

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**



FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA

**TESI DI LAUREA**

**Separazione delle scale temporali e  
“Slow Manifolds”: elementi per la riduzione di  
dimensionalità nella descrizione delle  
cinetiche chimiche**

RELATORE: DR. DIEGO FREZZATO

CONTRORELATORE: DR. CHIARA MACCATO

LAUREANDO: PAOLO NICOLINI

ANNO ACCADEMICO 2007-2008



# INDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUZIONE .....  | 1  |
| 1.2 La riduzione di dimensionalità in cinetica chimica .....   | 6  |
| 1.3 Scopo della tesi, motivazioni, e struttura dell'elaborato. ....  | 14 |
| 2. LO STATO DELL'ARTE SUL PROBLEMA SLOW-MANIFOLDS.....   | 17 |
| 2.1 Metodi Perturbativi ("Singular Perturbation Methods") .....  | 17 |
| 2.2 Metodi iterativi (evoluzione di mappe funzionali) .....  | 19 |
| 2.3 "Intrinsic Low-Dimensional Manifolds" (ILDm) di Maas e Pope .....  | 21 |
| 2.4 "Attracting Low-Dimensional Manifolds" (ALDM) .....  | 24 |
| 2.5 Altri metodi .....   | 25 |
| 2.6 Sguardo d'insieme sulle problematiche .....  | 26 |
| 3. SCHEMI CINETICI ADOTTATI COME MODELLI NEL LAVORO DI TESI.....   | 27 |
| 3.1 Schema 1: cinetica lineare con prodotto che si forma irreversibilmente.....  | 28 |
| 3.2 Schema 2: cinetica del secondo ordine con prodotto che si forma<br>irreversibilmente secondo il meccanismo di Lindemann .....    | 31 |
| 3.3 Schema 3: cinetica altamente non-lineare con prodotto che si forma<br>irreversibilmente .....                                    | 32 |
| 3.4 Schema 4: cinetica non-lineare senza formazione irreversibile di prodotti .....  | 33 |
| 4. SEPARAZIONE DELLE SCALE TEMPORALI E SLOW-MANIFOLDS NELLE<br>CINETICHE LINEARI .....   | 37 |
| 4.1 Come lo Slow-Manifold emerge dall'analisi di autovalori/autovettori della<br>matrice di rilassamento per cinetiche lineari ..... | 37 |
| 4.2 Esempio per lo Schema 1 .....  | 42 |
| 4.3 La lezione tratta dall'analisi dello Schema 1 .....  | 49 |
| 5. FORMULAZIONE "UNIVERSALE" DEI SISTEMI DI EQUAZIONI CINETICHE  | 51 |
| 5.1 "Quadratizzazione" dei sistemi di equazioni cinetiche .....  | 53 |
| 5.2 Proprietà formali delle nuove variabili e aspetti tecnici .....  | 57 |
| 5.2.1 Vincoli tra le variabili $h_Q$ .....   | 58 |
| 5.2.2 Relazioni lineari tra le $z_Q$ .....   | 59 |
| 5.2.3 Limiti allo stato stazionario per le $z_Q$ e loro derivate temporali $z_Q^{(n)}$ .....   | 61 |
| 5.2.4 Inversione $\mathbf{h}(\mathbf{x}(t)) \rightarrow \mathbf{x}(t)$ .....   | 62 |
| 5.2.5 Derivate temporali di $h_Q$ e $z_Q$ : formule esplicite e relazioni ricorsive....  | 64 |
| 5.3 Le variabili per gli schemi-modello in esame .....   | 66 |
| 5.3.1 Schema 1 .....   | 66 |
| 5.3.2 Schema 2 .....   | 68 |
| 5.3.3 Schema 3 .....   | 69 |
| 5.3.4 Schema 4 .....   | 71 |
| 5.4 Profili temporali per gli schemi-modello .....   | 72 |
| 5.4.1 Schema 1 .....   | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.4.2 Schema 2 .....   | 78  |
| 5.4.3 Schema 3 .....   | 85  |
| 5.4.4 Schema 4 .....   | 92  |
| 5.5 Le superfici degli zeri delle funzioni $z_Q$ e delle loro derivate.....  | 97  |
| 5.5.1 Schema 2 .....   | 98  |
| 5.5.2 Schema 3 .....   | 102 |
| 5.5.3 Schema 1 .....   | 105 |
| 5.6 Sguardo d'assieme sulla fenomenologia .....  | 106 |
| 5.7 Approfondimento sulle cinetiche lineari: lo Schema 1 come caso-pilota per razionalizzare la fenomenologia..... | 109 |
| <br>   |     |
| 6. UNA POSSIBILE STRATEGIA PER IDENTIFICARE GLI SLOW-MANIFOLDS   | 117 |
| 6.1 La strategia .....   | 117 |
| 6.2 Risultati .....  | 125 |
| 6.2.1 Schema 2 .....   | 126 |
| 6.2.2 Schema 3 .....   | 134 |
| 6.2.3 Schema 4 .....   | 140 |
| 6.3 Discussione: dall'algoritmo a una definizione di Slow-Manifold.....  | 143 |
| <br>   |     |
| 7. DALLE PREMESSE AGLI ESITI DELL'INDAGINE: CONCLUSIONI E SPUNTI PER SVILUPPI FUTURI.....                          | 147 |
| <br>   |     |
| APPENDICE: UN APPROCCIO ALTERNATIVO ALLA DEFINIZIONE DI SLOW-MANIFOLDS IN PRESENZA DI STADI IRREVERSIBILI ? .....  | 149 |
| <br>   |     |
| BIBLIOGRAFIA .....   | 157 |

## Acronimi ed espressioni di uso frequente:

**ODE (sistema di):** sistema di equazioni differenziali ordinarie

**SM:** “Slow Manifold”

**EM:** manifold di equilibrio

**Funzione CMD e CMC :** funzione “completamente monotona decrescente” e “completamente monotona crescente”, rispettivamente.

**Rate, rates:** con questo termine indichiamo una grandezza, avente come dimensione fisica l'inverso di un tempo, la quale entra in una equazione di evoluzione temporale.

## Notazione speciale:

$f^{(n)} \equiv d^n f / dt^n$  : derivata temporale di ordine  $n$

## Avvertenza:

Nelle figure presentate nell'elaborato le concentrazioni delle specie sono fornite senza unità di misura, intendendo con questo che esse sono espresse a meno di una concentrazione  $c_s$  (non specificata) usata come fattore di scala.



# 1. INTRODUZIONE

La cinetica chimica è quella branca della chimica fisica che studia la velocità con cui avviene una reazione chimica e tutti i fattori che sono in grado di influenzarla, comprendendo anche lo studio del meccanismo a livello molecolare [g1, g2]. La velocità delle reazioni chimiche dipende da un numero discretamente elevato di parametri mantenuti generalmente fissi nell'ambiente di reazione (temperatura, pressione, presenza di catalizzatori...) e, inoltre, dalle concentrazioni istantanee delle specie chimiche coinvolte. In questo studio faremo riferimento a reazioni chimiche che decorrono in fase omogenea ed in condizioni operative definite, cioè ai casi in cui sono definibili variabili di concentrazione volumetrica per ogni specie, mantenendo fissi gli altri parametri che possono incidere sulla cinetica. In questo capitolo si introdurrà la nostra schematizzazione del “sistema reattivo”, verrà richiamato il formalismo utile a descrivere in termini matematici l'evoluzione temporale delle concentrazioni delle specie verso lo stato stazionario (equilibrio), e verrà presentato qualitativamente il concetto di “riduzione” della descrizione della cinetica del sistema reattivo, che costituisce l'oggetto del presente studio.

## 1.1 Il “sistema reattivo” e la Legge di Azione di Massa

Per fissare il contesto definiamo in primo luogo il “sistema reattivo” come è inteso in questo lavoro. Il sistema reattivo è concepibile in diversi modi, presentati di seguito, che di fatto sono equivalenti in termini di trattazione formale.

1) Consideriamo *una singola reazione chimica*, Reagenti  $\rightarrow$  Prodotti, in cui una o più specie-reagenti sono convertite in una o più specie-prodotto fino al raggiungimento della stazionarietà. Se la reazione non è elementare, cioè se essa presenta un *meccanismo* articolato in più eventi irriducibili a livello molecolare (“stadi elementari”), allora oltre ai reagenti e ai prodotti sono coinvolte altre specie chimiche che possono essere veri e propri intermedi dotati di stabilità termodinamica oppure forme eccitate. In questo contesto, per sistema reattivo intendiamo l'insieme di *tutte* le specie coinvolte nel meccanismo della singola reazione che avviene.

2) Consideriamo un ambiente-reattore all'interno del quale *più reazioni chimiche* avvengono simultaneamente in condizioni di omogeneità spaziale (ad esempio in fase gassosa o liquida sotto agitazione efficace o nel limite di rapida diffusione spaziale delle specie), in modo tale che la concentrazione volumetrica locale sia uniforme. Per sistema reattivo intendiamo l'insieme di *tutte* le specie presenti all'interno del reattore. Qui assumiamo che ognuna delle reazioni sia *elementare*, cioè che non presenti un meccanismo articolato. Di fatto le reazioni possono essere indipendenti le une dalle altre, oppure essere accoppiate se varie specie sono coinvolte in più reazioni.

3) In un ambiente-reattore omogeneo avvengono simultaneamente *più reazioni chimiche*, ognuna delle quali può essere elementare oppure ammettere un *meccanismo* suddiviso in stadi elementari e coinvolgente varie specie-intermedi. In questo caso il sistema reattivo è l'insieme di tutte le specie coinvolte in ogni stadio elementare di ogni reazione. Quest'ultima definizione è la più generale, e segue direttamente combinando la definizione 2) con la 1).

L'evoluzione temporale di un sistema reattivo verso lo stato stazionario (equilibrio) avviene quindi secondo un insieme di "canali reattivi" inter-connessi che possono essere identificati con gli *stadi elementari* della singola reazione complessa (caso 1), o con *reazioni elementari* simultanee (caso 2), o con gli *stadi elementari di più reazioni simultanee* (caso generale 3).

**Avvertenza sulla terminologia.** Sulla base delle premesse fatte sopra, nel seguito dell'elaborato useremo indifferentemente i termini "stadi" e "reazioni elementari" per indicare gli eventi chimici non ulteriormente scomponibili e ai quali prende parte un numero limitato di specie.

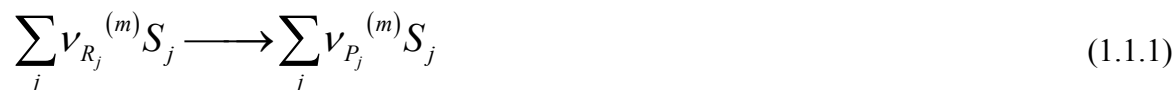
~ 0 ~

Occupiamoci ora dell'evoluzione temporale del sistema reattivo in termini quantitativi, cioè del modello matematico che consente di descrivere come le concentrazioni volumetriche delle varie specie chimiche (cioè le grandezze in principio



misurabili sperimentalmente) cambiano nel tempo fino al raggiungimento dello stato stazionario.

Per il generico sistema reattivo ammettiamo l'esistenza di  $M_S$  canali reattivi, ognuno dei quali viene etichettato da un indice  $m=1,2,\dots,M_S$ . Nella totalità sono coinvolte  $N_S$  specie chimiche  $S_1, S_2, \dots, S_j, \dots, S_{N_S}$ , etichettate dall'indice  $j=1,2,\dots,N_S$ . In tutta generalità, la reazione elementare  $m$ -esima è scrivibile come segue



in cui  $\nu_{R_j}^{(m)}$  e  $\nu_{P_j}^{(m)}$  indicano rispettivamente i coefficienti stechiometrici con i quali la specie  $j$ -esima entra nello stadio  $m$  in qualità di reagente e di prodotto; tali coefficienti sono numeri interi  $> 0$ , oppure nulli se la specie non prende parte alla reazione  $m$ -esima.

Come già detto, la descrizione quantitativa dell'evoluzione del sistema reattivo è effettuata monitorando la composizione dell'ambiente di reazione (in condizioni di omogeneità) ad ogni istante. Le variabili da utilizzare per definire lo stato "istantaneo" del sistema sono le concentrazioni volumetriche *molari* delle specie a quel determinato istante temporale. In questo elaborato indicheremo indifferentemente con  $x_j$  o con  $[S_j]$  la concentrazione della generica specie  $j$ -esima.

Per avere l'informazione completa sull'evoluzione è necessario considerare la *collettività* dei profili temporali  $x_j(t)$ . D'altro canto, per un sistema reattivo che coinvolge  $N_S$  specie, l'insieme  $x_1, x_2, \dots, x_{N_S}$  specifica un punto nello spazio  $N_S$ -dimensionale delle concentrazioni. Se indichiamo  $\mathbf{x}(t)$  il vettore che ha per componenti le concentrazioni istantanee al tempo  $t$ , la traiettoria di tale vettore descrive in modo compatto l'evoluzione del sistema reattivo verso lo stato stazionario.

Occorre ora un modello per descrivere la velocità di variazione delle concentrazioni stesse. In ogni punto dello spazio delle concentrazioni si introduce il vettore-velocità  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$ , il quale dipende dalle concentrazioni nel punto stesso. Le componenti di tale vettore sono i tassi di variazione temporale (*rates* dall'Inglese) delle concentrazioni delle specie, espressi come derivata temporale  $dx_j/dt$ . Per brevità, in alcuni punti nel seguito dell'elaborato tali grandezze saranno indicate informalmente come

“velocità della specie”. Indicando con  $(dx_j/dt)_m$  il contributo dello stadio  $m$ -esimo alla velocità netta della specie  $j$ , dalla stechiometria in eq (1.1.1) segue

$$(dx_j/dt)_m = (v_{P_j}^{(m)} - v_{R_j}^{(m)})v_m \quad (1.1.2)$$

dove  $v_m$  è la velocità di avanzamento *intrinseca* dello stadio  $m$ -esimo.

Per reazioni elementari in fase omogenea, tale velocità intrinseca è comunemente espressa mediante la ben nota “Legge di azione di massa” (Guldberg e Waage, 1864 [g3, g4]). In base a tale modello, la velocità intrinseca della reazione elementare  $m$ -esima è determinata solo dalle concentrazioni dei reagenti che prendono parte ad essa, ed è proporzionale alle potenze delle concentrazioni con esponenti dati dai coefficienti stechiometrici, cioè

$$v_m = k_m \prod_i x_i^{v_{R_i}^{(m)}} \quad (1.1.3)$$

in cui  $k_m$  è la “costante cinetica” dello stadio  $m$ -esimo, da assumersi come parametro costante se temperatura, pressione e modalità di reazione sono fissate. La stechiometria dello stadio ne determina la cosiddetta “molecolarità” espressa come  $\mathfrak{M} = \sum_i v_{R_i}^{(m)}$ , e ciò determina anche le dimensioni fisiche della costante cinetica. Dato che  $v_m$  è espressa in  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ , la dimensione fisica di  $k_m$  è  $(\text{mol L}^{-1})^{(1-\mathfrak{M})} \text{s}^{-1}$ .

Sommando i contributi dei vari stadi alla velocità netta per la specie  $j$ -esima, si ottiene

$$\boxed{\frac{dx_j}{dt} = \sum_{m=1}^{M_S} (v_{P_j}^{(m)} - v_{R_j}^{(m)}) k_m \prod_i x_i^{v_{R_i}^{(m)}}} \quad (1.1.4)$$

Appare chiaro che (1.1.4) è un sistema di Equazioni Differenziali Ordinarie (ODE nel seguito) di tipo polinomiale nelle variabili di concentrazione. Tale sistema di equazioni sarà spesso citato, nel corso dell’elaborato, come il “sistema di ODE originario”.

