(a) Traiettorie “da sopra” e “da sotto” rispetto allo SM.

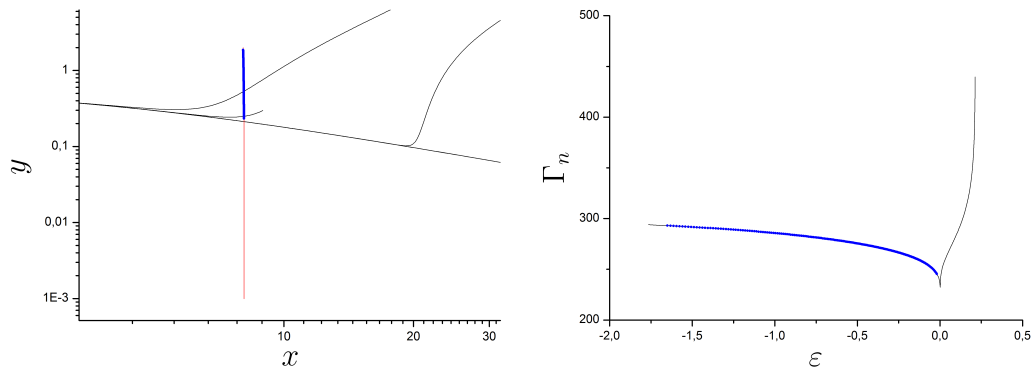


(b) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $t$  per la traiettoria “da sopra”.



(c) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $t$  per la traiettoria “da sotto”.

Figura 5.5: Schema B. I punti rossi corrispondono a punti delle traiettorie prossimi allo SM percepito. I punti blu sono quelli che hanno passato il filtro Eq. (5.5) per la traiettoria “da sopra”, quelli verdi per la traiettoria “da sotto”.  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .

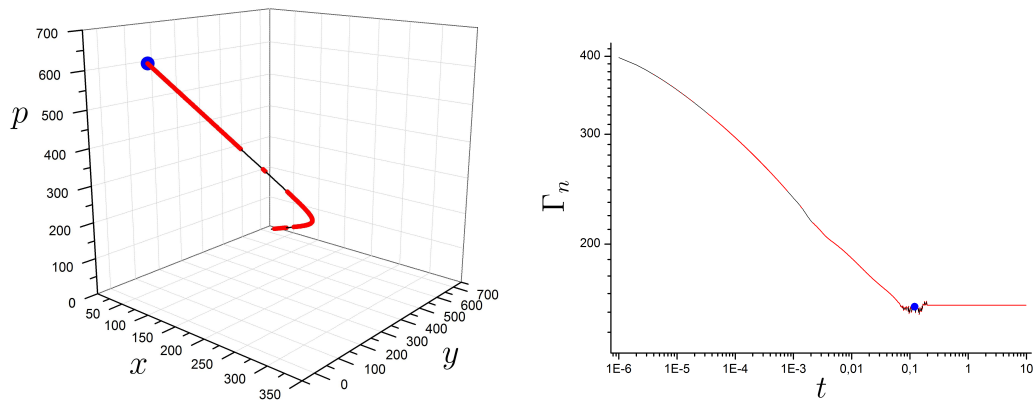


(a) In rosso: percorso ortogonale allo SM percepito. (b) Andamento di  $\Gamma_n$  rispetto allo scostamento dallo SM.

Figura 5.6: Schema B. Percorso ortogonale allo SM percepito e relativo andamento di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$ . I punti blu hanno passato il filtro Eq. (5.5).  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .

### Schema C

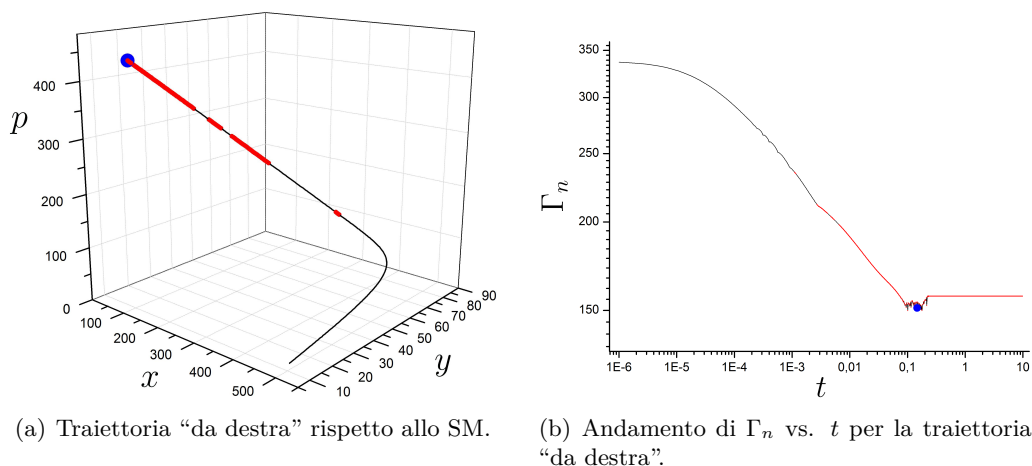
Le figure 5.7 e 5.8 mostrano gli andamenti di  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  rispetto al tempo per una traiettoria “da sinistra” rispetto allo SM (fig. 5.7(a) e fig. 5.7(b)) e per una traiettoria “da destra” (fig. 5.8(a) e fig. 5.8(b)). Anche in questo caso gli andamenti non stupiscono in quanto, nelle regioni che passano il filtro Eq. (5.5),  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  è monotona decrescente. Le “oscillazioni” e la stabilizzazione di  $\Gamma_n[\mathbf{x}(t)]$  a tempi oltre 0.1 non sono significative e sono dovute alla finitezza del passo di integrazione di propagazione temporale. La figura (5.9) mostra l’andamento di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  rispetto allo scostamento lungo un percorso che interseca lo SM percepito<sup>5</sup>. Si osserva che  $\Gamma_n$  presenta un unico minimo a circa  $\varepsilon = 0$  e inoltre che tale minimo ha superato il filtro Eq. (5.5).



(a) Traiettoria “da sinistra” rispetto allo SM. (b) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $t$  per la traiettoria “da sinistra”.

Figura 5.7: Schema C. I punti rossi sono quelli che hanno passato il filtro Eq. (5.5). I punti blu individuano lo stato di equilibrio.  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .

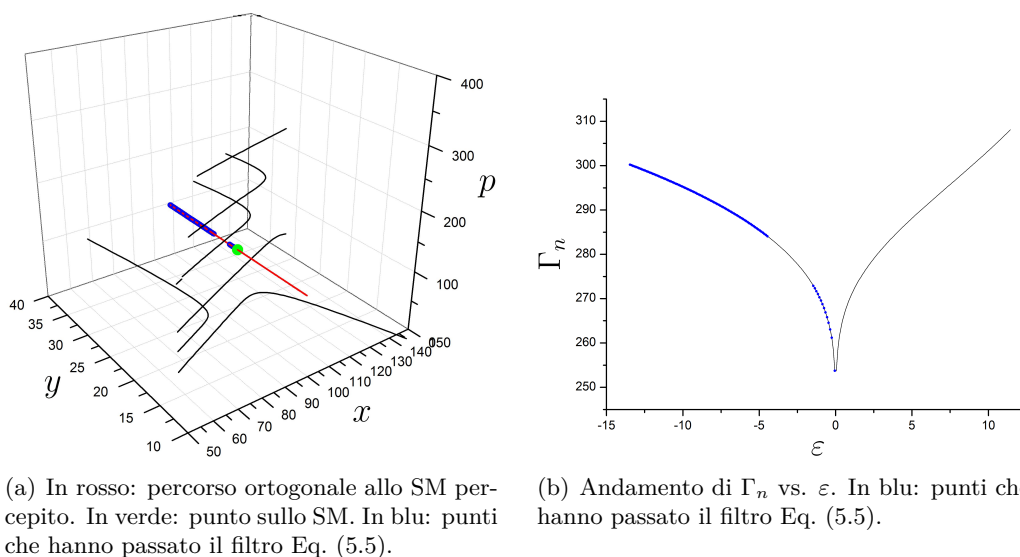
<sup>5</sup>Precisamente, il percorso è stato ottenuto tenendo fisse le concentrazioni  $x \approx 98.1$  e  $p \approx 134.6$  e facendo “scorrere” la coordinata  $y$  lungo la retta così definita e passante per un dato punto dello SM.



(a) Traiettoria “da destra” rispetto allo SM.

(b) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $t$  per la traiettoria “da destra”.

Figura 5.8: Schema C. I punti rossi sono quelli che hanno passato il filtro Eq. (5.5). I punti blu individuano lo stato di equilibrio.  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .



(a) In rosso: percorso ortogonale allo SM percepito. In verde: punto sullo SM. In blu: punti che hanno passato il filtro Eq. (5.5).

(b) Andamento di  $\Gamma_n$  vs.  $\varepsilon$ . In blu: punti che hanno passato il filtro Eq. (5.5).

Figura 5.9: Schema C. Percorso ortogonale allo SM percepito e relativo andamento di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  nell’intorno di  $x \approx 98.1$  e  $p \approx 134.6$ .  $n = 25$ ,  $n_c = 10$ .

## 5.5 Commenti conclusivi

In questo capitolo è stata presentata la costruzione di una funzione i cui punti di minimo, all’interno della Regione di Attrattività, restituiscono un’approssimazione accettabile dello SM. È stato inoltre fornito un criterio (la cui selettività può essere regolata) per discriminare se un dato punto appartiene o no alla Regione di Attrattività, potendo così “filtrare” i punti generati ed eliminare soluzioni spurie.

Di conseguenza, per ottenere una buona approssimazione dello SM di un dato schema cinetico, dovrebbe essere sufficiente minimizzare con un opportuno algoritmo la funzione  $\Gamma_n(\mathbf{x})$ , applicando ai risultati il filtro Eq. (5.5) in modo da escludere i minimi che risultino fuori dalla Regione di Attrattività.

Questa strategia comunque non è sufficiente per un’efficiente ricerca in quanto, nei casi ad alta dimensionalità (elevato numero di specie chimiche), un’esplorazione di tutto lo spazio delle concentrazioni richiederebbe un tempo ed uno sforzo computazionale eccessivi. Risulta quindi necessario sviluppare delle strategie aggiuntive che permettano

un rapido avvicinamento allo SM ad un basso costo computazionale, per poi applicare la ricerca di affinamento qui presentata. Una tale strategia sarà descritta nel capitolo successivo

Un’ulteriore criticità del metodo consiste nella *scelta adeguata* dell’ordine della derivata temporale con cui lavorare. Non è infatti possibile sapere a priori, neanche a livello indicativo, quanto deve valere  $n$  per ottenere dei buoni risultati.



## Capitolo 6

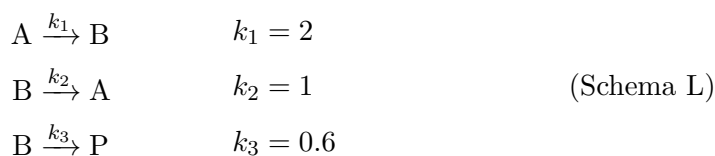
# Strategia di rapido avvicinamento allo SM che impiega la media delle funzioni $z_Q$

In questo capitolo verrà esposta una prima strategia di avvicinamento alla regione di punti nello spazio delle concentrazioni occupata dallo SM. Tale strategia è a basso costo computazionale e pertanto consente di superare il primo ostacolo: localizzare l'intorno dello SM pur partendo da punti molto lontani da esso, e pur operando in spazi di elevata dimensionalità  $N$  (numero di specie chimiche).

Lo spunto per la formulazione di tale strategia è stato fornito dallo studio di Schema L. Sarà prima evidenziato come Schema L possieda una funzione delle variabili di concentrazione i cui zeri giacciono esattamente sulla proiezione bidimensionale  $(xy)$  dello SM. Successivamente verrà mostrato come, per analogia con tale peculiare schema, sia possibile costruire una funzione delle variabili di concentrazione, adottabile per la maggioranza degli schemi cinetici, i cui zeri siano questa volta “prossimi” alla superficie dello SM. Saranno in seguito descritti dei casi particolari per i quali tale strategia non è applicabile. Infine si presenteranno i risultati dell'applicazione della strategia, in combinazione con la ricerca “fine” esposta nel precedente capitolo, agli schemi modello.

### 6.1 Lo schema lineare $A \rightleftharpoons B$ , $B \rightarrow P$ come caso pilota

Viene qui riproposto Schema L:



Il corrispondente vettore delle funzioni  $h_Q$  è

$$\begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \\ h_5 \\ h_6 \\ h_7 \\ h_8 \\ h_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 y/x \\ k_3 y/x \\ k_1 x/y \\ k_2 \\ k_3 \\ k_1 x/p \\ k_2 y/p \\ k_3 y/p \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

e la matrice  $\mathbf{M}$  completa è (gli elementi del blocco ridotto sono indicati in neretto)

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \\ -\mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & -\mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ -\mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & -\mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{1} & -\mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{1} & -\mathbf{1} & -\mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Esplicitando le corrispondenti funzioni  $z_Q$  (si ricorda che in questo contesto si considera solo il blocco ridotto) si ottiene

$$\begin{cases} z_1 = z_5 = z_6 = 0 \\ z_2 = z_3 = -z_4 = -h_1 + h_2 - h_4 + h_5 + h_6 \end{cases} \quad (6.3)$$

Ponendo  $z(\mathbf{x}) \equiv z_2(\mathbf{x})$  si ha

$$\begin{aligned} \dot{z} &= -(h_2 + h_4)z \\ &= -\text{Tr}\{\mathbf{V}\}z \end{aligned} \quad (6.4)$$

dove  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  è la traccia<sup>1</sup> della matrice  $\mathbf{V}$ ; si noti che, poiché le funzioni  $h_Q$  sono sempre positive, vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} > 0$ . In generale le funzioni  $z_Q$  possono invece annullarsi. Ponendo  $z(\mathbf{x}) = 0$  si ottiene

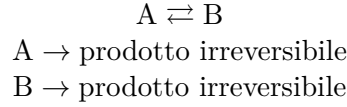
$$y = x \left\{ \frac{k_1 - k_2 - k_3}{2k_2} + \sqrt{\left( \frac{k_1 - k_2 - k_3}{2k_2} \right)^2 + \frac{k_1}{k_2}} \right\} \quad (6.5)$$

Eq. (6.5) rappresenta una retta passante per l'origine degli assi. Poiché per Schema L tutte le funzioni  $z_Q$  possono essere ottenute dall'unica funzione  $z(\mathbf{x})$  secondo Eq. (6.3), si ha che la superficie degli zeri di tale funzione nello spazio delle concentrazioni corrisponde alle superfici degli zeri di tutte le funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$ . Inoltre, secondo Eq. (6.4), si ha che anche tutte le funzioni  $\dot{z}_Q(\mathbf{x})$  si annullano in corrispondenza di tale superficie. Infine, derivando  $n-1$  volte Eq. (6.4), si dimostra che anche le funzioni  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  si annullano in corrispondenza di tale superficie. In base a queste considerazioni tale superficie coincide con  $S^{(N)}$ , ossia con lo SM. Eseguendo un'analisi agli autovalori/autovettori per

<sup>1</sup>In generale, sia  $\mathbf{A}$  una matrice  $n \times n$  con elementi  $\{A_{i,j}\}$ , allora  $\text{Tr}\{\mathbf{A}\} = \sum_i^n A_{i,i}$ .

Schema L, come spiegato in sezione 1.3 del capitolo 1, si ricava che la retta individuata dall'autovettore relativo all'autovalore "lento" corrisponde infatti proprio a Eq. (6.5).

Va precisato che la possibilità di ridursi ad un'unica funzione  $z(\mathbf{x})$  che generi tutte le altre funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  (situazione corrispondente ad una forma diadica della matrice  $\mathbf{M}$ ) è un caso molto particolare, limitato ad un ristretto insieme di schemi cinetici lineari *necessariamente* della forma



In tal caso, Eq. (4.17) (si veda la sezione 4.2 del capitolo 4) diventa *esatta* per ogni ordine  $n$ . Tuttavia, nella prossima sezione verrà presentata una generalizzazione di quanto appena esposto, che si adatti con ragionevole approssimazione a schemi cinetici generici.

## 6.2 Criterio di avvicinamento allo SM

Si immagini una certa funzione scalare  $f(\mathbf{x})$  tale che

$$\dot{f}(\mathbf{x}) = -g(\mathbf{x}) [f(\mathbf{x}) - f_{\text{eq}}] + r(\mathbf{x}) \quad (6.6)$$

con  $f_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} f(t)$ . Si immagini ora che  $f(\mathbf{x})$  e le componenti di Eq (6.6) soddisfino le seguenti proprietà all'interno di una particolare regione dello spazio delle concentrazioni che contenga lo SM, e che denomineremo *Regione di Regolarizzazione* (RR) nel seguito:

- i.  $g(\mathbf{x}) > 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \text{RR};$
- ii.  $r(\mathbf{x})$  non cambia di segno in RR;
- iii.  $r_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} r(t) = 0;$
- iv.  $\dot{f}_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{f}(t) = 0.$

Con tali proprietà, all'interno di RR la funzione  $f(\mathbf{x})$  tenderà monotonicamente a  $f_{\text{eq}}$  poiché  $\dot{f}_{\text{eq}} = 0$ . In sostanza, la regione di regolarizzazione può essere definita come la regione nello spazio delle concentrazioni dove  $\dot{f}(\mathbf{x})$  non cambia più di segno fino all'equilibrio. Inoltre, una traiettoria nello spazio delle concentrazioni che intersechi una superficie di zeri di  $f(\mathbf{x})$  potrà farlo soltanto nella direzione in cui  $f(\mathbf{x})$  tende a  $f_{\text{eq}}$ , e non potrà più ri-intersecarla fino all'equilibrio. Segue che la superficie dei punti dove  $f(\mathbf{x}) = 0$  approssima lo SM dove  $r(\mathbf{x})$  assume valori sufficientemente piccoli. La figura 6.1 mostra in modo astratto la disposizione delle superfici degli zeri delle funzioni  $f(\mathbf{x})$  e  $\dot{f}(\mathbf{x})$  che ci si attende.

Assumiamo ora che una tale funzione  $f(\mathbf{x})$  effettivamente esista per ogni schema cinetico. Sulla base di questa congettura si pone il problema di identificare una buona forma candidata per  $f(\mathbf{x})$  indipendente dallo specifico schema cinetico. Tenendo presente che per Schema L le funzioni  $f(\mathbf{x})$  e  $g(\mathbf{x})$  sono *già* state identificate (si confronti Eq. (6.6) con Eq. (6.4)), la scelta più naturale è porre  $f \equiv \bar{z}$  con  $\bar{z} = Q_{s,\text{red}}^{-1} \sum_Q z_Q$  in cui tutte le funzioni  $z_Q$  concorrono con lo stesso peso (nessuna componente  $Q$  viene privilegiata). Sempre sulla base di Schema L si pone anche  $g \equiv \text{Tr}\{\mathbf{V}\}$ . In base a queste assegnazioni Eq. (6.6) può essere riscritta (omettendo la dipendenza dal punto nello spazio delle concentrazioni) come

$$\dot{\bar{z}} = -\text{Tr}\{\mathbf{V}\}(\bar{z} - \bar{z}_{\text{eq}}) + r \quad (6.7)$$

Osserviamo che il fatto che  $\dot{z}_Q \rightarrow 0$  per ogni  $Q$  nel limite  $t \rightarrow +\infty$ , implica che le condizioni (iii) e (iv) sono soddisfatte se (i) è vera; nel seguito discuteremo appunto il comportamento di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$ . La validità del punto (ii) rimane tuttavia di difficile verifica. Nonostante ciò è lecito attendersi che Eq. (6.7) sia valida in ampie regioni attorno allo SM. Pertanto ci si aspetta che i punti sulle superfici degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  siano buoni candidati per la successiva ricerca affinata dello SM.

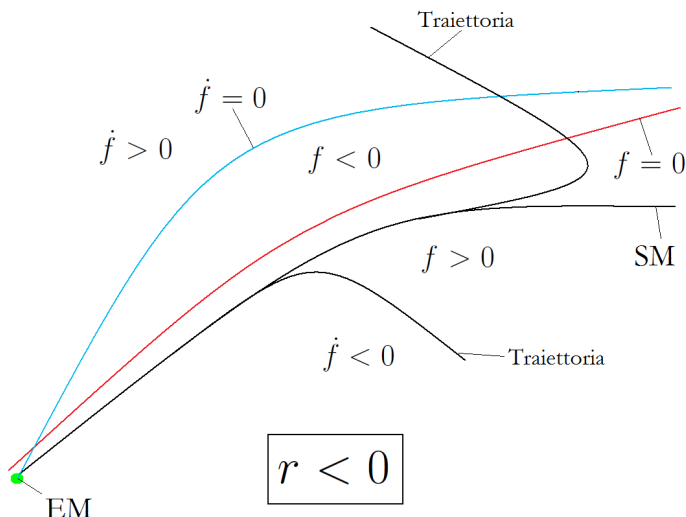


Figura 6.1: Raffigurazione astratta delle superfici degli zeri di  $f(\mathbf{x})$  e  $\dot{f}(\mathbf{x})$  per  $r(\mathbf{x}) < 0$

### Sulla non divergenza di $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$

La traccia della matrice  $\mathbf{V}$  è

$$\text{Tr}\{\mathbf{V}\} = \sum_Q V_{Q,Q} = \sum_Q M_{Q,Q} h_Q \quad (6.8)$$

ricordando che

$$h_Q = h_{j,m} = \frac{r_{m}(\mathbf{x})}{x_j} = \frac{k_m \prod_{j'} x_{j'}^{\nu_{j'}^{(m)}}}{x_j}$$

Le singole funzioni  $h_Q$  possono divergere ogniqualvolta in un dato schema cinetico ci sia almeno uno stadio  $m^*$  del tipo



con  $A$  una specie che viene consumata irreversibilmente nel decorso del processo globale. Dato che la concentrazione della specie  $A$  all'equilibrio sarà nulla, le funzioni  $h_{A,m}$  tenderanno a divergere nel caso le concentrazioni delle altre specie coinvolte abbiano valori finiti all'equilibrio:  $\lim_{t \rightarrow \infty} h_{A,m}(t) = +\infty$ . È quindi lecito chiedersi se  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  possa divergere di conseguenza.

Lo stadio  $m$  di una funzione  $h_{A,m}$  divergente non può avere la specie  $A$  tra i reagenti, poiché si avrebbe

$$h_{A,m} = \frac{k_m \prod_j x_j^{\nu_{R_j}^{(m)}}}{a} = k_m a \left( \nu_{R_A}^{(m)} - 1 \right) \prod_j x_j^{\nu_{R_j}^{(m)} (1 - \delta_{A,j})} \quad (6.9)$$

Dato che  $\nu_{R_A}^{(m)} - 1 \geq 0$ , segue che  $h_{A,m}$  tenderebbe ad un valore finito. Inoltre le funzioni  $h_{A,m}$  divergenti non possono avere la specie A neanche tra i prodotti nello stadio  $m$ -esimo, poiché in tal caso la concentrazione della specie A assumerebbe un valore finito all'equilibrio o il sistema sarebbe aperto rispetto ai reagenti.

Consideriamo ora gli elementi della matrice di connettività  $\mathbf{M}$ ,

$$M_{Q,Q'} = M_{j m, j' m'} = \left[ \nu_{P_{j'}}^{(m')} - \nu_{R_{j'}}^{(m')} \right] \left[ \delta_{j,j'} - \nu_{R_{j'}}^{(m)} \right] \quad (6.10)$$

In base a quanto esposto, si deduce che il fattore  $\nu_{P_A}^{(m)} - \nu_{R_A}^{(m)}$  che entra nell'elemento di matrice  $M_{Q,Am}$  è nullo. Pertanto ogniqualvolta compaiono funzioni  $h_{j^*,m^*}$  divergenti si ha  $M_{j m, j^* m^*} = 0$ , e poiché  $V_{Q,Q'} = M_{Q,Q'} h_{Q'}$  allora sarà anche  $V_{j m, j^* m^*} = 0$ . Si può quindi asserire che

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \text{Tr}\{\mathbf{V}\} = c \quad (6.11)$$

con  $c$  valore finito.

### Sul segno di $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$

Consideriamo il generico elemento diagonale della matrice  $\mathbf{V}$

$$V_{j m, j m}(\mathbf{x}) = \left[ \nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)} \right] \left[ 1 - \nu_{R_j}^{(m)} \right] \cdot r_m(\mathbf{x}) \quad (6.12)$$

Ci si chiede in quali circostanze potrebbe verificarsi  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} = 0$  identicamente. Poiché  $r_m(\mathbf{x})$  è sempre maggiore di zero (eccetto eventualmente all'equilibrio in caso vi siano specie a concentrazione di equilibrio nulla), ciò equivale a risolvere la seguente equazione

$$\left[ \nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)} \right] \left[ 1 - \nu_{R_j}^{(m)} \right] = 0$$

le cui soluzioni sono

$$\nu_{P_j}^{(m)} = \nu_{R_j}^{(m)} \quad \text{o} \quad \nu_{R_j}^{(m)} = 1 \quad (6.13)$$

Di conseguenza, per avere  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  identicamente nulla, Eq. (6.13) deve valere per ogni specie in ogni stadio. Si noti inoltre come la prima delle due soluzioni possibili è banale (gli stadi cinetici sarebbero delle “identità”), rendendo di fatto la seconda soluzione l'unica di interesse.

D'altra parte è possibile chiedersi quando  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  sia identicamente negativa (ovvero quando *tutti* gli elementi diagonali siano negativi); questo è equivalente a risolvere la seguente equazione:

$$\left[ \nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)} \right] \left[ 1 - \nu_{R_j}^{(m)} \right] < 0 \quad \forall(j, m)$$

le cui soluzioni sono

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_{P_j}^{(m)} < \nu_{R_j}^{(m)} \\ \nu_{R_j}^{(m)} < 1 \end{array} \right. \quad \text{o} \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_{P_j}^{(m)} > \nu_{R_j}^{(m)} \\ \nu_{R_j}^{(m)} > 1 \end{array} \right. \quad \forall(j, m) \quad (6.14)$$

La prima soluzione non può chiaramente avere realtà fisica; infatti, poiché tutti gli elementi  $\nu_{R_j}^{(m)}$  sono interi e non negativi, porre  $\nu_{R_j}^{(m)} < 1$  implica  $\nu_{R_j}^{(m)} = 0$ . Per soddisfare

la prima soluzione in Eq. (6.14) dovrebbe allora essere  $\nu_{P_j}^{(m)} < 0$ , il che non ha significato fisico. La seconda soluzione in Eq. (6.14) è ammissibile purché l'ordine di tutti gli stadi sia superiore al secondo. Nel caso la seconda soluzione in Eq. (6.14) sia soddisfatta solo da alcune specie in alcuni stadi, soltanto alcuni elementi diagonali della matrice  $\mathbf{V}$  avranno segno identicamente negativo e quindi  $\text{Tr}\{\mathbf{V}(\mathbf{x})\}$  può assumere valori positivi, negativi, o essere nulla, in base al punto  $\mathbf{x}$  nello spazio delle concentrazioni.

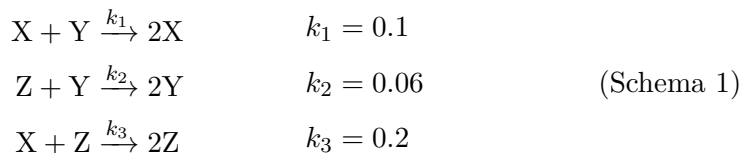
Le considerazioni fatte dovrebbero essere sufficienti a classificare gli schemi cinetici con  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  identicamente nulla o identicamente negativa come casi *esotici* da trattare separatamente. Alcune considerazioni verranno fatte nel seguito.

Rimane invece una questione aperta la dimostrazione formale che, per schemi cinetici con  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  che può cambiare segno, una traiettoria nello spazio delle concentrazioni entra in una data regione (RR) dove  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} > 0$  e mantiene il segno fino all'equilibrio. Allo stato attuale ci limitiamo ad osservare empiricamente che ciò è quanto in effetti avviene, come verrà illustrato alla fine di questa sezione per Schema B.

Rimane inoltre da razionalizzare la dinamica degli schemi definiti sopra come *esotici* ( $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} = 0$  o  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$  identicamente). Anche in questo caso non è attualmente possibile dimostrare *a priori* se tali schemi presentino o meno uno SM. L'unica possibilità è quindi studiare dei casi-modello e osservarne direttamente il comportamento. Nel seguito verranno trattati questi aspetti.

### Studio di schemi cinetici con $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$ identicamente nulla o negativa

Verrà studiato per primo l'andamento di uno schema con  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  identicamente nulla. Si consideri quindi il seguente schema:



Poiché  $\nu_{R_j}^{(m)} = 1 \quad \forall(j, m)$ , sulla base di Eq. (6.13) vale certamente  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} = 0$  ad ogni istante. Il relativo sistema di ODE è

$$\begin{cases} \dot{x} = k_1xy - k_3xz \\ \dot{y} = -k_1xy + k_2yz \\ \dot{z} = -k_2yz + k_3xz \end{cases} \quad (6.15)$$

Tale sistema è soggetto al vincolo  $x + y + z = \text{cost.}$  È possibile calcolare analiticamente il Manifold di Equilibrio ponendo  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$ ; fissando  $x$  come variabile indipendente si ottiene

$$\begin{cases} y(x) = \frac{k_3}{k_2}x \\ z(x) = \frac{k_1}{k_2}x \end{cases} \quad (6.16)$$

Tuttavia tale EM non viene mai raggiunto. La figura 6.2 mostra cinque traiettorie generate da punti estratti casualmente, e la retta specificata in Eq. (6.16). Si osserva immediatamente che lo schema cinetico non presenta attrattività verso uno SM. Ogni traiettoria è infatti chiusa e non raggiunge neppure l'equilibrio, pertanto non ha significato parlare di SM.