Come premessa generale si rimarca che i sistemi reattivi qui considerati sono quelli che ammettono uno stato stazionario (equilibrio) come limite sui tempi infinitamente lunghi. L’insieme dei punti stazionari, sui quali deve valere la condizione  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{0}$  (velocità

nulla e quindi arresto della cinetica), costituisce una sotto-regione dello spazio delle concentrazioni, e sarà denominata nel seguito come “Manifold<sup>1</sup> di Equilibrio” (EM).

E' importante notare che la struttura di tali sistemi di ODE contiene in sè la presenza di alcune “costanti del moto”, cioè di quantità che nel corso dell'evoluzione temporale vengono conservate lungo ogni traiettoria. Precisamente, sulla base della stechiometria degli stadi, emergono opportune combinazioni lineari (a coefficienti costanti) delle velocità delle specie, le quali sono identicamente nulle ad ogni istante; da ciò segue che le stesse combinazioni lineari sulle concentrazioni sono costanti nel tempo lungo ogni traiettoria,

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_j c_j^{(1)} \dot{x}_j = 0 \\ \sum_j c_j^{(2)} \dot{x}_j = 0 \\ \dots \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \sum_j c_j^{(1)} x_j = \text{cost.} = \sum_j c_j^{(1)} x_j(0) \\ \sum_j c_j^{(2)} x_j = \text{cost.} = \sum_j c_j^{(2)} x_j(0) \\ \dots \end{array} \right. \quad (1.1.5)$$

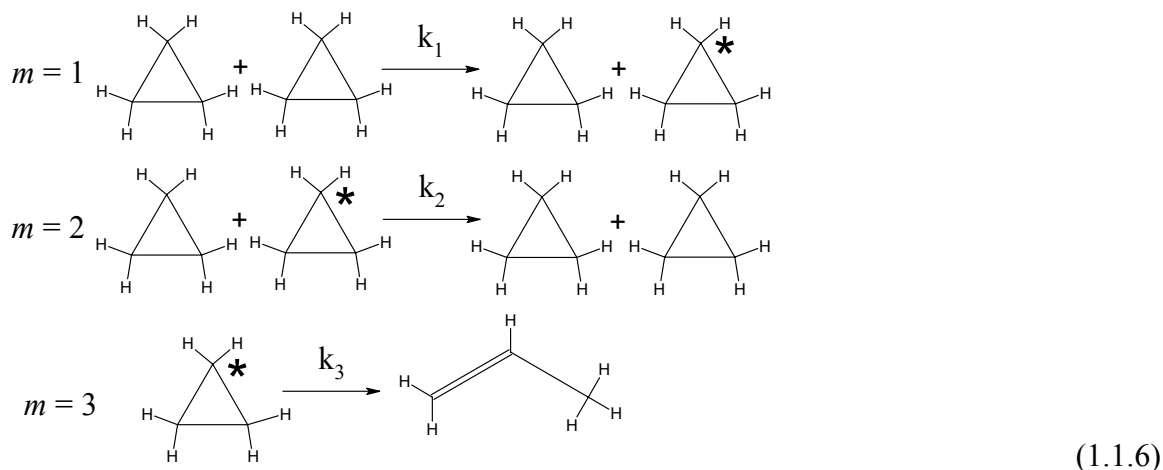
Tali vincoli stechiometrici sono interpretabili come condizioni di “conservazione di massa” nel sistema in reazione. L'implicazione è che nella generica reazione in cui sono coinvolte globalmente  $N_s$  specie, una volta che vengono fissate le condizioni al tempo iniziale, la concentrazione di *almeno* una specie è fissata quando sono specificate le concentrazioni delle altre.

~ 0 ~

Per illustrare quanto esposto fin qui, presentiamo come esempio la reazione di isomerizzazione del ciclopropano a propene, per la quale Lindemann ha proposto nel 1921 il seguente meccanismo composto da tre stadi elementari [g3, g4]:

---

<sup>1</sup> *Manifold*, dall'Inglese, sta per “varietà” nell'ambito della Topologia. Nel nostro contesto le “varietà” sono delle iper-superfici nello spazio delle concentrazioni.



(nel seguito si indicheranno con *cyp* il ciclopropene e con *cyp\** il ciclopropene attivato).

Le velocità intrinseche degli stadi sono date da

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1 [cyp]^2 \\
 v_2 &= k_2 [cyp][cyp^*] \\
 v_3 &= k_3 [cyp^*]
 \end{aligned}
 \tag{1.1.7}$$

e il sistema di ODE risulta essere

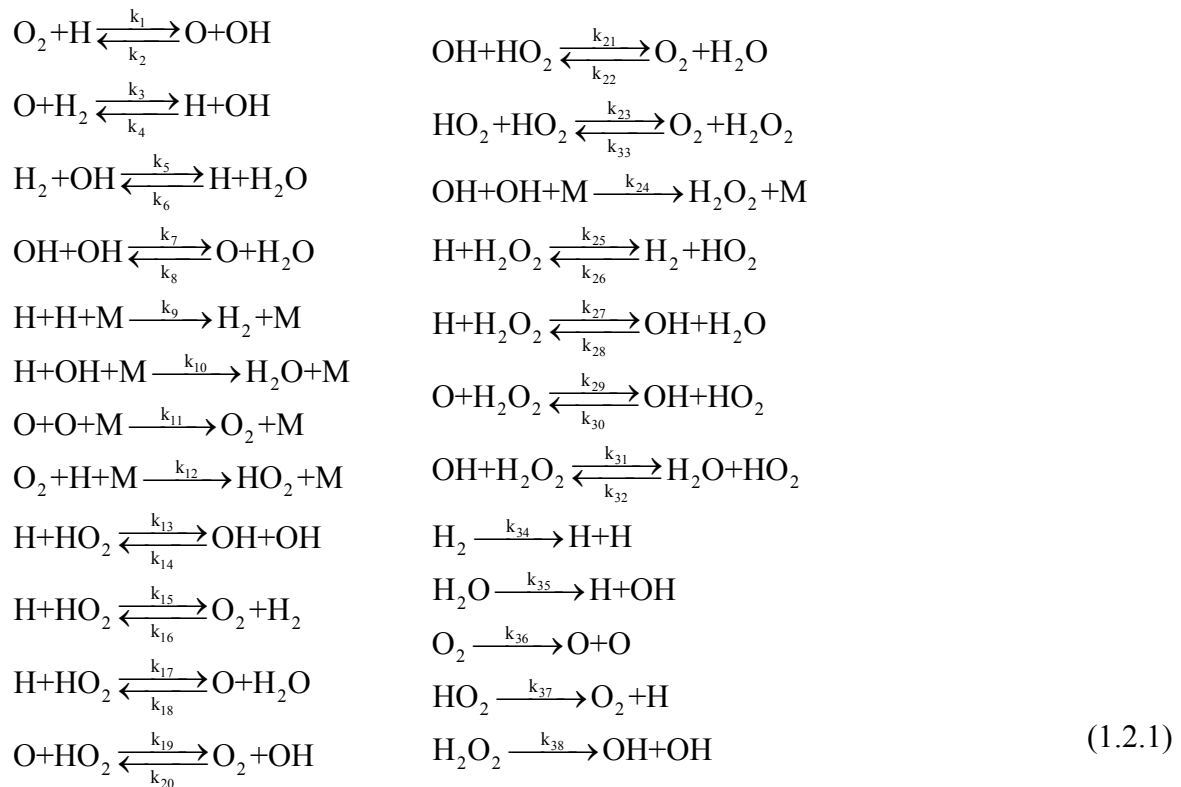
$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [cyp] \\ [cyp^*] \\ [propene] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 [cyp]^2 + k_2 [cyp][cyp^*] \\ k_1 [cyp]^2 - k_2 [cyp][cyp^*] - k_3 [cyp^*] \\ k_3 [cyp^*] \end{bmatrix}
 \tag{1.1.8}$$

Si nota poi che  $\frac{d}{dt}[cyp] + \frac{d}{dt}[cyp^*] + \frac{d}{dt}[propene] = 0$ , da cui segue che  $[cyp] + [cyp^*] + [propene] = \text{cost.}$  lungo ogni traiettoria (legge di conservazione).

## 1.2 La riduzione di dimensionalità in cinetica chimica

In generale, dato il sistema di ODE eq (1.1.4), il problema consiste nel determinare la traiettoria del vettore  $\mathbf{x}(t)$  integrando (per via analitica o numerica) il sistema di equazioni a partire da una condizione iniziale  $\mathbf{x}(0)$ . Ovviamente, aumentando il numero di specie che prendono parte alla reazione, o il numero di stadi che compongono il modello, oppure il grado di non-linearità delle equazioni, aumenta la complessità del

sistema di ODE e, di conseguenza, aumentano le difficoltà nel risolverlo. Esempi di reazioni “complesse” in tal senso sono alcuni processi di polimerizzazione radicalica, meccanismi nell’ambito biochimico (networks metabolici [c1]), e reazioni di combustione [g1]. A titolo di esempio citiamo il meccanismo proposto da Chevalier et al. [c2] per la combustione dell’eptano (che prevede l’esistenza di 620 specie chimiche diverse coinvolte in circa 7000 stadi), e il meccanismo proposto in [sm1] per la combustione dell’idrogeno che riportiamo esplicitamente di seguito:



Sul piano tecnico, la difficoltà di integrare il sistema di ODE completo viene amplificata in problemi di tipo “stiff” [cs] nei quali vi è una larga escursione fra i valori delle costanti cinetiche dei singoli stadi<sup>2</sup>, la quale rende difficile individuare l’adeguato “passo d’integrazione” sulla coordinata temporale per risolvere numericamente il problema. Altra causa di aumento della complessità nella trattazione delle cinetiche è l’inclusione di inomogeneità spaziali (ad esempio gradienti di concentrazione), spesso richiesta per modellare ambienti di reazione in modo realistico.

<sup>2</sup> Più correttamente, la grande escursione è riferita ai valori delle velocità intrinseche dei vari stadi, dato che le costanti cinetiche possono avere dimensione fisica diversa.

In seguito a queste considerazioni, risulta utile sviluppare degli approcci che consentano di ridurre la dimensionalità del problema. In senso generale, tale *riduzione* può essere intesa come la possibilità di descrivere la composizione del sistema durante la sua evoluzione temporale mediante un numero di coordinate “rilevanti” inferiore al numero di coordinate del sistema completo (che è pari al numero di specie presenti). Ciò non significa necessariamente eliminare specie chimiche o stadi elementari dalla trattazione ma, più in generale, eliminare gradi di libertà in senso lato e quindi potere seguire nel tempo un numero minore di variabili. Inoltre, la semplificazione di meccanismi complessi può aiutare considerevolmente ad avere una chiara comprensione “fisica” del fenomeno oggetto di studio. A tal proposito Skodje afferma [sm1]: “*The essential goal of kinetics simplification is to devise reduced mechanisms containing a smaller number of independent species that can reproduce the characteristic of the larger models.*” Ridurre la dimensionalità del problema per il Chimico significa inoltre, e soprattutto, potere disporre di un modello approssimato contenente un numero di parametri “rilevanti” molto più piccolo rispetto alla totalità delle costanti cinetiche dello schema, e rispetto ai quali *fittare i dati*.

Lo strumento formale che consente di operare tale semplificazione della cinetica deve *intuitivamente* basarsi sull’esistenza di una netta separazione intrinseca nelle scale temporali del processo; in altre parole, nella possibilità di discernere fra eventi “veloci” ed eventi “lenti”. Seguendo la traiettoria del vettore  $\mathbf{x}(t)$  nello spazio delle concentrazioni a partire da una arbitraria condizione iniziale, *solitamente* si riesce ad individuare un transiente iniziale veloce al quale segue l’evoluzione lenta del sistema verso lo stato stazionario. Questo è quanto si *coglie* osservando la traiettoria del sistema, e proprio tale evidenza viene sfruttata, seppure in modi diversi, per tentare di “ridurre” il numero di variabili necessarie per descrivere accuratamente il sistema nel tratto di evoluzione lenta.

Tra le tecniche “tradizionali” che sfruttano la separazione transiente-evoluzione lenta spicca la nota “approssimazione dello stato stazionario” (o stato quasi-stazionario) che consiste nell’ammettere l’esistenza di una finestra temporale in cui la velocità di variazione della concentrazione di (almeno) una specie sia molto piccola rispetto a quella delle altre specie; in questo limite la concentrazione di tale specie è posta costante ed è eliminata dal set di variabili dinamiche. Nello stesso filone metodologico citiamo la *sensitivity analysis* [r] che mira ad eliminare specie/stadi “irrilevanti” all’interno di una determinata finestra temporale, e le generiche tecniche di *lumping* [r] nelle quali la

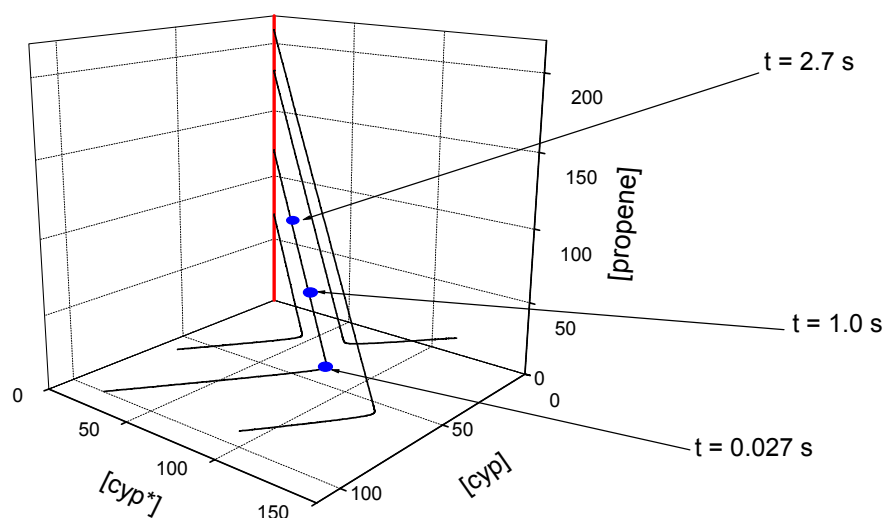
riduzione dei gradi di libertà avviene mediante raggruppamento delle variabili di concentrazione. Tuttavia, il criterio in base al quale specie/stadi vengono ritenuti irrilevanti, o diverse variabili vengono raggruppate (e come ciò viene fatto), è soggettivo e/o dipende dallo specifico schema cinetico. Anche l'eliminazione diretta di una o più specie dalla trattazione, ritenendo che essa/esse si trovi/trovino in condizione di stato quasi-stazionario è rischiosa (e spesso non giustificabile a priori). Inoltre ci sono casi in cui si è nel tratto di traiettoria dove l'evoluzione del vettore  $\mathbf{x}(t)$  è lenta ma per nessuna specie è applicabile l'approssimazione di stato quasi-stazionario. In sintesi, il concetto di separazione intrinseca nelle scale temporali del processo, a nostro parere, deve essere applicato, ai fini della riduzione del numero di gradi di libertà rilevanti, in qualche modo nuovo.

Accanto alle tecniche tradizionali citate sopra, ci sono anche dei metodi che mirano alla semplificazione della descrizione del sistema reattivo basati sull'osservazione *diretta* di *come*, nel tempo, le concentrazioni delle varie specie diventano sempre più correlate le une alle altre (l'esistenza di una correlazione significa potere eliminare alcune variabili). Abbiamo già fatto notare come alcune correlazioni tra le concentrazioni delle specie siano garantite *ad ogni istante* dall'esistenza di vincoli stechiometrici, e questo già consente di eliminare alcune variabili; i nuovi vincoli di cui si parla ora invece emergono *nel tempo* dopo il transiente iniziale, e conducono (in principio) ad una ulteriore riduzione del numero di variabili rilevanti.

Illustriamo tale concetto prendendo come esempio lo schema (1.1.6) per l'isomerizzazione del ciclopropano, e diagrammiamo insieme più traiettorie a partire da concentrazioni iniziali scelte a caso per le specie  $[cyp]$ ,  $[cyp^*]$ ,  $[propene]$  nell'ambiente di reazione. Il risultato è presentato in figura 1.2.1<sup>3</sup>:

---

<sup>3</sup> Avvertenza: in questa figura, e in tutte le successive presentate nell'elaborato, le unità di misura sugli assi delle concentrazioni sono omesse per semplicità.