Consideriamo ora un sistema cinetico con  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  identicamente negativa. Si consideri il seguente Schema 2:

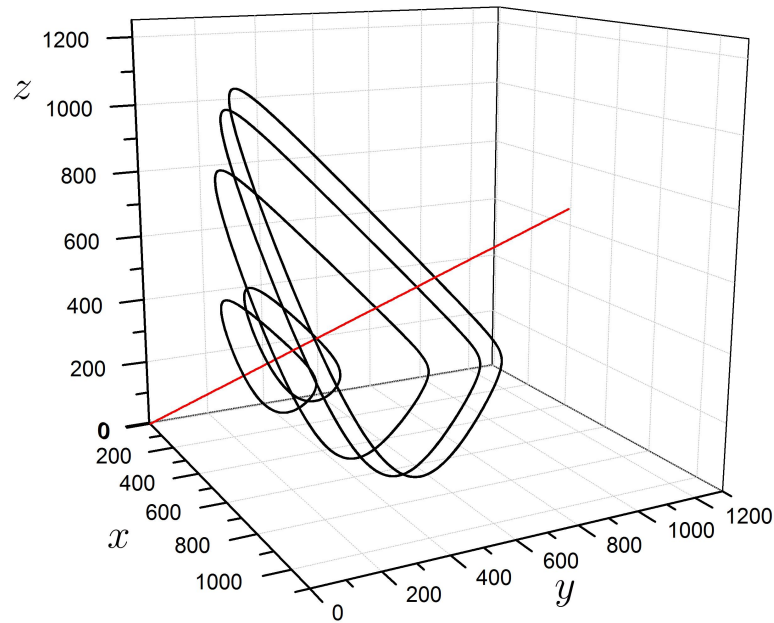
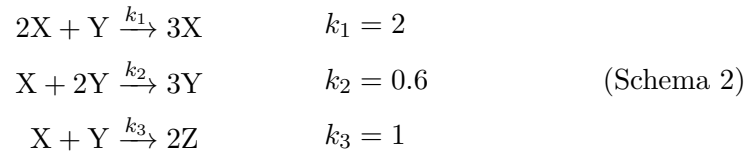


Figura 6.2: In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente per Schema 1. In rosso: Manifold di Equilibrio (non raggiunto dalle traiettorie) calcolato analiticamente.



Il corrispondente sistema di ODE è

$$\begin{cases}
 \dot{x} = -k_1xy + k_2x^2y - k_3xy^2 \\
 \dot{y} = -k_1xy - k_2x^2y + k_3xy^2 \\
 \dot{z} = 2k_1xy
 \end{cases} \quad (6.17)$$

cui compete il vincolo di conservazione  $x + y + z = \text{cost}$ . Poiché la specie Z è prodotta irreversibilmente esiste un blocco ridotto della matrice  $\mathbf{V}$  e ci si può limitare a visualizzare la proiezione bidimensionale  $(xy)$  dello spazio delle concentrazioni. Si verifica immediatamente che ogni elemento diagonale del blocco ridotto è negativo ad ogni istante; vale quindi  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$  identicamente. Da Eq. (6.17) si può ricavare che il Manifold di Equilibrio è costituito dall'unione dei piani  $(xz)$  e  $(yz)$ . La figura 6.3 mostra alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente, e il Manifold di Equilibrio. Appare chiaro che tale schema cinetico non presenta attrattività verso uno SM.

Da quanto fin qui esposto sembra ragionevole supporre che schemi cinetici con  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  identicamente nulla o negativa non presentino SM.

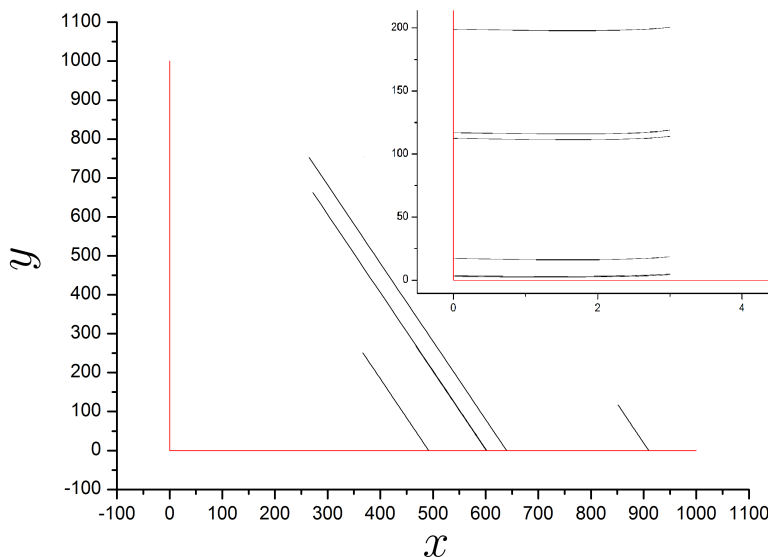
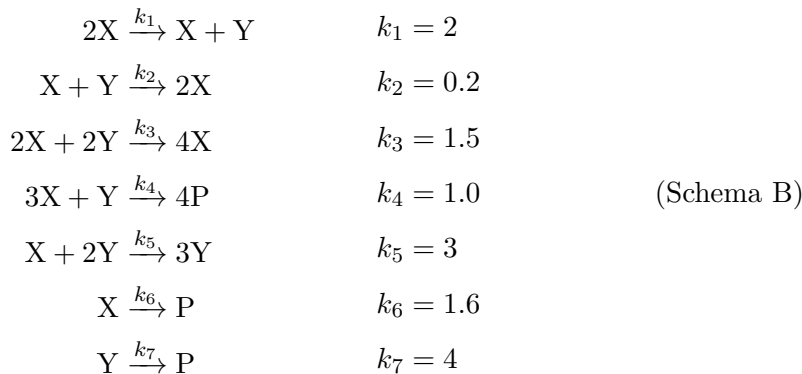


Figura 6.3: Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni di Schema 2. In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In rosso: Manifold di Equilibrio calcolato analiticamente. Insetto: ingrandimento per visualizzare le traiettorie che raggiungono l'equilibrio sul piano ( $yz$ ).

### Dinamica di $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$ per Schema B

È stato precedentemente affermato che possono esistere particolari schemi cinetici dove  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  può assumere segno diverso in base al punto considerato nello spazio delle concentrazioni. Si è anche detto che rimane una questione aperta: dimostrare che una traiettoria nello spazio delle concentrazioni entra *infine* in una data regione (RR) dove  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} > 0$  e mantiene il segno fino all'equilibrio. Poiché una dimostrazione rigorosa di tale asserto è oltre le attuali possibilità, può essere utile razionalizzare la dinamica di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  per uno di questi particolari schemi.

Schema B, che riproponiamo per comodità, rientra proprio in questa categoria di schemi. La specie X nel terzo stadio e la specie Y nel quinto stadio infatti soddisfano la seconda condizione imposta da Eq. (6.14).



Può quindi essere utile pensare di “mappare” lo spazio delle concentrazioni in funzione del segno di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$ . La figura 6.4 mostra la proiezione bidimensionale del piano ( $xy$ ) di tale mappatura. Si noti come la zona dove vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$  corrisponda *con buona approssimazione* alla “Regione Anomala” individuata, in modo qualitativo, per questo stesso schema nel capitolo 2, e all'interno della quale le traiettorie *non* sono “attratte”



dallo SM. La figura 6.5 mostra gli andamenti rispetto al tempo dei singoli elementi diagonali della matrice  $\mathbf{V}$  (fig. 6.5(a)) e di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  (fig. 6.5(b)) seguendo la traiettoria pilota indicata. Limitatamente alla regione esplorata, si osserva che effettivamente le traiettorie entrano in una regione, contenente al suo interno lo SM, dove la traccia della matrice  $\mathbf{V}$  è positiva e mantiene il segno nel successivo decorso monitorato (si ricorda che il Manifold di Equilibrio per Schema B corrisponde all'asse  $p$ ). In tale regione le traiettorie mostrano attrattività verso lo SM. A causa della limitatezza dell'esplorazione non è possibile escludere che, nell'ipotesi di proseguire la propagazione a tempi lunghi, le traiettorie entrino in una regione dove  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$ . È comunque ragionevole supporre che la regione con  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} > 0$  si estenda fino al Manifold di Equilibrio. In figura 6.5(b) si vede chiaramente come, in prossimità della regione di transizione,  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  aumenti velocemente fino a valori molto grandi e positivi per poi rilassare più lentamente a zero verso l'equilibrio (poiché tutte le specie presenti come reagente in ogni stadio elementare hanno concentrazione nulla all'equilibrio,  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  tende al valore nullo).

L'analisi di Schema B appena svolta ci suggerisce alcune *congetture*:

- se un dato schema cinetico possiede uno SM, allora questo sarà incluso in una regione dello spazio delle concentrazioni dove vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} > 0$ ;
- ogni traiettoria entrerà prima o poi in una regione dello spazio delle concentrazioni dove  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  diventa e rimane positiva fino all'equilibrio (dove eventualmente si annullerà);
- l'eventuale presenza di regioni nello spazio delle concentrazioni dove vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$  può essere associata a “regioni anomale” dello spazio stesso, nelle quali l'attrattività verso lo SM è assente.

L'ultima considerazione merita un approfondimento. Allo stato attuale infatti non ci sono elementi sufficienti per affermare che le traiettorie che si trovano all'interno di una regione dello spazio delle concentrazioni dove vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$  non sono attratte dallo SM. Tuttavia la fig. 6.4 suggerisce l'esistenza di una qualche relazione tra l'essere  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$  e la presenza di traiettorie che non sono attratte dallo SM. È d'obbligo inoltre precisare che, in base a quanto esposto, la sola positività di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  in una data regione *non implica* necessariamente che le traiettorie in essa contenute siano attratte verso lo SM.

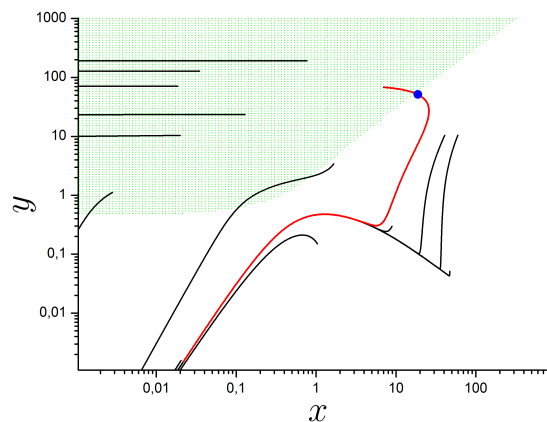
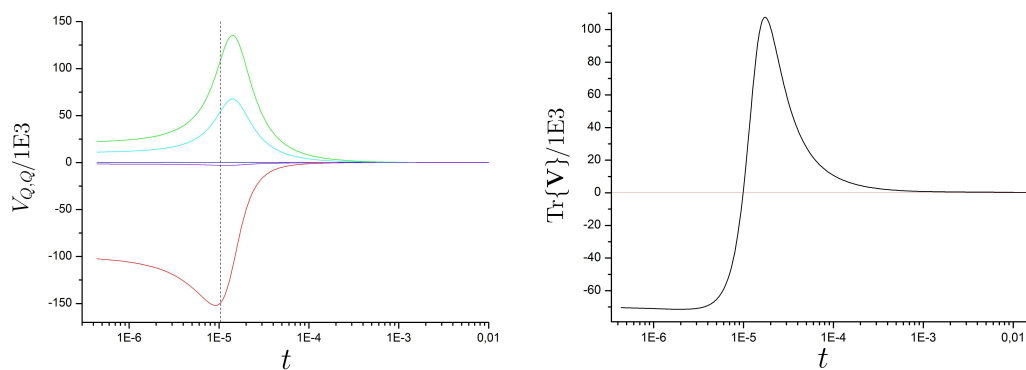


Figura 6.4: In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente per Schema B. In rosso: traiettoria pilota. In verde: zona dello spazio delle concentrazioni dove vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} < 0$ . Punto blu: punto di transizione nella traiettoria pilota ( $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} = 0$ ). Dominio esplorato:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .



(a) Andamento degli elementi  $V_{QQ}$  contro il tempo seguendo la traiettoria pilota. Linea verticale tratteggiata: istante dove vale  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\} = 0$ .

(b) Andamento di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  contro il tempo seguendo la traiettoria pilota. In rosso: asse  $y = 0$  come riferimento.

Figura 6.5: evoluzione degli elementi diagonali della matrice  $\mathbf{V}$  e di  $\text{Tr}\{\mathbf{V}\}$  per Schema B lungo la traiettoria pilota visibile in fig. 6.4.

### 6.3 Casi di inapplicabilità

**Avvertenza:** in questa sezione si farà riferimento alle matrici complete  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{V}$  e non al solo blocco ridotto come precedentemente indicato.

Poiché la strategia esposta implica una ricerca degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  nello spazio delle concentrazioni, è lecito chiedersi se esistono particolari tipologie di schemi cinetici per i quali  $\bar{z}(\mathbf{x}) = 0$  identicamente, cioè in ogni punto  $\mathbf{x}$ . In tal caso, la strategia di avvicinamento allo SM qui proposta è inapplicabile.

In base alla sua definizione,  $\bar{z}$  sarà identicamente nulla se e solo se

$$\mathbf{M}^T \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (6.18)$$

L'elaborazione di Eq. (6.18) conduce a

$$\mathbf{C} \left[ M \cdot \mathbf{1} - N \sum_{m=1}^M \mathbf{v}_R^{(m)} \right] = \mathbf{0} \quad (6.19)$$

dove  $C_{j,m} = \nu_{P_j}^{(m)} - \nu_{R_j}^{(m)}$ ,  $\mathbf{v}_R^{(m)}$  è il vettore dei coefficienti stechiometrici dei reagenti per lo stadio  $m$ -esimo,  $\mathbf{1}$  è il vettore colonna con tutti gli elementi unitari,  $M$  è il numero di stadi e  $N$  è il numero di specie. Eq. (6.19) implica che per avere schemi cinetici con  $\bar{z}$  identicamente nulla deve essere

$$\mathbf{C} = \mathbf{O} \quad \text{oppure} \quad M \cdot \mathbf{1} - N \sum_m \mathbf{v}_R^{(m)} = \mathbf{0} \quad (6.20)$$

dove  $\mathbf{O}$  è la matrice con elementi nulli. La prima delle due soluzioni di Eq. (6.20) è banale; di fatto solo la seconda soluzione è utile. Essa implica che deve essere

$$\sum_m \nu_{R_j}^{(m)} = \frac{M}{N} \quad \forall j \quad (6.21)$$

Eq. (6.21) ha delle interessanti implicazioni. Poiché nel nostro contesto tutti gli stadi cinetici sono elementari, si ha  $\sum_m \nu_{R_j}^{(m)} \in \mathbb{N}$ , il che implica che  $\frac{M}{N} \in \mathbb{N}$ , ovvero che il numero di stadi cinetici elementari ( $M$ ) deve essere multiplo del numero di specie

( $N$ ); si verifica per ispezione che questo vincolo esclude tutti gli schemi che presentano almeno uno stadio non lineare. Vengono inoltre esclusi quegli schemi con sola produzione di qualche specie, poiché, posto  $j^*$  la specie prodotta, si avrebbe  $\sum_m \nu_{R_j^*}^{(m)} = 0$ , e quindi Eq. (6.21) non potrebbe valere per ogni  $j$ . È necessaria un'ultima precisazione. Ci si chiede se esistono schemi cinetici per i quali la funzione  $\bar{z}$  calcolata con le  $z_Q$  del solo blocco ridotto è identicamente nulla, mentre l'analoga funzione calcolata tenendo conto della matrice  $\mathbf{M}$  intera non ha questa caratteristica. La risposta è affermativa; affinché si verifichi questa situazione lo schema deve avere almeno una specie solamente prodotta, mentre le rimanenti specie devono soddisfare la seconda soluzione in Eq. (6.20) con  $N$  pari al numero di tali specie. Ricordiamo che la funzione  $\bar{z}$  che viene impiegata nella strategia formulata in questo capitolo è quella calcolata con le  $z_Q$  del solo blocco ridotto. Ciò consente di realizzare, come già affermato, una riduzione di dimensionalità a priori escludendo le specie irreversibilmente prodotte. Tuttavia, se risulta  $\bar{z} = 0$  identicamente, si rientra nella categoria di non applicabilità del metodo.

I casi in cui  $\bar{z}$  è identicamente nulla costituiscono fortunatamente un insieme molto ristretto di particolari schemi cinetici. In particolare questo tipo di schemi deve necessariamente essere lineare, quindi lo SM può essere individuato analiticamente senza particolari difficoltà come illustrato nella sezione 1.3 del capitolo 1.

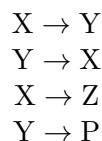
## Esempi

Si considerino a titolo di esempio i seguenti schemi cinetici,



Osservando lo schema di sinistra si vede che esso soddisfa la seconda condizione di Eq. (6.21), con  $\frac{M}{N} = 2$ . Di conseguenza sarà  $\mathbf{M}^T \mathbf{1} = \mathbf{0}$  e quindi  $\bar{z} = 0$  identicamente. Lo schema di destra è anch'esso lineare (è infatti lo stesso schema a meno dell'ultimo stadio), ma in questo caso vale  $\frac{M}{N} = \frac{5}{3} \notin \mathbb{N}$ ; di conseguenza tale schema non rientra nella categoria di inapplicabilità del metodo qui proposto per individuare lo SM.

Il seguente schema



mostra due specie (P e Z) esclusivamente prodotte, quindi si adotta il solo blocco ridotto di  $\mathbf{M}$  per il computo delle funzioni  $z_Q$  e della loro media; nello specifico si hanno due specie rilevanti (X e Y) e  $M = 4$ , pertanto  $Q_{s,\text{red}} = 8$ . Si verifica che la condizione in Eq. (6.21) è soddisfatta, quindi  $\mathbf{M}_r^T \mathbf{1} = \mathbf{0}$ . Ciò si può verificare direttamente osservando la forma esplicita del blocco ridotto della matrice di connettività:

$$\mathbf{M}_r = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

## 6.4 Applicazione del metodo agli schemi modello

In questa sezione verranno presentati i risultati ottenuti applicando come strategia di avvicinamento preliminare quella appena esposta, e, successivamente, la strategia di ricerca “fine” formulata nel capitolo 5.

In particolare, la fase di ricerca “fine” (uso di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$ ) è stata condotta adottando  $n = 25$  e  $n_c = 7$  per applicare il criterio in Eq. (5.5).

La ricerca degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  (fase di avvicinamento preliminare) è stata eseguita generando casualmente dei punti iniziali nel dominio esplorato, e minimizzando il modulo della funzione (uso dell’algoritmo di Powell) selezionando infine quei punti in output per i quali il valore della funzione stessa era inferiore ad un parametro di *cutoff* ( $10^{-5}$  nei casi illustrati nel seguito). La ricerca “fine” viene eseguita a partire da questi punti selezionati.

### Schema A

La figura 6.6 mostra i risultati per Schema A. I risultati sono complessivamente buoni. Si osserva che la ricerca degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  ha prodotto un notevole avvicinamento allo SM facilitando la successiva fase di ricerca “fine” costituita dalla minimizzazione di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$ . I punti finali trovati inoltre coprono abbastanza bene tutta la porzione di SM contenuta entro il dominio di ricerca. Si noti inoltre come la superficie di zeri “superiore” di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  coincida praticamente con lo SM entro un’ampia porzione dello stesso per poi discostarsene.

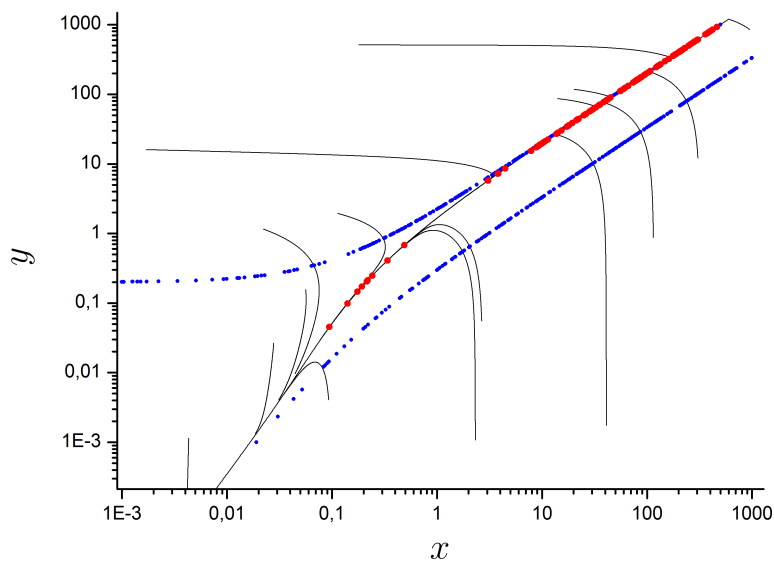


Figura 6.6: Risultati per Schema A. In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In blu: punti nello spazio delle concentrazioni dove  $\bar{z}(\mathbf{x}) = 0$ . In rosso: 100 punti prodotti dalla ricerca “fine”. Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .  $n_c = 7$ ,  $n = 25$ .

### Schema B

La figura 6.7 mostra i risultati per Schema B. Come era prevedibile, i risultati per questo schema sono più problematici. Infatti si osserva che la superficie di zeri “inferiore” di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  è relativamente vicina allo SM; tuttavia esiste una superficie “superiore” che invece è notevolmente discosta dallo stesso. Inoltre, tali superfici non appaiono molto

estese nel dominio di ricerca. Nonostante questo, la successiva fase di ricerca “fine” di 100 punti prossimi allo SM viene svolta efficacemente (l’intero calcolo richiede meno di cinque minuti). Notiamo però che i 100 punti prodotti sono distribuiti in modo molto disomogeneo in prossimità dello SM percepito.

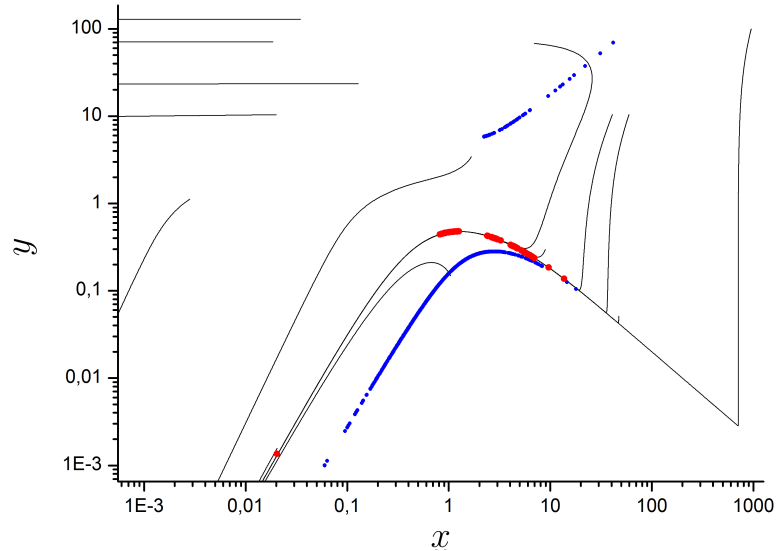


Figura 6.7: Risultati per Schema B. In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In blu: punti nello spazio delle concentrazioni dove  $\bar{z}(\mathbf{x}) = 0$ . In rosso: 100 punti prodotti dalla ricerca “fine”. Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .  $n_c = 7$ ,  $n = 25$ .

### Schema C

La figura 6.8 mostra i risultati per Schema C. A causa della dimensionalità maggiore dello spazio delle concentrazioni di questo schema risulta più complicato valutare i risultati. La figura 6.8(a) e la figura 6.8(b) mostrano due diverse angolazioni dello spazio tridimensionale delle concentrazioni, mentre la figura 6.8(c) mostra gli stessi punti sulla proiezione bidimensionale ( $xy$ ). Quello che si osserva è la presenza di due superfici di zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$ , di cui una risulta molto prossima allo SM percepito.

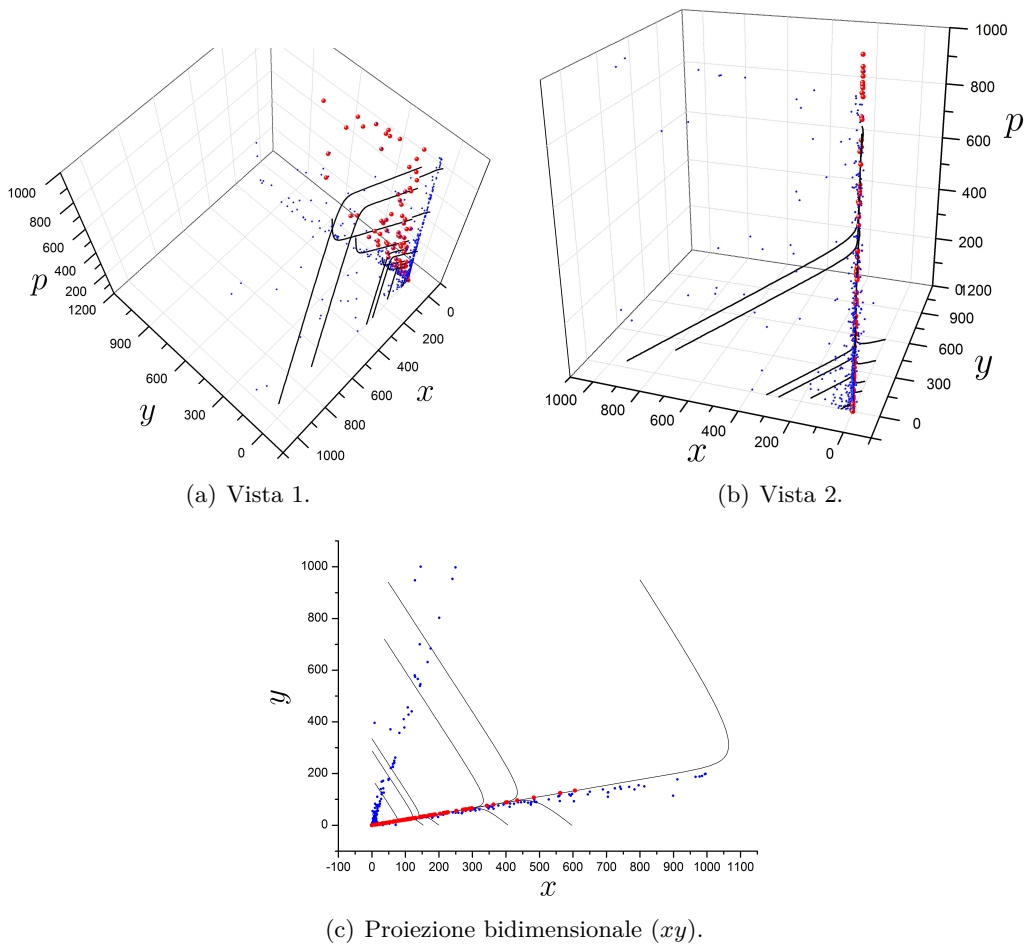


Figura 6.8: Risultati per Schema C. In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In blu: punti dove  $\bar{z}(\mathbf{x}) = 0$ . In rosso: 100 punti prodotti dalla ricerca “fine”. Dominio di ricerca  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq p \leq 10^3$ .  $n_c = 7$ ,  $n = 25$ .

## 6.5 Osservazioni sulla strategia

In questo capitolo è stata presentata una strategia di avvicinamento rapido allo SM e computazionalmente poco costosa. I risultati sugli schemi modello indicano un effettivo avvicinamento allo SM che permette una successiva ricerca “fine” soddisfacente. Facciamo notare che la fase di avvicinamento rapido è stata condotta, negli esempi mostrati, a partire da punti generati casualmente entro un iper-rettangolo i cui lati si estendono per ben 6 ordini e senza disporre di alcuna informazione a priori sulla localizzazione dello SM. L’esito è quindi soddisfacente.

Purtroppo non c’è un criterio solido per scegliere a priori un valore adeguato per l’ordine di derivata  $n$  sufficientemente elevato, né per il parametro  $n_c$  (si veda la sezione 6.2), che rendano accurato l’esito della successiva ricerca “fine” di punti prossimi allo SM. I risultati dipenderanno in qualche misura da tali scelte, e solo il progressivo incremento di  $n$  (e  $n_c$ ) possono indicare convergenza o meno degli esiti.

## Capitolo 7

# Separazione dei regimi dinamici (SDR)

In questo capitolo verrà identificato un parametro temporale  $\tau(\mathbf{x})$ , dipendente dallo specifico punto nello spazio delle concentrazioni, il quale caratterizza la dinamica locale del sistema (lenta/veloce). In particolare tale parametro permetterà di distinguere zone dello spazio delle concentrazioni dove il sistema esibisce una dinamica lenta da regioni dove la dinamica esibita è veloce. Verrà caratterizzato l'andamento di  $\tau(\mathbf{x})$  seguendo delle traiettorie pilota per gli schemi modello, mostrando il comportamento di tale parametro in corrispondenza del *cambio* di regime dinamico tra due regimi: il raggiungimento della separatrice tra essi sarà il criterio per compiere l'avvicinamento preliminare allo SM. Denotiamo tale strategia con l'acronimo SDR da *Separation of Dynamical Regimes*. Sarà presentata l'efficacia della strategia, in combinazione con la ricerca "fine" esposta nel capitolo 5, per gli schemi modello.