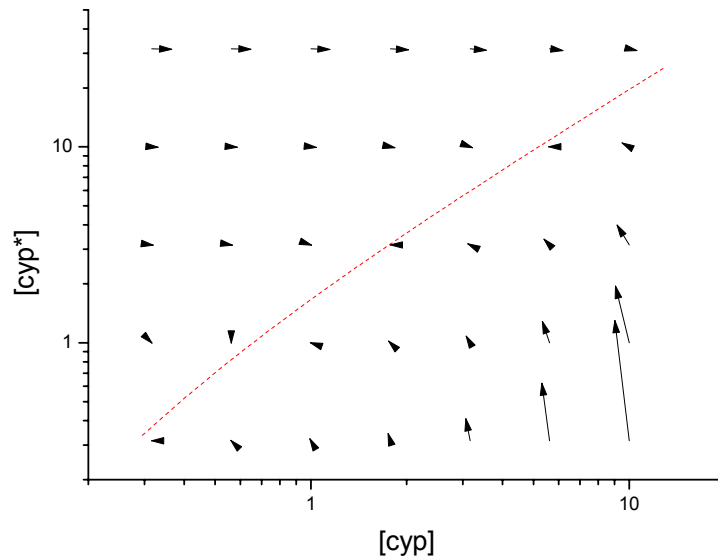
**Figura 1.2.1:** Andamento di alcune traiettorie nello spazio delle concentrazioni per lo schema di Lindemann. I calcoli sono stati effettuati per i seguenti valori arbitrari delle costanti cinetiche:  $k_1 = 2 c_s^{-1} s^{-1}$ ,  $k_2 = 1 c_s^{-1} s^{-1}$  e  $k_3 = 0.6 s^{-1}$ , dove  $c_s$  esprime una concentrazione volumetrica (non specificata) usata come fattore di scala per le concentrazioni.

Ciò che *appare* è che tutte le traiettorie, prima di raggiungere il proprio punto stazionario, convergono verso una superficie *comune* (che in questo caso particolare risulta essere perpendicolare al piano  $[cyp] - [cyp^*]$ ). Se si va ad analizzare la scala dei tempi sulla quale viene percorsa una traiettoria, si nota che il primo tratto a partire dal punto iniziale “lontano” dalla superficie comune di convergenza fino ad essa, è percorso in un tempo brevissimo (transiente), mentre il rimanente tratto fino al punto stazionario è coperto in un tempo molto più lungo. Per dare un’idea di questo fatto, per una traiettoria in figura 1.2.1 è indicato il tempo al quale è ritenuta essere giunta sufficientemente vicina alla superficie di convergenza, e due tempi successivi corrispondenti al raggiungimento di punti nel tratto di evoluzione chiaramente lenta.

L’informazione sulla separazione tra le scale temporali dei due tratti può essere fatta emergere anche osservando il profilo del campo di velocità,  $\dot{\mathbf{x}}$ , in ogni punto dello spazio delle concentrazioni. Ciò che si nota è la netta riduzione del modulo dei vettori-velocità in prossimità della superficie di convergenza dove la cinetica “rallenta”; questo è



mostrato in figura 1.2.2 prendendo solo la proiezione dei vettori-velocità sul piano  $[cyp]-[cyp^*]$ .



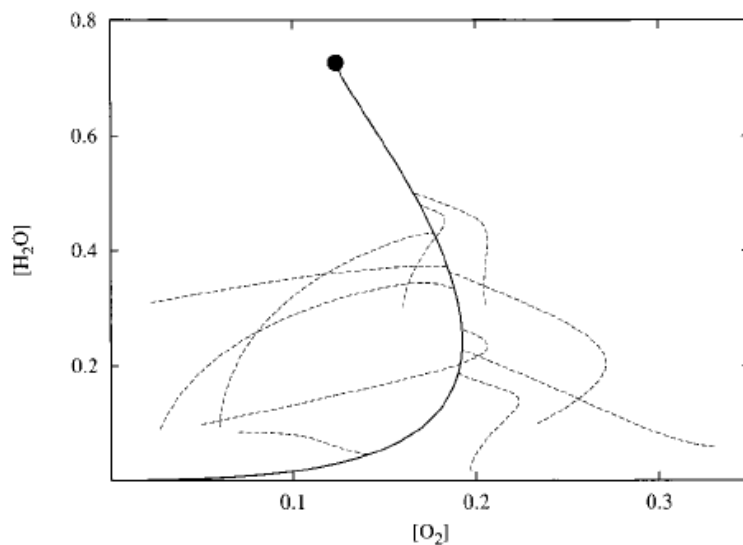
**Figura 1.2.2:** Mappatura vettoriale del campo delle velocità nello spazio delle concentrazioni. In rosso è evidenziata la traccia che corrisponde sommariamente alla proiezione bidimensionale dello SM.

Gli esempi sopra illustrati ci portano a due considerazioni:

- 1) La rappresentazione puramente “statica” di più traiettorie sovrapposte nello spazio delle concentrazioni fa emergere che esiste una regione comune verso la quale esse convergono.
- 2) L’analisi della “dinamica” di scorrimento lungo le singole traiettorie fa emergere una netta separazione nelle scale dei tempi associate al tratto iniziale *veloce*, a partire da un punto lontano dalla superficie di convergenza, e al tratto successivo *lento* a ridosso di essa fino allo stato stazionario.

Su queste basi si può dire che il tendere ad una superficie di convergenza comune, la quale cioè non dipende dalle specifiche condizioni iniziali, implica che dopo un transiente emergono nuovi vincoli tra le concentrazioni delle specie. Infatti, nel caso presentato, quando le traiettorie sono molto prossime alla superficie comune, se fissiamo ad esempio  $[cyp]$ , allora  $[cyp^*]$  è determinata se si ipotizza di conoscere la forma parametrica di tale superficie, e infine anche  $[propene]$  è determinata dal vincolo stechiometrico  $[propene] = [propene]_0 + [cyp]_0 + [cyp^*]_0 - [cyp] + [cyp^*]$ . In sostanza, l'esistenza di tali superfici (che hanno dimensionalità più bassa rispetto al numero delle specie che entrano nello schema cinetico) consente in principio di potere eliminare dei gradi di libertà nella descrizione della cinetica quando essa si svolge sul tratto lento dopo il transiente.

La fenomenologia illustrata per lo schema (1.1.6) sembra essere una caratteristica generale degli schemi cinetici, indipendentemente dal numero di specie/stadi e dal grado di non-linearità del sistema di ODE polinomiali. Le regioni di convergenza delle traiettorie di  $\mathbf{x}(t)$  sono delle ipersuperfici (manifolds) nello spazio delle concentrazioni, le quali, per le caratteristiche appena esposte, prendono il nome di *Slow-Invariant-Manifolds* o brevemente *Slow-Manifolds* (SM nel seguito) [sm1-sm12]. Il termine “invariante” è qui riferito alla importante proprietà che una qualunque traiettoria, quando si porta prossima ad SM, non se ne discosta più fino al raggiungimento dello stato stazionario, cioè tutto il tratto di evoluzione lenta avviene di fatto nelle vicinanze di SM fino al manifold di equilibrio EM. E' da evidenziare subito che, dato uno schema cinetico, possono esistere per esso vari SM di dimensionalità diversa (la quale può essere al più pari a  $N_S - 1$ ). Nei casi ottimali potrebbe verificarsi che esista uno SM di dimensionalità molto minore rispetto al numero totale di specie; ciò risulterebbe vantaggioso per operare una forte riduzione in quegli schemi in cui è coinvolto un grande numero di specie. Ad esempio, per lo schema di combustione dell'idrogeno dato in (1.2.1) si ha che dopo un transiente iniziale emergono diverse correlazioni, tra le quali quella fra le concentrazioni di  $H_2O$  e di  $O_2$  come illustrato nella figura seguente tratta dal ref. [sm1].



**Figura 1.2.3.** L'emergere di correlazione tra concentrazione di specie nella combustione dell'idrogeno; le linee tratteggiate sono traiettorie scelte a caso, la linea continua è la regione Slow-Manifold, e il cerchietto nero indica il punto stazionario.

Come ultima osservazione generale è da rimarcare che, per un dato schema cinetico (quindi a stechiometria fissata), l'*aspetto* delle ipersuperfici Slow-Manifolds è fortemente determinato dai valori delle costanti cinetiche dei vari stadi.

~ 0 ~

Da queste premesse qualitative emerge che la convergenza agli Slow-Manifolds richiama in sé (anche se non in modo chiaro) il concetto chiave di separazione tra evento veloce ed evento lento, sulla base del quale si vuole incentrare una nuova metodologia per ridurre la descrizione della cinetica limitandosi alla parte lenta dell'evoluzione. Tuttavia si pongono numerose domande, tra le quali le prime ad emergere sono le seguenti:

- a) E' possibile (e, se sì, come?) fornire una definizione univoca e non soggettiva di Slow-Manifold che vada oltre il semplice fatto di *osservare* la convergenza delle traiettorie? In altri termini, esiste una condizione matematica che consenta di stabilire in modo certo se un punto nello spazio delle concentrazioni appartiene o meno ad uno SM?

b) E' possibile dare una risposta alla domanda a) andando oltre il puro aspetto geometrico, cioè sfruttando la separazione tra scale temporali degli eventi veloce/lento?

c) E' possibile ottenere forme parametriche per le ipersuperfici SM? Questo servirebbe per potere esplicitare la correlazione tra le concentrazioni da implementarsi poi nella procedura di riduzione della descrizione dell'evoluzione del sistema reattivo sulla parte lenta della cinetica.

d) Dato un generico set iniziale di concentrazioni, è possibile quantificare la *durata* del transiente iniziale? Solo in tal caso sarebbe possibile stabilire “quando” si è vicini allo SM. In connessione con questa domanda ci si chiede anche: è possibile definire un concetto di “distanza” da SM?

Come vedremo più in dettaglio nel capitolo successivo, in Letteratura manca una definizione di SM univoca, cioè già al livello della questione a) manca una risposta chiara sul piano formale. Nella maggior parte dei lavori pubblicati nel corso ormai di decenni (si veda ad esempio le rassegne nei refs [sm1, sm2]) si mira soprattutto ad individuare gli SM sul piano numerico mediante algoritmi che funzionano accuratamente ma non hanno piena giustificazione su base fisica. Inoltre manca un criterio forte per stabilire la condizione di invarianza (attrattività) di una superficie Slow-Manifold individuata mediante tali metodi.

### **1.3 Scopo della tesi, motivazioni, e struttura dell'elaborato.**

In questo progetto di tesi si vuole anzitutto porre l'attenzione sulla *rilevanza* del considerare gli Slow-Manifolds in un progetto di costruzione di metodologie per la riduzione della complessità nella descrizione delle cinetiche chimiche. E' infatti da notare che sebbene il Chimico abbia molta familiarità con equazioni cinetiche costruite sulla base della legge di azione di massa, e le utilizzi in pratica in vari ambiti (da problemi di controllo cinetico in procedure di sintesi, alla verifica dei meccanismi di una reazione complessa), la fenomenologia degli Slow-Manifolds è poco conosciuta.

Il presente lavoro sarà di tipo critico rispetto allo stato dell'arte sulla definizione/identificazione degli SM, e solamente esplorativo sul fronte di tentare di

definire in modo non ambiguo gli SM. In relazione alle questioni poste alla fine della sezione precedente, ci occuperemo soprattutto dei punti a) e b), tentando di trovare una definizione di SM che consenta poi di costruire algoritmi atti alla sua individuazione pratica e possibilmente a basso costo computazionale.

La scelta dell'oggetto di studio è maturata in seguito a riflessioni di varia natura. In primo luogo, pur essendo il problema prettamente matematico e molto astratto (caratterizzazione di un sistema non-lineare di ODE polinomiali), esso costituisce una sfida per il Chimico che solitamente è portato a introdurre delle efficaci e opportune approssimazioni (su base fisica) e ad essere guidato dall'analisi dimensionale delle grandezze che egli manipola in ogni passo di uno sviluppo teorico. Inoltre, sebbene il lavoro esiga un approccio squisitamente matematico e possa apparire molto astratto, non vanno dimenticate le possibili applicazioni pratiche che per ora si possono solo intravedere. Ad esempio, se si interpreta la regione dello spazio delle concentrazioni prossima ad uno SM come una zona di “regolarizzazione” delle traiettorie dove le concentrazioni delle specie sono fortemente correlate pur essendo lontano dall'equilibrio, ecco che appare la connessione tra SM e controllo cinetico di una reazione, e quindi le possibili ricadute sull'ingegneria chimica di costruzione e di gestione dei reattori utilizzati nei processi chimici.

L'elaborato di tesi è strutturato cercando di dare l'idea di “percorso in costruzione”, cioè evidenziando i punti critici e formulando spesso domande che chiudono capitoli e introducono i successivi. Gli elementi di novità saranno presentati in modo speculativo e/o congetturale, per dare l'idea della *necessità* di operare determinate scelte successive. Dopo la presente introduzione, nel capitolo seguente si farà una rassegna sullo stato dell'arte a proposito dei metodi principali per identificare gli Slow-Manifolds; questa ricerca di Letteratura ha costituito il punto di partenza per la nostra esplorazione del problema. Nel capitolo 3 verranno illustrati gli schemi cinetici “modello” che saranno utilizzati per testare in pratica le idee proposte. Nel capitolo 4 verrà illustrato come gli Slow-Manifolds possono essere definiti/identificati per cinetiche lineari, sfruttando proprio la separazione intrinseca delle scale temporali; per tale classe di cinetiche sarà chiarito in cosa si identificano le frequenze (“rates”) caratteristiche, in cosa si concretizza la separazione tra di esse, e quali sono i metodi naturali per individuare senza ambiguità gli Slow-Manifolds. Emergerà che la netta separazione delle scale temporali è condizione necessaria per osservare uno SM, ma si noterà che passando da cinetiche lineari a non-

lineari tale separazione è solo *locale* e pertanto non utile per identificare uno SM e garantirne l'invarianza. Questo limite sulla trasferibilità dei metodi formali da cinetiche lineari a non-lineari ci impone di cambiare strategia, congetturando che il porre i sistemi di equazioni differenziali che descrivono le cinetiche in una forma "universale" possa consentire di cogliere in modo trasparente la convergenza delle traiettorie verso le ipersuperfici SM (dato che esso sembra essere un tratto comune nelle cinetiche chimiche). Nel capitolo 5 presentiamo un cambio di variabili che consente proprio di trasformare il sistema di ODE originario, eq (1.1.4), la cui struttura dipende dallo specifico schema, in una forma effettivamente "universale" libera da parametri e nella quale la dipendenza dallo specifico schema entra solo nell'assegnazione delle condizioni iniziali per le nuove variabili. Nello stesso capitolo saranno caratterizzate tali nuove variabili sia sul piano formale che sul piano numerico usando gli schemi-modello come esempi. La "fenomenologia" che emerge da tali ispezioni numeriche, unitamente al comportamento delle nuove variabili per una cinetica lineare presa come caso-pilota, saranno alla base della formulazione di una congettura e di un algoritmo di ricerca per identificare regioni nello spazio delle concentrazioni ritenute essere prossime allo Slow-Manifold, fino a coincidere con esso per una scelta opportuna dei parametri della ricerca. Questo sarà illustrato nel capitolo 6, nel quale l'algoritmo di ricerca verrà applicato agli schemi-modello adottati, e dove verranno tratte le conclusioni. Nel capitolo 7 si darà lo sguardo d'insieme, si farà un bilancio tra premesse ed esiti dell'indagine, e si elencheranno i punti aperti per possibili sviluppi del lavoro.