### 7.1 Definizione di un parametro temporale *intrinseco* del sistema ( $\tau(\mathbf{x})$ )

L'obiettivo è definire un tempo caratteristico del sistema,  $\tau(\mathbf{x}) > 0$ , che soddisfi ai seguenti requisiti:

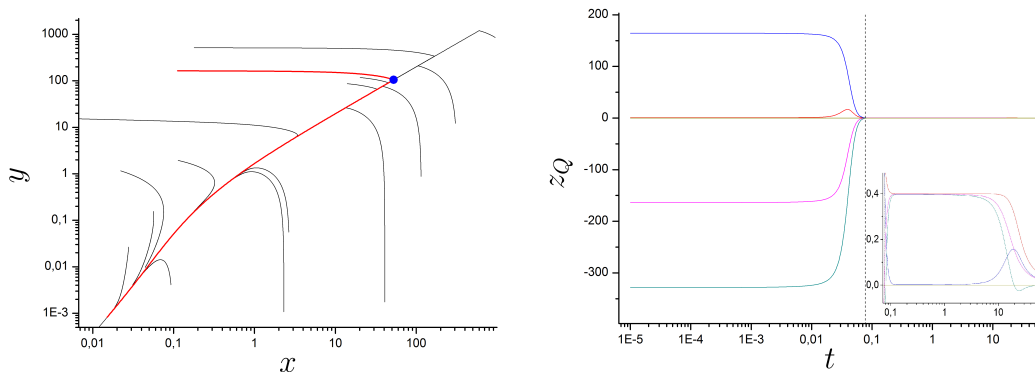
- $\tau(\mathbf{x})$  assume valori "piccoli" dove il sistema presenta una dinamica veloce (ovvero lontano dallo SM);
- $\tau(\mathbf{x})$  assume valori "grandi" dove il sistema presenta una dinamica lenta (ovvero *in prossimità e sullo* SM).

A livello intuitivo  $\tau(\mathbf{x})$  può essere visto come l'ottimale "passo di integrazione" temporale per la traiettoria che si trova nel punto  $\mathbf{x}$  al tempo attuale.

È chiaro quindi che dare una forma a  $\tau(\mathbf{x})$  costituirebbe un potenziale passo in avanti verso la semplificazione del sistema sulla base dei differenti regimi dinamici dello stesso.

Per arrivare alla formulazione di  $\tau(\mathbf{x})$  partiamo dalla fenomenologia. Si osservi l'andamento rispetto al tempo delle funzioni  $z_Q[\mathbf{x}(t)]$  non identicamente nulle per una traiettoria pilota di Schema A (fig. 7.1). Si osserva che non si ha mai un istante (e

quindi un punto nello spazio delle concentrazioni) dove tutte le funzioni si annullano<sup>1</sup>. È inoltre dimostrato che tutte le funzioni  $z_Q$  assumono valore finito (ed eventualmente nullo) all'equilibrio. Quindi ogni funzione  $z_Q$  può avere una data superficie di zeri nello spazio delle concentrazioni, ma non accadrà mai che un punto di tale superficie appartenga anche alle superfici degli zeri di tutte le altre funzioni del set (fatta eccezione per le funzioni  $z_Q$  relative al blocco ridotto di Schema L, si veda la nota 1).



(a) Proiezione bidimensionale dello spazio delle concentrazioni per Schema A. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In rosso: traiettoria pilota. In azzurro: punto della traiettoria pilota ritenuto molto prossimo allo SM.

(b) Andamenti rispetto al tempo delle funzioni  $z_Q[\mathbf{x}(t)]$  non identicamente nulle di Schema A. Linea tratteggiata: istante in cui la traiettoria pilota è ritenuta essere molto prossima allo SM percepito. Insetto: ingrandimento a tempi lunghi.

Figura 7.1: Traiettoria pilota e corrispondente dinamica delle funzioni  $z_Q[\mathbf{x}(t)]$  di Schema A.

Si osservi inoltre come ognuna delle funzioni  $z_Q$  assuma valori piccoli in modulo quando la traiettoria pilota è molto vicina alla regione occupata dallo SM.

Si consideri ora la funzione

$$\sigma(\mathbf{x}) = \max_Q |z_Q(\mathbf{x})| \quad (7.1)$$

Tale funzione ha certamente le seguenti proprietà per uno schema cinetico generico:

- $\sigma(\mathbf{x}) > 0 \quad \forall \mathbf{x}$ ;
- $\sigma(\mathbf{x})$  assume valori positivi e “piccoli” in corrispondenza dello SM.

La seconda proprietà deriva dall'assunzione diretta che, per ogni schema, tutte le  $z_Q$  assumono valori piccoli, in modulo, quando le traiettorie sono prossime allo SM percepito. Ponendo

$$\tau(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sigma(\mathbf{x})} \quad (7.2)$$

si ottiene un parametro temporale che possiede le caratteristiche desiderate elencate sopra.

<sup>1</sup>Ciò ha valore generale. Infatti, se esistesse un punto  $\mathbf{x}$  lungo una traiettoria tale che  $\mathbf{z}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$ , ricordando che la derivata temporale delle variabili dinamiche  $h_Q$  può essere espressa come  $\dot{h}_Q = -h_Q z_Q$ , il sistema reattivo risulterebbe in stato stazionario. L'eccezione è costituita da Schema L nel caso si scelga un punto appartenente allo SM come iniziale per la traiettoria. Per approfondimenti si veda il rif. [13]

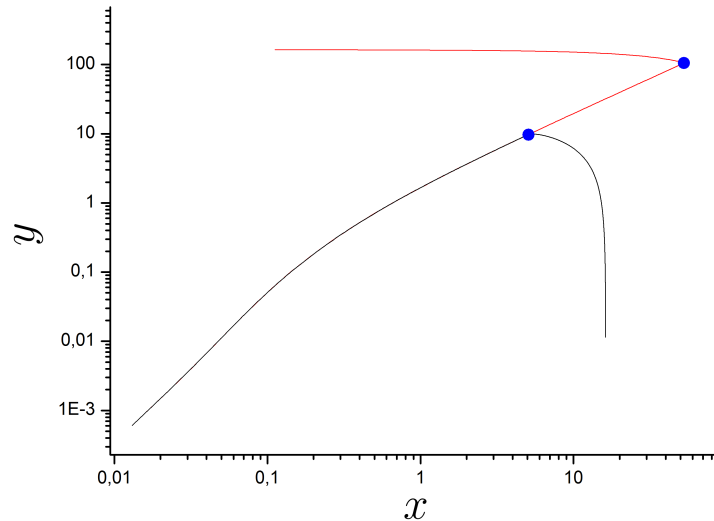


Nella sezione seguente si riportano gli andamenti di  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo per alcune traiettorie pilota degli schemi modello.

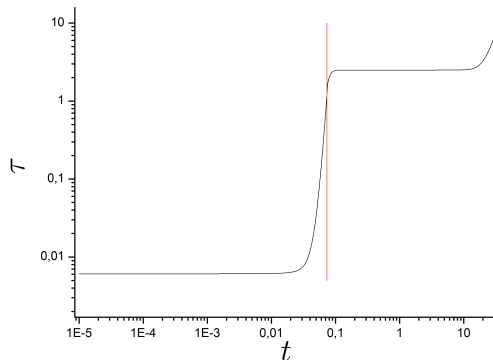
## 7.2 Evoluzione temporale del parametro $\tau[\mathbf{x}(t)]$

### Schema A

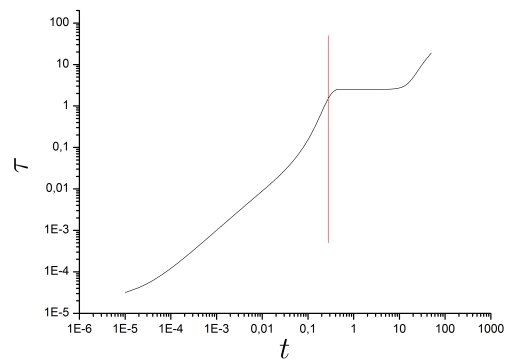
La figura 7.2 mostra l'andamento di  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per una traiettoria “da sopra” e “da sotto” rispetto allo SM, rispettivamente. Si osserva come in corrispondenza dell'avvicinamento delle traiettorie allo SM il valore di  $\tau$  cresca notevolmente e in modo repentino. Di fatto si osserva la presenza di un punto di flesso in corrispondenza di tale cambio di *regime dinamico*. Nel punto di flesso la derivata temporale della funzione  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  presenta un massimo. Fisicamente ciò corrisponde al punto di *massimo rallentamento* della dinamica del sistema.



(a) In rosso: traiettoria pilota “da sopra”. In nero: traiettoria pilota “da sotto”. In blu: punti delle traiettorie prossime allo SM percepito.



(b) Andamento  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per traiettoria “da sopra”. In rosso: istante in cui la traiettoria è prossima allo SM percepito.

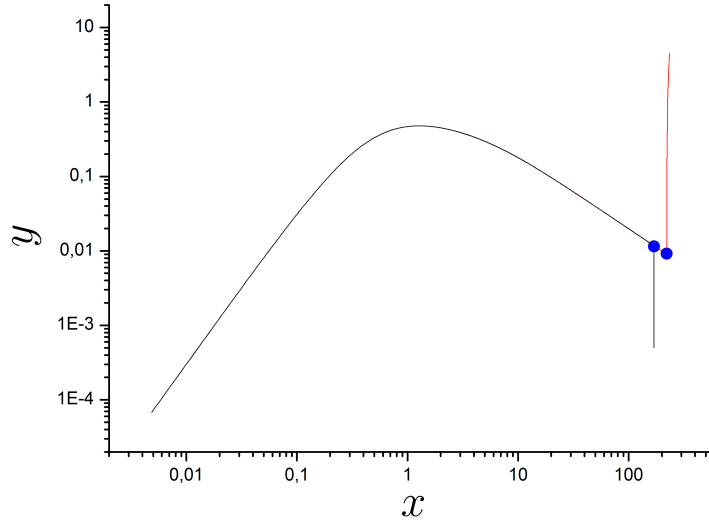


(c) Andamento  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per traiettoria “da sotto”. In rosso: istante in cui la traiettoria è prossima allo SM percepito.

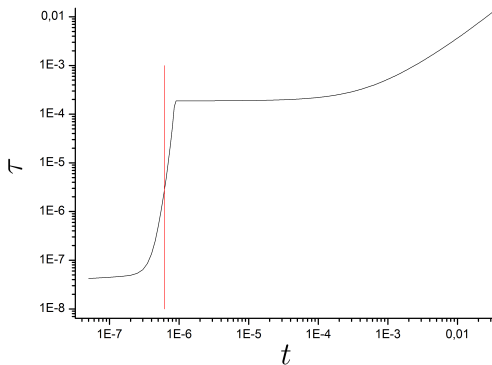
Figura 7.2: Traiettorie pilota e corrispondenti andamenti della funzione  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo per Schema A.

## Schema B

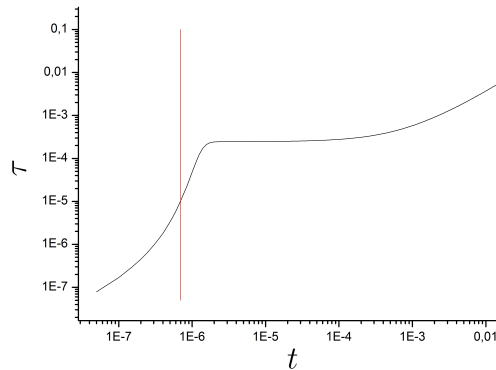
I risultati per Schema B sono analoghi a Schema A; non ci sono nuove caratteristiche significative (si veda la fig. 7.3).



(a) In rosso: traiettoria pilota “da sopra”. In nero: traiettoria pilota “da sotto”. In blu: punti dove le traiettorie sono prossime allo SM percepito.



(b) Andamento  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per traiettoria “da sopra”. In rosso: istante in cui la traiettoria è prossima allo SM.



(c) Andamento  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per traiettoria “da sotto”. In rosso: istante in cui la traiettoria è prossima allo SM.

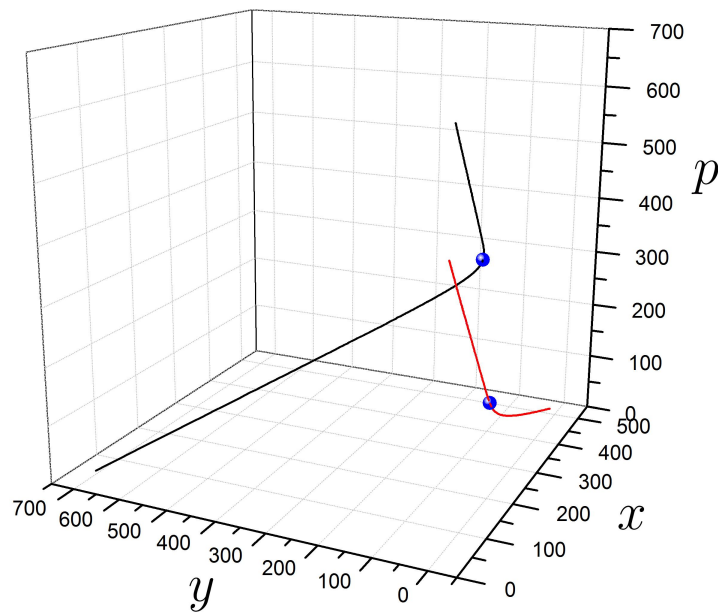
Figura 7.3: Traiettorie pilota e corrispondenti andamenti della funzione  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo per Schema B.

## Schema C

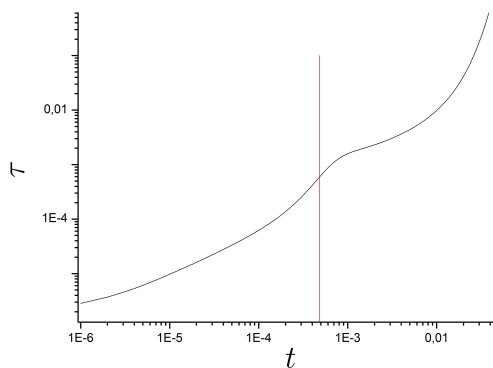
I risultati per Schema C (fig. 7.4) sono meno trasparenti. Infatti in fig. 7.4(b) si osserva l’atteso flesso in corrispondenza del cambio di regime dinamico; tuttavia, nella figura 7.4(c), tale transizione non sembra individuata da un flesso riconoscibile. In realtà, osservando con attenzione, è possibile notare un flesso appena percettibile anche in questo caso. I flessi presi in considerazione saranno tanto più evidenti quanto più “marcata” sarà la transizione tra i regimi dinamici.

## Commento

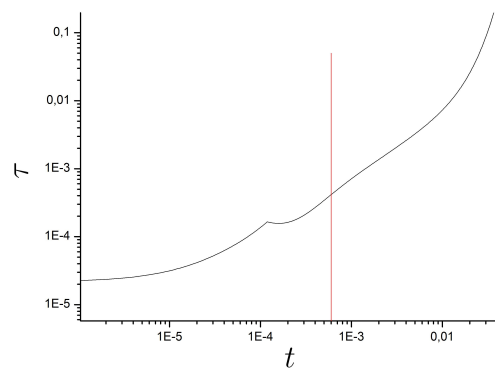
Gli andamenti per tutti gli schemi modello mostrano un flesso più o meno marcato in corrispondenza di una transizione tra un regime dinamico “veloce” e uno più “lento”. Seguendo ulteriormente l’evoluzione di  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  si osserva che, successivamente all’instaurarsi del regime dinamico più lento, il parametro continua a crescere monotonicamente. Questa caratteristica è dovuta al fatto che, una volta in prossimità dello SM, la velocità di percorrenza della traiettoria non è in genere costante fino all’equilibrio, ma decresce progressivamente fino ad annullarsi sull’EM; corrispondentemente  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  tenderà ad aumentare fino ad assumere valore costante all’equilibrio (se tutte le funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  hanno valore finito all’equilibrio) o ad aumentare indefinitamente (se tutte le  $z_Q(\mathbf{x})$  sono nulle all’equilibrio).



(a) In nero: traiettoria pilota “da sinistra”. In rosso: traiettoria pilota “da destra”. In blu: punti dove le traiettorie sono prossime allo SM percepito.



(b) Andamento  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per la traiettoria “da sinistra”. In rosso: istante in cui la traiettoria è prossima allo SM.



(c) Andamento  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  vs.  $t$  per la traiettoria “da destra”. In rosso: istante in cui la traiettoria è prossima allo SM.

Figura 7.4: Traiettorie pilota e corrispondenti andamenti della funzione  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo per Schema B.

### 7.3 Approssimazione di $\tau(\mathbf{x})$ ad una funzione continua e derivabile

Da quanto sopra esposto si può affermare che, se fosse possibile conoscere le derivate temporali di  $\tau(\mathbf{x})$ , sarebbe possibile identificare i punti nello spazio delle concentrazioni corrispondenti ai punti di flesso relativi alla transizione tra i due regimi dinamici del sistema. Tuttavia, per come è definito in Eq. (7.1) e Eq. (7.2),  $\tau(\mathbf{x})$  non è derivabile con continuità rispetto al tempo a causa delle funzioni valore assoluto e selezione del valore massimo ( $\tau(\mathbf{x})$  risulta una funzione continua ma con derivate discontinue).

È necessario allora costruire una funzione  $\tau_s(\mathbf{x})$ , derivabile con continuità rispetto al tempo, tale che  $\tau_s \approx \tau$ , dove “s” sta per *smooth*. A questo fine adottiamo la seguente espressione (inverso della media generalizzata<sup>2</sup> costruita con gli elementi  $(z_Q^2 + \varepsilon)^{1/2}$ , dove  $\varepsilon > 0$  è un addendo che funge da termine “tamponante” per evitare problemi di divergenza):

$$\tau_s(\mathbf{x}) := \left[ \frac{1}{Q_{s,\text{red}}} \sum_{Q=1}^{Q_{s,\text{red}}} (z_Q^2(\mathbf{x}) + \varepsilon)^{2c} \right]^{-\frac{1}{2c}} \quad \text{con } c > 0 \quad (7.3)$$

$\tau_s(\mathbf{x})$  è derivabile rispetto al tempo e gode della seguente proprietà:

$$\lim_{c \rightarrow +\infty} \tau_s(\mathbf{x}) = \left( \max_Q |z_Q(\mathbf{x})| \right)^{-1} \equiv \tau(\mathbf{x}) \quad (7.4)$$

Scegliendo  $c$  sufficientemente elevato,  $\tau_s(\mathbf{x})$  approssima bene il valore di  $\tau(\mathbf{x})$ . Ovviamente, al parametro  $\varepsilon$  deve essere assegnato un valore molto piccolo; in tale limite, i risultati sono indipendenti dallo specifico valore adottato.

Nelle figure seguenti illustriamo gli andamenti di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$ , per gli schemi modello Schema A, Schema B e Schema C al variare del parametro  $c$ . Mostriamo inoltre gli andamenti delle derivate temporali prima, seconda e terza calcolate con  $c = 10$ , valore scelto per tutti i calcoli successivi.

#### Schema A

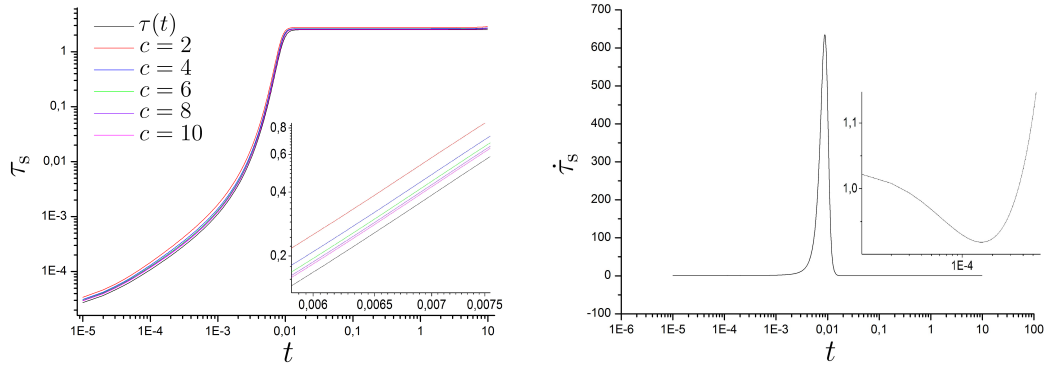
La figura 7.5(a) mostra gli andamenti di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  per una stessa traiettoria al variare del parametro  $c$ . Si osserva che, all’aumentare di  $c$ ,  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  tende a  $\tau[\mathbf{x}(t)]$ . Le figure 7.5(b), 7.5(c) e 7.5(d) mostrano che, in corrispondenza del punto di flesso della funzione  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$ ,  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  presenta un massimo,  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  presenta uno zero e  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  è minore di zero. L’inserito in figura 7.5(b) mostra che, oltre al massimo assoluto,  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  presenta degli altri estremi locali; l’inserito in figura 7.5(c) mostra uno zero di  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  relativo ad uno di tali estremi. La presenza di più estremi locali è un tratto comune ai profili di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  per tutti gli schemi modello.

#### Schema B

Gli andamenti di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  e delle sue prime tre derivate temporali per Schema B sono analoghi a quelli di Schema A (si veda la fig. 7.6).

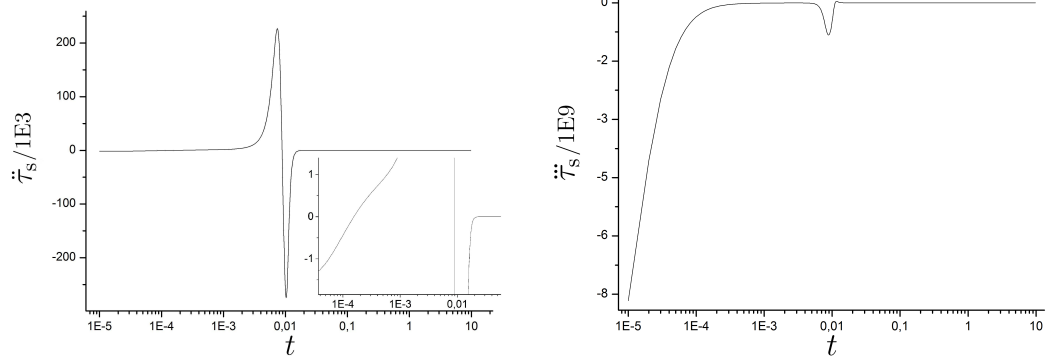
---

<sup>2</sup>Si definisce media generalizzata  $\psi(\mathbf{a}, p)$  di un insieme di  $n$  elementi positivi  $\{a_k\}$  la funzione [46]  $\psi(\mathbf{a}, p) = \left( \frac{1}{n} \sum_j a_j^p \right)^{\frac{1}{p}}$ . Come casi particolari si hanno  $\psi(\mathbf{a}, 1) = A$ ,  $\psi(\mathbf{a}, -1) = H$  e  $\lim_{p \rightarrow 0} \psi(\mathbf{a}, p) = G$ , dove  $A = \frac{1}{n} \sum_j a_j$  è la media aritmetica,  $H = \left( \frac{1}{n} \sum_j \frac{1}{a_j} \right)^{-1}$  è la media armonica e  $G = \left( \prod_j a_j \right)^{\frac{1}{n}}$  è la media geometrica.



(a) Andamento di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo al variare del parametro  $c$ . È riportato anche l'andamento di  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  per confronto. Insetto: ingrandimento in prossimità del punto di flesso.

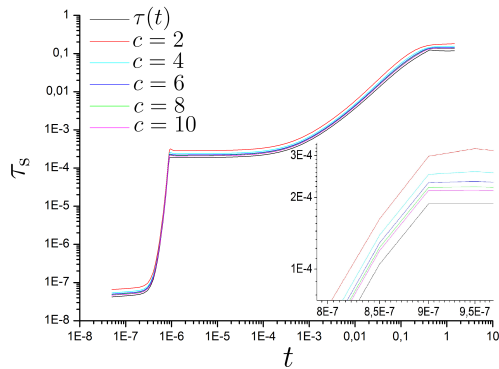
(b) Andamento di  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo. Insetto: ingrandimento che mostra un minimo relativo di intensità trascurabile rispetto al massimo in figura.  $c = 10$ .



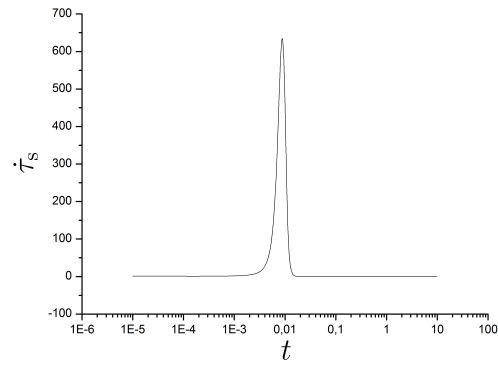
(c) Andamento di  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo. Insetto: ingrandimento che mostra la presenza di più zeri dovuti a estremi locali della funzione  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$ .  $c = 10$ .

(d) Andamento di  $\dddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .

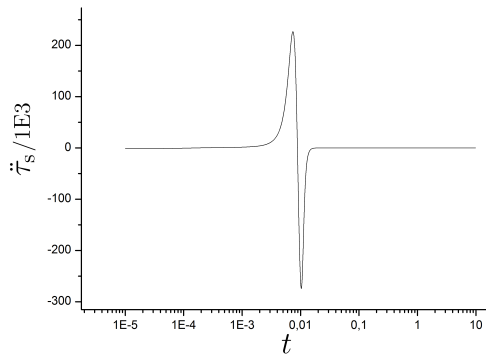
Figura 7.5: Andamento contro il tempo di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  e delle prime tre derivate temporali per una traiettoria (qui omessa) di Schema A.



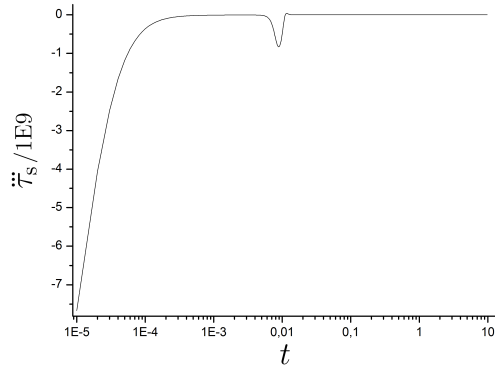
(a) Andamento di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo al variare del parametro  $c$ . È riportato anche l'andamento di  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  per confronto. Insetto: ingrandimento in prossimità del punto di flesso.



(b) Andamento di  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .



(c) Andamento di  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .

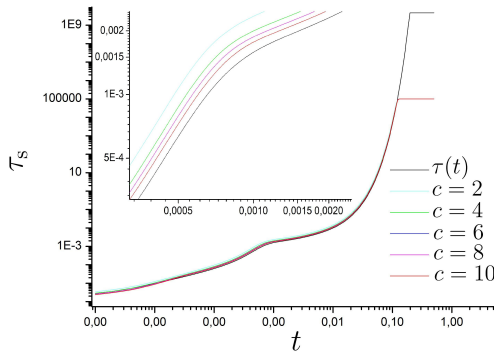


(d) Andamento di  $\dddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .

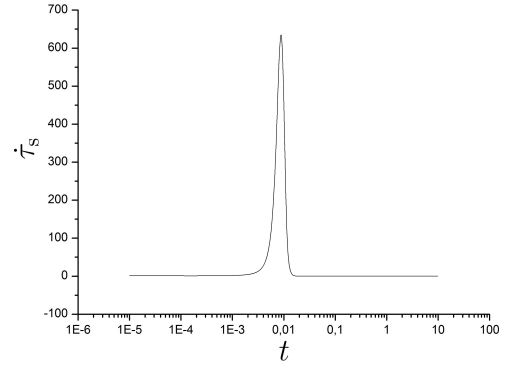
Figura 7.6: Andamento contro il tempo di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  e delle prime tre derivate temporali per una traiettoria (qui omessa) di Schema B.

### Schema C

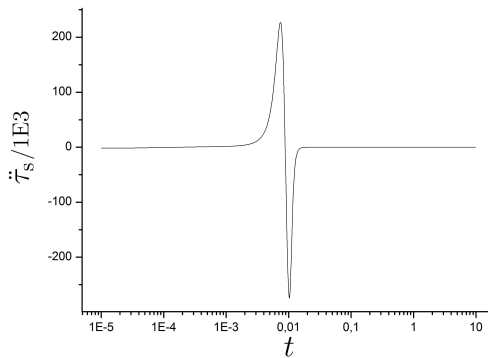
Gli andamenti di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  e delle sue prime tre derivate temporali per Schema C sono analoghi a quelli degli altri schemi modello (fig. 7.7). A tempi lunghi si osserva che  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  e  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  assumono un valore costante. Questo è solo un artefatto numerico dovuto alla finitezza del passo di integrazione utilizzato per generare la traiettoria; inoltre, la differenza tra i valori di  $\tau$  e  $\tau_s$  a tempi lunghi è dovuta al parametro di “tamponamento”  $\varepsilon$  definito sopra. Tali artefatti numerici non sono comunque rilevanti in questo contesto poiché non siamo interessati all’andamento di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  a tempi lunghi.



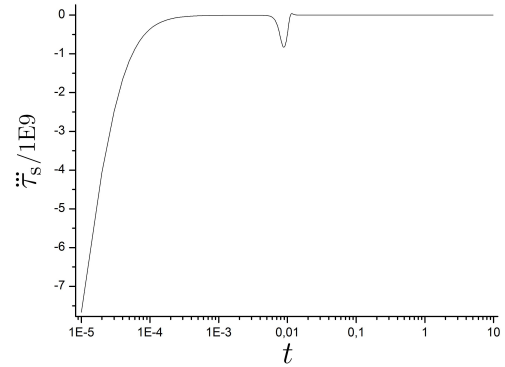
(a) Andamento di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo al variare del parametro  $c$ . È riportato anche l’andamento di  $\tau[\mathbf{x}(t)]$  per confronto. Insetto: ingrandimento in prossimità del punto di flesso.



(b) Andamento di  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .



(c) Andamento di  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .



(d) Andamento di  $\dddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo.  $c = 10$ .

Figura 7.7: Andamento contro il tempo di  $\tau_s[\mathbf{x}(t)]$  e delle prime tre derivate temporali per una traiettoria (qui omessa) di Schema C.

## 7.4 Formulazione di un algoritmo di ricerca basato sulla separazione dei regimi dinamici del sistema

Sulla base delle caratteristiche delle funzioni  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$ ,  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  e  $\ddot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  è possibile formulare una nuova strategia di ricerca di punti prossimi allo SM. L’obiettivo è individuare dei punti  $\mathbf{x}$  nello spazio delle concentrazioni tali che:

- i.  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) = 0$ ;
- ii.  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) > 0$ ;

iii.  $\ddot{\tau}_s(t) < 0$ .

Come accennato, la funzione  $\ddot{\tau}_s(\mathbf{x})$  può presentare più di uno zero a causa di estremi locali, privi di importanza nel nostro contesto, della funzione  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x})$ . Per evitare di selezionare zeri relativi a tali estremi è sufficiente sostituire (ii) con:  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) > \delta$ , con  $\delta > 0$  opportuno parametro che permetta di escludere gli estremi “trascurabili” della funzione  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x})$ . Nella pratica,  $\delta = 1$  si è dimostrata essere una scelta efficace per gli schemi modello.

Introduciamo le *rate*

$$\phi_Q = \frac{z_Q \dot{z}_Q}{z_Q^2 + \varepsilon} \quad (7.5)$$

e i fattori di peso adimensionali

$$p_Q = \frac{(z_Q^2 + \varepsilon)^c}{\sum_Q (z_Q^2 + \varepsilon)^c}, \quad \text{con} \quad \sum_Q p_Q = 1 \quad (7.6)$$

Con qualche passaggio algebrico a partire dalla definizione di  $\tau_s(\mathbf{x})$  in Eq. (7.3) e ponendo

$$\lambda(\mathbf{x}) = \left( \sum_Q p_Q \phi_Q \right)^2 - \sum_Q \left( \dot{p}_Q \phi_Q + p_Q \dot{\phi}_Q \right) \quad (7.7)$$

si ricava che le condizioni (i), (ii) e (iii) sono traducibili nelle seguenti

- i.  $\lambda(\mathbf{x}) = 0$ ;
- ii.  $\sum_Q p_Q \phi_Q < 0$ ;
- iii.  $2 \left( \sum_Q p_Q \phi_Q \right)^3 - \sum_Q \left( \ddot{p}_Q \phi_Q + 2\dot{p}_Q \dot{\phi}_Q + p_Q \ddot{\phi}_Q \right) < 0$

con

$$\dot{p}_Q = 2c p_Q \left( \phi_Q - \sum_Q p_Q \phi_Q \right) \quad (7.8)$$

$$\ddot{p}_Q = 2c \dot{p}_Q \left( \phi_Q - \sum_Q p_Q \phi_Q \right) + 2c p_Q \left[ \dot{\phi}_Q - \sum_Q \left( \dot{p}_Q \phi_Q + p_Q \dot{\phi}_Q \right) \right] \quad (7.9)$$

$$\dot{\phi}_Q = \left( \dot{z}_Q^2 + z_Q \ddot{z}_Q \right) \left( z_Q^2 + \varepsilon \right)^{-1} - 2\phi_Q^2 \quad (7.10)$$

$$\ddot{\phi}_Q = \left( 3\dot{z}_Q \ddot{z}_Q + z_Q \ddot{\ddot{z}}_Q \right) \left( z_Q^2 + \varepsilon \right)^{-1} - 6 \left( z_Q \dot{z}_Q^3 + z_Q^2 \dot{z}_Q \ddot{z}_Q \right) \left( z_Q^2 + \varepsilon \right)^{-1} + 8\phi_Q^3 \quad (7.11)$$

Queste costituiscono le espressioni operative implementate nel codice di calcolo numerico. In realtà, nell’esecuzione dei calcoli è stato cercato il minimo della funzione  $|\lambda(\mathbf{x})|$ , imponendo che l’output fosse minore di un certo *cutoff*. Nella pratica tale *cutoff* è stato fissato a  $10^{-3}$ . In questo caso, per non individuare accidentalmente punti corrispondenti agli estremi locali della funzione  $\tau_s(\mathbf{x})$  non rilevanti già menzionati, si può riformulare (ii) come  $\sum_Q (p_Q \phi_Q) < -\delta/\tau_s$ , dove  $\delta$  è lo stesso parametro definito sopra.

Nell’ipotesi che tutte le condizioni vengano rispettate, è ragionevole supporre di essere in un punto nello spazio delle concentrazioni corrispondente a quella *transizione tra regimi dinamici* cercata. Successivamente all’individuazione di tale punto è possibile, partendo da esso, eseguire la ricerca “fine” che utilizza le derivate temporali di ordine molto alto delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  (si veda il capitolo 5).



### Formulazione riscalata delle equazioni

Per avere quantità numeriche più facilmente maneggiabili è possibile riformulare Eq. (7.7) in termini delle  $\tilde{z}_Q^{(n)}$  introdotte nel capitolo 5. Si ottiene

$$\tilde{\lambda}(\mathbf{x}) = \left( \sum_Q p_Q \tilde{\phi}_Q \right)^2 - \sum_Q \left( \dot{p}_Q \tilde{\phi} + p_Q \dot{\phi}_Q \right) = 0 \quad (7.12)$$

con

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_Q &= \frac{\phi_Q}{h_{\max}^2} \\ \dot{\phi}_Q &= \frac{\dot{\phi}_Q}{h_{\max}^4} \\ \dot{p}_Q &= \frac{\dot{p}_Q}{h_{\max}^2} \end{aligned}$$

Per costruzione,  $\tilde{\lambda}(\mathbf{x})$  presenta gli stessi zeri della funzione  $\lambda(\mathbf{x})$ . Tuttavia,  $\tilde{\lambda}(\mathbf{x})$  assume in media valori più piccoli di ordini di grandezza rispetto a  $\lambda(\mathbf{x})$ . Questa è la versione del metodo applicata a Schema H<sub>2</sub> di cui verranno esposti i risultati nel capitolo 9.

Nella prossima sezione verranno presentati i risultati del metodo applicato gli schemi modello.

## 7.5 Applicazione del metodo SDR agli schemi modello

### Schema A

La figura 7.8 mostra i risultati della strategia SDR per Schema A. Questi ultimi sono soddisfacenti; infatti i punti finali individuati (cioè i punti ottenuti dalla minimizzazione di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  a partire dagli zeri di  $\lambda(\mathbf{x})$ ) coprono quasi tutta l'area del dominio di ricerca. Inoltre l'avvicinamento preliminare risulta particolarmente efficace.

### Schema B

Anche per Schema B i risultati si possono considerare soddisfacenti, nonostante si riscontrino problemi analoghi alla strategia che implementa la funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$ , illustrata nel capitolo 6. I punti individuati, infatti, non coprono tutto il dominio di ricerca e, di fatto, si situano solamente per valori di  $x$  compresi tra 1 e 100. Ciononostante, anche in questo caso, l'avvicinamento preliminare allo SM percepito è significativo e più efficace rispetto alla strategia che sfrutta la localizzazione degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  in particolare “da sopra” rispetto allo SM. A questo proposito si confronti la figura 7.9 con la figura 6.7 in sezione 6.4 del capitolo 6.

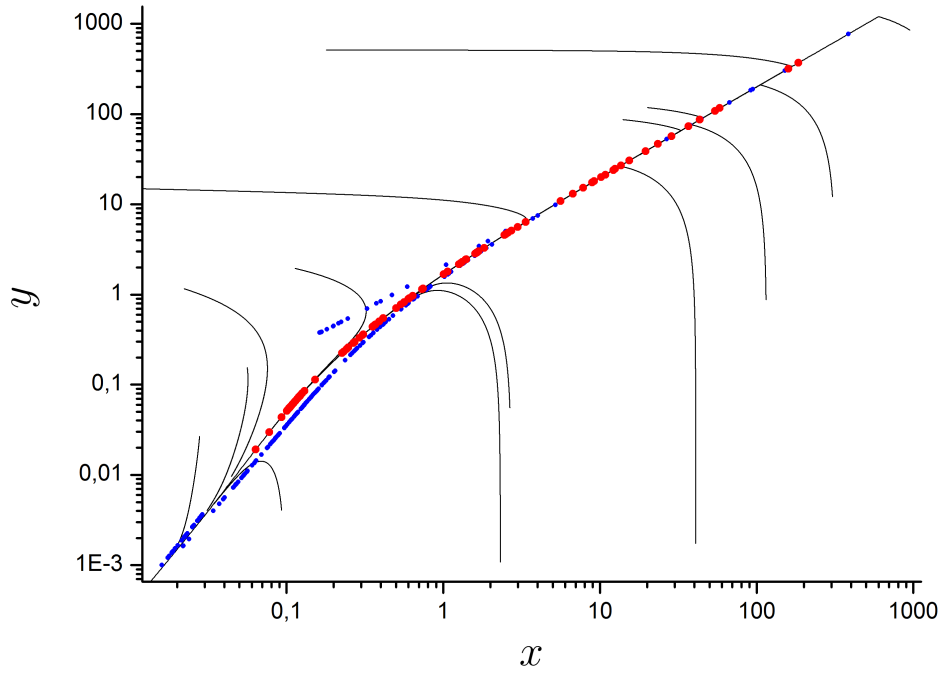


Figura 7.8: Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni di Schema A. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In blu: punti dove  $\tau_s(\mathbf{x}) = 0$ . In rosso: 100 punti prodotti dal criterio di ricerca “fine”. Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .

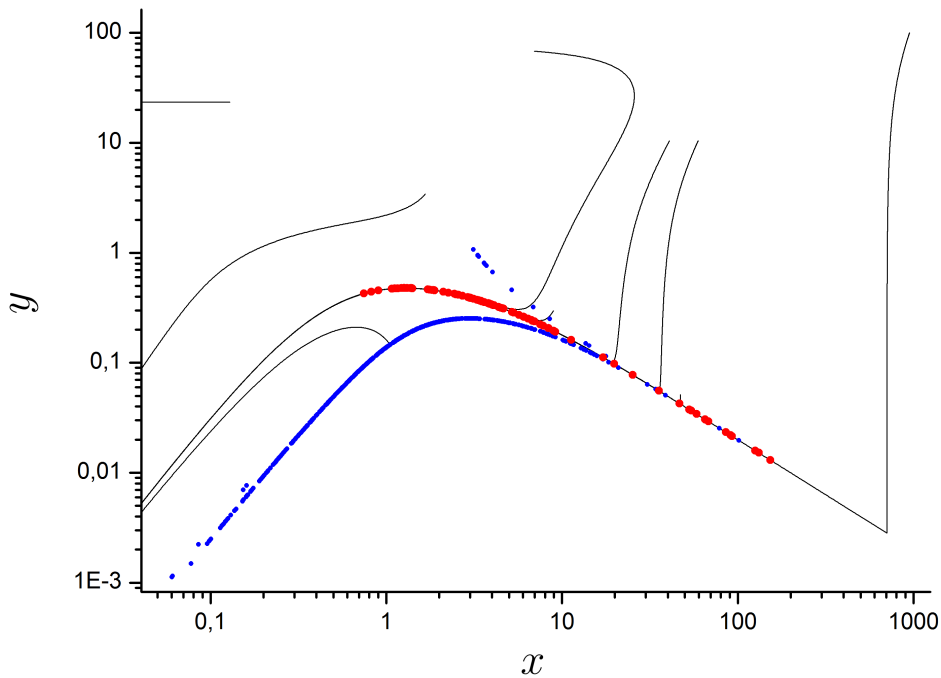
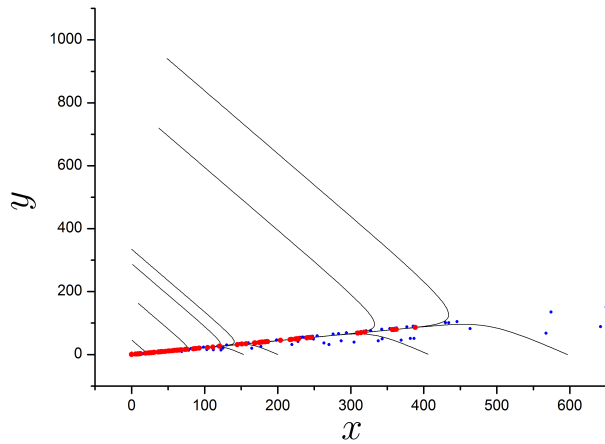
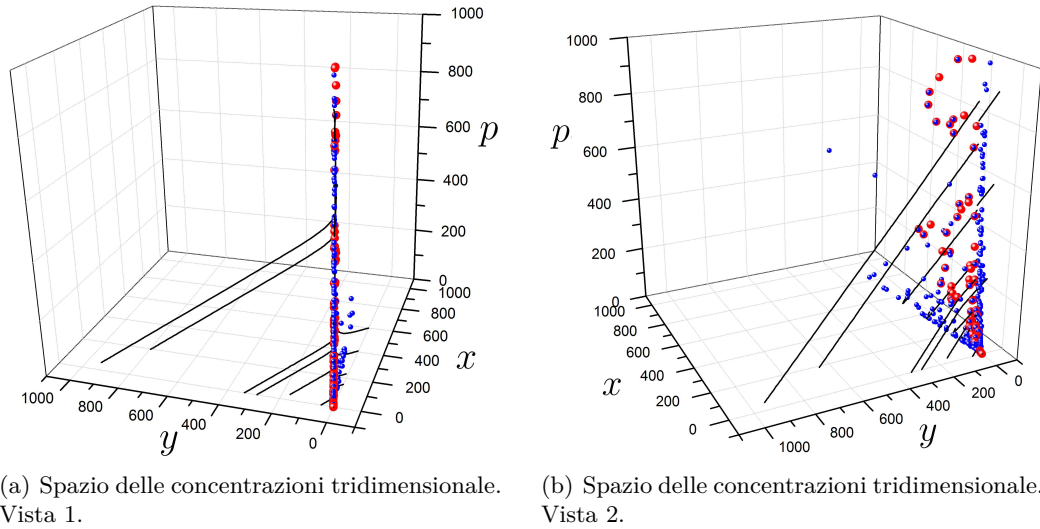


Figura 7.9: Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni di Schema B. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In blu: punti dove  $\tau_s(\mathbf{x}) = 0$ . In rosso: 100 punti prodotti dal criterio di ricerca “fine”. Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .

## Schema C

Anche i risultati per Schema C sono complessivamente buoni. La figura 7.10(b) mostra come i punti corrispondenti agli zeri della funzione  $\tau_s(\mathbf{x})$  siano significativamente vicini allo SM percepito. La figura 7.10(a) e la figura 7.10(c) mostrano il buon accordo dei punti finali trovati con lo SM percepito.

Anche in questo caso i punti trovati non coprono completamente l'area di ricerca; di fatto non si individuano punti per  $x > 400$ .



(c) Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni.

Figura 7.10: Risultati della strategia SDR per Schema C. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In blu: punti dove  $\tau_s(\mathbf{x}) = 0$ . In rosso: 100 punti prodotti dal criterio di ricerca “fine”. Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq y \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq p \leq 10^3$ .

## 7.6 Conclusioni

Sono stati presentati i risultati dell'applicazione del metodo SDR agli schemi modello Schema A, Schema B e Schema C. Complessivamente tali risultati sono soddisfacenti; si noti in particolare come i punti corrispondenti agli zeri della funzione  $\tilde{\tau}_s(\mathbf{x})$  siano, in media, notevolmente più vicini allo SM percepito rispetto ai punti corrispondenti agli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$ . Questo esito suggerisce due considerazioni:

- in generale, il criterio SDR sembra garantire un avvicinamento allo SM percepito più significativo rispetto al criterio che sfrutta la localizzazione degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$ ;
- il significato fisico sottostante alla funzione  $\tau_s(\mathbf{x})$  indica che effettivamente la dinamica del sistema subisce un rallentamento notevole proprio *in prossimità* dello SM percepito, e che la localizzazione di tale rallentamento è sfruttabile in sede computazionale.

Su queste basi la strategia SDR si può considerare solida. Inoltre, poiché tale strategia si basa proprio sul concetto della separazione delle scale temporali del sistema, ovvero su di un elemento ritenuto ubiquitario ed essenziale per osservare uno SM, è lecito ritenere che essa sia a priori di applicabilità generale.

## Capitolo 8

# Approssimazione di SM attraverso una successione ordinata di superfici (DSP)

In questo capitolo verrà presentato un affinamento della strategia che impiega la localizzazione degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  nello spazio delle concentrazioni. Il punto di forza di questa strategia consiste nel fatto che essa produce dei punti già molto prossimi allo SM, pertanto non è necessaria la successiva fase di ricerca “fine” computazionalmente onerosa (o, meglio, essa è opzionale per ottenere un miglioramento degli esiti). L’applicazione agli schemi modello dimostrerà l’efficacia del metodo. Nel seguito denoteremo la strategia con l’acronimo DSP, da *Descent Surfaces Path*, in quanto, come sarà chiaro, si tratta di costruire un percorso di avvicinamento allo SM passando attraverso una successione ordinata di superfici.

### 8.1 Basi teoriche della strategia DSP

Si parte dalla considerazione che, all’interno della Regione di Attrattività  $A^{(N)}$  (rimandiamo alla sezione 4.2 del capitolo 4) le funzioni  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  (non identicamente nulle) *non* presentano zeri nel limite  $n \rightarrow +\infty$ , tranne che sullo SM. Inoltre, al crescere dell’ordine  $n$  delle derivate, il numero di punti  $\mathbf{x}$  tali che  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x}) = 0$ , per  $Q$  generico, cresce poiché aumenta il grado del polinomio a numeratore dell’espressione relativa a  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$ .

Su queste basi è naturale attendersi (e, di fatto, è ciò che si osserva, come sarà mostrato nel seguito) che per  $n$  elevati ma *finiti* si abbia un infittimento di zeri di ogni funzione  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  che “riempie” sempre più lo spazio delle concentrazioni al di fuori di  $A^{(N)}$ , e una regione sempre più compatta di zeri in prossimità dello SM percepito. A livello pittorico ciò è illustrato nella figura 8.1.

Ricordiamo ora che *entro*  $A^{(N)}$  e nel limite  $n \rightarrow +\infty$ , le funzioni  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  si comportano tutte in modo simile (diventano l’una proporzionale alle altre). Passiamo pertanto dalle singole componenti  $Q$  alla loro media aritmetica

$$\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Q_{s,\text{red}}} \sum_{Q=1}^{Q_{s,\text{red}}} z_Q^{(n)}(\mathbf{x}) \quad (8.1)$$

Per quanto affermato sopra, al di fuori di  $A^{(N)}$ , è atteso un numero molto elevato di zeri di  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$  (per  $n$  elevato), mentre all’interno di  $A^{(N)}$  gli zeri saranno localizzati in prossimità dello SM.

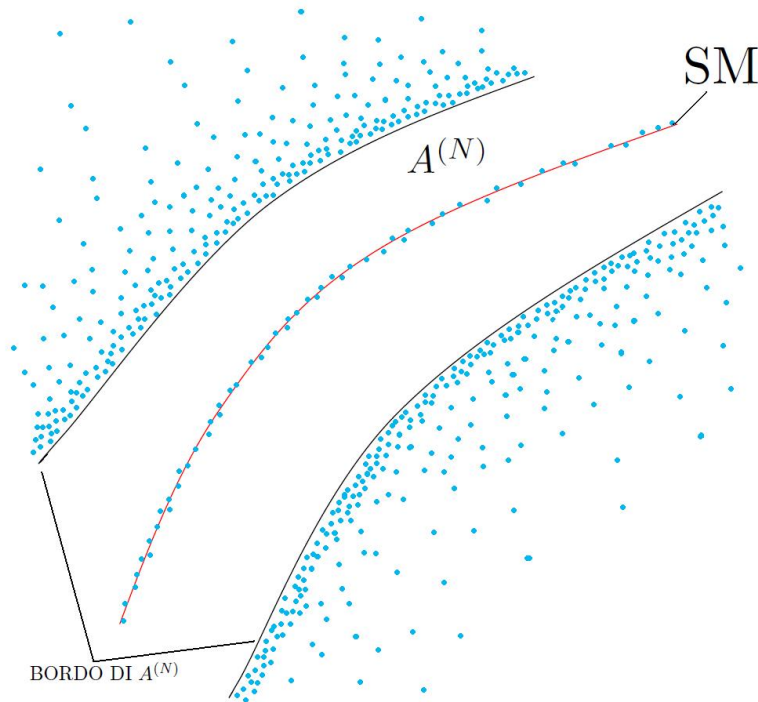


Figura 8.1: Rappresentazione astratta bidimensionale di uno spazio delle concentrazioni. Sono indicati lo SM, la Regione di Attrattività e i suoi bordi. I punti blu rappresentano gli zeri attesi per una funzione  $\bar{z}_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  con  $n$  sufficientemente elevato. Si ha un addensamento di tali zeri in prossimità dei bordi della Regione di Attrattività e in prossimità dello SM.

Immaginiamo ora di rappresentare gli zeri delle funzioni  $\bar{z}(\mathbf{x})$ ,  $\bar{z}^{(1)}(\mathbf{x})$ ,  $\bar{z}^{(2)}(\mathbf{x})$ ,  $\dots$ ,  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$ ,  $\dots$ ,  $\bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x})$  nello spazio delle concentrazioni, con  $n_{\max}$  un ordine massimo sufficientemente elevato. Al crescere di  $n$  fino a  $n_{\max}$ , gli zeri esterni alla Regione di Attrattività tenderanno ad addensarsi in prossimità del bordo della stessa che funge da “barriera”. Tale fatto, atteso intuitivamente, è in effetti confermato da esplorazioni sugli schemi modello, come sarà illustrato nel seguito. Per localizzare tale bordo abbiamo formulato la seguente strategia a “mosse”: localizzare uno zero di  $\bar{z}(\mathbf{x})$ ; a partire da questo punto, localizzare uno zero di  $\bar{z}^{(1)}(\mathbf{x})$ ; da qui, cercare uno zero di  $\bar{z}^{(2)}(\mathbf{x})$ ; proseguire le iterazioni fino a localizzare uno zero di  $\bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x})$  a partire da uno zero di  $\bar{z}^{(n_{\max}-1)}(\mathbf{x})$ .

L’idea sottostante è che le superfici formate dagli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  sono in numero basso, ragionevolmente ben separate le une dalle altre all’esterno della Regione di Attrattività, ma situate in prossimità del bordo della stessa. Ricordiamo infatti che la ricerca degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  è proprio alla base della strategia di avvicinamento rapido allo SM descritta nel capitolo 6. Il primo passo del metodo DSP consiste quindi nella localizzazione di un punto già (auspicabilmente) prossimo al bordo di  $A^{(N)}$ ; in seguito, da tale punto, iterando la ricerca di zeri per le funzioni  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$  con  $n$  progressivamente crescente, ci si avvicina sempre di più al bordo della Regione di Attrattività.

Nella strategia delineata c’è tuttavia un punto debole: si assume che, a partire da uno zero di  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$ , per individuare uno zero di  $\bar{z}^{(n+1)}(\mathbf{x})$  si proceda effettivamente *in direzione* del bordo di  $A^{(N)}$ . Tali mosse sono però realizzate, in pratica, mediante impiego di un algoritmo per la ricerca numerica di minimi di funzione, e non c’è garanzia che la mossa avvenga nella direzione corretta. Per ovviare a questo problema abbiamo optato per la seguente modalità operativa: dopo aver trovato uno zero di  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$ ,

compiere alcuni step di propagazione temporale (almeno cinque passi con il propagatore che impiega l’algoritmo di Eulero a “passo di integrazione” costante) a partire da tale punto e, *successivamente*, effettuare la ricerca di uno zero di  $\bar{z}^{(n+1)}(\mathbf{x})$ . Così facendo si “guida” l’algoritmo di ricerca verso il bordo di  $A^{(N)}$  o, almeno, si riduce il rischio di derive verso regioni da esso lontane. La figura 8.2 intende chiarire l’idea.

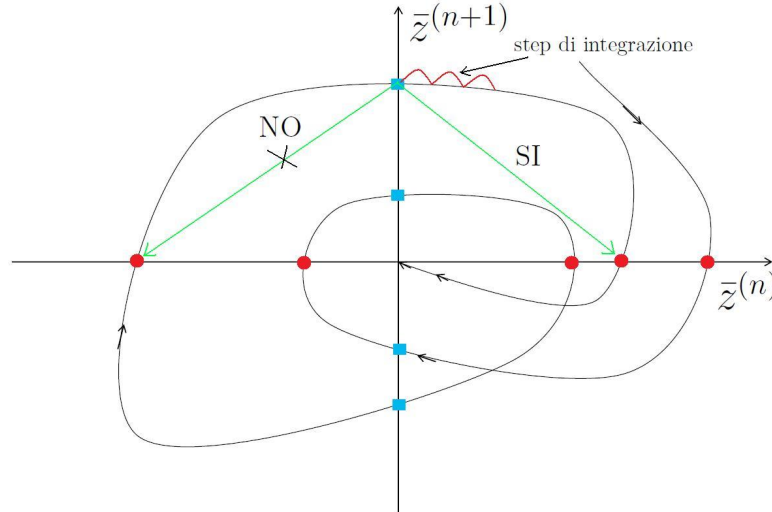


Figura 8.2: Rappresentazione astratta dell’andamento di  $\bar{z}^{(n+1)}[\mathbf{x}(t)]$  contro  $\bar{z}^{(n)}[\mathbf{x}(t)]$  con  $n > 0$  seguendo un’ipotetica traiettoria. Il sistema può in generale essere non autonomo e quindi si possono verificare incroci nella traiettoria. Punti rossi: punti dove  $\bar{z}^{(n+1)}[\mathbf{x}(t)] = 0$ . Quadrati blu: punti dove  $\bar{z}^{(n)}[\mathbf{x}(t)] = 0$ . Sono indicati gli step di integrazione da eseguire tra una ricerca e l’altra, e la direzione che si auspica segua l’algoritmo di ricerca.

Poiché l’algoritmo ricerca minimi di funzione [45], per l’implementazione del metodo DSP sono state usate le funzioni  $|\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})|$ . A livello pratico si presenta un ulteriore problema: raggiungere gli effettivi zeri delle funzioni  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$  anziché arrestarsi su minimi locali delle stesse. Tuttavia, la localizzazione degli zeri richiede tempi lunghi di esecuzione. Si è optato allora per una procedura “mista” in cui vengono cercati gli zeri *solo* per la funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$ , mentre per le rimanenti  $n_{\max}$  funzioni  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$  viene effettuata la semplice ricerca di un punto di minimo.

L’intera procedura del metodo DSP può essere così sintetizzata:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{x}_0 &\rightarrow \mathbf{x}_1 \quad \left( \text{tale che } \bar{z}(\mathbf{x}_1) = 0 \right) \\
 &\rightarrow \mathbf{x}_2 \quad \left( \text{tale che } \bar{z}^{(1)}(\mathbf{x}_2) = \min_{\mathbf{x}} |\bar{z}^{(1)}(\mathbf{x})| \right) \\
 &\rightarrow \mathbf{x}_3 \quad \left( \text{tale che } \bar{z}^{(2)}(\mathbf{x}_3) = \min_{\mathbf{x}} |\bar{z}^{(2)}(\mathbf{x})| \right) \\
 &\dots \\
 &\rightarrow \mathbf{x}_{n_{\max}-1} \quad \left( \text{tale che } \bar{z}^{(n_{\max}-1)}(\mathbf{x}_{n_{\max}}) = \min_{\mathbf{x}} |\bar{z}^{(n_{\max}-1)}| \right) \\
 &\rightarrow \mathbf{x}_{n_{\max}+1} \quad \left( \text{tale che } \bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x}_k) = \min_{\mathbf{x}} |\bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x})| \right)
 \end{aligned}$$

Osserviamo che il metodo DSP può essere inteso come l’evoluzione della procedura di avvicinamento rapido allo SM basata sulla ricerca degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  (questo è il primo passo del metodo DSP). In questi termini, se il bordo della Regione di Attrattività è prossimo allo SM, è atteso che l’impiego del solo metodo DSP sia sufficiente e non

richieda una successiva fase di ricerca “fine” computazionalmente onerosa, o che la stessa sia opzionale.

## 8.2 Profili delle derivate $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$ trasversalmente allo SM

È stato affermato che l’andamento atteso per le superfici degli zeri delle funzioni  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$  è un progressivo “addensamento” di tali superfici in prossimità del bordo della Regione di Attrattività, ed eventualmente in punti molto vicini allo SM. Per verificare questa affermazione è stato eseguito un campionamento dei valori di ogni funzione  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$ , con  $n$  che va da 0 a 40, lungo una direzione ortogonale alla proiezione bidimensionale ( $xy$ ) del vettore velocità in un punto prossimo allo SM per Schema A (per non appesantire troppo la trattazione, non verranno presentati i risultati relativi agli altri schemi modello).