## 2. LO STATO DELL'ARTE SUL PROBLEMA SLOW-MANIFOLDS

In questo capitolo di rassegna vengono presentati i principali approcci che riconoscono nell'individuazione/parametrizzazione delle superfici Slow-Manifolds (SM) il primo passo verso la semplificazione della descrizione delle cinetiche chimiche nel tratto di evoluzione lenta verso lo stato stazionario. La panoramica è effettuata basandosi sullo studio di articoli pubblicati in materia nel corso ormai di due decenni, cercando di rielaborare i metodi, uniformare il linguaggio e sintetizzarne solo i contenuti principali. In ogni sezione verranno anche espresse alcune critiche a tali metodi le quali, a nostro avviso, rendono ancora aperta la questione di una definizione univoca di SM invarianti.

Le tecniche più robuste e affinate sono quelle inquadrabili all'interno di categorie ben riconoscibili che rimandano a metodi teorici (anche molto diversi tra loro) sviluppati dai matematici per trattare i sistemi dinamici. Tra queste tecniche, le principali sono 1) quelle che usano approcci perturbativi, 2) quelle in cui si lavora con l'evoluzione di mappe funzionali e loro convergenza a "punti fissi", e 3) quelle tecniche in cui ci si focalizza sulla decomposizione della matrice Jacobiana del problema dinamico (metodi ILDM e ALDM). Un tratto comune dei metodi 1) e 3) è l'uso del concetto di separazione tra scale temporali, il che li rende robusti anche sul piano dell'intuito fisico. Oltre a questi metodi, esiste una vasta gamma di altri approcci a nostro avviso non facilmente riconducibili al concetto di separazione di scale temporali, e che costituiscono procedure indipendenti qui solamente citate (almeno i filoni principali) nella sezione 2.5.

### 2.1 Metodi Perturbativi ("Singular Perturbation Methods")

Questi metodi sfruttano direttamente il concetto di separazione delle scale temporali. Per una presentazione esaustiva si rimanda al ref. [sm8], mentre per una sintesi ed un esempio di applicazione indichiamo il ref. [sm5]. Forniamo nel seguito la nostra formulazione del metodo in termini generali.

Scegliamo arbitrariamente un punto  $\mathbf{x}_0$  nello spazio delle concentrazioni. Utilizzando le grandezze fisiche a disposizione, cioè le concentrazioni delle specie in  $\mathbf{x}_0$  e

le costanti cinetiche  $k_1, k_2, \dots, k_{M_S}$  dello schema, si può *sempre* porre il sistema di ODE originario in una forma riscalata del tipo seguente in cui tutte le variabili (concentrazioni e tempo) sono rese adimensionali dividendole per opportuni fattori di scala,

$$\frac{d}{d\hat{t}} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{x}}^{(1)} \\ \varepsilon \hat{\mathbf{x}}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{v}}^{(1)}(\hat{\mathbf{x}}, \varepsilon) \\ \hat{\mathbf{v}}^{(2)}(\hat{\mathbf{x}}, \varepsilon) \end{pmatrix} \quad (2.1.1)$$

in cui il fattore adimensionale  $\varepsilon$  viene a dipendere dalle concentrazioni in  $\mathbf{x}_0$  (oltre che dalle costanti cinetiche) ed è possibile esprimerlo come rapporto tra due tempi caratteristici:  $\varepsilon(\mathbf{x}_0) = \tau^{(b)}(\mathbf{x}_0) / \tau^{(a)}(\mathbf{x}_0)$ . Il modo in cui le variabili di concentrazione vengono ripartite nei due gruppi  $\hat{\mathbf{x}}^{(1)}$  e  $\hat{\mathbf{x}}^{(2)}$  emerge *naturalmente* dalla procedura di riscalatura stessa che è di volta in volta diversa in base allo schema cinetico in esame; ad esempio, nel lavoro [sm5] questa procedura è illustrata in dettaglio per la cinetica enzimatica di Michaelis-Menten.

Le velocità al secondo membro delle equazioni in (2.1.1) sono sviluppabili in serie di potenze di  $\varepsilon$ ; uguagliando i termini con le stesse potenze al primo e al secondo membro del sistema, si ottiene una gerarchia di sistemi di equazioni accoppiati, ad ognuno dei quali è associato un ordine  $\geq 0$  dello sviluppo in serie. Ora, se per il particolare punto  $\mathbf{x}_0$  scelto risulta realizzata la condizione  $\varepsilon(\mathbf{x}_0) \ll 1$  corrispondente alla netta separazione di scale temporali  $\tau^{(b)}(\mathbf{x}_0) \ll \tau^{(a)}(\mathbf{x}_0)$ , è sufficiente considerare il sistema di ordine zero e trascurare quelli di ordine superiore (che sono contributi perturbativi poco significativi). In tale limite, da eq (2.1.1) segue che  $\hat{\mathbf{v}}^{(2)}(\hat{\mathbf{x}}, \varepsilon = 0) \simeq \mathbf{0}$ . In altri termini, le concentrazioni del gruppo (2) assumono il connotato di “variabili veloci” che evolvono in una scala dei tempi caratterizzata dal tempo medio  $\tau^{(b)}(\mathbf{x}_0)$ , mentre quelle del gruppo (1) sono “variabili lente” che evolvono nella scala temporale caratterizzata dal tempo medio  $\tau^{(a)}(\mathbf{x}_0)$ . Mettendosi nella situazione di transienti veloci già decaduti, lo Slow-Manifold può essere individuato dalla condizione data sopra e qui riscritta tornando alle variabili non riscalate:

$$\mathbf{v}^{(2)}(\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}) = \mathbf{0} \quad (2.1.2)$$



Eq (2.1.2) costituisce un sistema di equazioni algebriche in numero pari alle variabili del set  $\mathbf{x}^{(2)}$ ; in principio, risolvendo tale sistema si può esplicitare il set di variabili “veloci” in termini di quelle “lente”:

$$\text{Per } t \gg \tau^{(b)}(\mathbf{x}_0): \quad \mathbf{x}^{(2)} = \mathbf{F}[\mathbf{x}^{(1)}] \quad (2.1.3)$$

L’equazione trovata stabilisce che per descrivere l’evoluzione del sistema sui tempi lunghi è sufficiente lavorare con il sotto-gruppo di variabili lente  $\mathbf{x}^{(1)}$  (cioè si è effettivamente ottenuta la “riduzione” nella descrizione della cinetica), e fornisce l’equazione dello Slow-Manifold di dimensione pari a quella del set di variabili lente.

La principale critica al metodo perturbativo concerne il fatto che il parametro di controllo  $\varepsilon(\mathbf{x}_0)$  dipende dal punto considerato, e quindi esso cambia non solo scegliendo dei punti a caso nello spazio delle concentrazioni, ma cambia anche prendendo *diversi* punti  $\mathbf{x}_0$  lungo una *stessa* traiettoria. In altri termini, la separazione nelle scale temporali è una proprietà *locale*, e pertanto: a) non c’è garanzia che lungo una traiettoria le variabili di concentrazione siano sempre ripartibili nei gruppi “veloci” e “lente”, e b) non è certo che i due gruppi siano formati sempre dalle stesse variabili. La condizione (2.1.3) potrebbe quindi definire una iper-superficie che solo localmente approssima bene lo SM.

## 2.2 Metodi iterativi (evoluzione di mappe funzionali)

Suddividiamo le componenti del vettore delle concentrazioni  $\mathbf{x}$  in due sotto-gruppi: un sotto-gruppo di variabili adottate come “indipendenti”,  $x_j^{ind}$  con  $j = 1, \dots, n^{ind}$ , e il sotto-gruppo delle rimanenti variabili “dipendenti”,  $x_j^{dip}$  con  $j = 1, \dots, n^{dip}$ , dove  $n^{dip} = N_S - n^{ind}$ . Dalle equazioni che compongono il sistema di ODE si può eliminare la variabile temporale<sup>4</sup> ottenendo, per ogni variabile dipendente, un’equazione del tipo

---

<sup>4</sup> Questo appare chiaro nel caso di una sola variabile indipendente  $x_1^{ind}$ . Nel sistema di ODE abbiamo le equazioni  $dx_j^{dip} / dt = v_j^{dip}(\mathbf{x})$  e  $dx_1^{ind} / dt = v_1^{ind}(\mathbf{x})$ , e dividendo la prima per la seconda membro a membro si ricava  $dx_j^{dip} / dx_1^{ind} = v_j^{dip}(\mathbf{x}) / v_1^{ind}(\mathbf{x})$  per  $j = 1, 2, \dots, N_S - 1$ , in cui la variabile temporale è stata eliminata. Si ha quindi un sistema di  $N_S - 1$  equazioni  $v_j^{dip}(x_1^{ind}, \mathbf{x}^{dip}) - [dx_j^{dip} / dx_1^{ind}] v_1^{ind}(x_1^{ind}, \mathbf{x}^{dip}) = 0$  per le incognite  $x_1^{dip}, x_2^{dip}, \dots, x_{N_S-1}^{dip}$ , il quale può

$$x_j^{dip} = f_j \left[ \frac{\partial x_j^{dip}}{\partial x_1^{ind}}, \frac{\partial x_j^{dip}}{\partial x_2^{ind}}, \dots, \frac{\partial x_j^{dip}}{\partial x_{n^{ind}}^{ind}}, \mathbf{x}_j' \right], \quad j=1,2,\dots,n^{dip} \quad (2.2.1)$$

in cui  $\mathbf{x}_j'$  è l'insieme di tutte le variabili di concentrazione tranne  $x_j^{dip}$ , e dove  $f_j$  è una specifica funzione (qui non esplicitata). Il sistema (2.2.1) si può porre in forma vettoriale come segue,

$$\mathbf{x}^{dip} = \mathbf{f}[\mathbf{x}] \quad (2.2.2)$$

Questo significa che se assegniamo dei valori a tutte le concentrazioni (dipendenti e indipendenti), cioè se specifichiamo il set completo  $\mathbf{x}$ , tramite eq (2.2.2) produciamo dei nuovi valori per le concentrazioni del set  $\mathbf{x}^{dip}$ ; se ora creiamo un nuovo vettore  $\mathbf{x}$  utilizzando tali nuovi valori per le variabili dipendenti unitamente a quelli *fissati* per le variabili indipendenti, e applichiamo ancora eq (2.2.2), produciamo un nuovo set di variabili dipendenti. Con tale nuovo set ripetiamo l'operazione e procediamo in tal modo un determinato numero di volte. La procedura iterativa si può schematizzare così:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{(0)} \rightarrow \mathbf{x}^{(1)} = (\mathbf{x}^{dip^{(0)}}, \mathbf{x}^{ind}) \rightarrow \mathbf{x}^{(2)} = (\mathbf{x}^{dip^{(1)}}, \mathbf{x}^{ind}) \rightarrow \dots \\ \dots \rightarrow \mathbf{x}^{(n)} = (\mathbf{x}^{dip^{(n-1)}}, \mathbf{x}^{ind}) \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

in cui  $\mathbf{x}^{(0)}, \mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}, \dots, \mathbf{x}^{(n)}$  sono i vettori  $\mathbf{x}$  dopo ogni iterazione, composti sempre dalle stesse variabili indipendenti fissate e dalle variabili dipendenti aggiornate secondo  $\mathbf{x}^{dip^{(i)}} = \mathbf{f}[\mathbf{x}^{(i-1)}]$  da eq (2.2.2);  $\mathbf{x}^{(0)}$  è il primo di tali vettori, per il quale le variabili dipendenti  $\mathbf{x}^{dip^{(0)}}$  vengono assegnate arbitrariamente. La sequenza in eq (2.2.3) prende il nome di “mappa funzionale”.

Provando a fare evolvere la mappa (2.2.3) a partire da un set di concentrazioni iniziale per un determinato schema cinetico (e una volta stabilito quali sono le variabili dipendenti e quali le indipendenti), ciò che si nota è che il vettore  $\mathbf{x}^{(n)}$  tende a stabilizzarsi, cioè diventa quello che chiama un “punto fisso” della mappa, e a giacere proprio sulla regione dello SM. Questo è stato notato e discusso da Fraser, Roussel e collaboratori in diversi articoli, nei quali il metodo è stato applicato prima al semplice

---

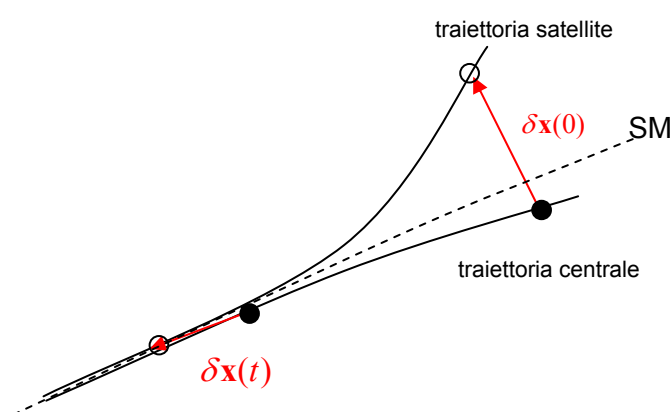
essere risolto se sono forniti come parametri  $x_1^{ind}$  e le derivate  $dx_j^{dip} / dx_1^{ind}$ . Immaginando di estendere questa procedura nel caso di più variabili indipendenti si ottiene l'equazione (2.2.1).

schema cinetico di Lindemann in cui una sola specie è indipendente [sm4], e poi a casi con più variabili indipendenti [sm5].

L'evoluzione di una mappa iterativa pone problemi di convergenza al “punto fisso” se il numero di variabili di concentrazione in gioco è elevato, e anche la scelta delle condizioni di partenza è un aspetto critico. Sono note condizioni patologiche di questo algoritmo per sistemi a dimensionalità alta [sm6]. In secondo luogo, non c'è una evidente relazione tra l'ordine progressivo nel ciclo di iterazione (verso il “punto fisso” della mappa) e la variabile temporale (verso lo SM); in altre parole si perde la connessione con il concetto di separazione delle scale temporali.

### 2.3 “Intrinsic Low-Dimensional Manifolds” (ILDM) di Maas e Pope

Il metodo proposto da Maas e Pope [sm1, sm2, sm10] parte col considerare una traiettoria centrale di riferimento nello spazio delle concentrazioni,  $\mathbf{x}_0(t)$ , e una traiettoria “satellite”  $\mathbf{x}(t)$  molto vicina alla prima all'istante iniziale. Ad ogni istante  $t$  si considera il vettore-scostamento  $\delta\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_0(t)$  tra l'una e l'altra traiettoria; nel tempo tale vettore evolve e, intuitivamente, se entrambe le traiettorie convergono allo Slow-Manifold,  $\delta\mathbf{x}(t)$  deve rimanere piccolo in modulo e tendere a giacere tangente allo SM stesso; in altri termini, esso subisce una “contrazione” (veloce) nelle direzioni ortogonali alla superficie SM. Il concetto è rappresentato in forma pittorica in figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1.** Evoluzione del vettore-scostamento tra una traiettoria satellite ed una traiettoria centrale di riferimento. I cerchietti pieni (o vuoti) rappresentano punti sulla traiettoria centrale (o satellite) al tempo iniziale e dopo un tempo  $t$ .

Sviluppiamo ora il campo di velocità in serie di potenze delle concentrazioni attorno al punto  $\mathbf{x}_0$  sulla traiettoria centrale; troncando al primo ordine si ha  $\mathbf{v}(\mathbf{x}) \simeq \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) + \mathbf{J}(\mathbf{x}_0)(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ , dove  $\mathbf{J}(\mathbf{x}_0)$  è la matrice Jacobiana del campo vettoriale delle velocità, di dimensioni  $N_S \times N_S$  ed elementi

$$J_{ij}(\mathbf{x}_0) = \left. \frac{\partial v_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} \quad (2.3.1)$$

Tenendo presente che  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{x})$  e  $\dot{\mathbf{x}}_0 = \mathbf{v}(\mathbf{x}_0)$ , prendendo la differenza tra i due vettori e usando la eq (2.3.1) si ottiene la seguente equazione per l'evoluzione del vettore-scostamento,

$$\frac{d(\delta\mathbf{x})}{dt} \simeq \mathbf{J}(\mathbf{x}_0(t))\delta\mathbf{x} \quad (2.3.2)$$

in cui il “circa uguale” è dovuto al troncamento lineare. A questo punto viene fatta una seconda approssimazione molto forte: anche se la matrice Jacobiana in eq (2.3.2) dipende intrinsecamente dal tempo in quanto il punto  $\mathbf{x}_0$  “scorre” lungo la traiettoria centrale, si assume che, all'interno di una (seppure non specificata) finestra temporale, tale dipendenza sia debole e trascurabile. Quindi l'eq (2.3.2) viene ulteriormente approssimata nella forma seguente:

$$\frac{d(\delta\mathbf{x})}{dt} \simeq \mathbf{J}(\mathbf{x}_0(0))\delta\mathbf{x} \quad (2.3.3)$$

in cui la matrice è valutata nel punto *iniziale* del segmento di traiettoria centrale.

L'eq (2.3.3) descrive una dinamica lineare per il vettore  $\delta\mathbf{x}$ , dato che la matrice  $\mathbf{J}(\mathbf{x}_0(0))$  è costante. Per risolvere agevolmente tale sistema è conveniente procedere facendo l'analisi agli autovalori/autovettori della matrice  $\mathbf{J}$ :<sup>5</sup>

$$\mathbf{J}\mathbf{V} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda} \quad (2.3.4)$$

dove  $\mathbf{V}$  è la matrice degli autovettori (generalmente complessi dato che  $\mathbf{J}$  non è simmetrica<sup>6</sup>) e  $\mathbf{\Lambda}$  è la matrice diagonale degli autovalori (generalmente complessi); entrambe queste matrici dipendono da  $\mathbf{x}_0(0)$ , ma per brevità si ometterà di specificarlo.

La soluzione di eq (2.3.3) è data da

$$\delta\mathbf{x}(t) = e^{\mathbf{J}t} \delta\mathbf{x}(0) = \mathbf{V}e^{\mathbf{\Lambda}t}\mathbf{V}^{-1}\delta\mathbf{x}(0) \quad (2.3.5)$$

<sup>5</sup> Questo tipo di procedura sarà ripresa e discussa in maggior dettaglio nel capitolo 4.

<sup>6</sup>  $\mathbf{J}$  è reale ma non simmetrica, quindi non è Hermitiana.

e si può riscrivere come

$$\delta \mathbf{x}(t) = \sum_{m=1}^{N_S} e^{\lambda_m t} \mathbf{w}_m \quad (2.3.6)$$

con gli  $N_S$  vettori  $\mathbf{w}_m$  dati da

$$(\mathbf{w}_m)_j = V_{jm} \left( \mathbf{V}^{-1} \delta \mathbf{x}(0) \right)_m \quad (2.3.7)$$

Il generico vettore  $m$ -esimo, che dipende dal vettore-scostamento iniziale  $\delta \mathbf{x}(0)$  e dalla scelta del punto iniziale  $\mathbf{x}_0(0)$ , non è altro che l'autovettore  $m$ -esimo (colonna  $m$  della matrice  $\mathbf{V}$ ) moltiplicato per un fattore costante. Eq (2.3.6) stabilisce quindi che  $\delta \mathbf{x}(t)$  è decomposto sulla base degli autovettori della matrice jacobiana, e i pesi dell'espansione hanno una dipendenza temporale regolata dagli autovalori; le parti immaginarie degli autovalori producono oscillazioni delle proiezioni di  $\delta \mathbf{x}(t)$  lungo le direzioni degli autovettori, mentre le parti reali (che sono necessariamente negative per avere convergenza verso lo stato stazionario) producono il rilassamento.

Ipotizziamo ora che il gruppo degli  $N_S$  autovalori si possa ripartire in due sottogruppi: un insieme di autovalori “lenti” (*slow*)  $\lambda_i^s$ , e un insieme di autovalori “veloci” (*fast*)  $\lambda_j^f$ , identificabili se si possono specificare due *rates*  $\omega_a \gg \omega_b$  e  $\omega_b < 0$  tali da fare valere la seguente condizione sulle parti reali [sm2]:

$$\text{Re} \left\{ \lambda_i^s \right\} \geq \omega_a > \omega_b \gg \text{Re} \left\{ \lambda_j^f \right\} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, n^s \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n^f \quad (2.3.8)$$

In questo caso, gli autovalori “veloci” producono il rilassamento rapido, e nel sottospazio individuato dagli autovettori ad essi associati avviene la “contrazione” rapida tra le due traiettorie; il sottospazio formato dagli autovettori corrispondenti agli autovalori “lenti” identifica invece la regione verso la quale il vettore-scostamento viene attratto e in prossimità della quale la successiva evoluzione è lenta.

In sostanza, se indichiamo con  $\mathbf{v}_1^f, \mathbf{v}_2^f, \dots, \mathbf{v}_{n^f}^f$  gli autovettori associati agli autovalori veloci, allora lo Slow-Manifold ( $N_S - n^f$ )-dimensionale viene *definito* come l'insieme dei punti  $\mathbf{x}_0$  nello spazio delle concentrazioni sui quali il vettore-velocità è ortogonale a tali autovettori:

$$\mathbf{x}_0 \in \text{SM} \quad \text{se} \quad \mathbf{v}(\mathbf{x}_0) \cdot \mathbf{V}_j^f(\mathbf{x}_0) = 0 \quad \text{per ogni } j = 1, 2, \dots, n^f \quad (2.3.9)$$

La principale critica al metodo ILDM è la sua natura *locale*: non c'è garanzia che lo SM individuato da eq (2.3.9) sia invariante, cioè attrattivo fino allo stato stazionario per una traiettoria-satellite nelle vicinanze di  $\mathbf{x}_0$  al tempo iniziale. La principale ragione sta nel fatto che è difficile controllare gli effetti del porre costante la matrice Jacobiana lungo una traiettoria. Inoltre, può esserci una ambiguità/soggettività nella identificazione delle due frequenze  $\omega_a \gg \omega_b$  e  $\omega_b < 0$  da usarsi in eq (2.3.8) per ripartire gli autovalori. Infine, il metodo è pesante a livello computazionale in quanto deve essere fatta l'analisi agli autovettori/autovalori della matrice Jacobiana in ogni punto dello spazio delle concentrazioni, e verificare la condizione (2.3.9).

## 2.4 “Attracting Low-Dimensional Manifolds” (ALDM)

Il problema dell'invarianza non garantita per gli Slow-Manifolds individuati come ILDM è affrontato modificando tale metodo “locale” nel tentativo di renderlo “globale” [sm1]. Il punto di partenza del metodo ALDM consiste ancora nel considerare il vettore-scostamento  $\delta\mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$  per una traiettoria satellite rispetto ad una centrale, e di considerarne l'evoluzione temporale entro l'approssimazione lineare eq (2.3.2). La differenza rispetto al metodo ILDM sta nel considerare la dipendenza temporale della matrice Jacobiana, dovuta al fatto che il punto  $\mathbf{x}_0$  scorre lungo la traiettoria centrale.

Si consideri un segmento di traiettoria centrale tra il tempo 0 e il tempo  $t$ . Se il tempo  $t$  è sufficientemente piccolo, allora la soluzione di eq (2.3.2) può essere bene approssimata da

$$\text{per } t \text{ sufficientemente piccoli : } \delta\mathbf{x}(t) \simeq e^{t\bar{\mathbf{J}}(t)}\delta\mathbf{x}(0) \quad , \quad \bar{\mathbf{J}}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t dt' \mathbf{J}(\mathbf{x}_0(t')) \quad (2.4.1)$$

A differenza della procedura ILDM in cui si consideravano gli autovalori della matrice  $\mathbf{J}(\mathbf{x}_0(0))$  valutata nel punto iniziale della traiettoria centrale, gli autovalori da considerare ora sono quelli di  $\bar{\mathbf{J}}(t)$ , che è interpretabile come la matrice Jacobiana *mediata* sul segmento di traiettoria. Anche in questo caso, se gli autovalori sono ripartibili in due sotto-gruppi “veloci” e “lenti” in base alle loro parti reali (si veda il discorso fatto in sezione 2.3), allora lo Slow-Manifold è identificato come il sottospazio mappato dagli autovettori corrispondenti agli autovalori “lenti”. A differenza del metodo ILDM, che è

intrinsecamente *locale*, il metodo ALDM è *globale* e dovrebbe garantire la condizione di invarianza dello Slow-Manifold così identificato.

In generale, in fase applicativa il metodo ALDM fornisce una buona approssimazione degli Slow-Manifolds [sm1]. Tuttavia esso è computazionalmente ancora più pesante rispetto allo ILDM data la necessità di integrare la matrice Jacobiana lungo una traiettoria. Inoltre il metodo è solo apparentemente globale, dato che è comunque necessario specificare un intervallo di tempo entro il quale si valuta l'attrattività di una traiettoria di riferimento rispetto a quelle satelliti. Lo SM così individuato ha quindi una dipendenza dall'estensione della finestra temporale considerata oltre che, ovviamente, dal punto di inizio del segmento di traiettoria centrale.

## 2.5 Altri metodi

Diversi metodi presentati in Letteratura non sono facilmente riconducibili al concetto di separazione nelle scale temporali. Tra questi citiamo i “Trajectories Methods” [sm1], che consistono nel seguire diverse traiettorie che partono da punti molto lontani dallo stato stazionario (addirittura da regioni non-fisiche con concentrazioni negative, purché poi si raggiunga lo stato stazionario); se si immagina di escludere per ogni traiettoria un tratto iniziale *sufficientemente lungo* (quello corrispondente al transiente), l'insieme dei tratti rimanenti fornisce una “tessitura” dello Slow-Manifold. Ovviamente questo approccio è puramente utilitaristico; inoltre manca un criterio di controllo su *quali* sono i tratti iniziali di traiettorie che devono essere esclusi.

Altri approcci alla identificazione degli SM si basano su concetti mutuati dalla Termodinamica di non-equilibrio. Tra questi citiamo la “Thermodynamically consistent version of ILDM” [sm2] e il recente metodo del “Minimal Entropy Production Trajectories (MEPT)” [sm11, sm12]. Nei due approcci viene adottata come linea-guida il fatto che il sistema reattivo evolve verso lo stato di equilibrio 1) tendendo al minimo di energia libera (di Helmholtz) e 2) al massimo di entropia ma con la minima velocità di produzione di essa. Nel caso 1) si identifica lo SM come la regione nello spazio delle concentrazioni nella quale l'energia libera decresce localmente lungo la direzione del campo di velocità; nel caso 2) lo SM viene identificato individuando le traiettorie lungo le quali la somma delle velocità di produzione di entropia dei vari stadi risulta minima, cioè lungo le quali il sistema sta tendendo *lentamente* verso l'equilibrio. Nonostante tali

approcci abbiano una giustificazione fisica per il Chimico, a nostro avviso rimane tuttavia un problema di base: non c'è un legame giustificato tra i vincoli termodinamici invocati e il *modello* della legge di azione di massa la quale regola *come* il sistema tende nel tempo all'equilibrio partendo anche da punti iniziali molto lontani da esso; tale legame c'è formalmente solo nelle vicinanze dell'equilibrio stesso [net], ma esso si perde lontano dall'equilibrio dove invece questi metodi continuano ad essere applicati e possono quindi introdurre forzature.

## 2.6 Sguardo d'insieme sulle problematiche

I metodi principali per identificare uno Slow-Manifold si basano sull'esistenza di separazione delle scale temporali nel processo cinetico (anche se le *rates* caratteristiche assumono significati diversi passando da un approccio all'altro). Tali metodi si basano su tecniche perturbative applicate all'analisi della regolarizzazione della *singola traiettoria*, oppure (metodi ILDM e ALDM) implementano l'idea di contrazione di *più traiettorie* verso lo SM e riducono la dinamica del vettore-scostamento tra di esse ad una forma lineare in modo da potere applicare metodi standard quali l'analisi agli autovalori/autovettori della matrice Jacobiana.

Ciò che viene raggiunta è, di fatto, una serie di condizioni matematiche o di procedure algoritmiche ognuna delle quali definisce una *determinata* superficie nello spazio delle concentrazioni; che tale superficie sia effettivamente lo SM, o sia molto prossima (e quanto?) ad esso, e che il metodo non abbia patologie (e quali?), rimane una questione aperta. In particolare, la separazione tra le scale temporali di eventi veloci/lenti è solo *locale* (cioè non univoca e non persistente nel tempo); ciò può rendere ambigua l'identificazione degli SM, e non consente di assicurare che essi siano invarianti, cioè che siano degli "attrattori" *persistenti* per le traiettorie fino allo stato stazionario. Anche il metodo più robusto, cioè la costruzione degli ALDM, è solo apparentemente globale; per renderlo effettivamente globale, e quindi garantire la condizione di invarianza, occorrerebbe valutare la matrice Jacobiana media in eq (2.4.1) su traiettorie infinitamente lunghe. Ciò non pone solo un problema di calcolo numerico esoso, ma anche quello relativo al controllo dell'accumulo di effetti dovuti all'esponenzializzazione praticata in eq (2.4.1) che, a rigore, è giustificata solo su intervalli di tempo brevi.



### 3. SCHEMI CINETICI ADOTTATI COME MODELLI NEL LAVORO DI TESI

Nei primi due capitoli è stato introdotto l'argomento di interesse ed è stata fatta una panoramica sui filoni metodologici relativi all'identificazione delle superfici Slow-Manifold. Allo scopo di avvicinarci al versante pratico, in questo capitolo presentiamo quattro schemi cinetici, a basso numero di specie e di stadi, che verranno utilizzati come modelli in questo elaborato per fare emergere i fenomeni oggetto di studio e per testare gli approcci tentati e le ipotesi/congetture formulate per definire gli Slow-Manifolds. Anticipiamo che nei primi tre schemi vi è una specie che viene *solo* prodotta "irreversibilmente" (non vi è cioè alcun canale reattivo che porta alla scomparsa di tale specie), mentre nel quarto schema tutte le specie vengono sia prodotte che eliminate.

Definiti i modelli, essi sono studiati dopo avere assegnato dei valori alle costanti cinetiche dei vari stadi. Come già evidenziato, anche se la fenomenologia è indipendente dalla scelta dei valori delle costanti cinetiche, l' "aspetto" degli Slow-Manifolds è fortemente determinato da essi.<sup>7</sup>

Gli studi presentati vanno intesi come "esperimenti numerici" nel presente lavoro di tesi. Sono stati scritti *ex-novo* dei codici in Fortran<sup>77</sup> e Matlab per effettuare il calcolo numerico; per ogni schema, il sistema di ODE è stato integrato sfruttando l'algoritmo di Newton<sup>8</sup> e si sono visualizzati e interpretati i risultati per mezzo di adeguati programmi di plottaggio (Origin, Matlab, Qtiplot, Gnu Plot...). I calcoli sono stati eseguiti utilizzando un calcolatore della Sala Calcolo del Gruppo di Chimica Teorica (processori Intel Core 2 Duo CPU E6550 @ 2,33 GHz, 2.0 GB RAM) e un computer personale (processori Intel Core 2 Duo CPU T7250 @ 2.00 GHz, 2.0 GB RAM).

---

<sup>7</sup> Anche se è stata esplorata in alcuni casi, in questo elaborato non è discussa la dipendenza delle superfici SM dai valori delle costanti cinetiche.

<sup>8</sup> L'algoritmo di Newton applicato all'integrazione di un sistema di ODE nella variabile temporale consiste nella propagazione delle variabili dal tempo attuale  $t_0$  al tempo successivo  $t_0 + \delta t$  mediante l'approssimazione lineare  $\mathbf{x}(t_0 + \delta t) = \mathbf{x}(t_0) + \dot{\mathbf{x}}(t_0)\delta t$  dove  $\dot{\mathbf{x}}(t_0)$  è il vettore delle velocità all'istante attuale. Ovviamente l'approssimazione è tanto migliore quanto più l'intervallo  $\delta t$  è piccolo, e la qualità dei calcoli presentati in questo lavoro è stata controllata in termini di convergenza (entro l'accuratezza voluta) dei profili temporali rispetto al progressivo decremento di  $\delta t$ .