La figura 8.3 mostra il percorso di campionamento seguito per Schema A. La figura 8.4 mostra invece le funzioni  $z_Q^{(n)}$  non identicamente nulle di Schema A contro lo scostamento  $\varepsilon$  dallo SM percepito. Si osserva che, al crescere dell’ordine  $n$ , gli zeri delle funzioni in effetti si “addensano” in una regione sempre più ristretta e prossima a  $\varepsilon = 0$ . Inoltre, sempre all’aumentare di  $n$ , compaiono moltissimi zeri della funzione  $z_5^{(n)}$  (in rosso) anche a valori di scostamento significativi. I relativi andamenti delle funzioni  $\bar{z}^{(n)}$  (figura 8.5) mostrano un analogo “addensamento” di zeri, all’aumentare di  $n$ , in prossimità di  $\varepsilon = 0$ . L’analisi svolta quindi supporta la strategia DSP.

Nel tentativo di rendere il metodo DSP più solido (in assenza di una successiva fase di ricerca “fine”) si è aggiunto un criterio di vaglio (un filtro) mutuato dal metodo SDR descritto nel capitolo 7. Affinché i punti restituiti dalla procedura DSP siano accettabili, si impone che la derivata prima temporale del parametro  $\tau_s(\mathbf{x})$  sia maggiore di zero. Ciò corrisponde al fatto che la cinetica è nella fase di rallentamento. Questo è un filtro molto blando, ma si è verificato essere efficace al fine di escludere soluzioni spurie.

Nella prossima sezione saranno presentati i risultati relativi all’applicazione della strategia DSP agli schemi modello.

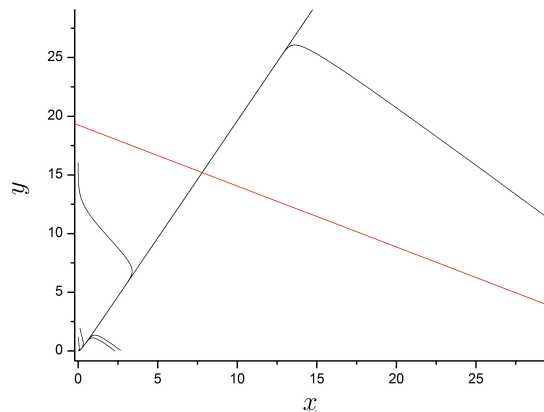


Figura 8.3: Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni per Schema A. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In rosso: percorso trasversale di campionamento.



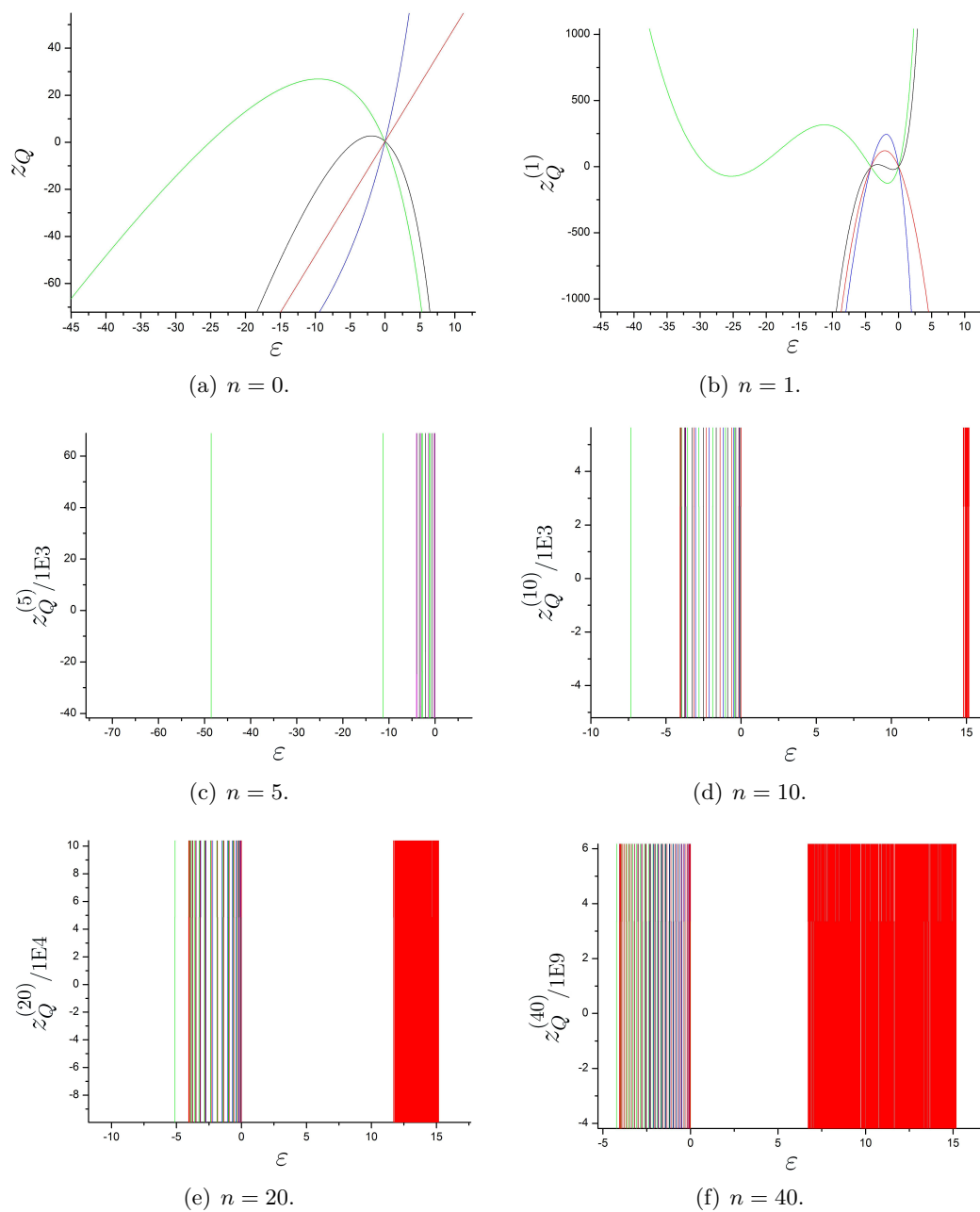


Figura 8.4: Valori assunti dalle funzioni  $z_Q^{(n)}$  non identicamente nulle di Schema A lungo un percorso ortogonale allo SM percepito.

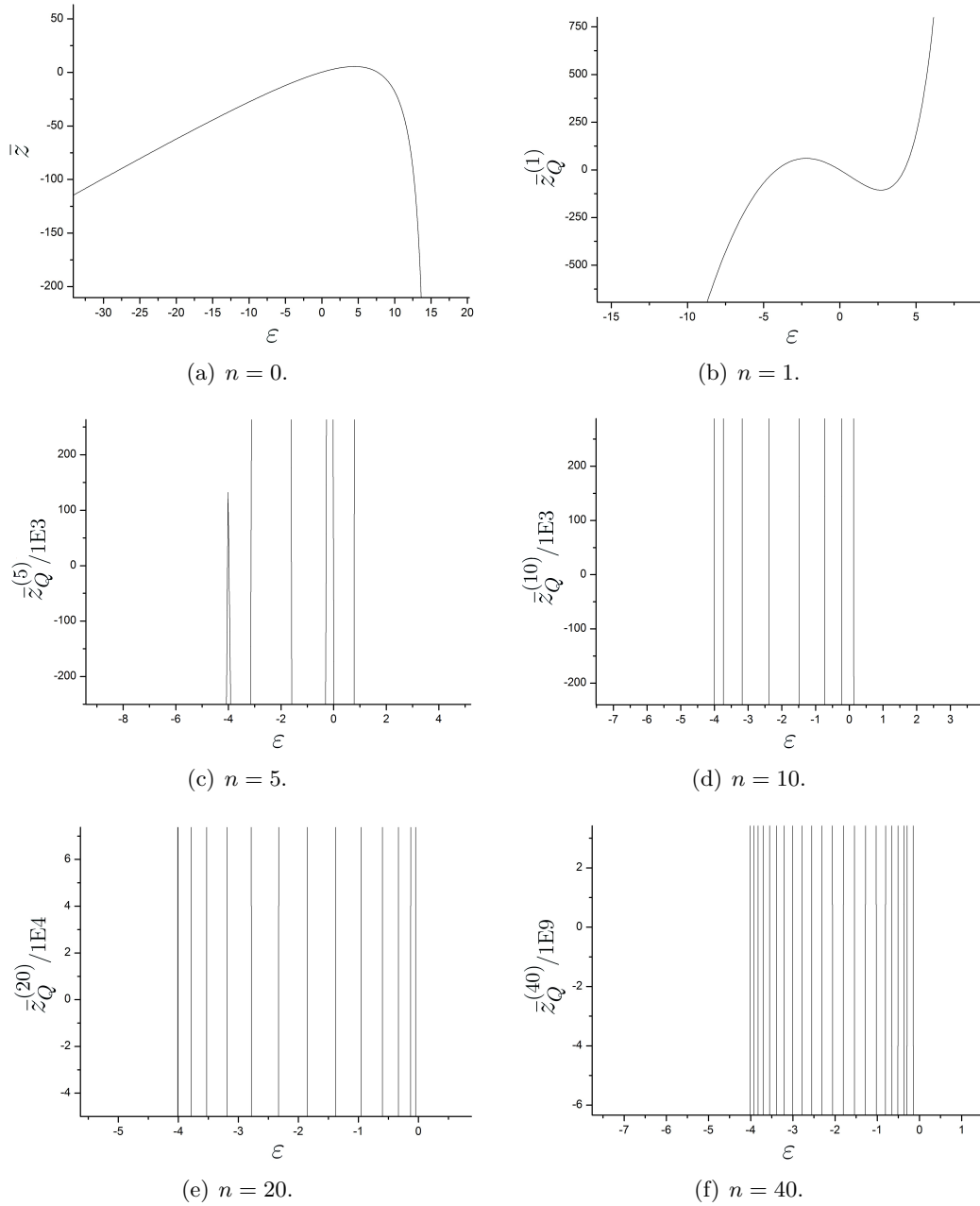


Figura 8.5: Valori assunti dalle funzioni  $\bar{z}^{(n)}$  di Schema A lungo un percorso ortogonale allo SM percepito.

### 8.3 Applicazione della strategia DSP agli schemi modello

In questa sezione verranno presentati e discussi i risultati dell'applicazione del metodo DSP agli schemi modello.

#### Schema A

La figura 8.6 mostra i risultati della strategia per Schema A. Come atteso, al crescere di  $n$  si osserva un progressivo addensamento delle superfici degli zeri delle funzioni  $\bar{z}^{(n)}(\mathbf{x})$ . Alcune superfici sono tuttavia così prossime a quelle relative alla funzione  $\bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x})$  che non risultano distinguibili. Nel complesso i risultati sono buoni nel senso

che i punti finali della ricerca sono praticamente sovrapposti allo SM percepito e sono inoltre ben distribuiti sull'intera porzione dello SM contenuta nel dominio esplorato. Si individua una sola soluzione spuria (punto lontano dallo SM percepito) cerchiata in blu in figura.

### Schema B

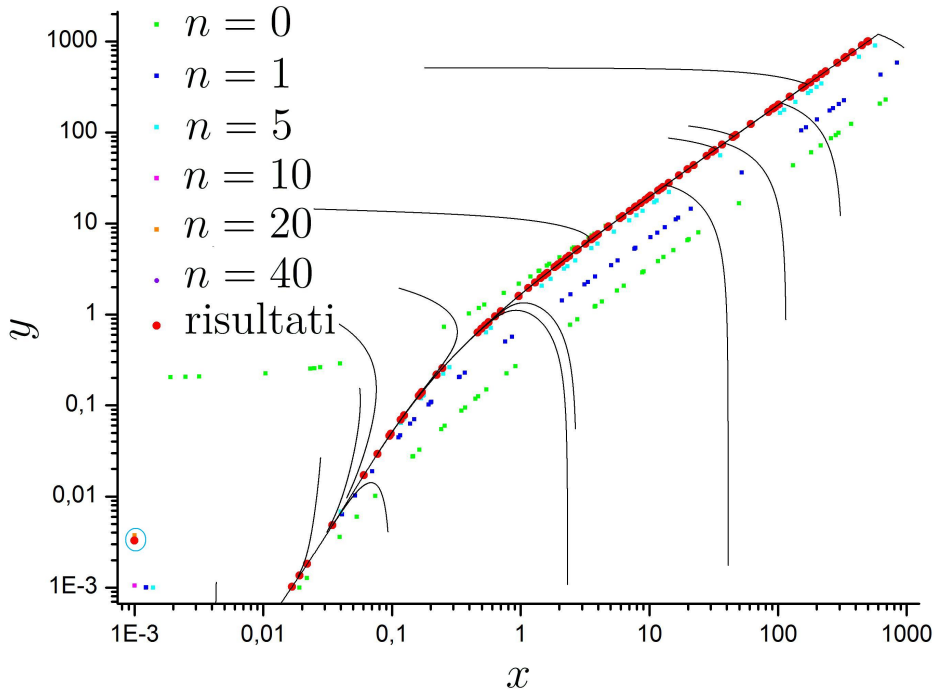
La figura 8.7 mostra i risultati per Schema B. Anche in questo caso i risultati sono buoni, tuttavia si individua un maggiore numero di soluzioni spurie. Il numero di tali soluzioni è comunque molto minore del totale dei punti generati (100 punti).

### Schema C

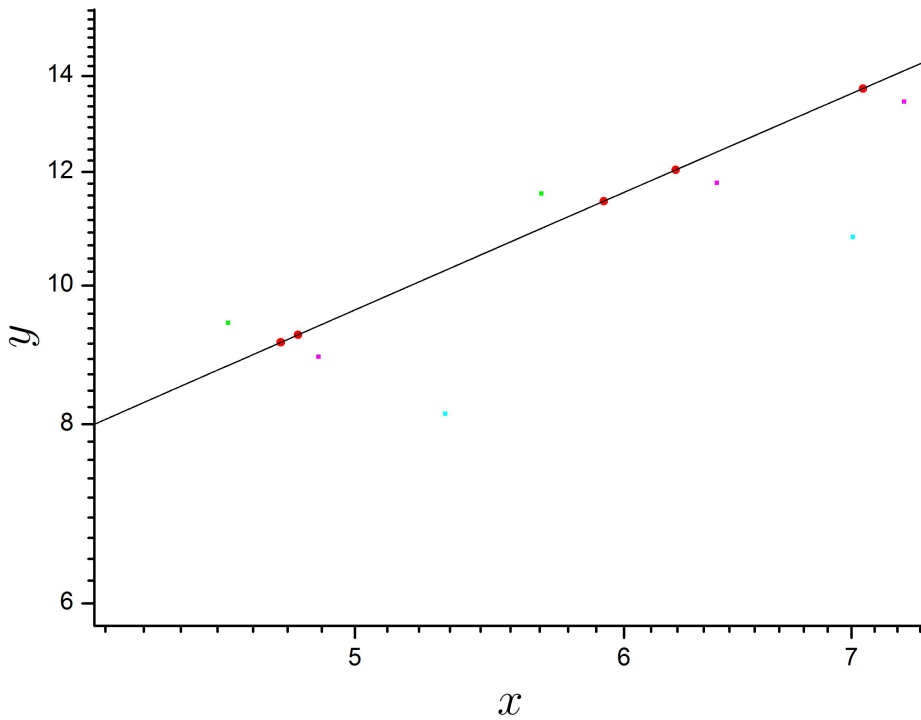
La figura 8.8 mostra i risultati per Schema C. Anche in questo caso i risultati sono accettabili. Si individuano alcune soluzioni spurie nella zona dello spazio delle concentrazioni vicino all'origine degli assi.

#### 8.3.1 Commento

La qualità dei risultati prodotti dall'applicazione della strategia ai tre schemi modello è confrontabile. La maggior parte dei punti trovati approssima in modo soddisfacente lo SM. Tuttavia, in tutti i casi, si osserva la presenza di soluzioni spurie. Questo è dovuto al fatto che, come già precisato, non c'è garanzia che l'algoritmo DSP produca "mosse" in direzione dello SM. In caso si verifichi un allontanamento, le funzioni  $\bar{z}^{(n)}$  possono presentare in generale un elevato numero di minimi che saranno restituiti in output. In tal caso, evidentemente, il solo vincolo  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) > 0$  non è sufficiente. Tuttavia, come mostrato negli ingrandimenti delle figure, all'aumentare dell'ordine  $n$  si verifica un progressivo avvicinamento dei punti allo SM percepito. Questo suggerisce che, probabilmente, per ordini  $n$  sufficientemente elevati sia possibile ridurre il numero di soluzioni spurie che si presentano. In un tale procedimento, tuttavia, le funzioni  $\bar{z}^{(n)}$ , oltre un certo ordine  $n$ , comincerebbero ad assumere valori proibitivi causando problemi in sede di calcolo numerico. Una possibile soluzione potrebbe consistere nell'uso delle funzioni "scalate"  $\tilde{z}_Q^{(n)}$  già definite (Eq. (5.3) nel capitolo 5). Questa scelta presenterebbe il vantaggio che tali funzioni non assumono valori proibitivi grazie alla procedura di scalatura. Tuttavia, poiché le funzioni  $\tilde{z}_Q^{(n)}$  sono scalate rispetto ad un parametro che dipende dal particolare punto considerato nello spazio delle concentrazioni, esse avranno in generale caratteristiche differenti rispetto alle funzioni  $z_Q^{(n)}$ . L'unica caratteristica che si conserva è che le funzioni  $\tilde{z}_Q^{(n)}$  e le  $z_Q^{(n)}$  avranno gli stessi zeri nello spazio delle concentrazioni, il che le rende utilizzabili nella procedura DSP.

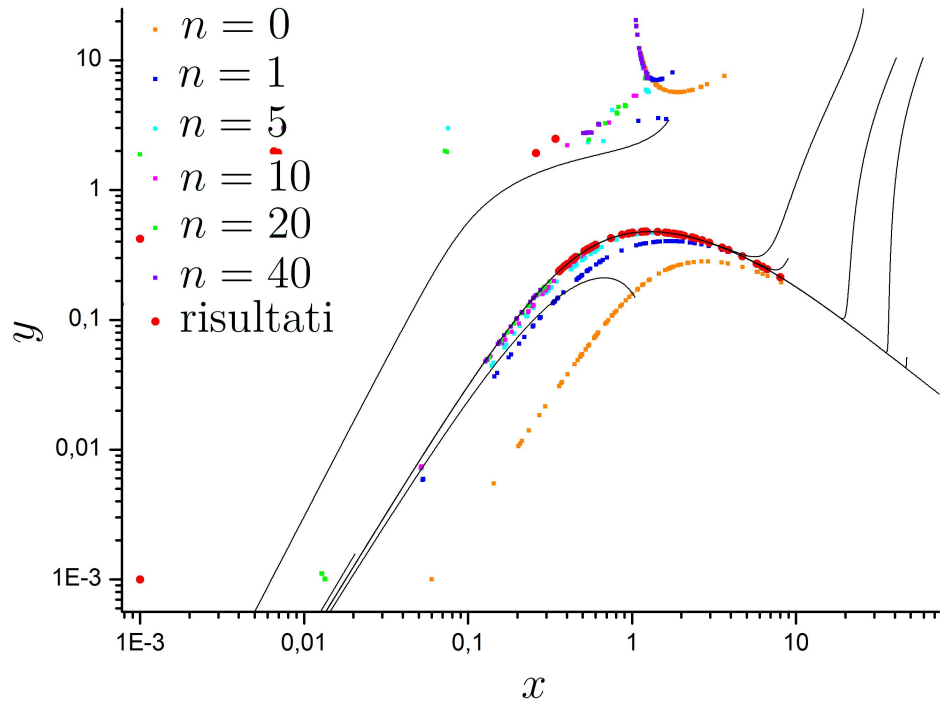


(a) Risultato per Schema A. La soluzione spuria è cerchiata in blu.

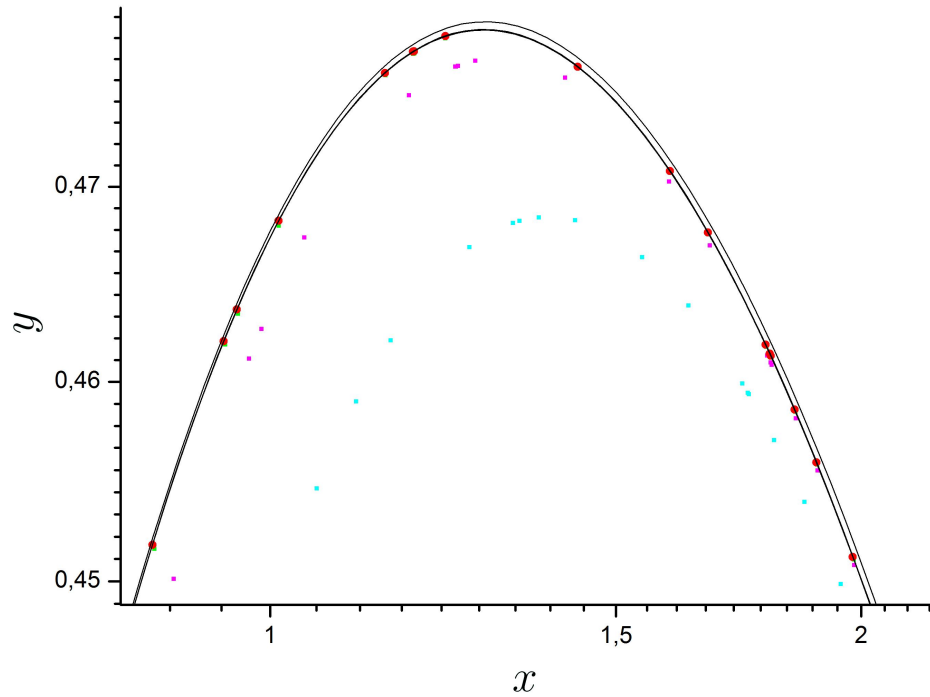


(b) Ingrandimento. Si distinguono i minimi della funzione  $|\bar{z}^{(10)}|$  in rosa. Per ordini successivi gli esiti sono indistinguibili gli uni dagli altri.

Figura 8.6: Proiezione bidimensionale  $(xy)$  dello spazio delle concentrazioni di Schema A. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. I punti colorati sono gli zeri (o i minimi) delle funzioni  $\bar{z}^{(n)}$  con  $n = 0, n = 1, n = 5, n = 10, n = 20, n = 40$ . In rosso: 100 punti corrispondenti a minimi della funzione  $\bar{z}^{(40)}(\mathbf{x})$  dove vale  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) > 0$ . Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3, 10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .

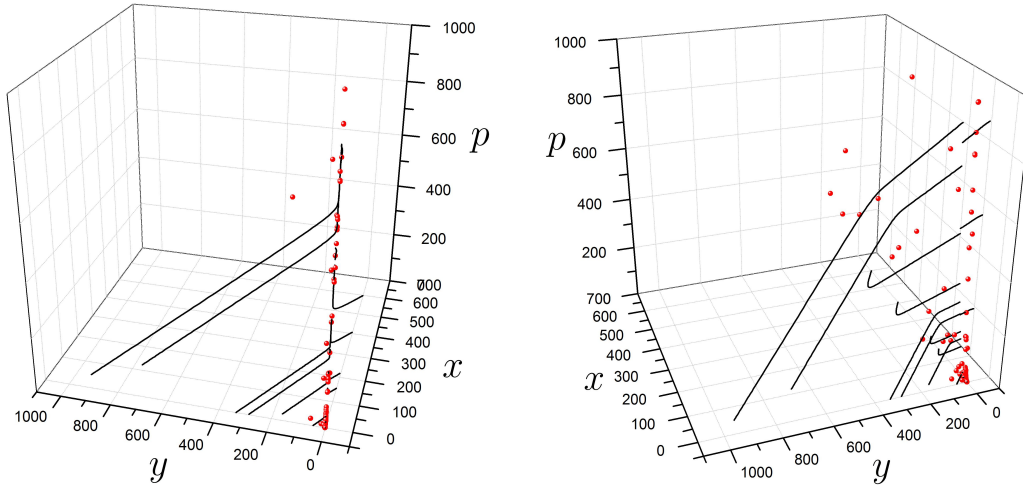


(a) Risultato per Schema B.



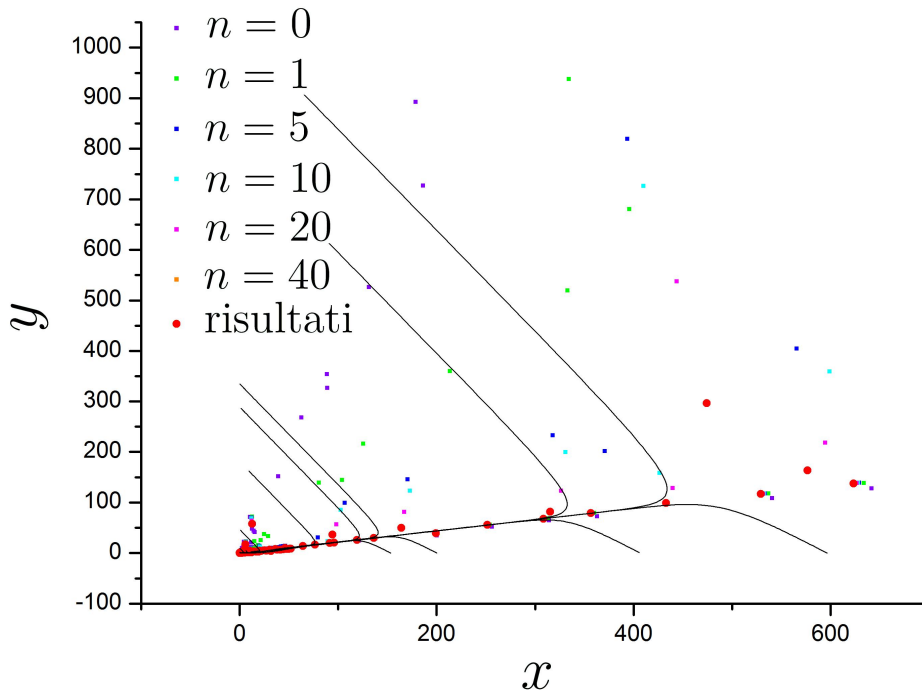
(b) Ingrandimento. Si distinguono i minimi della funzione  $|\bar{z}^{(10)}|$  in rosa e i minimi della funzione  $|\bar{z}^{(20)}|$  in verde.

Figura 8.7: Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni di Schema B. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. I punti colorati sono gli zeri (o i minimi) delle funzioni  $\bar{z}^{(n)}$  con  $n = 0, n = 1, n = 5, n = 10, n = 20, n = 40$ . In rosso: 100 punti corrispondenti a minimi della funzione  $\bar{z}^{(40)}(\mathbf{x})$  dove vale  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) > 0$ . Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3, 10^{-3} \leq y \leq 10^3$ .



(a) Spazio tridimensionale delle concentrazioni. Vista 1.

(b) Spazio tridimensionale delle concentrazioni. Vista 2.



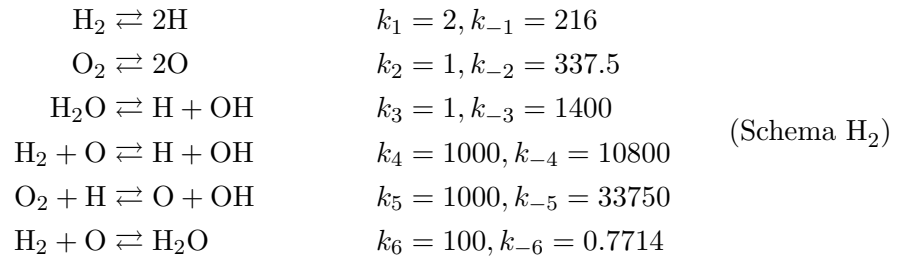
(c) Proiezione bidimensionale ( $xy$ ) dello spazio delle concentrazioni. I punti colorati sono gli zeri (o i minimi) delle funzioni  $\bar{z}^{(n)}$  con  $n = 0, n = 1, n = 5, n = 10, n = 20, n = 40$ .

Figura 8.8: Schema C. In nero: traiettorie generate da punti estratti casualmente. In rosso: 100 punti corrispondenti a minimi della funzione  $\bar{z}^{(40)}(\mathbf{x})$  dove vale  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x}) > 0$ . Dominio di ricerca:  $10^{-3} \leq x \leq 10^3, 10^{-3} \leq y \leq 10^3, 10^{-3} \leq p \leq 10^3$ .

## Capitolo 9

# Applicazione dei metodi sviluppati al meccanismo di combustione di idrogeno

In questo capitolo verranno applicati i metodi sviluppati per l'individuazione di SM allo schema cinetico semplificato di combustione di idrogeno (Schema H<sub>2</sub>) che riportiamo di seguito.



Il primo metodo testato sarà la strategia, sviluppata nel capitolo 6, che sfrutta la localizzazione degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  per ottenere un avvicinamento rapido allo SM e la successiva minimizzazione della funzione  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  per la ricerca “fine” di punti prossimi allo SM (si veda il capitolo 5). Il secondo metodo testato sarà la strategia che, per ottenere un rapido avvicinamento allo SM, impiega la localizzazione degli zeri della funzione  $\tilde{\tau}_s(\mathbf{x})$  (metodo SDR, si veda il capitolo 7), senza ulteriore fase di affinamento, come sarà discusso nel seguito. Infine verranno presentati i risultati dell'applicazione del metodo DSP, sviluppato nel capitolo 8.

Come specificato nel capitolo 2, per Schema H<sub>2</sub> si è imposto che le traiettorie generate giacessero tutte sui medesimi iperpiani definiti dai due seguenti vincoli stechiometrici:

$$\begin{cases} 2[\text{H}_2] + 2[\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}] + [\text{OH}] = \omega_H \\ 2[\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{O}] + [\text{OH}] = \omega_O \end{cases} \quad (9.1)$$

con  $\omega_H = 2$  e  $\omega_O = 1$ . In questo modo solo quattro specie risultano indipendenti. Di conseguenza anche le ricerche di punti appartenenti allo SM vanno effettuate solamente tenendo conto di quattro specie, poiché le rimanenti due specie sono univocamente date da Eq. (9.1). Nella pratica si è deciso di fissare come indipendenti le specie H<sub>2</sub>O, H, O e OH, mentre le specie O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sono ricavate secondo Eq. (9.1) come

$$[\text{O}_2] = \frac{\omega_{\text{O}} - [\text{OH}] - [\text{O}] - [\text{H}_2\text{O}]}{2} \quad (9.2)$$

$$[\text{H}_2] = \frac{\omega_{\text{H}} - [\text{OH}] - [\text{H}] - 2[\text{H}_2\text{O}]}{2} \quad (9.3)$$

Risulta allora necessario definire un dominio di ricerca solo per le specie indipendenti. L'iper-rettangolo scelto come dominio di ricerca di punti appartenenti allo SM è

$$\begin{aligned} 10^{-1} &\leq [\text{H}_2\text{O}] \leq 9 \cdot 10^{-2} \\ 10^{-1} &\leq [\text{H}] \leq 2 \cdot 10^{-3} \\ 10^{-1} &\leq [\text{O}] \leq 8 \cdot 1.3 \cdot 10^{-2} \\ 10^{-2} &\leq [\text{OH}] \leq 4 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

## 9.1 Applicazione della strategia che sfrutta la localizzazione degli zeri di $\bar{z}(\mathbf{x})$

La figura 9.1 mostra due sezioni del sottospazio dei radicali di Schema  $\text{H}_2$ , dove sono riportati in blu alcuni punti corrispondenti a zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$ . La figura 9.2 e la figura 9.3 mostrano i risultati ottenuti in seguito all'applicazione della strategia di ricerca "fine" (discussa nel capitolo 5). Si osserva che l'avvicinamento preliminare allo SM attraverso la localizzazione di alcuni zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  produce una superficie che, limitatamente ad una sua porzione, è molto prossima allo SM. La successiva fase di ricerca "fine" esclude molti punti lontani dallo SM percepito; tuttavia sembra che i parametri impostati per eseguire tale ricerca ( $n = 25$  e  $n_c = 8$ ) non siano sufficienti a garantire un efficace avvicinamento allo SM monodimensionale percepito. Anche l'avvicinamento al manifold bidimensionale (che contiene lo SM monodimensionale) risulta poco marcato; di fatto molti punti prodotti dalla fase preliminare e già situati in prossimità di tale superficie sono stati rigettati dalla ricerca "fine" in favore di punti più discosti dalla stessa.

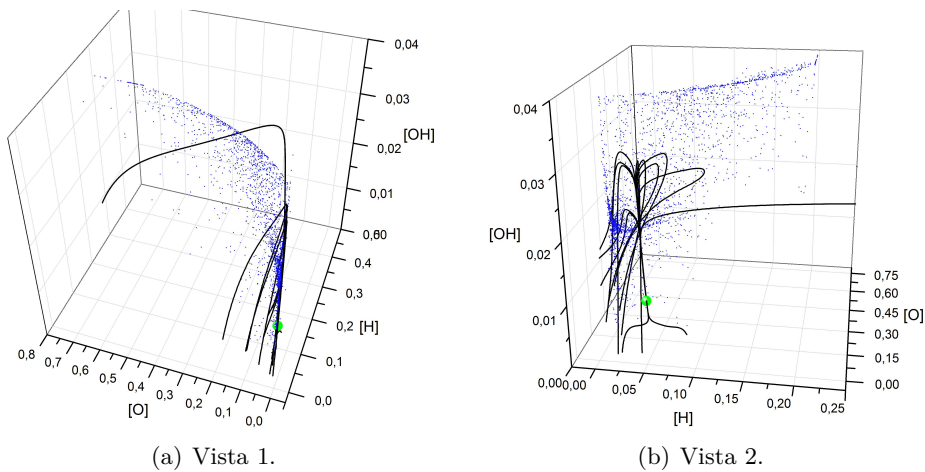
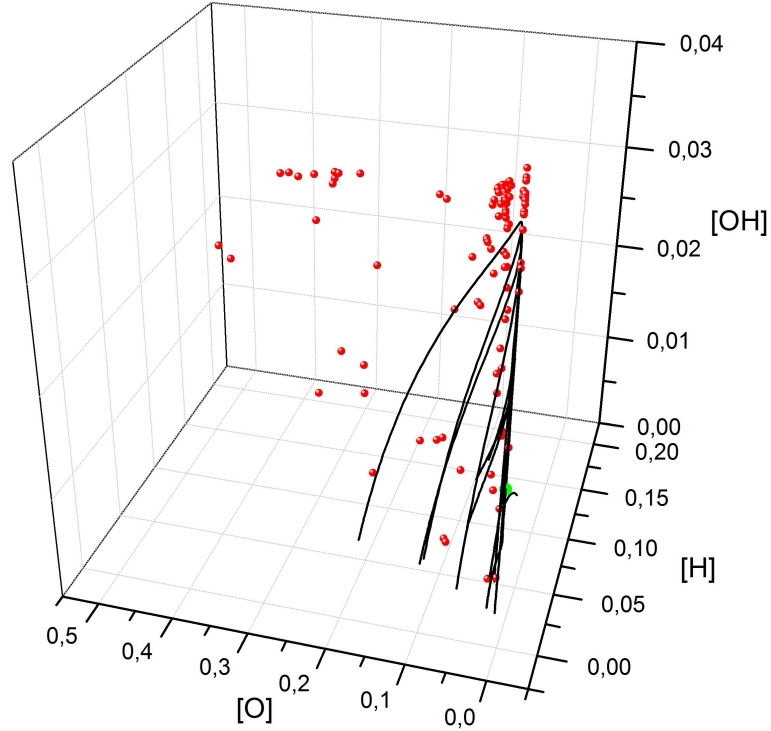


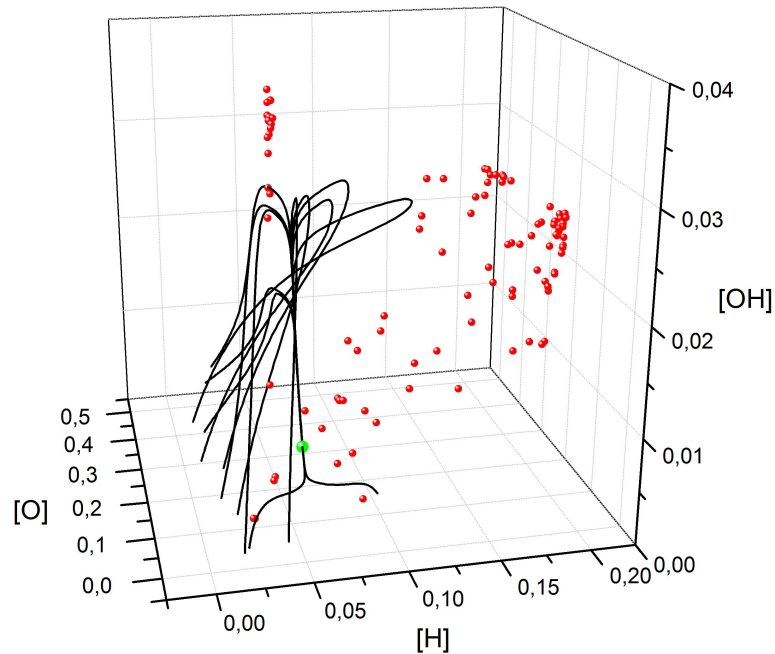
Figura 9.1: Schema  $\text{H}_2$ . In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In blu: alcuni punti corrispondenti a zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$ .



Precisiamo che, poiché i metodi hanno localizzato soltanto dei punti prossimi al manifold bidimensionale, è naturale che tutte le figure relative alle proiezioni bidimensionali dello spazio delle concentrazioni di Schema  $H_2$  presentino punti non ben allineati con lo SM monodimensionale percepito.



(a) Vista 1.



(b) Vista 2.

Figura 9.2: Schema  $H_2$ . In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In rosso: 100 punti restituiti dal metodo che sfrutta la localizzazione degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$ , seguito dalla ricerca “fine” con  $n = 25$  e  $n_c = 8$ .

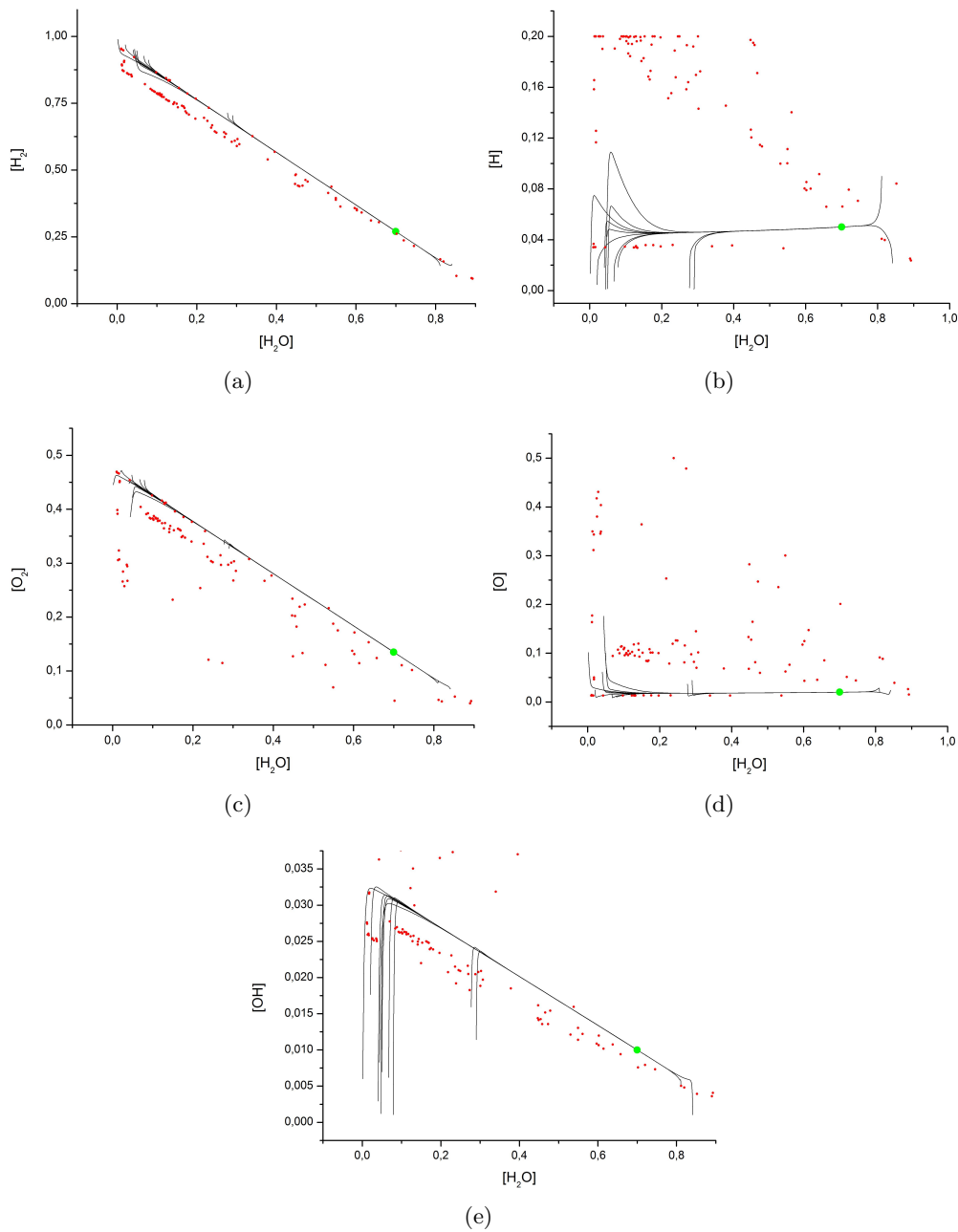


Figura 9.3: Proiezioni bidimensionali dello spazio delle concentrazioni di Schema  $H_2$ . In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In rosso: 100 punti restituiti dal metodo che sfrutta la localizzazione degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  seguito dalla ricerca “fine” con  $n = 25$  e  $n_c = 8$ .

## 9.2 Applicazione del metodo SDR

Per questo particolare schema cinetico è stata applicata la variante “scalata” del metodo SDR (presentata nella sezione 7.4 del capitolo 7). Inoltre, a causa delle criticità della ricerca “fine” messe in evidenza nella sezione precedente, abbiamo qui optato per non eseguire tale procedura. Infatti non è possibile avere indicazioni a priori su quale può essere un ordine  $n$  sufficientemente elevato (e quindi scegliere  $n_c$  appropriato) affinché la procedura sia affidabile. Nella sezione precedente abbiamo affermato che

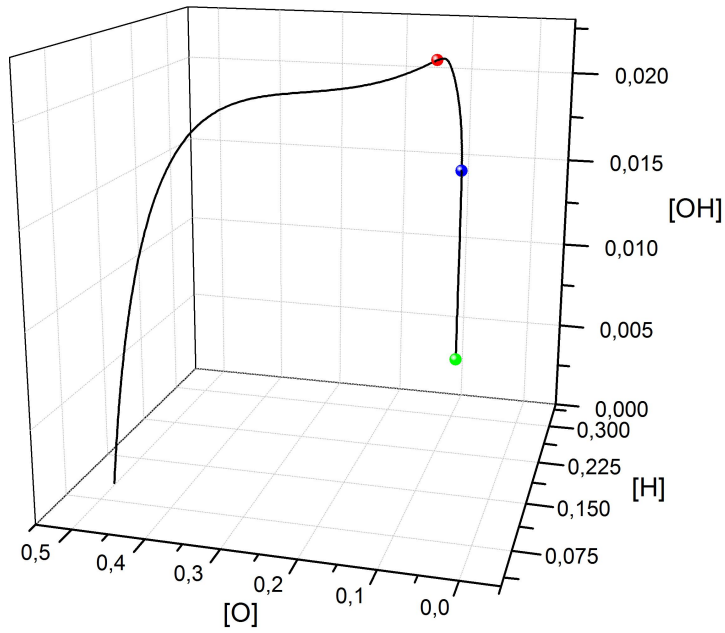
$n = 25$  è insufficiente e produce esiti fuorvianti. In base ad alcune esplorazioni riteniamo che occorra operare con ordini  $n$  superiori a 100, il che però rende proibitivo il calcolo in termini di tempo di esecuzione.

Per problemi di carattere numerico è stato necessario togliere il *cutoff* che assicurava che il minimo della funzione  $|\tilde{\lambda}(\mathbf{x})|$  fosse sufficientemente piccolo da poter essere considerato uno zero. Per ottenere risultati soddisfacenti è stato inoltre necessario aumentare il valore del parametro di controllo sulla derivata prima di  $\tau_s(\mathbf{x})$  in corrispondenza dei minimi di  $|\tilde{\lambda}(\mathbf{x})|$  individuati, fissandolo pari a  $\delta = 3$ . Tale valore è stato scelto sulla base di alcune esplorazioni numeriche eseguite; si osservi in proposito la figura 9.4, dove vengono mostrati gli andamenti di  $\tilde{\lambda}[\mathbf{x}(t)]$  e  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  seguendo una traiettoria pilota. Nella figura 9.4(c) si vede chiaramente che il massimo della funzione  $\dot{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  corrispondente all'avvicinamento della traiettoria pilota allo SM è maggiore di 3, mentre tutti gli altri massimi locali non superano tale valore. Inoltre si osserva come lo zero della funzione  $\tilde{\lambda}(\mathbf{x})$ , indicato da un punto rosso in fig. 9.4(b), corrisponda all'istante in cui la traiettoria pilota è molto prossima al manifold bidimensionale (con regime dinamico intermedio tra quello lento dello SM monodimensionale e quello del transiente iniziale). Precisiamo che la scelta del valore da assegnare al parametro  $\delta$  si basa su criteri soggettivi (studio di casi particolari), e non c'è garanzia che il valore fissato per una particolare cinetica sia adeguato in generale (e, infatti, per Schema H<sub>2</sub> è stato necessario aumentarne il valore rispetto a quello adottato per gli schemi modello).

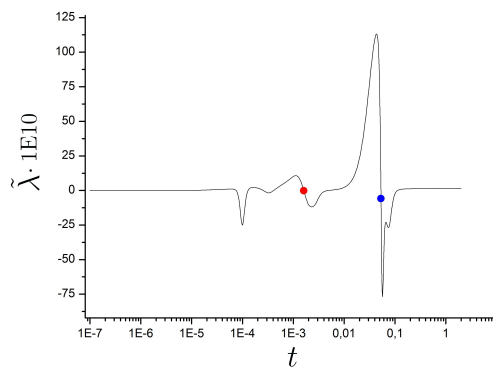
Il criterio può così essere riformulato: cerchiamo un minimo della funzione  $|\tilde{\lambda}(\mathbf{x})|$  tale che  $\dot{\tau}(\mathbf{x}) > 3$ . La condizione sulla negatività della derivata temporale terza della funzione  $\tau_s(\mathbf{x})$  rimane invece invariata.

La figura 9.5 e la figura 9.6 mostrano i risultati ottenuti. La qualità dei risultati è superiore rispetto alla strategia che utilizza la localizzazione degli zeri di  $\bar{z}(\mathbf{x})$  e, successivamente, la minimizzazione di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$ . Tuttavia, il metodo non è in grado di individuare lo SM monodimensionale; viene infatti individuato solo il manifold bidimensionale (che contiene lo SM). Inoltre, a causa dell'assenza di una fase di ricerca "fine", i punti localizzati non sono perfettamente giacenti su tale superficie.

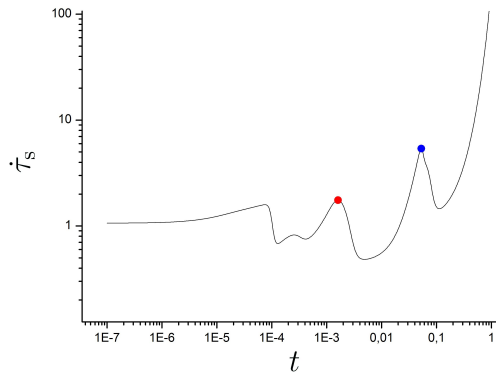
È possibile che, aumentando il valore assegnato al parametro  $\delta$ , sia possibile individuare lo SM monodimensionale; tuttavia un'ulteriore variazione del valore assegnato a  $\delta$  sarebbe priva di basi oggettive. Abbiamo quindi scelto di non modificare ulteriormente il valore assegnato a tale parametro.



(a) Proiezione tridimensionale dello spazio delle concentrazioni (sottospazio dei radicali). In nero: traiettoria pilota. Punto verde: EM. Punto rosso: avvicinamento della traiettoria al manifold bidimensionale. Punto blu: avvicinamento della traiettoria allo SM monodimensionale.

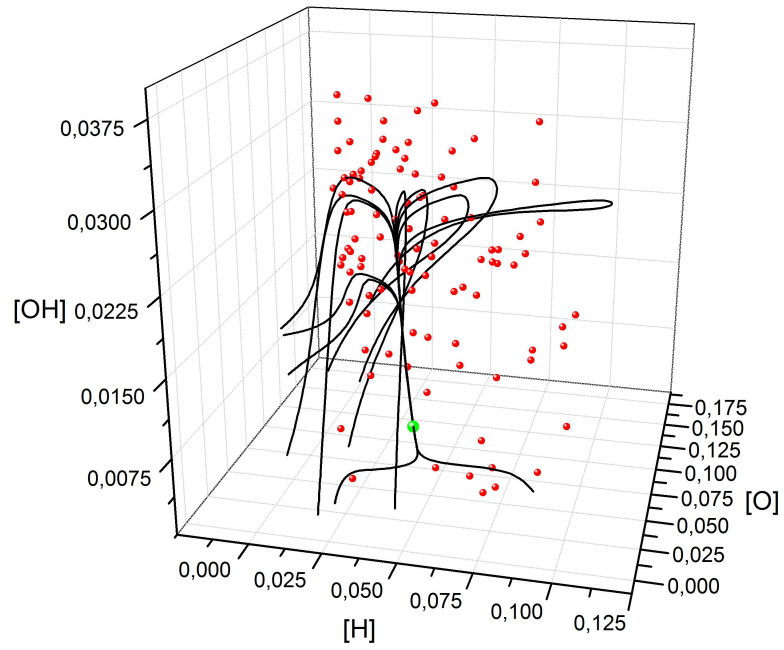


(b) Andamento di  $\tilde{\lambda}[\mathbf{x}(t)]$  seguendo la traiettoria pilota.

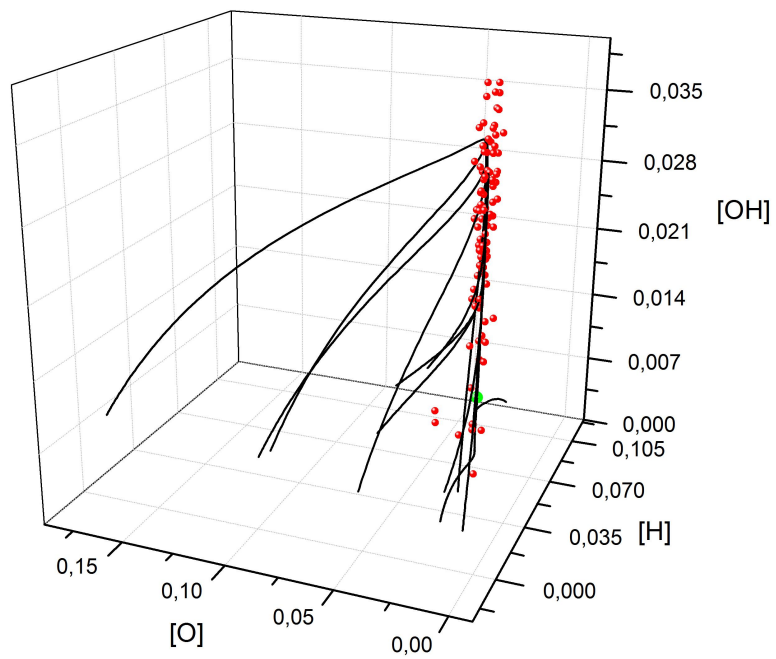


(c) Andamento della funzione  $\tilde{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  seguendo la traiettoria pilota.

Figura 9.4: Traiettoria pilota e corrispondenti andamenti di  $\tilde{\lambda}[\mathbf{x}(t)]$  e  $\tilde{\tau}_s[\mathbf{x}(t)]$  contro il tempo. Sono evidenziati gli istanti corrispondenti all'avvicinamento della traiettoria pilota al manifold bidimensionale e allo SM monodimensionale.



(a) Vista 1.



(b) Vista 2.

Figura 9.5: In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In rosso: 100 punti restituiti dal metodo SDR.

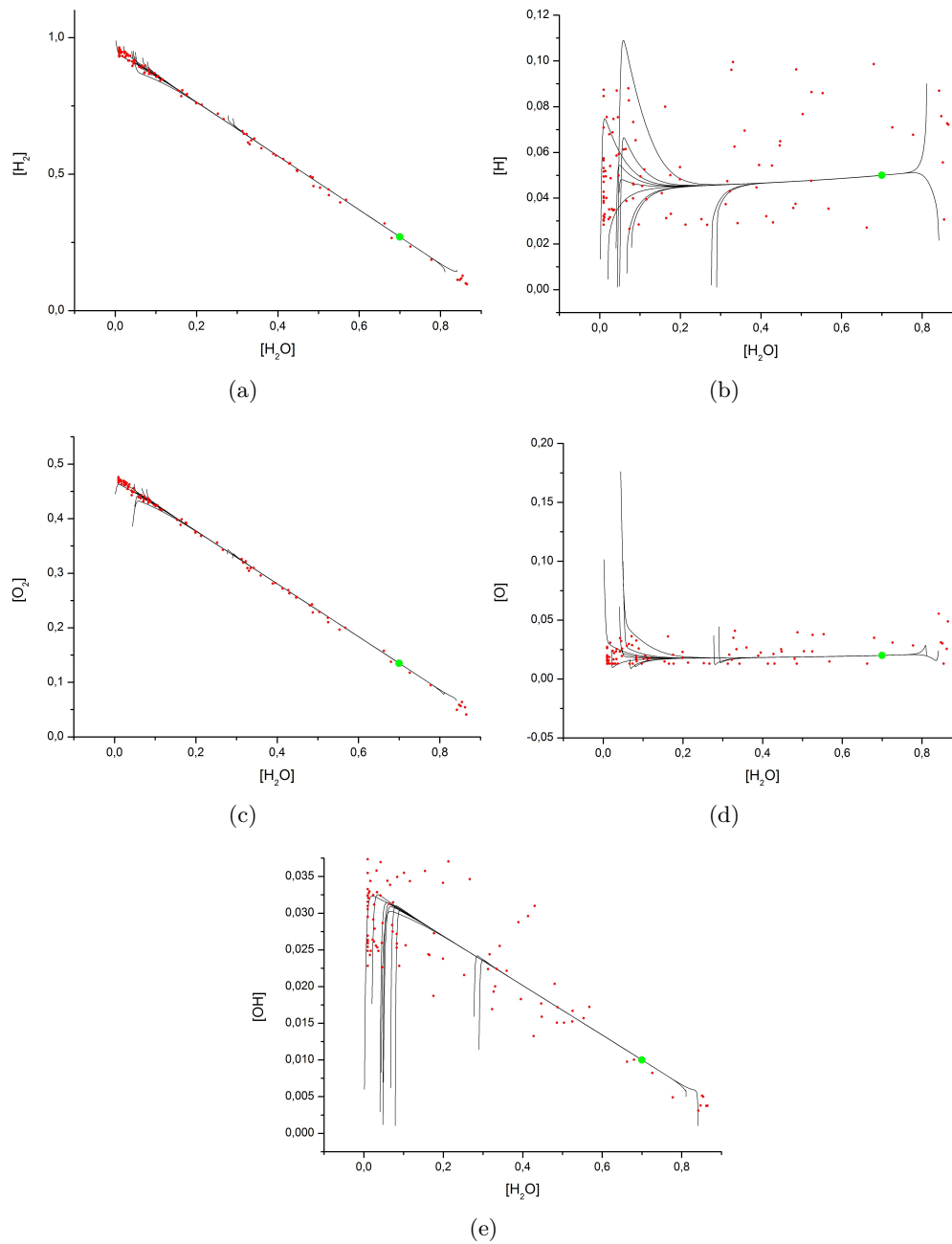
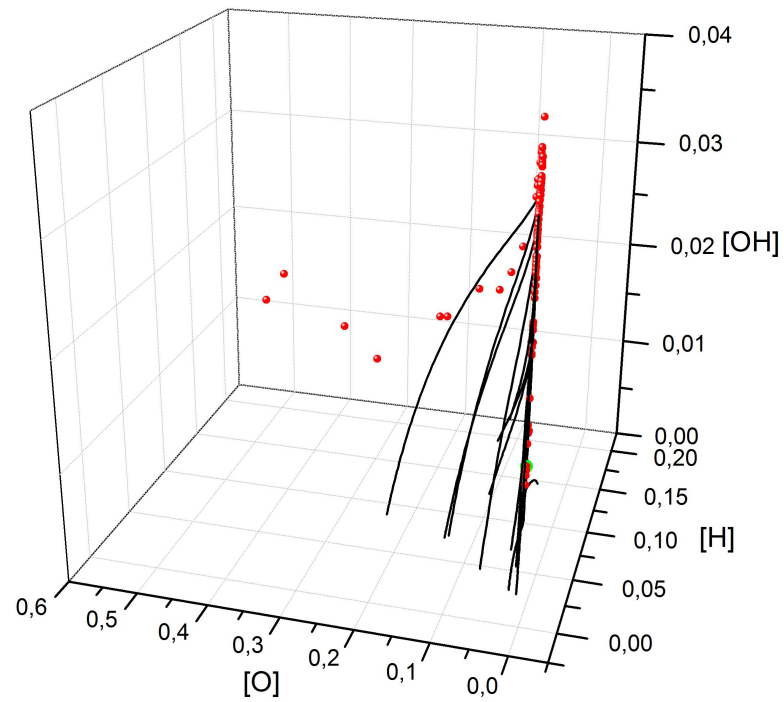


Figura 9.6: Proiezioni bidimensionali dello spazio delle concentrazioni di Schema  $H_2$ . In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In rosso: 100 punti restituiti dal metodo SDR.