**Avvertenza sulle dimensioni fisiche di variabili/parametri utilizzati:** in tutti i diagrammi presentati nel seguito dell'elaborato, le concentrazioni delle specie si intendono implicitamente espresse usando come unità di misura una concentrazione volumetrica  $c_s$  non specificata; conseguentemente, una costante cinetica di ordine  $n$  è espressa in unità  $c_s^{-(n-1)} s^{-1}$ .

### 3.1 Schema 1: cinetica lineare con prodotto che si forma irreversibilmente

Il primo schema è la seguente cinetica "lineare"



in cui due specie  $X$  e  $Y$  vengono convertite nel prodotto  $P$ . A tale schema è associato il seguente sistema di ODE:

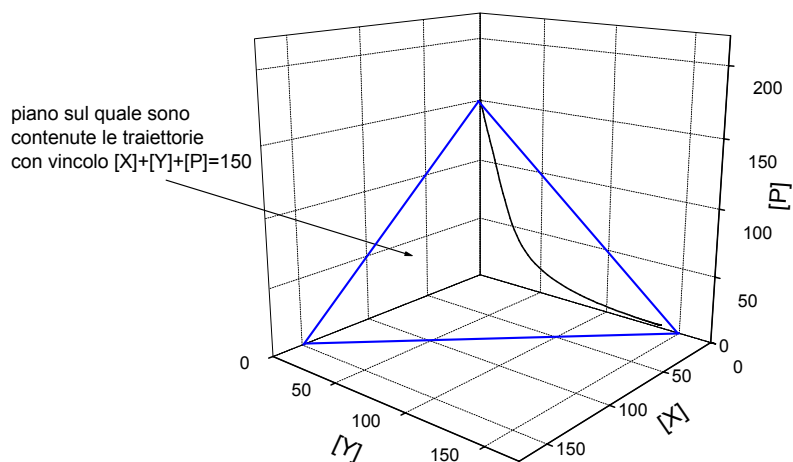
$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[X] = -k_1[X] + k_2[Y] \\ \frac{d}{dt}[Y] = +k_1[X] - k_2[Y] - k_3[Y] \\ \frac{d}{dt}[P] = +k_3[Y] \end{cases} \quad (3.1.1)$$

Osservando l'ultima equazione si nota che vale sempre  $d[P]/dt > 0$  procedendo verso lo stato stazionario, cioè che la specie-prodotto  $P$  può solo formarsi e che la sua concentrazione è vincolata a crescere nel tempo. E' ovvio quindi che il punto stazionario è rappresentato dalla totale conversione delle specie  $X$  e  $Y$  in  $P$ . Il vincolo stechiometrico sulle concentrazioni è ottenuto osservando che  $d[X]/dt + d[Y]/dt + d[P]/dt = 0$  ad ogni istante, dal quale segue che

$$[X] + [Y] + [P] = \text{cost} = [X]_0 + [Y]_0 + [P]_0 \quad (3.1.2)$$

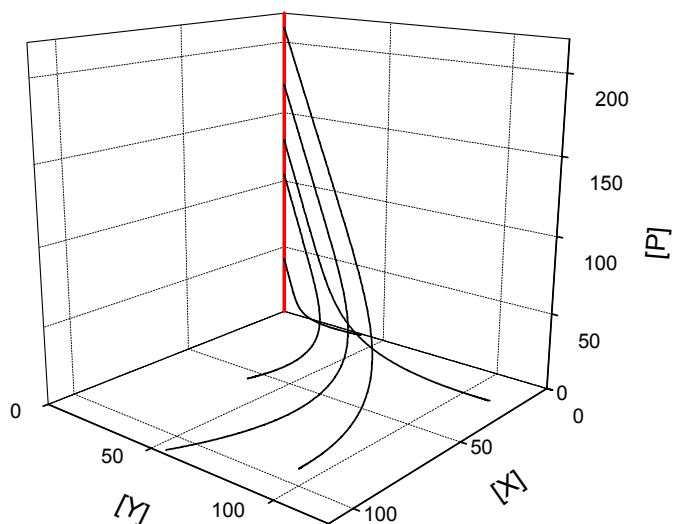
Questo vincolo stabilisce che ogni traiettoria è costretta a giacere sul piano, descritto da tale equazione, che contiene il punto individuato dalle condizioni iniziali  $[X]_0, [Y]_0, [P]_0$ .

Un esempio di tali piani è dato in figura 3.1.1.



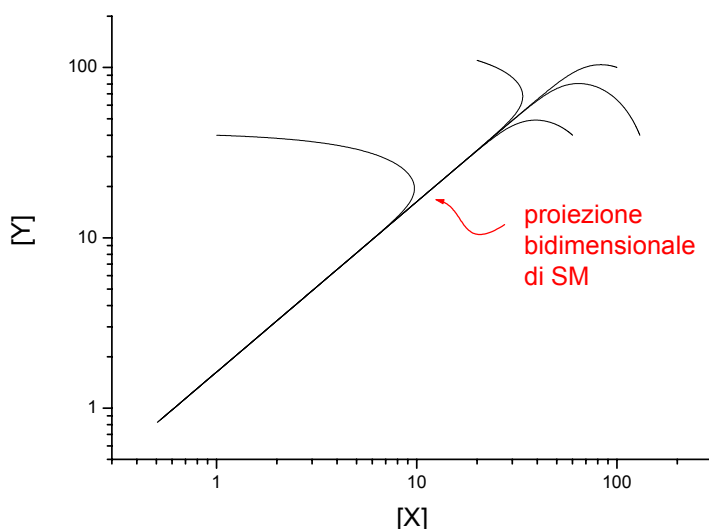
**Figura 3.1.1.** Un esempio di piano sul quale sono confinate le traiettorie sotto il vincolo stechiometrico  $[X]+[Y]+[P]=\text{cost.}$

Per i calcoli numerici abbiamo assegnato alle costanti cinetiche i seguenti valori arbitrari:  $k_1 = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$  e  $k_3 = 0.6 \text{ s}^{-1}$ . Alcune traiettorie sono diagrammate in figura 3.1.2.



**Figura 3.1.2.** Varie traiettorie nello spazio delle concentrazioni per lo Schema 1. In rosso è rappresentato il manifold di equilibrio (EM).

Ciò che si nota è la convergenza delle traiettorie verso la superficie SM, la quale risulta essere ortogonale al piano  $[X]-[Y]$ <sup>9</sup>, per poi raggiungere il manifold di equilibrio (EM) che è l'asse della concentrazione  $[P]$ . Il fatto che SM sia ortogonale al piano  $[X]-[Y]$  è conseguenza della formazione irreversibile del prodotto. Infatti, l'evoluzione di  $[X]$  e di  $[Y]$  è interamente determinata dalle prime due equazioni del sistema (3.1.1) nelle quali non entra  $[P]$ . Ciò implica che se le traiettorie convergono verso SM, tale superficie deve necessariamente correlare  $[X]$  a  $[Y]$  indipendentemente dal valore attuale di  $[P]$ , e quindi SM deve essere ortogonale al piano  $[X]-[Y]$ . Questo fatto consente di passare dalla rappresentazione tridimensionale data in figura 3.1.2 alla più agevole proiezione bidimensionale mostrata nella figura seguente (ricordando comunque che lo SM si sviluppa “in verticale”).



**Figura 3.1.3.** Proiezione bidimensionale di varie traiettorie per lo Schema 1 (le stesse mostrate in figura 3.1.2).

<sup>9</sup> Nel capitolo 4 si dimostrerà che tale superficie SM è un piano.

### 3.2 Schema 2: cinetica del secondo ordine con prodotto che si forma irreversibilmente secondo il meccanismo di Lindemann

Il secondo schema-modello che presentiamo è il meccanismo di Lindemann nella sua formulazione originaria, impiegato per spiegare il decorso delle reazioni unimolecolari in fase gassosa. Tale schema è lo stesso preso come caso esemplare nel capitolo introduttivo. Come per lo Schema 1, esso coinvolge tre specie in tre stadi,



ma il relativo sistema di ODE è non-lineare:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[X] = -k_1[X]^2 + k_2[X][Y] \\ \frac{d}{dt}[Y] = +k_1[X]^2 - k_2[X][Y] - k_3[Y] \\ \frac{d}{dt}[P] = +k_3[Y] \end{cases} \quad (3.2.1)$$

Il vincolo stechiometrico sulle concentrazioni risulta ancora essere

$$[X] + [Y] + [P] = \text{cost} = [X]_0 + [Y]_0 + [P]_0 \quad (3.2.2)$$

e quindi le singole traiettorie sono costrette a giacere sui piani descritti da tale equazione. Anche nello Schema 2 vi è una “specie-prodotto” che si forma irreversibilmente e, sulla base di quanto discusso per lo Schema 1, è quindi sufficiente diagrammare le proiezioni delle traiettorie nel piano  $[X]-[Y]$ , tenendo sempre presente che la superficie di SM si svolge in verticale. Nei profili che presentiamo, i calcoli sono stati effettuati attribuendo alle costanti cinetiche gli stessi valori usati nel ref. [\[sm4\]](#):  $k_1 = 2 \text{ c}_s^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ c}_s^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_3 = 0.6 \text{ s}^{-1}$ , intendendo le concentrazioni espresse in unità  $\text{c}_s$ . Alcune proiezioni bidimensionali delle traiettorie sono diagrammate in figura 3.2.1, e si nota che esse convergono verso una superficie SM.

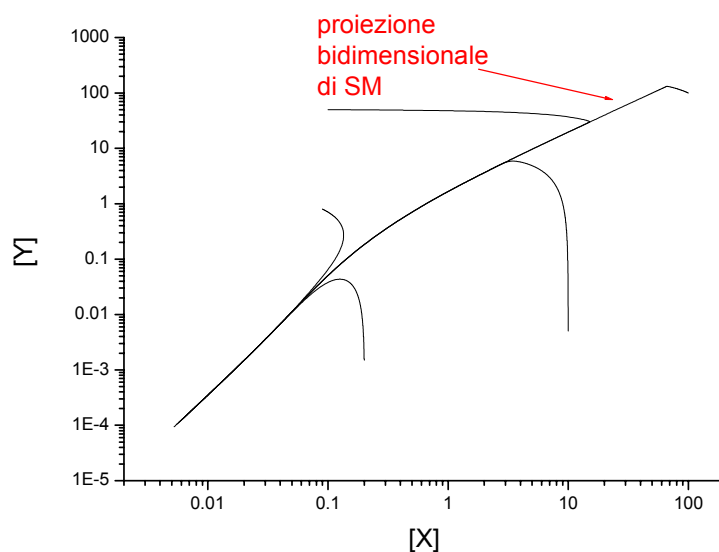
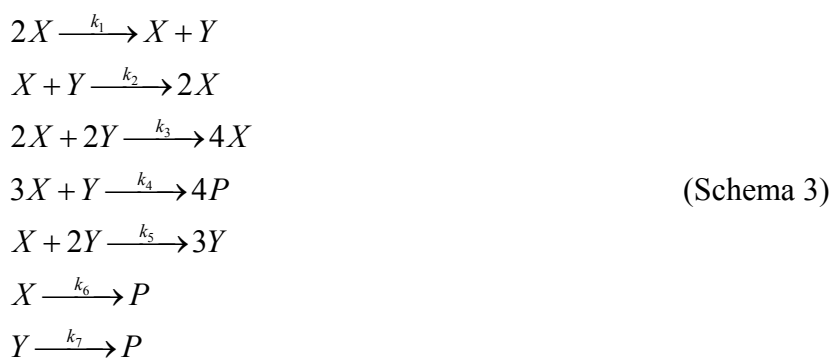


Figura 3.2.1. Proiezione bidimensionale di varie traiettorie per lo Schema 2.

### 3.3 Schema 3: cinetica altamente non-lineare con prodotto che si forma irreversibilmente

Il terzo schema è ottenuto a partire dallo Schema 2 introducendo nuovi stadi elementari per esaltare il carattere non-lineare:



Il relativo sistema di ODE è

$$\begin{cases}
 \frac{d}{dt}[X] = -k_1[X]^2 + k_2[X][Y] + 2k_3[X]^2[Y]^2 - 3k_4[X]^3[Y] - k_5[X][Y]^2 - k_6[X] \\
 \frac{d}{dt}[Y] = +k_1[X]^2 - k_2[X][Y] - 2k_3[X]^2[Y]^2 - k_4[X]^3[Y] + k_5[X][Y]^2 - k_7[Y] \\
 \frac{d}{dt}[P] = +4k_4[X]^3[Y] + k_6[X] + k_7[Y]
 \end{cases}
 \tag{3.3.1}$$

al quale corrisponde lo stesso vincolo stechiometrico che vale per gli schemi 1 e 2:

$$[X]+[Y]+[P]=\text{cost}=[X]_0+[Y]_0+[P]_0 \quad (3.3.2)$$

I calcoli per lo Schema 3 sono stati effettuati con i seguenti valori delle costanti cinetiche:

$$k_1=2 \text{ c}_s^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_2=0.2 \text{ c}_s^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_3=1.5 \text{ c}_s^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad k_4=1 \text{ c}_s^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad k_5=3 \text{ c}_s^{-2} \text{ s}^{-1},$$

$$k_6=1.6 \text{ s}^{-1}, \quad k_7=4 \text{ s}^{-1}.$$

Come già fatto notare sopra, dato che la specie-prodotto  $P$  si forma solamente, possiamo limitarci a considerare l'andamento delle traiettorie proiettate sul piano  $[X]-[Y]$  (sempre ricordando che SM è ortogonale a tale piano). Alcuni profili sono mostrati in figura 3.3.1, dove si nota la presenza dello SM verso il quale le traiettorie convergono.

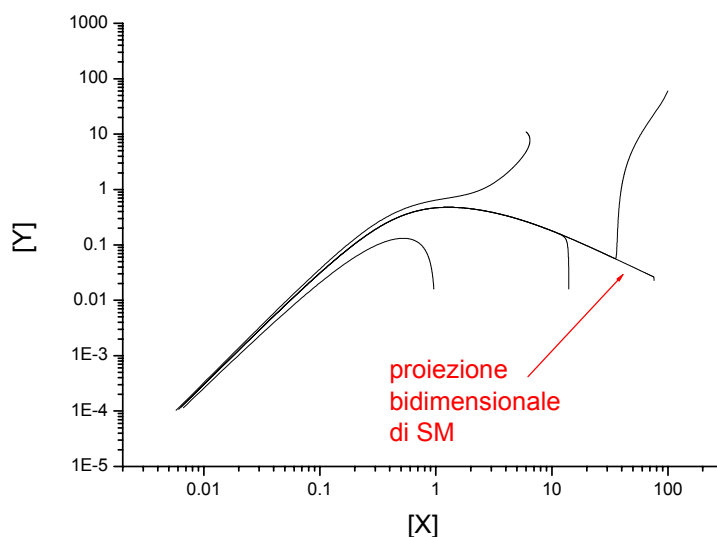
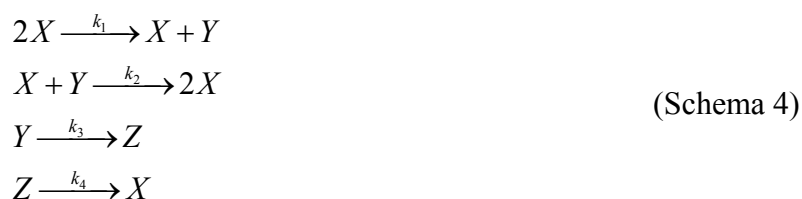


Figura 3.3.1. Proiezione bidimensionale di varie traiettorie per lo Schema 3.

### 3.4 Schema 4: cinetica non-lineare senza formazione irreversibile di prodotti

L'ultimo schema-modello adottato è ottenuto modificando lo Schema 2 in modo tale che nessuna specie si formi solamente o venga eliminata solamente:



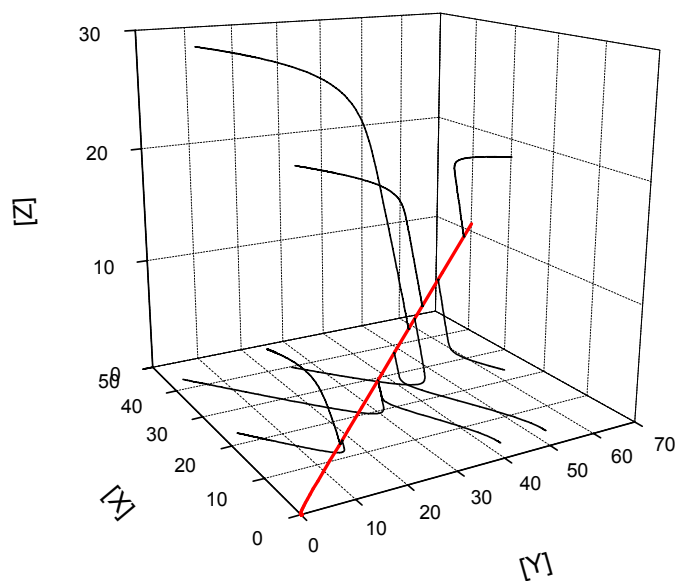
Il relativo sistema di ODE è il seguente,

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}[X] = -k_1[X]^2 + k_2[X][Y] + k_4[Z] \\ \frac{d}{dt}[Y] = +k_1[X]^2 - k_2[X][Y] - k_3[Y] \\ \frac{d}{dt}[Z] = +k_3[Y] - k_4[Z] \end{cases} \quad (3.4.1)$$

al quale compete il vincolo stechiometrico

$$[X] + [Y] + [Z] = \text{cost} = [X]_0 + [Y]_0 + [Z]_0 \quad (3.4.2)$$

I calcoli per lo Schema 4 sono stati effettuati per  $k_1 = 2 \text{ c}_s^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ c}_s^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 0.6 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 3.0 \text{ s}^{-1}$ . In questo caso, proiezioni bidimensionali delle traiettorie non forniscono una descrizione completa della dinamica del sistema, e occorre rappresentarle nello spazio delle concentrazioni completo come in figura:



**Figura 3.4.1.** Varie traiettorie nello spazio delle concentrazioni per lo Schema 4. Lo SM si “intravede” come la superficie verso la quale convergono le traiettorie. In rosso è rappresentato il manifold di equilibrio (EM).



Osservando la figura in prospettiva, lo SM si può intravedere come la superficie verso la quale le varie traiettorie sembrano “schiacciarsi” prima di raggiungere i punti stazionari sul manifold di equilibrio<sup>10</sup>.

---

<sup>10</sup> Nel particolare caso, imponendo la condizione di stazionarietà, si dimostra che EM è la curva  $(x, y(x), z(x))$  con  $y(x) = k_1 x^2 / (k_2 x + k_3)$  e  $z(x) = k_1 k_3 x^2 / [k_4 (k_2 x + k_3)]$ .



## 4. SEPARAZIONE DELLE SCALE TEMPORALI E SLOW-MANIFOLDS NELLE CINETICHE LINEARI

La rassegna fatta nel capitolo 2 si è chiusa con la seguente critica ai metodi utilizzati per definire/costruire iper-superfici da identificarsi con gli Slow-Manifolds in prossimità dei quali si svolge la “parte lenta” dell’evoluzione del sistema reattivo verso l’equilibrio: la separazione nella scala temporale tra eventi veloce/lento è solo *locale*, cioè essa stessa si modifica *nel tempo* durante l’evoluzione del sistema. Inoltre, e soprattutto, cambiano *nel tempo* le direzioni stesse (nello spazio delle concentrazioni) lungo le quali avvengono i rilassamenti veloce/lento. Tuttavia, questi concetti sono rimasti finora vaghi ed è ora necessaria una chiara specificazione almeno per un caso speciale.

In questo capitolo trattiamo il caso di cinetiche lineari (Schema 1) in cui la separazione nella scala temporale e le direzioni dei rilassamenti sono permanenti nel tempo; vedremo esattamente quali sono le *rates* grandi e piccole che regolano gli eventi veloce e lento rispettivamente, sarà chiarito come si identificano le corrispondenti direzioni di rilassamento, e come si individua senza ambiguità la superficie SM in questo caso speciale. Vedremo anche che il caso di cinetiche lineari, purtroppo, non è un caso esemplare: pur essendo la fenomenologia SM qualitativamente simile passando da cinetiche lineari a cinetiche non-lineari (schemi 2, 3, 4), i metodi formali non sono trasferibili tal quali dalle une alle altre.

### 4.1 Come lo Slow-Manifold emerge dall’analisi di autovalori/autovettori della matrice di rilassamento per cinetiche lineari ...

Consideriamo in tutta generalità una cinetica lineare descritta dal seguente sistema di ODE scritto in forma matriciale

$$\dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{K} \mathbf{x} \tag{4.1.1}$$

dove  $\mathbf{K}$  è la matrice “di rilassamento” costruita sulla base della stechiometria degli stadi e delle costanti cinetiche del primo ordine (nel seguito si farà l’esempio per lo Schema 1).<sup>11</sup>

La soluzione del sistema è analitica:

$$\mathbf{x}(t) = e^{-\mathbf{K}t} \mathbf{x}(0) \quad (4.1.2)$$

Per valutare l’esponenziale di matrice in eq (4.1.2) è conveniente diagonalizzare la matrice  $\mathbf{K}$  trovandone gli autovalori e gli autovettori [mat1],

$$\mathbf{K}\mathbf{V} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda} \quad (4.1.3)$$

dove  $\mathbf{\Lambda}$  è la matrice diagonale degli autovalori e  $\mathbf{V}$  è la matrice le cui colonne sono gli autovettori associati. Essendo  $\mathbf{K}$  una matrice reale generalmente non-simmetrica (quindi non Hermitiana), autovalori e autovettori sono generalmente complessi. Ovviamente ci sono  $N_S$  autovalori e altrettanti autovettori. E’ importante fare notare che gli autovalori e autovettori della matrice  $\mathbf{K}$  non dipendono dal punto specifico nello spazio delle concentrazioni, dato che essi sono interamente definiti dalla stechiometria e dal set di costanti cinetiche. Inoltre teniamo sempre presente che la dimensione fisica degli autovalori è l’inverso di un tempo (*rates*).

Ricavando da eq (4.1.3)  $\mathbf{K} = \mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^{-1}$  e inserendo in eq (4.1.2) si ottiene

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{V}e^{-\mathbf{\Lambda}t}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{x}(0) \quad (4.1.4)$$

dove il calcolo dell’esponenziale della matrice diagonale è ora analitico:

$$\left[ e^{-\mathbf{\Lambda}t} \right]_{m,n} = e^{-\lambda_m t} \delta_{m,n} \text{ in cui } \delta_{m,n} \text{ è la “delta di Kroenecker”. Sviluppando i prodotti}$$

matriciali, tale espressione può essere riscritta come

$$\mathbf{x}(t) = \sum_{m=1}^{N_S} e^{-\lambda_m t} \mathbf{w}^{(m)} \quad (4.1.5)$$

---

<sup>11</sup> L’eq (4.1.1) ha numerose implicazioni. Ad esempio, sottraendo membro a membro il vettore delle concentrazioni nel punto di equilibrio,  $\mathbf{x}^{eq}$ , e tenendo presente la condizione di stazionarietà  $\mathbf{K}\mathbf{x}^{eq} = \mathbf{0}$ , si ottiene subito che  $d(\Delta\mathbf{x})/dt = -\mathbf{K}\Delta\mathbf{x}$  con  $\Delta\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}^{eq}$ . Quindi nel caso di cinetiche lineari la stessa forma di eq (4.1.1) vale anche per il vettore “shiftato”  $\Delta\mathbf{x}$  (invece nel caso di cinetiche non-lineari le equazioni del sistema di ODE non sono invarianti rispetto ad un tale shift). Inoltre, derivando eq (4.1.1) membro a membro  $n$  volte rispetto al tempo si ottiene  $\dot{\mathbf{x}}^{(n)} = -\mathbf{K}\mathbf{x}^{(n)}$  con  $\mathbf{x}^{(n)} = d^n \mathbf{x} / dt^n$ , cioè lo stesso tipo di evoluzione vale anche per il vettore delle derivate  $n$ -esime. Tuttavia è bene ricordare che l’eq (4.1.1) è il sistema di ODE originario mentre gli altri sono sistemi derivati, quindi quando si devono assegnare delle condizioni iniziali per questi ultimi, per esempio fissare  $\mathbf{x}^{(n)}(0)$ , esse devono essere consistenti con condizioni iniziali *realistiche* anche per il sistema (4.1.1), cioè con un vettore  $\mathbf{x}(0)$  che appartiene alla regione di concentrazioni non-negative.

nella quale vettori i  $\mathbf{w}^{(m)}$  sono dati da

$$\mathbf{w}^{(m)} = \mathbf{v}^{(m)} \left( \mathbf{V}^{-1} \mathbf{x}(0) \right)_m \quad (4.1.6)$$

dove  $\mathbf{v}^{(m)}$  è l'autovettore  $m$ -esimo, cioè la colonna  $m$ -esima della matrice  $\mathbf{V}$ . Il termine  $\left( \mathbf{V}^{-1} \mathbf{x}(0) \right)_m$  è un fattore costante che dipende dal punto di partenza della traiettoria, quindi il generico vettore  $\mathbf{w}^{(m)}$  non è altro che l'autovettore  $m$ -esimo moltiplicato per un fattore fisso che ne modifica il modulo ma non la direzione nello spazio delle concentrazioni.

Fisicamente, l'eq (4.1.6) stabilisce che il vettore  $\mathbf{x}(t)$ , che individua un punto nello spazio delle concentrazioni rispetto all'origine del sistema di assi, ad ogni istante può essere scomposto lungo le direzioni (fisse) individuate dagli autovettori della matrice  $\mathbf{K}$ . E' importante notare che essendo la matrice  $\mathbf{K}$  generalmente non-simmetrica (non Hermitiana), i vettori  $\mathbf{w}^{(m)}$  si dipartono dall'origine degli assi individuando direzioni in genere non-ortogonali.<sup>12</sup> L'entità delle proiezioni di  $\mathbf{x}(t)$  lungo tali direzioni varia nel tempo, ed è regolata dagli esponenziali  $e^{-\lambda_m t}$ . L'eventuale parte immaginaria del generico autovalore  $\lambda_m$  comporta oscillazioni e quindi cambio di segno della proiezione di  $\mathbf{x}(t)$  lungo la direzione  $\mathbf{w}^{(m)}$ . La parte reale dell'autovalore è invece quella responsabile del "rilassamento" della proiezione stessa e deve essere necessariamente non-negativa per avere stabilità e raggiungimento dell'equilibrio; sicuramente ci sono uno o più autovalori nulli, in quanto il punto stazionario (che corrisponde al limite per  $t \rightarrow \infty$  in eq (4.1.5)) non può coincidere con l'origine degli assi dove tutte le concentrazioni sono nulle, pertanto deve rimanere una componente residua sui tempi infinitamente lunghi.<sup>13</sup>

Supponiamo di potere suddividere gli autovalori in due gruppi in base all'entità della loro parte reale, cioè alla rapidità con la quale essi determinano il rilassamento delle proiezioni di  $\mathbf{x}(t)$  lungo i corrispondenti autovettori. Ipotizziamo che sia realizzata la situazione indicata in figura:

---

<sup>12</sup> Per semplicità facciamo qui riferimento al caso in cui i vettori  $\mathbf{w}^{(m)}$  hanno componenti reali. La discussione che segue ha comunque validità generale.

<sup>13</sup> Inoltre non possono esserci autovalori *immaginari puri*, in quanto questo implicherebbe oscillazioni non smorzate nel tempo e quindi assenza di punti stazionari.

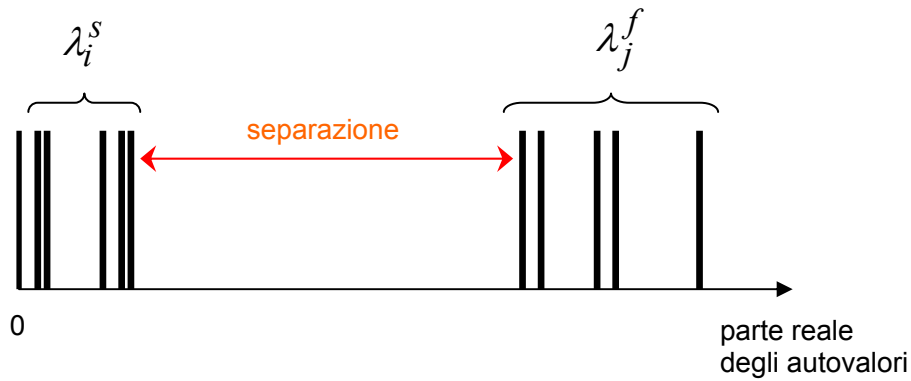


Figura 4.1.1. Separazione in autovalori “lenti” e “veloci”

cioè che valga

$$0 \leq \operatorname{Re}\{\lambda_i^s\} \ll \operatorname{Re}\{\lambda_j^f\} \quad (4.1.7)$$

Allora  $\lambda_i^s$ ,  $i = 1, 2, \dots, n^s$  sono gli autovalori denominati “lenti” (determinano rilassamento lento), mentre i rimanenti  $n^f = N_S - n^s$  autovalori  $\lambda_j^f$ ,  $j = 1, 2, \dots, n^f$  sono “veloci” (rilassamento veloce); i corrispondenti autovettori sono indicati nel seguito con  $\mathbf{w}^{s(i)}$  e  $\mathbf{w}^{f(j)}$ , rispettivamente.

Consideriamo ora il più piccolo degli autovalori veloci, e poniamoci su di una traiettoria ad un tempo  $t \gg 1/\min\{\operatorname{Re}\{\lambda_j^f\}\}$ . Sotto tale condizione si ha che  $e^{-\lambda_j^f t} \approx 0$  per tutti gli autovalori veloci, e quindi eq (4.1.5) si riduce a:

$$\text{Per } t \gg 1/\min\{\operatorname{Re}\{\lambda_j^f\}\} : \mathbf{x}(t) \approx \sum_{i=1}^{n^s} e^{-\lambda_i^s t} \mathbf{w}^{s(i)} \quad (4.1.8)$$

Questa equazione stabilisce che, oltre un determinato tempo durante il quale le proiezioni lungo le direzioni degli autovettori “veloci” sono decadute a zero (transiente), il vettore delle concentrazioni giace *praticamente* nel sottospazio individuato dagli autovettori “lenti”, quindi è confinato in una regione (iper-superficie) di dimensionalità inferiore rispetto a quella dello spazio delle concentrazioni completo. Da notare inoltre che diverse traiettorie convergono tutte verso *lo stesso* sotto-spazio, indipendentemente dal punto di partenza  $\mathbf{x}(0)$  (come già detto, cambiando tale punto non cambiano le direzioni dei vettori  $\mathbf{w}^{s(i)}$  ma solo il loro modulo). La superficie così individuata è inoltre sicuramente attrattiva, cioè è garantita la condizione di *invarianza* dato che gli autovalori sono fissi:

quando il rilassamento del transiente iniziale è avvenuto, il vettore  $\mathbf{x}(t)$  non ritorna più ad avere proiezioni lungo gli autovettori “veloci”. Per queste proprietà tale regione è proprio lo Slow-Manifold, qui individuato su base strettamente dinamica.