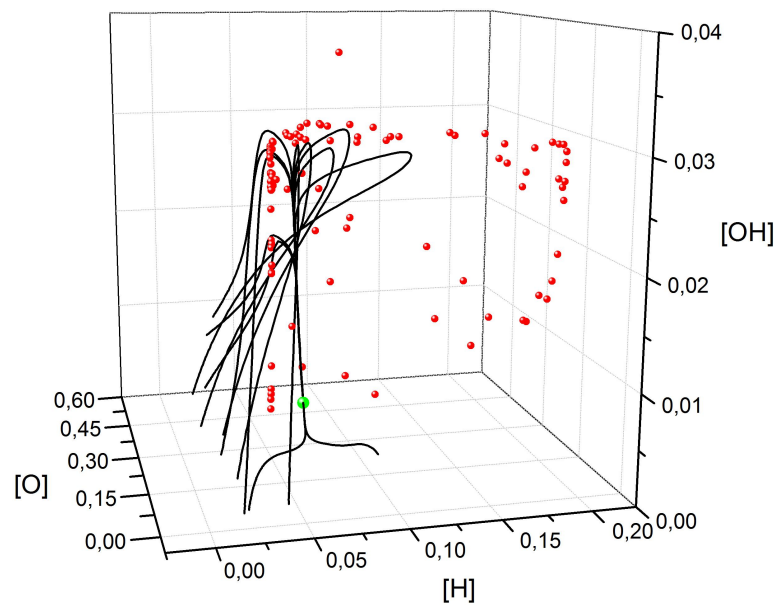
### 9.3 Applicazione del metodo DSP

In questa sezione sono esposti i risultati dell'applicazione del metodo DSP a Schema  $H_2$ . La figura 9.7 e la figura 9.8 mostrano i risultati ottenuti. L'ordine  $n_{max}$  di derivata temporale fissato è 40. I risultati sono soddisfacenti, pur notando che anche in questo caso viene localizzato soltanto il manifold bidimensionale. I punti localizzati tuttavia giacciono molto prossimi a tale superficie. Nella figura 9.7 si individuano delle soluzioni spurie per  $[H] \approx 0.20$ . Osserviamo che tali punti sono situati in prossimità di uno dei bordi dell'iper-rettangolo entro il quale l'algoritmo di Powell ricerca i minimi di funzione

(si veda la sezione 5.1 del capitolo 5), pertanto tali soluzioni non sono altro che artefatti numerici.



(a) Vista 1.



(b) Vista 2.

Figura 9.7: In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In rosso: 100 punti restituiti dal metodo DSP.  $n_{\max} = 40$ .

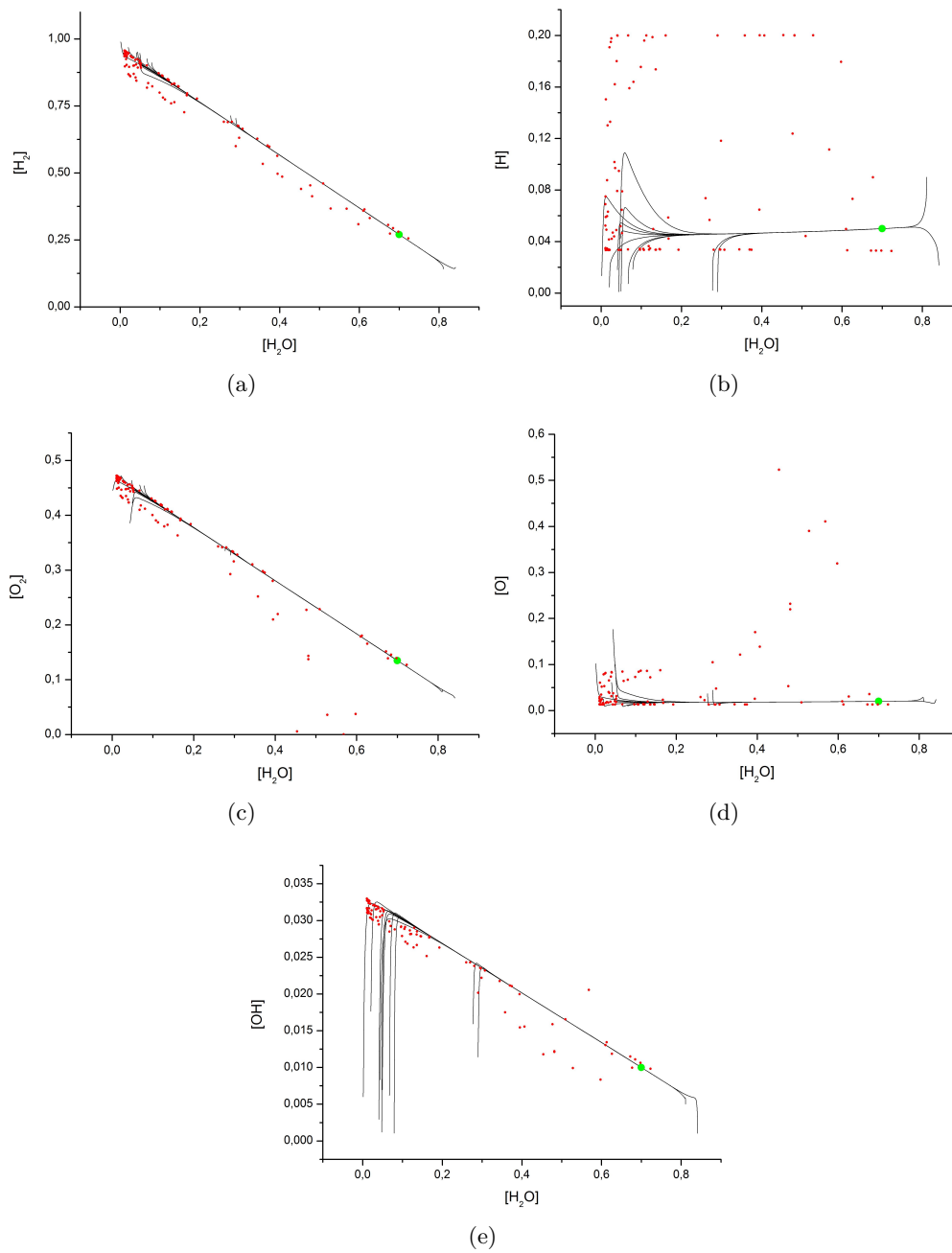


Figura 9.8: Proiezioni bidimensionali dello spazio delle concentrazioni di Schema  $H_2$ . In nero: alcune traiettorie generate da punti estratti casualmente. In verde: EM. In rosso: 100 punti restituiti dal metodo DSP.  $n_{\max} = 40$ .

## 9.4 Commento ai risultati

I tre metodi descritti in questo lavoro hanno prodotto risultati di qualità molto differente l'uno dall'altro nel caso dell'applicazione a Schema  $H_2$ .

La strategia che sfrutta come avvicinamento preliminare la localizzazione degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  ed in seguito richiede la minimizzazione di  $\Gamma_n(\mathbf{x})$  non si è dimostrata di particolare efficacia. Nello specifico, l'avvicinamento preliminare risulta soddisfacente *soltanto* entro una certa porzione dello spazio delle concentrazioni, mentre la fase di ricerca “fine” si è dimostrata essere insoddisfacente (relativamente ai parametri di



esercizio scelti,  $n$  e  $n_c$ ). È possibile che, aumentando considerevolmente l'ordine di derivata temporale  $n$  e il valore assegnato a  $n_c$  che regola la selettività del filtro descritto in sezione 5.1 del capitolo 5, si ottengano risultati più soddisfacenti. Tuttavia va precisato che i calcoli per produrre i risultati qui presentati hanno richiesto un tempo di esecuzione notevolmente maggiore rispetto agli altri metodi implementati (superiore alle 10 ore) e, di conseguenza, un sostanziale aumento dei valori assegnati ai parametri  $n$  e  $n_c$  potrebbe rendere i tempi di calcolo proibitivi.

L'applicazione del metodo SDR ha prodotto risultati interessanti. Anche senza l'applicazione della fase di ricerca “fine”, infatti, il manifold bidimensionale è stato individuato in modo soddisfacente; inoltre, i tempi per l'esecuzione dei calcoli sono molto contenuti (15 minuti circa). La caratteristica più interessante del metodo consiste però nella sua base fisica. Teoricamente, le caratteristiche del parametro  $\tau(\mathbf{x})$  (e della sua variante *smooth*,  $\tau_s(\mathbf{x})$ ) permettono di caratterizzare il regime di evoluzione temporale del sistema per ogni punto dello spazio delle concentrazioni e, di conseguenza, di localizzare lo SM (e, se presenti, tutti gli altri manifold corrispondenti ognuno ad un diverso regime dinamico del sistema) sulla base del cambio di regime (ricerca dei massimi della funzione  $\dot{\tau}_s(\mathbf{x})$  nella direzione del flusso, o localizzazione degli zeri della funzione  $\ddot{\tau}_s(\mathbf{x})$ ). Il metodo SDR presenta tuttavia delle criticità principalmente di carattere computazionale. Ciò che si vuole localizzare sono infatti gli zeri della funzione  $\ddot{\tau}_s(\mathbf{x})$  ma, attualmente, non esiste un algoritmo efficiente di ricerca di zeri di funzioni di più variabili. Questo impone di ricercare i minimi dei moduli delle funzioni di interesse, con le complicazioni che ciò comporta (ad esempio l'arresto del percorso di ricerca in corrispondenza di minimi locali).

Il metodo DSP è quello che, allo stato attuale, ha prodotto i risultati di migliore qualità. Come mostrato in figura 9.7 e in figura 9.8, i punti sono giacenti in prossimità del manifold bidimensionale (anche questo metodo non è stato in grado di localizzare lo SM monodimensionale), e le uniche soluzioni spurie sono attribuibili ad artefatti numerici. I tempi richiesti per l'esecuzione dei calcoli sono ragionevolmente contenuti (circa quaranta minuti).

Come commento conclusivo, facciamo ancora notare che *nessuno* dei tre metodi è stato in grado di individuare il vero SM monodimensionale. In questo senso, le strategie si rivelano promettenti ma sono richiesti ulteriori sviluppi per renderle efficaci allo scopo.



## Capitolo 10

# Discussione generale dei risultati e sviluppi futuri

In questo capitolo conclusivo verranno riassunti i principali risultati ottenuti durante l'internato. Saranno riassunte le premesse su cui è basato tutto il lavoro svolto e verranno discussi gli aspetti lasciati in sospeso. Infine saranno esposte le principali prospettive di sviluppo a breve e medio-lungo termine.

### Riepilogo dei risultati

L'obiettivo dell'internato di tesi era affinare alcuni aspetti della teoria esposta nei riferimenti [13, 14] e, partendo da tali premesse, sviluppare dei metodi computazionali di avvicinamento rapido e di localizzazione "fine" di superfici Slow Manifold relative a cinetiche di generali reazioni chimiche composte da stadi elementari.

Nel capitolo 4 sono state presentate le caratteristiche più importanti della teoria sviluppata nei riferimenti [13, 14]. In particolare è stata fornita la definizione e sono state elencate le proprietà di alcune funzioni, dipendenti dal punto nello spazio delle concentrazioni, di importanza cruciale per il successivo lavoro svolto durante l'internato: le funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  e le loro derivate temporali  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x})$ .

I principali filoni per l'individuazione di punti che approssimino gli SM, nel presente contesto sono due. Il primo sfrutta la definizione formale di SM fornita nel capitolo 4 e richiede l'uso di derivate temporali di ordine molto alto delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$ . Le strategie sviluppate nei capitoli 5, 6 e 8 seguono questo filone. Il secondo filone invece mira ad individuare punti prossimi allo SM esclusivamente attraverso l'uso di derivate temporali delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  di ordine basso. Il metodo SDR (sviluppato nel capitolo 7) segue questo filone. A nostro avviso, lo sviluppo di una strategia che approssimi ragionevolmente lo SM, ma che non necessiti dell'uso di ordini elevati di derivate temporali, risulterebbe la più promettente, almeno dal punto di vista computazionale.

Nel capitolo 6 è stato presentato un metodo di avvicinamento rapido allo SM che sfrutta la localizzazione degli zeri della media delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$ . Tale metodo necessita della successiva strategia di localizzazione "fine" di punti prossimi allo SM. Una tale strategia è stata formulata nel capitolo 5, dove è stata sfruttata la definizione formale di SM fornita nella sezione 4.2.1 del capitolo 4, che fa uso delle derivate temporali di ordine molto alto delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$ .

Nel capitolo 8 è stata formulata un'estensione del metodo di avvicinamento rapido allo SM presentato nel capitolo 6. Tale metodo (DSP) è costituito da una strategia a "mosse" dove, ad ogni nuova mossa, si lavora con derivate temporali delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  di ordine maggiore rispetto a quello della "mossa" precedente. La prima di tali "mosse" è la localizzazione degli zeri della media delle funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$ . Poiché

nell'implementazione di tale metodo si possono raggiungere ordini di derivata temporale relativamente elevati, la successiva fase di “affinamento”, necessaria per il metodo sviluppato nel capitolo 6, risulta qui opzionale.

Nel capitolo 7 è stato sviluppato un metodo di avvicinamento rapido allo SM (il metodo SDR) che, a differenza degli altri metodi che risultano essere di carattere puramente geometrico, si basa su proprietà fisiche del sistema dinamico. È stato infatti costruito un parametro avente dimensione fisica di un tempo caratteristico e funzione del punto nello spazio delle concentrazioni, che caratterizza il regime dinamico del sistema. Sulla base delle proprietà delle derivate temporali di tale parametro è risultato possibile localizzare quei punti nello spazio delle concentrazioni corrispondenti ad una *transizione tra regimi dinamici* del sistema. Poiché la presenza di uno SM richiede l'esistenza di una separazione di scale temporali del sistema, è stato possibile sfruttare le proprietà delle derivate temporali del parametro (fino al terzo ordine) per localizzare punti anche molto prossimi allo SM.

Allo stato attuale, tutti i metodi formulati soffrono della necessità di compiere alcune scelte soggettive nell'assegnazione dei valori di alcuni parametri di lavoro. Di conseguenza la qualità dei risultati in genere varia in base alle scelte che si fanno. Questo inevitabilmente limita la generalità dei metodi sviluppati.

Nel capitolo 9 tali metodi sono stati applicati ad uno schema semplificato di combustione di idrogeno. I risultati ottenuti variano qualitativamente in base al metodo adottato. In particolare, è emerso che la strategia di ricerca “fine” di punti che approssimino lo SM non è efficace per questo particolare schema, almeno operando con gli ordini di derivate gestibili attualmente in sede computazionale. I metodi SDR e DSP invece si sono rivelati efficaci pur tenendo conto degli elementi soggettivi che ancora li caratterizzano.

## Prospettive a breve termine

Il metodo SDR ha messo in evidenza che per localizzare l'intorno dello SM è sufficiente operare con derivate di ordine basso delle funzioni caratteristiche  $z_Q$ , purché si disponga di un criterio aggiuntivo per scartare soluzioni spurie. In mancanza di un tale criterio, una promettente linea di sviluppo consiste nel riconoscere se le soluzioni formano dei gruppi compatti e separati (cluster), e cercare di isolare in modo *automatico* il gruppo di punti nell'intorno dello SM. La metodologia del *data clustering* [47] appare essere promettente a tale scopo. La figura 10.1 illustra in modo pittorico l'idea del data clustering.

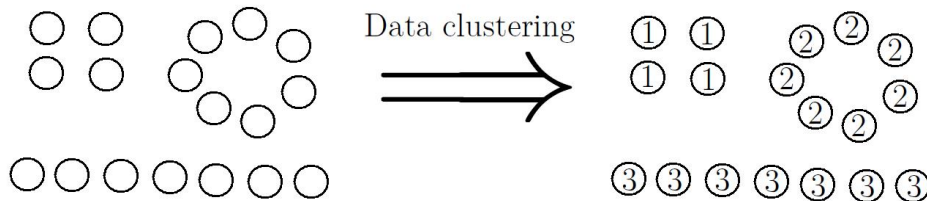


Figura 10.1: Rappresentazione astratta della procedura di clustering. A sinistra è rappresentato un generico set di dati. La procedura di clustering individua le correlazioni tra gli elementi di uno stesso cluster. A destra gli elementi appartenenti ad uno stesso cluster sono etichettati con lo stesso numero.

Una volta raggiunto l'obiettivo di localizzare i punti che approssimano lo SM in modo efficace, il passo successivo sarà la formulazione di un algoritmo che ne consenta

---

l'interpolazione. Disponendo della forma analitica della superficie interpolante l'obiettivo successivo sarà la costruzione di un sistema di ODE in forma *ridotta*,  $\dot{\mathbf{x}}_p = \mathbf{f}^{\text{rid}}(\mathbf{x}_p)$ , dove il vettore  $\mathbf{x}_p$  è il vettore di variabili di concentrazione scelto per parametrizzare lo SM. Ciò permetterà di ottenere, *in pratica*, la riduzione di dimensionalità cercata.

## Prospettive a lungo termine

È stato più volte affermato in questo lavoro che le costanti cinetiche del sistema sono state considerate come indipendenti dalla temperatura o, alternativamente, si è assunto di essere in condizioni isoterme (si veda il capitolo 1, sezione 1.2). Una naturale estensione della teoria consisterebbe nel considerare processi non isotermi con costanti cinetiche dipendenti dalla temperatura. Questo implicherebbe necessariamente includere le costanti cinetiche e la temperatura nel set di variabili dinamiche. Inoltre, le equazioni differenziali relative alle nuove variabili dinamiche non avrebbero in generale una forma polinomiale (necessaria per trasformare il sistema in forma di Lotka-Volterra, si veda il capitolo 4). Tuttavia, sulla base del carattere generale della trasformazione presentata nella sezione 4.3 del capitolo 4, è noto che questo tipo di sistemi può essere trasformato in forma polinomiale aggiungendo un dato numero (finito) di nuove variabili dinamiche, funzioni delle originali variabili, ed un pari numero di nuove equazioni differenziali. Una volta ottenuta la struttura polinomiale sarà possibile trasformare il sistema in forma di Lotka-Volterra.

L'inclusione nella teoria di costanti cinetiche dipendenti dalla temperatura (e quindi dal tempo per reazioni in condizioni non isoterme) ha delle interessanti applicazioni. In ambito astrochimico [48], ad esempio, è noto che gli effetti termici delle reazioni chimiche che avvengono all'interno delle nebulose possono, ad esempio, influenzarne il collasso gravitazionale grazie al riscaldamento o raffreddamento dei gas di cui sono costituite. Un modello matematico che consideri la dipendenza del sistema dalla temperatura potrebbe quindi essere utile per modellizzare la dinamica delle nebulose.

Un altro ambito rilevante riguarda l'applicazione dei metodi sviluppati a *network* di reazioni non elementari. Poiché in generale non si conoscono gli stadi cinetici elementari di tali *network*, il relativo sistema di ODE sarà costruito su basi fenomenologiche e, in generale, non avrà forma polinomiale. Tuttavia anche questa complicazione è superabile trasformando in primo luogo il sistema di ODE in modo da porlo in forma polinomiale, e poi effettuando la "quadrattizzazione". Un'estensione dell'applicazione dei metodi sviluppati a *network* di questo tipo sarebbe di interesse sia chimico-biologico che industriale. In questi ambiti, generalmente, le reazioni che hanno luogo sono molto complesse e spesso gli stadi cinetici elementari non sono noti (o sono noti solo in parte).

Per concludere, facciamo notare che la fenomenologia delle iper-superfici Slow Manifold ricorre anche in ambiti diversi dalla cinetica chimica, ed è un tratto comune dei sistemi dinamici nei quali è presente una separazione tra eventi veloci ed evoluzione lenta. Se si riesce a trasformare il sistema di ODE originario ponendolo in forma quadratica (e ciò, come detto, è *quasi* sempre realizzabile), l'identificazione dello Slow Manifold è ottenibile utilizzando il paradigma e i metodi descritti in questo elaborato.



## Appendice A

# Calcolo ricorsivo delle derivate temporali delle funzioni $h_Q^{(n)}$ e $z_Q^{(n)}$

Si consideri la derivata temporale della funzione  $h_Q$ :

$$\dot{h}_Q = -h_Q \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'} \quad (\text{A.1})$$

Derivando  $n$  volte Eq. (A.1) usando la regola della derivata multipla di un prodotto di funzioni,

$$\frac{d^n}{dt^n}(fg) = \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} f^{(m)} g^{(n-m)}, \quad \binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (\text{A.2})$$

si ottiene

$$h_Q^{(n+1)} = - \sum_{Q'} M_{Q,Q'} \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} h_Q^{(m)} h_{Q'}^{(n-m)} \quad (\text{A.3})$$

Poiché  $z_Q = \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}$ , si ha

$$z_Q^{(n+1)} = \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}^{(n+1)} \quad (\text{A.4})$$

Eq. (A.3) e Eq. (A.4) permettono di calcolare le derivate  $(n+1)$ -esime delle funzioni  $z_Q$  e  $h_Q$ , note tutte le  $n$  derivate precedenti.





## Appendice B

# Algoritmo di propagazione temporale

L'idea alla base dello sviluppo dell'algoritmo consiste nell'integrare il sistema di equazioni differenziali "quadratizzato" per le variabili dinamiche  $h_Q(t)$  dato in Eq. (4.5) nel capitolo 4 e, ad ogni integrazione, ricondursi all'originale set delle variabili di concentrazione attraverso trasformazione inversa.

Si consideri l'espansione in serie di Taylor della funzione  $\log[h_Q(t)]$ , attorno all'istante  $t_0$ , troncata al terzo ordine:

$$\log[h_Q(t)] \approx \log[h_Q(t_0)] + \left. \frac{d}{dt} \log[h_Q(t)] \right|_{t_0} (t - t_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2}{dt^2} \log[h_Q(t)] \right|_{t_0} (t - t_0)^2 \quad (\text{B.1})$$

Ponendo  $t = t_{n+1}$ ,  $t_0 = t_n$  e  $\tau_{n+1} = t - t_0$ , poiché vale  $\dot{h}_Q = -h_Q \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}$ , Eq. (B.1) può essere riscritta come

$$h_Q(t_{n+1}) \approx h_Q(t_n) \cdot e^{-\tau_{n+1} \left\{ \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}(t_n) + \frac{1}{2} \tau_{n+1} \left[ \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}(t_n) \sum_{Q''} M_{Q',Q''} h_{Q''}(t_n) \right] \right\}} \quad (\text{B.2})$$

Eq. (B.2) può essere considerata come lo step di propagazione  $(n + 1)$ -esimo della traiettoria per il set di variabili dinamiche  $h_Q$ . L'errore che si commette per lo step  $n$ -esimo è  $h_Q(t_n) (1 - e^{O(\tau_n^3)})$ .

Il passo di propagazione ( $\tau_{n+1}$  in Eq. (B.2)) può essere convenientemente scelto in modo ottimale e *oggettivo* se è noto lo stato  $\mathbf{x}$  prima di effettuare lo step di avanzamento. La scelta di un opportuno  $\tau_{n+1} \equiv \tau(\mathbf{x})$  scaturisce direttamente dalla seguente forma ancora più approssimata di Eq. (B.2):

$$h_Q(t_{n+1}) \approx h_Q(t_n) \cdot e^{-\tau_{n+1} z_Q(t_n)} \quad (\text{B.3})$$

con  $z_Q(t_n) = \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}(t_n)$ . Osserviamo che i valori delle funzioni  $z_Q(t_n)$  regolano l'evoluzione (decadimento o crescita) dei fattori esponenziali. In sede computazionale, la componente  $z_Q(t_n)$  che è massima in valore assoluto pone il vincolo sulla scelta di  $\tau_{n+1}$ . Ponendo

$$\tau(\mathbf{x}) = \frac{\epsilon}{\max_Q |z_Q(\mathbf{x})|} \quad (\text{B.4})$$

con  $\epsilon \ll 1$  parametro adimensionale fissato, si ottiene un propagatore con il "passo di integrazione" che si regola automaticamente durante l'evoluzione temporale e garantisce

stabilità e accuratezza. Nelle simulazioni numeriche eseguite in questo lavoro sono stati ottenuti ottimi risultati ponendo  $\epsilon = 10^{-3}$ .

La potenza dell'algoritmo risiede proprio nell'autoregolazione del “passo di integrazione”. Fissando  $\tau$  ad un valore costante, infatti, non sono stati osservati miglioramenti significativi (in termini di accuratezza della propagazione o di velocità di esecuzione dei calcoli) rispetto ai classici algoritmi di Eulero o Runge-Kutta al quarto ordine (si veda la nota 1 nel capitolo 2). Tuttavia, l'uso del passo variabile  $\tau(\mathbf{x})$  ha consentito di raggiungere, a parità di accuratezza nella propagazione, una velocità di calcolo di ordini di grandezza superiore.

## Trasformazione inversa $\mathbf{h} \rightarrow \mathbf{x}$

Affinché Eq. (B.2) possa essere sfruttata come propagatore di traiettorie nello spazio delle concentrazioni, è necessario essere in grado di eseguire la trasformazione inversa dall'insieme delle  $Q_s$  variabili  $h_Q$  alle  $N$  variabili  $x_j$ .

Per schemi cinetici non lineari tale trasformazione può essere ottenuta facilmente [13]. Ritornando alla notazione con gli indici separati ( $Q \rightarrow (j, m)$ ), vale

$$\mathbf{b} = \mathbf{U}\mathbf{a} \tag{B.5}$$

con  $\mathbf{b}$  vettore di dimensione  $N$  e componenti  $b_j = M^{-1} \sum_m^M \log(h_{j,m} k_m^{-1})$ ,  $\mathbf{U}$  matrice di dimensione  $N \times N$  di elementi  $U_{i,j} = \sum_m^M [M^{-1}(\nu_{R_i}^{(m)} - \delta_{i,j})]$  e  $\mathbf{a}$  vettore di dimensione  $N$  e componenti  $a_j = \log(x_j)$ . Per schemi cinetici non lineari, la matrice  $\mathbf{U}$  è invertibile e quindi si può ricavare

$$\mathbf{a} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{b} \tag{B.6}$$

Eq. (B.6) è la relazione di inversione desiderata.

Per gli schemi cinetici lineari, la matrice  $\mathbf{U}$  non è invertibile. Questo accade perché, come discusso nel capitolo 4, in questi casi il numero di funzioni  $h_{j,m}$  indipendenti è inferiore ad  $N$ ; si dimostra che ciò implica che  $\det(\mathbf{U}) = 0$  ed Eq. (B.6) non è applicabile. In questi casi, per effettuare la trasformazione inversa, è necessario sfruttare il vincolo (o più vincoli) di conservazione  $\sum_k \alpha_k x_k = c$ , con  $c$  costante positiva caratteristica della specifica traiettoria in esame.

## Esempio di propagazione

A titolo di esempio si riportano i risultati dell'integrazione di una traiettoria pilota con l'algoritmo di Eulero e con il nostro propagatore. Figura B.1 mostra i risultati per una traiettoria di Schema B integrata per un tempo totale pari a 2. Si osserva che l'accuratezza dei due metodi è equivalente (le traiettorie sono perfettamente sovrapposte). Per ottenere tale risultato, il “passo di integrazione” nell'algoritmo di Eulero è stato impostato pari a  $10^{-8}$ ; e il calcolo ha richiesto 42 s per l'esecuzione. La traiettoria integrata con il propagatore con “passo di integrazione” variabile è stata ottenuta in un solo secondo.

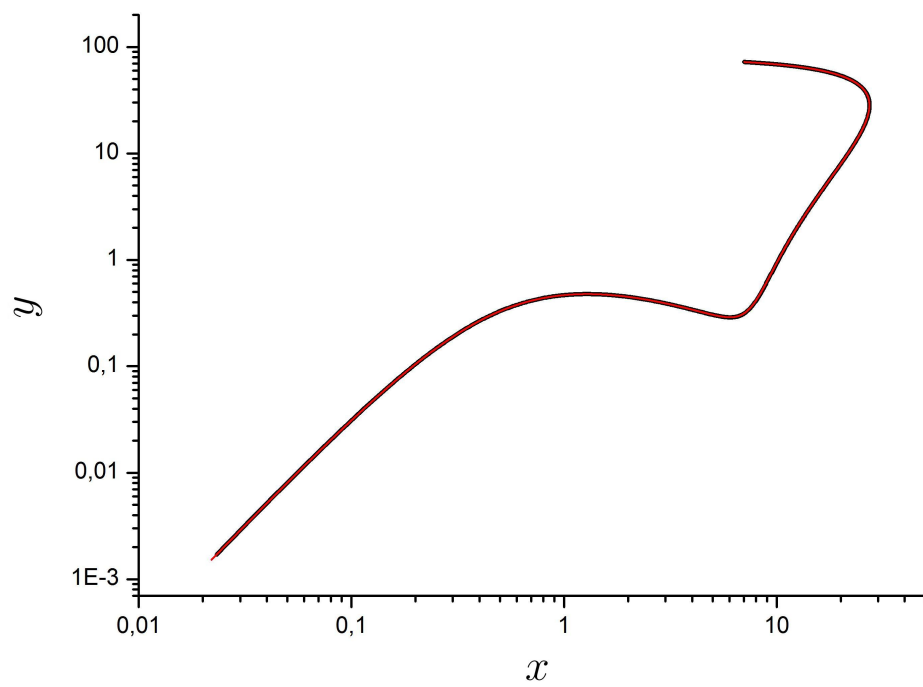


Figura B.1: Confronto tra la propagazione di una traiettoria di Schema B con il metodo di Eulero e con il propagatore qui sviluppato. In nero: traiettoria integrata con il metodo di Eulero. In rosso: traiettoria generata con il nuovo propagatore.



# Bibliografia

- [1] K. J. Laidler. *Chemical Kinetics, 3rd ed.* Harper Collins Publishers, 1987.
- [2] P. W. C.M. Guldberg. In: *Forh. Vid. Selsk. Christiania* 35.92 (1864), p. 111.
- [3] P. W. C.M. Guldberg. «Etudes sur le affinites chimique». In: *Forh. Vid. Selsk. Christiania* (1867).
- [4] P. W. C.M. Guldberg. In: *J. Prakt. Chem* 19.69 (1879).
- [5] T. M. Barbara e P. Corio. «Mass conservation and chemical kinetics». In: *Journal of Chemical Education* 57.4 (1980), p. 243.
- [6] K. Oda et al. «Molecular interaction map of a macrophage». In: *AfCS Research Reports* 2.14 (2004), pp. 1–12.
- [7] C. Chevalier et al. «Hydrocarbon ignition: automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock». In: *Symposium (International) on Combustion*. Vol. 24. 1. Elsevier. 1992, pp. 93–101.
- [8] C. Kiparissides. «Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions». In: *Chemical Engineering Science* 51.10 (1996), pp. 1637–1659.
- [9] R. T. Skodje e M. J. Davis. «Geometrical simplification of complex kinetic systems». In: *The Journal of Physical Chemistry A* 105.45 (2001), pp. 10356–10365.
- [10] C. Curtiss e J. Hirschfelder. «Integration of stiff equations». In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 38.3 (1952), p. 235.
- [11] S. J. Fraser. «The steady state and equilibrium approximations: A geometrical picture». In: *The Journal of chemical physics* 88.8 (1988), pp. 4732–4738.
- [12] S. Lam e D. Goussis. «The CSP method for simplifying kinetics». In: *International Journal of Chemical Kinetics* 26.4 (1994), pp. 461–486.
- [13] P. Nicolini e D. Frezzato. «Features in chemical kinetics. I. Signatures of self-emerging dimensional reduction from a general format of the evolution law». In: *The Journal of chemical physics* 138.23 (2013), p. 234101.
- [14] P. Nicolini e D. Frezzato. «Features in chemical kinetics. II. A self-emerging definition of slow manifolds». In: *The Journal of chemical physics* 138.23 (2013), p. 234102.
- [15] W. H. Press et al. «Numerical recipes in Fortran 77, 1992». In: *Cambridge University, New York* (1992).
- [16] A. N. Gorban, I. V. Karlin e A. Y. Zinovyev. «Constructive methods of invariant manifolds for kinetic problems». In: *Physics Reports* 396.4 (2004), pp. 197–403.

- 
- [17] V. Reinhardt, M. Winckler e D. Lebiedz. «Approximation of slow attracting manifolds in chemical kinetics by trajectory-based optimization approaches». In: *The Journal of Physical Chemistry A* 112.8 (2008), pp. 1712–1718.
- [18] D. Lebiedz. «Entropy-related extremum principles for model reduction of dissipative dynamical systems». In: *Entropy* 12.4 (2010), pp. 706–719.
- [19] D. Lebiedz et al. «Geometric criteria for model reduction in chemical kinetics via optimization of trajectories». In: *Coping with Complexity: Model Reduction and Data Analysis*. Springer, 2011, pp. 241–252.
- [20] U. Maas. «Coupling of chemical reaction with flow and molecular transport». In: *Applications of Mathematics* 40.3 (1995), pp. 249–266.
- [21] M. R. Roussel e S. J. Fraser. «Geometry of the steady-state approximation: Perturbation and accelerated convergence methods». In: *The Journal of chemical physics* 93.2 (1990), pp. 1072–1081.
- [22] M. R. Roussel e S. J. Fraser. «On the geometry of transient relaxation». In: *The Journal of chemical physics* 94.11 (1991), pp. 7106–7113.
- [23] M. R. Roussel e R. Zhu. «Reducing a chemical master equation by invariant manifold methods». In: *The Journal of chemical physics* 121.18 (2004), pp. 8716–8730.
- [24] C. K. Jones. «Geometric singular perturbation theory». In: *Dynamical systems*. Springer, 1995, pp. 44–118.
- [25] A. Zagaris, H. G. Kaper e T. J. Kaper. «Analysis of the computational singular perturbation reduction method for chemical kinetics». In: *Journal of Nonlinear Science* 14.1 (2004), pp. 59–91.
- [26] U. Maas e S. B. Pope. «Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space». In: *Combustion and Flame* 88.3 (1992), pp. 239–264.
- [27] D. Lebiedz. «Computing minimal entropy production trajectories: An approach to model reduction in chemical kinetics». In: *The Journal of chemical physics* 120.15 (2004), pp. 6890–6897.
- [28] D. Lebiedz, V. Reinhardt e J. Siehr. «Minimal curvature trajectories: Riemannian geometry concepts for slow manifold computation in chemical kinetics». In: *Journal of Computational Physics* 229.18 (2010), pp. 6512–6533.
- [29] D. K. Kondepudi e I. Prigogine. *Modern thermodynamics*. Wiley, 2005.
- [30] A. N. Al-Khateeb et al. «One-dimensional slow invariant manifolds for spatially homogenous reactive systems». In: *The Journal of chemical physics* 131.2 (2009), p. 024118.
- [31] M. S. Okino e M. L. Mavrouniotis. «Simplification of mathematical models of chemical reaction systems». In: *Chemical reviews* 98.2 (1998), pp. 391–408.
- [32] J. Wei e J. C. Kuo. «Lumping analysis in monomolecular reaction systems. Analysis of the exactly lumpable system». In: *Industrial & Engineering chemistry fundamentals* 8.1 (1969), pp. 114–123.
- [33] F. H. Blanding. «Reaction rates in catalytic cracking of petroleum». In: *Industrial & Engineering Chemistry* 45.6 (1953), pp. 1186–1197.
- [34] R. Aris e G. R. Gavalas. «On the theory of reactions in continuous mixtures». In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 260.1112 (1966), pp. 351–393.

- 
- [35] T. Turanyi, T. Berces e S. Vajda. «Reaction rate analysis of complex kinetic systems». In: *International Journal of Chemical Kinetics* 21.2 (1989), pp. 83–99.
- [36] A. S. Tomlin et al. «Reduced mechanisms for propane pyrolysis». In: *Industrial & engineering chemistry research* 34.11 (1995), pp. 3749–3760.
- [37] A. N. Gorban e I. V. Karlin. «Method of invariant manifold for chemical kinetics». In: *Chemical Engineering Science* 58.21 (2003), pp. 4751–4768.
- [38] L. Brenig. «Complete factorisation and analytic solutions of generalized Lotka-Volterra equations». In: *Physics Letters A* 133.7 (1988), pp. 378–382.
- [39] L. Brenig e A. Goriely. «Universal canonical forms for time-continuous dynamical systems». In: *Physical Review A* 40.7 (1989), p. 4119.
- [40] V. Fairén e B. Hernández-Bermejo. «Mass action law conjugate representation for general chemical mechanisms». In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.49 (1996), pp. 19023–19028.
- [41] E. H. Kerner. «Universal formats for nonlinear ordinary differential systems». In: *Journal of Mathematical Physics* 22.7 (1981), pp. 1366–1371.
- [42] B. Hernández-Bermejo e V. Fairén. «Lotka-Volterra representation of general nonlinear systems». In: *Mathematical biosciences* 140.1 (1997), pp. 1–32.
- [43] B. Hernández-Bermejo e V. Fairén. «Nonpolynomial vector fields under the Lotka-Volterra normal form». In: *Physics Letters A* 206.1 (1995), pp. 31–37.
- [44] M. J. Powell. «An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives». In: *The computer journal* 7.2 (1964), pp. 155–162.
- [45] M. J. Powell. «The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives». In: *Cambridge NA Report NA2009/06, University of Cambridge, Cambridge* (2009).
- [46] M. Abramowitz e I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. 55. Courier Dover Publications, 1972.
- [47] A. K. Jain. «Data clustering: 50 years beyond K-means». In: *Pattern Recognition Letters* 31.8 (2010), pp. 651–666.
- [48] T. Grassi et al. «KROME—a package to embed chemistry in astrophysical simulations». In: *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 439.3 (2014), pp. 2386–2419.





# Allegato

In allegato presentiamo il codice in linguaggio FORTRAN77 che implementa la strategia di localizzazione degli zeri della funzione  $\bar{z}(\mathbf{x})$  come avvicinamento rapido allo SM e, successivamente, la fase di ricerca “fine”. La versione presentata è quella applicata agli schemi modello. È inoltre allegato anche un esempio di file di input relativo allo schema modello Schema A.

```

c      Note preliminari:
c      Ns: numero di specie
c      Ms: numero di stadi elementari
c      co(1), co(2), ... co(Ns) : concentrazioni delle specie
c      v(1), v(2), ..., v(Ns*Ms) : rate h(Q)
c      z(1), z(2), ..., z(Ns*Ms) : rate z(Q)
c      vmatr : matrice V
c      matr : matrice M

PROGRAM kinetics

implicit real*8 (a-h, o-z)
parameter(Nsmax=10)
parameter(Msmax=20)
parameter(ndermax=100)
integer Qsmax
parameter (Qsmax=Nsmax*Msmax)
real*8 k(Msmax), co_0(Nsmax), co(Nsmax)
integer Q, Qsred
character*20 inpf
real*8 cr(Msmax, Nsmax), cp(Msmax, Nsmax)
real*8 v(Qsmax), z(Qsmax)
real*8 matr(Qsmax, Qsmax), vmatr(Qsmax, Qsmax)
real*8 hder(ndermax, Qsmax), zder(ndermax, Qsmax)
real*8 alpha(Qsmax)
real*8 XU(Nsmax), XL(Nsmax)
real*8 W(500000), X(Nsmax)

COMMON/main/matr, cr, cp, k, Qsred, Ns, Ms
common/main2/isel, nr, Nsred
common/main3/alpha

1000      format (a20)

c      idum è la variabile (negativa) che viene usata dalla funzione
c      ran2 per generare un numero casuale compreso tra 0 e 1.
c      idum=-time()
c      xxx=ran2(idum)

c      Scelta dello schema modello.
c      Nsred è il numero di specie non solamente prodotte.
c      write(6,*) 'Inserire lo schema cinetico (1,2,3,...)'
c      read(*,*) ischeme

c      Schema A
c      if (ischeme.eq.2) then
c      inpf='inp_2'
c      Nsred=2
c      end if

c      Schema B
c      if (ischeme.eq.3) then
c      inpf='inp_3'
c      Nsred=2
c      end if

c      Schema C
c      if (ischeme.eq.5) then
c      inpf='inp_5'
c      Nsred=3
c      end if

```

```

c      Dimensione del blocco ridotto delle matrici V e M.
      Qsred=Nsred*Ms

      CALL INPUT(inpf,matr,cr,cp,k,Ns,Ms,co_0)

      do j=1,Ns
      co(j)=co_0(j)
      end do

      call sub_z(Qsred,Ms,Ns,co,k,matr,cr,cp,vmatr,v,z)

c      Scelta dell'ordine di derivata da usare nel calcolo della
c      funzione Gamma(n).
      write(6,*) 'nr = ?'
      read(*,*) nr

c      Scelta del numero di punti da localizzare.
      write(6,*) 'Numero di punti = ?'
      read(*,*) Npts

c      Scelta del parametro relativo al criterio di vaglio
c      per gli esiti della ricerca 'fine'.
      write(6,*) 'nc?'
      read(*,*) nc

c      Definizione del dominio di ricerca nello spazio delle
c      concentrazioni (iper-rettangolo).
      do j=1,Ns
      XU(j)=1.d3
      XL(j)=1.d-3
      end do

c      Il tempo di esecuzione dei calcoli viene valutato da questo
c      punto.
      t1=time()

c      Inizio del ciclo per localizzare Npts punti in prossimità
c      dello SM.
      DO 777 ipt=1,Npts

      write(6,*)
      write(6,*) 'IPT', ipt
      write(6,*)

98      continue

c      Generazione di un punto scelto casualmente entro il dominio di
c      ricerca.
      do j=1,Ns
      co(j)=10.d0**((dlog10(XL(j)))+(dlog10(XU(j))
      ^-dlog10(XL(j)))*ran2(idum))
      end do

c      Definizione dei parametri necessari alla routine di
c      minimizzazione che implementa l'algoritmo di Powell.
      cmin=co(1)
      do j=1,Nsred
      if (co(j).lt.cmin) cmin=co(j)
      end do

      N=Ns

```

```

NPT=N+6
RHOBEg=cmin/50.d0
RHOEND=1.d-06
IPRINT=1
MAXFUN=500000

c      Chiamata della routine esterna che implementa l'algoritmo
c      di Powell per la minimizzazione di funzione.

c      FASE DI AVVICINAMENTO RAPIDO ALLO SM.

c      isel=0 equivale a selezionare come funzione F da minimizzare
c      la media delle funzioni z(Q) del solo blocco ridotto.

      isel=0
      do j=1,Nsred
      X(j)=co(j)
      end do

      CALL BOBYQA (N,NPT,X,XL,XU,RHOBEg,RHOEND,IPRINT,MAXFUN,W)
      call CALFUN(N,X,F)

      do j=1,Nsred
      co(j)=X(j)
      end do

c      CRITERI DI VAGLIO PER I RISULTATI DELLA FASE DI AVVICINAMENTO
c      RAPIDO ALLO SM.

c      Controllo sui valori in uscita di F.
      if (F.gt.1.d-5) goto 98

      call sub_z(Qsred,Ms,Ns,co,k,matr,cr,cp,vmatr,v,z)

c      Calcolo della traccia della matrice V.
      trV=0.d0
      do Q=1,Qsred
      trV=trV+vmatr(Q,Q)
      end do

c      Controllo sulla positività della traccia della matrice V.
      if (TrV.lt.0.d0) goto 98

c      Scrittura delle coordinate dei punti risultanti
c      nel file fort.33.
      write(33,*)(co(j),j=1,Ns)

c      FASE DI RICERCA 'FINE' CHE RICHIEDE LA MINIMIZZAZIONE DELLA
c      FUNZIONE GAMMA(N) .

      cmin=co(1)
      do j=1,Nsred
      if (co(j).lt.cmin) cmin=co(j)
      end do

      RHOBEg=cmin/200.d0

c      isel=1 equivale a selezionare la funzione Gamma(n) come
c      funzione F da minimizzare.

      isel=1

```

```

do j=1,Nsred
X(j)=co(j)
end do

CALL BOBYQA (N,NPT,X,XL,XU,RHOBEQ,RHOEND,IPRINT,MAXFUN,W)

do j=1,Nsred
co(j)=X(j)
end do

c CRITERI DI VAGLIO PER I RISULTATI DELLA RICERCA 'FINE'.

call sub_z(Qsred,Ms,Ns,co,k,matr,cr,cp,vmatr,v,z)

c Calcolo della traccia della matrice V.
trV=0.d0

do Q=1,Qsred
trV=trV+vmatr(Q,Q)
end do

c Controllo sulla positività della traccia della matrice V.
if (TrV.lt.0.d0) goto 98

c Criterio di vaglio che utilizza il parametro nc scelto.
if (nr.ge.(nc+1)) then
call sub2_der_n_mod(matr,Qsred,nr,v,zder,hder)
do Q=1,Qsred
do ii=1,nc
ccc=zder(nr-ii,Q)*zder(nr-ii+1,Q)
if (ccc.gt.0.d0) goto 98
end do
end do
end if

c Scrittura dei risultati nel file fort.64.
write(64,*) (co(j), j=1,Ns)

777 CONTINUE

t2=time()

c stampa su terminale del tempo di esecuzione dei calcoli.
write(6,*) 'Execute time =', t2-t1

STOP
END

C FINE DEL PROGRAMMA PRINCIPALE.

c ROUTINE ESTERNE (non viene riportata la routine che implementa
c l'algoritmo di Powell per la minimizzazione di funzione).

c Routine di 'input' che fornisce la matrice di connettività
c (matr), i coefficienti stechiometrici (cr,cp), le costanti
c cinetiche (k), il numero specie (Ns), il numero di stadi (Ms)
c e un set di concentrazioni iniziali (co_0).
c La routine necessita di un file esterno con le caratteristiche
c dello schema cinetico scelto (Ns,Ms,k,co_0,cr,cp).

```

```
SUBROUTINE INPUT(inpf,matr,cr,cp,k,Ns,Ms,co_0)
implicit real*8 (a-h, o-z)
```

```
parameter(Nsmax=10)
parameter(Msmax=20)
```

```
real*8 k(Msmax)
real*8 co_0(Nsmax)
integer Q, Q1, Qs, Qsred
character*20 inpf, waste
character*1 S(Nsmax), str
real*8 cr(Msmax,Nsmax), cp(Msmax,Nsmax)
real*8 matr(Nsmax*Msmax, Nsmax*Msmax)
```

```
1001 format (a1)
1002 format (a30)
```

```
C Lettura di Ns e Ms.
open (1,file=inpf, status='old')
read(1,1002) waste
read(1,*) Ns
read(1,1002) waste
read(1,*) Ms
read(1,1002) waste
do j=1,Ns
read(1,1001) S(j)
end do
read(1,1002) waste
```

```
c Lettura dei coefficienti stechiometrici.
icont=0
do j=1,Ns
do m=1,Ms
cr(m,j) = 0.d0
cp(m,j) = 0.d0
end do
end do
```

```
DO m=1,Ms
3 read(1,*, err=1) ival, str
goto 2
```

```
1 icont=icont+1
if (icont.eq.1) then
goto 3
else if (icont.eq.2) then
icont=0
goto 4
end if
```

```
2 continue
```

```
if (icont.eq.0) then
do j=1,Ns
if (str.eq.S(j)) cr(m,j)=dfloat(ival)
end do
end if
```

```
if (icont.eq.1) then
```

```

do j=1,Ns
  if (str.eq.S(j)) cp(m,j)=dfloat(ival)
end do
end if

goto 3
4  END DO

c  Lettura costanti cinetiche.
DO m = 1, Ms
  read(1,*) k(m)
END DO

c  Lettura set di concentrazioni iniziali.
read(1,1002) waste

DO j = 1, Ns
  read(1,*) co_0(j)
END DO

close(1)

c  Costruzione della matrice di connettività.
Q = 0

do j = 1, Ns
do m = 1, Ms
  Q = Q + 1

  Q1 = 0

  do j1 = 1, Ns
  do m1 = 1, Ms
    Q1 = Q1 + 1

    fact=0.d0
    if (j1.eq.j) fact=1.d0

    matr(Q,Q1) = (cp(m1,j1)-cr(m1,j1))*(fact -cr(m,j1))

  end do
  end do

  end do
  end do

RETURN
END

c -----
c  Routine per il calcolo delle funzioni h(Q),z(Q) e della
c  matrice V.
SUBROUTINE sub_z(Qs,Ms,Ns,co,k,matr,cr,cp,vmatr,v,z)
implicit real*8 (a-h, o-z)
integer Qsmax
parameter (Nsmax=10)
parameter (Msmax=20)
parameter (Qsmax=Nsmax*Msmax)
real*8 k(Msmax)
real*8 co(Nsmax)
integer Q,Qs

```

```

real*8 matr(Qsmax,Qsmax)
real*8 vmatr(Qsmax,Qsmax)
real*8 z(Qsmax),v(Qsmax)
real*8 cr(Msmax,Nsmax), cp(Msmax,Nsmax)
real*8 vel(Msmax)

do m = 1,Ms
vel(m) = k(m)
do i=1,Ns
vel(m)=vel(m)*(co(i)**cr(m,i))
end do
end do

Q=0
do j=1,Ns
do m=1,Ms
Q=Q+1
v(Q)=vel(m)/co(j)
end do
end do

do i=1,Qs
scalo=0.d0
do j=1,Qs
vmatr(i,j) = matr(i,j)*v(j)
scalo=scalo+vmatr(i,j)
end do
z(i)=scalo
end do

return
end

```

```

c -----
c Routine per il calcolo delle derivate temporali
c delle funzioni h(Q),z(Q).

SUBROUTINE sub2_der_n_mod(matr,Qsred,nrank_max,v,zder,hder)

implicit real*8 (a-h, o-z)
integer Qsmax
parameter(Nsmax=10)
parameter(Msmax=20)
parameter(Qsmax=Nsmax*Msmax)
parameter(ndermax=100)
integer Q,Q1
integer Qsred
real*8 matr(Qsmax,Qsmax)
real*8 v(Qsmax),vscal(Qsmax)
real*8 hder(ndermax,Qsmax),zder(ndermax,Qsmax)
real*8 df(0:ndermax)

vmax=-1.d99
do Q=1,Qsred
if (v(Q).gt.vmax) vmax=v(Q)
end do

df(0)=1.d0
do i=1,ndermax
df(i)=df(i-1)*dfloat(i)
end do

```



```

DO 2001 n=0,nrank_max-1

do Q=1,Qsred
sum=0.d0

do Q1=1,Qsred
do m=0,n

if (m.eq.0) then
vm=v(Q)/vmax
else
vm=hder(m,Q)
end if
if ((n-m).eq.0) then
vn=v(Q1)/vmax
else
vn=hder(n-m,Q1)
end if

sum=sum+matr(Q,Q1)*vm*vn/(df(m)*df(n-m))
end do
end do

hder(n+1,Q)=-sum*df(n)

end do

2001 CONTINUE

do n=1,nrank_max
do Q=1,Qsred
sum=0.d0
do Q1=1,Qsred
sum=sum+matr(Q,Q1)*hder(n,Q1)
end do
zder(n,Q)=sum*(vmax**dfloat(n+1))
end do
end do

do n=1,nrank_max
do Q=1,Qsred
hder(n,Q1)=hder(n,Q1)*(vmax**dfloat(n+1))
end do
end do

RETURN
END

c -----
c Routine per il calcolo delle derivate temporali
c delle funzioni h(Q) e della versione scalata delle
c derivate temporali delle funzioni z(Q).
c vscal corrisponde a h_max.
c SUBROUTINE sub2_der_n_scaled(Qs,matr,Qsred,nrank_max,v,zder,
^                                     hder,vscal)

implicit real*8 (a-h, o-z)
integer Qsmax
parameter(Nsmax=10)
parameter(Msmax=20)

```

```

parameter (Qsmax=Nsmax*Msmax)
parameter (ndermax=100)
integer Q,Q1,Qsred
real*8 matr(Qsmax,Qsmax)
real*8 v(Qsmax)
real*8 hder(ndermax,Qsmax),zder(ndermax,Qsmax)
real*8 df(0:ndermax)

vmax=-1.d99
do Q=1,Qsred
if (dabs(v(Q)).gt.vmax) vmax=dabs(v(Q))
end do

df(0)=1.d0
do i=1,ndermax
df(i)=df(i-1)*dfloat(i)
end do

DO 2001 n=0,nrank_max-1

do Q=1,Qsred
sum=0.d0

do Q1=1,Qsred
do m=0,n

if (m.eq.0) then
vm=v(Q)/vmax
else
vm=hder(m,Q)
end if
if ((n-m).eq.0) then
vn=v(Q1)/vmax
else
vn=hder(n-m,Q1)
end if
sum=sum+matr(Q,Q1)*vm*vn/(df(m)*df(n-m))
end do
end do

hder(n+1,Q)=-sum*df(n)

end do

2001 CONTINUE

do n=1,nrank_max
do Q=1,Qsred
sum=0.d0
do Q1=1,Qsred
sum=sum+matr(Q,Q1)*hder(n,Q1)
end do
zder(n,Q)=sum
end do
end do

vscal=vmax

RETURN
END

```

```

c      Routine usata dalla routine esterna di minimizzazione
c      di funzione.
c      Viene calcolata la funzione F da minimizzare.
c      subroutine CALFUN(N,X,F)

      implicit real*8 (a-h, o-z)
      parameter(Nsmax=10)
      parameter(Msmax=20)
      parameter(ndermax=100)
      integer Qsmax, Q, Qsred, Ns, Ms
      parameter (Qsmax=Nsmax*Msmax)
      real*8 k(Msmax), co(Nsmax)
      real*8 cr(Msmax,Nsmax), cp(Msmax,Nsmax)
      real*8 matr(Nsmax*Msmax, Nsmax*Msmax)
      real*8 vmatr(Nsmax*Msmax, Nsmax*Msmax)
      real*8 v(Nsmax*Msmax)
      real*8 hder(ndermax,Nsmax*Msmax)
      real*8 zder(ndermax,Nsmax*Msmax)
      real*8 z(Nsmax*Msmax)
      real*8 alpha(Nsmax*Msmax)
      real*8 X(Nsmax)

      COMMON/main/matr,cr,cp,k,Qsred,Ns,Ms
      common/main2/isel,nr,Nsred
      common/main3/alpha

      do j=1,Nsred
      co(j)=X(j)
      end do
      do j=Nsred+1,Ns
      co(j)=1.d0
      end do

      call sub_z(Qsred,Ms,Ns,co,k,matr,cr,cp,vmatr,v,z)

c      Costruzione della media delle funzioni z(Q) relative
c      al blocco ridotto delle matrici M e V.
      if (isel.eq.0) then
      F=0.d0
      do Q=1,Qsred
      F=F+z(Q)
      end do
      F=dabs(F)/dfloat(Qsred)
      end if

c      Costruzione della funzione Gamma(n) per la ricerca 'fine'.
      if (isel.eq.1) then
      dsum=0.d0
      call sub2_der_n_scaled(matr,Qsred,nr,v,zder,hder,vscal)
      do Q=1,Qsred
      dsum=dsum+alpha(Q)*dabs(zder(nr,Q))
      end do
      dsum=dlog(dsum)
      F=dfloat(nr+1)*dlog(vscal)+dsum
      end if

      return
      end

```

c-----

```

c   Funzione che restituisce un numero casuale compreso tra 0 e 1.
c   Estratta da 'Numerical Recipes in FORTRAN77'.
FUNCTION ran2(idum)
  INTEGER idum,IM1,IM2,IMM1,IA1,IA2,IQ1,IQ2,IR1,IR2,NTAB,NDIV
  REAL*8 ran2,AM,EPS,RNMX
  PARAMETER (IM1=2147483563,IM2=2147483399,AM=1./IM1,IMM1=IM1-1,
* IA1=40014,IA2=40692,IQ1=53668,IQ2=52774,IR1=12211,
* IR2=3791,NTAB=32,NDIV=1+IMM1/NTAB,EPS=1.2e-7,RNMX=1.-EPS)

  INTEGER idum2,j,k,iv(NTAB),iy
  SAVE iv,iy,idum2
  DATA idum2/123456789/, iv/NTAB*0/, iy/0/

  if (idum.le.0) then

    idum=max(-idum,1)
    idum2=idum

    do 11 j=NTAB+8,1,-1
      k=idum/IQ1
      idum=IA1*(idum-k*IQ1)-k*IR1
      if (idum.lt.0) idum=idum+IM1
      if (j.le.NTAB) iv(j)=idum
11   continue
      iy=iv(1)
    endif

    k=idum/IQ1

    idum=IA1*(idum-k*IQ1)-k*IR1
    if (idum.lt.0) idum=idum+IM1
    k=idum2/IQ2

    idum2=IA2*(idum2-k*IQ2)-k*IR2
    if (idum2.lt.0) idum2=idum2+IM2

    j=1+iy/NDIV

    iy=iv(j)-idum2
    iv(j)=idum
    if(iy.lt.1) iy=iy+IMM1

    ran2=min(AM*iy,RNMX)
    return
  END
c -----

```

```

***** Numero di specie *****
3
***** Numero di stadi elementari *****
3
***** Lista ordinate delle specie *****
X
Y
P
***** Stadi elementari *****
2      X
>
1      X
1      Y
-----
1      X
1      Y
>
2      X
-----
1      Y
>
1      P
-----
2.d0
1.d0
0.6d0
***** concentrazioni iniziali (ordinate) ****
10
10
10
***** FINE DEL FILE *****

```



## Errata corrige

In questo foglio sono riportate le correzioni degli errori individuati dopo il deposito del presente elaborato presso la competente segreteria in data 26/9/2014.

1. Pag. 23, in Eq. (3.2) il secondo argomento della matrice Jacobiana è  $\mathbf{x}^{\text{ind}}$ .
2. Pag. 29, in bibliografia manca il secondo riferimento nella nota 2, [**gouze**]: J. L. Gouzé. «Global behavior of  $n$ -dimensional lotka-volterra systems». In. *Mathematical biosciences* 113.2 (1993), pp. 231-243.
3. Pag. 34, nel testo il termine  $\partial\varepsilon/\partial x_j$  va sostituito con  $\partial\varepsilon_k/\partial x_j$ .
4. Pag. 79, le ultime due righe dello schema sono errate, la versione corretta è

$$\begin{aligned} &\rightarrow \mathbf{x}_{n_{\max}} \quad \left( \text{tale che } \bar{z}^{(n_{\max}-1)}(\mathbf{x}_{n_{\max}}) = \min_{\mathbf{x}} |\bar{z}^{(n_{\max}-1)}(\mathbf{x})| \right) \\ &\rightarrow \mathbf{x}_{n_{\max}+1} \quad \left( \text{tale che } \bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x}_{n_{\max}+1}) = \min_{\mathbf{x}} |\bar{z}^{(n_{\max})}(\mathbf{x})| \right) \end{aligned}$$

5. Pag. 88, il dominio di ricerca ha i valori invertiti, il corretto dominio è

$$\begin{aligned} 10^{-2} &\leq [\text{H}_2\text{O}] \leq 9 \cdot 10^{-1} \\ 10^{-3} &\leq [\text{H}] \leq 2 \cdot 10^{-1} \\ 1.3 \cdot 10^{-2} &\leq [\text{O}] \leq 8 \cdot 10^{-1} \\ 10^{-3} &\leq [\text{OH}] \leq 4 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$