Con riferimento alla ripartizione schematizzata in figura 4.1.1 viene definito uno SM di dimensione  $n^s$ , che attrae le traiettorie dopo il transiente secondo eq (4.1.8). Inoltre, dato che lo SM è mappato da un insieme di vettori  $\mathbf{w}^{s(i)}$  fissi, possiamo anche dire che lo SM è un iper-piano di dimensione  $n^s$ . Tuttavia, andando ad investigare la ripartizione interna degli autovalori del set “lento”, può accadere che si possa fare un’ulteriore scissione in sotto-gruppi come schematizzato in figura 4.1.2; su una scala dei tempi ancora più lunga, ecco quindi che il vettore  $\mathbf{x}(t)$  viene attratto verso il sottospazio più ristretto mappato dagli autovettori “ultra-lenti”, il quale definisce un nuovo SM di dimensione ancora più ridotta di quello precedentemente individuato, e in esso *contenuto*.

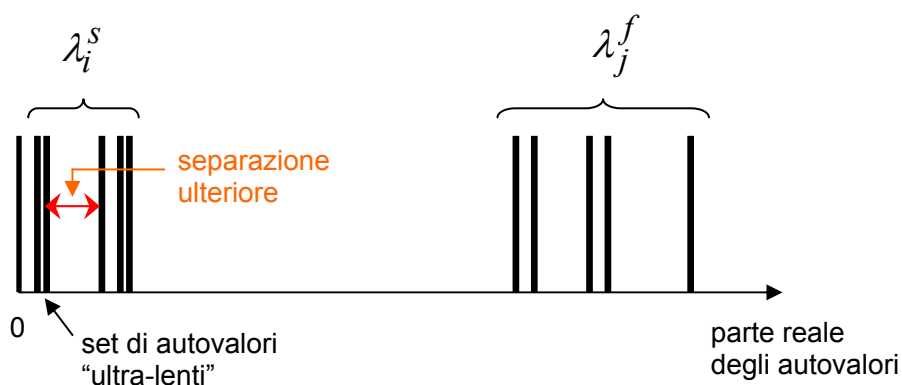


Figura 4.1.2. Ulteriore separazione all’interno del set di autovalori “lenti”.

Vediamo quindi che il caso particolare di cinetiche lineari fa emergere chiaramente un nuovo concetto: durante l’evoluzione a partire da un punto iniziale  $\mathbf{x}(0)$ , la generica traiettoria può tendere a giacere su vari SM di dimensione progressivamente più ridotta, ognuno *contenuto* in quello precedente. Procedendo a “cascata” in questa gerarchia di Slow-Manifolds, l’ultimo SM che attrae le traiettorie è quello mappato dagli autovettori corrispondenti agli autovalori nulli, cioè è il Manifold di Equilibrio EM.

Nella sezione successiva vedremo di esplicitare questi concetti prendendo come esempio la cinetica lineare dello Schema 1.

## 4.2 Esempio per lo Schema 1

Il Sistema di ODE corrispondente allo Schema 1 si può porre in forma matriciale come segue:

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [X] \\ [Y] \\ [P] \end{pmatrix}}_{\dot{\mathbf{x}}} = - \underbrace{\begin{pmatrix} k_1 & -k_2 & 0 \\ -k_1 & (k_2 + k_3) & 0 \\ 0 & -k_3 & 0 \end{pmatrix}}_{\mathbf{K}} \underbrace{\begin{pmatrix} [X] \\ [Y] \\ [P] \end{pmatrix}}_{\mathbf{x}} \quad (4.2.1)$$

Gli autovalori/autovettori della matrice  $\mathbf{K}$  si ricavano analiticamente.<sup>14</sup> Gli autovalori risultano essere

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0 \\ \lambda_2 &= \left( \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} \right) - \sqrt{\left( \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} \right)^2 - k_1 k_3} \\ \lambda_3 &= \left( \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} \right) + \sqrt{\left( \frac{k_1 + k_2 + k_3}{2} \right)^2 - k_1 k_3} \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

e sono reali positivi per ogni valore attribuito alle costanti cinetiche. I corrispondenti autovettori (non normalizzati) sono

$$\mathbf{v}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 \\ q_+ \\ -\frac{k_3 q_+}{\lambda_2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{v}^{(3)} = \begin{pmatrix} -1 \\ -q_- \\ \frac{k_3 q_-}{\lambda_3} \end{pmatrix} \quad (4.2.3)$$

con  $q_{\pm} = \frac{k_1 - k_2 - k_3 \pm \sqrt{(k_1 - k_2 - k_3)^2 + 4k_1 k_2}}{2k_2}$

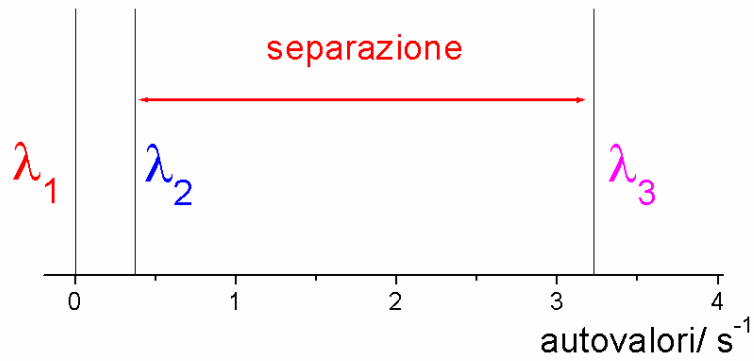
Questi autovettori individuano tre direzioni non-ortogonali nello spazio delle concentrazioni, lungo le quali viene scomposto il vettore  $\mathbf{x}(t)$  secondo eq (4.1.5).

---

<sup>14</sup> Gli autovalori della matrice  $\mathbf{K}$  si ottengono risolvendo analiticamente l'equazione secolare  $\det(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{1}) = 0$ ; per ogni autovalore-soluzione, l'autovettore corrispondente si ricava mediante eq (4.1.3) posta nella forma  $(\mathbf{K} - \lambda_m \mathbf{1})\mathbf{v}^{(m)} = 0$ ; questo è un sistema algebrico in cui le incognite sono le componenti dell'autovettore, le quali risultano definite a meno di un fattore di scala (usualmente fissato imponendo norma unitaria per ogni autovettore).

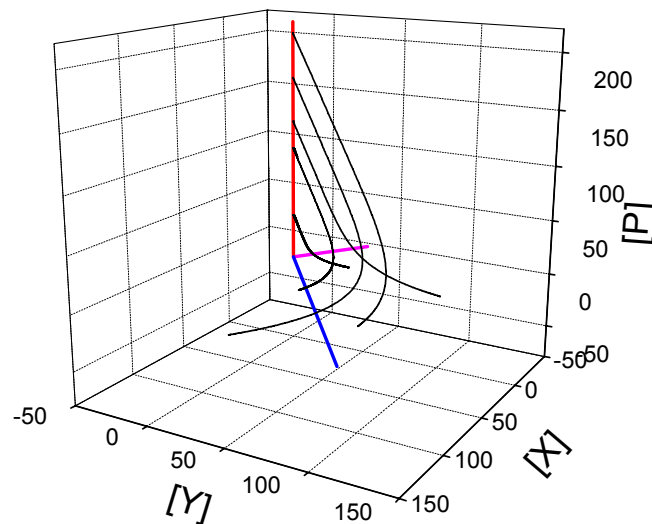


Attribuendo alle tre costanti cinetiche i valori  $k_1 = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$  e  $k_3 = 0.6 \text{ s}^{-1}$  (si veda la sezione 3.1) si ottiene la seguente distribuzione degli autovalori:

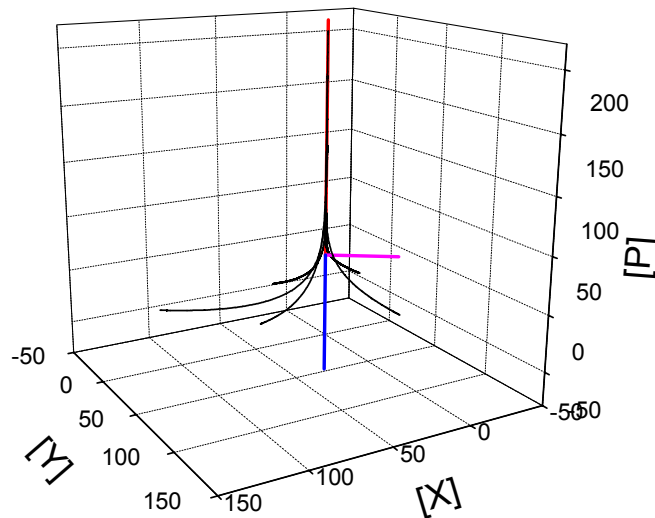


**Figura 4.2.1.** Distribuzione degli autovalori. In rosso l’autovalore nullo, in blu quello “lento” e in magenta quello “veloce”.

L’orientazione dei corrispondenti autovettori è presentata di seguito tramite rappresentazioni tridimensionali:



**Figura 4.2.2a.** Plot di alcune traiettorie e degli autovettori per lo Schema 1. In rosso l’autovettore corrispondente al manifold di equilibrio, in blu quello corrispondente alla direzione di rilassamento “lento” e in magenta quello relativo alla direzione “veloce”.



**Figura 4.2.2b.** Altra vista della figura precedente. Il punto di vista scelto evidenzia la contrazione delle traiettorie (dopo il transiente iniziale) verso il piano individuato dall'autovettore “di equilibrio” e dall'autovettore “lento”.

Osservando le figure si vede che effettivamente le traiettorie convergono verso il piano-Slow-Manifold individuato dall'autovettore corrispondente al manifold di equilibrio e dalla direzione lenta di rilassamento, che è identificata dall'autovettore  $\mathbf{v}^{(2)}$ .<sup>15</sup>

Avendo l'espressione esplicita delle componenti dell'autovettore  $\mathbf{v}^{(2)}$  è possibile ottenere l'equazione dello Slow-Manifold: se la proiezione del vettore  $\mathbf{x}(t)$  sul piano [X]-[Y] deve allinearsi con la proiezione di  $\mathbf{v}^{(2)}$ , prendendo la componente lungo l'asse [X] come fattore di scala (valore “1”), allora la componente lungo l'asse [Y] deve tendere a  $q_+$ ; in altri termini, l'equazione del piano-Slow-Manifold per lo Schema 1 è la seguente:

$$\text{Punto su SM : } [X], [Y]=q_+[X], [P] \text{ arbitraria} \quad (4.2.4)$$

~ 0 ~

<sup>15</sup> Inoltre si può osservare che le traiettorie (e quindi il vettore-velocità tangente ad esse in ogni punto) tendono ad essere parallele all'autovettore lento.

Facciamo notare che il tendere del vettore  $\mathbf{x}(t)$  verso l'iper-piano individuato dagli autovettori "lenti" può essere posto anche in termini di decadimento veloce verso lo zero di opportune combinazioni lineari delle concentrazioni. Infatti, facendo il seguente cambio di variabili

$$\mathbf{x}(t) \rightarrow \mathbf{y}(t) = \mathbf{V}^{-1}\mathbf{x}(t) \quad (4.2.5)$$

le componenti del nuovo vettore  $\mathbf{y}(t)$  evolvono in modo disaccoppiato e con rates diverse.

Prendendo ancora lo Schema 1 come esempio, si ha che

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \lambda_1 = 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} \quad (4.2.6)$$

La matrice degli autovettori è di dimensione  $3 \times 3$  ed è facilmente invertibile in modo analitico<sup>16</sup>, quindi possiamo ottenere le espressioni esplicite delle tre funzioni  $y_1, y_2, y_3$  secondo eq (4.2.5). Il risultato è che

$$\begin{aligned} y_1 &\propto [X] + [Y] + [P] \\ y_2 &\propto [Y] - q_- [X] \\ y_3 &\propto [Y] - q_+ [X] \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

in cui i fattori di proporzionalità sono omissi in quanto inessenziali per il ragionamento. La funzione  $y_1$  è costante in quanto è associata all'autovalore nullo (quindi essa non varia nel tempo); si noti che porre  $y_1$  costante è proprio il vincolo stechiometrico già esplicitato in eq (3.1.2). La funzione  $y_2$  decade invece lentamente verso lo zero, e la funzione  $y_3$  è quella che decade rapidamente. Notiamo ora che porre proprio  $y_3([X],[Y],[P]) = 0$  genera l'equazione (4.2.4) dello Slow-Manifold. In altre parole, vediamo che identificare lo Slow-Manifold come la superficie mappata dagli autovettori "lenti" equivale a porre nulle le componenti del vettore  $\mathbf{y}(t)$  che decadono con gli autovalori "veloci", cioè a mettersi nella situazione in cui i transienti iniziali sono già decaduti.

~ 0 ~

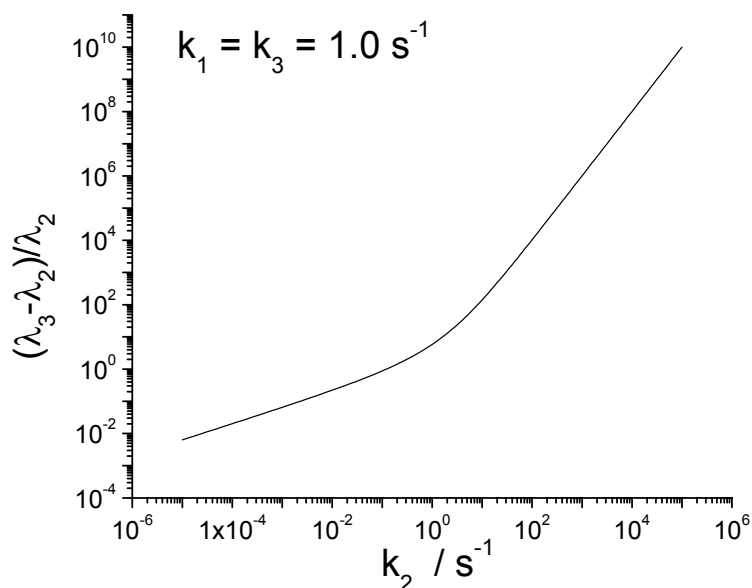
---

<sup>16</sup> Da rimarcare che il determinante di  $\mathbf{V}$  è pari a  $(q_+ - q_-)$ , e risulta non-nullo solo se i due autovalori sono distinti.

A questo punto sorge una domanda: dato che autovalori e autovettori della matrice  $\mathbf{K}$  dipendono dai valori delle costanti cinetiche, cosa accade se la separazione netta tra gli autovalori viene a mancare? Sempre riferendoci allo Schema 1, cosa accade al piano-Slow-Manifold se la separazione tra  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  viene a mancare?

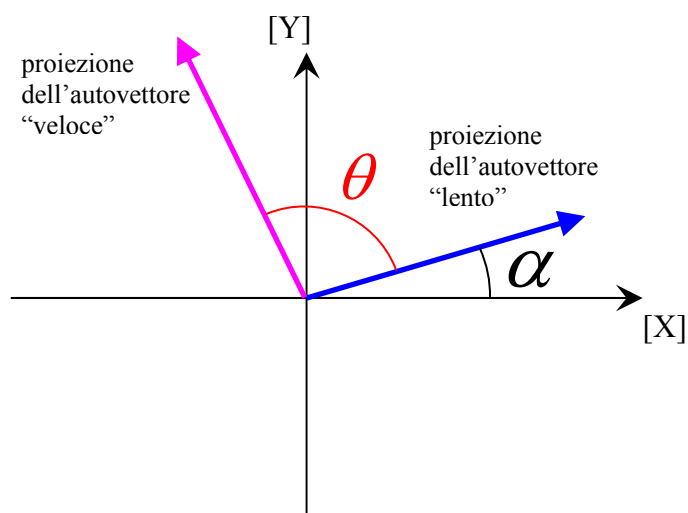
Per rispondere a questa domanda cerchiamo situazioni in cui si realizza la condizione  $\lambda_2 = \lambda_3$ . Studiando le forme esplicite di  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  si nota che i due autovalori non possono risultare uguali per alcun set di valori realistici (positivi) delle costanti  $k_1, k_2, k_3$ ; tuttavia si verifica subito che se  $k_1 = k_3$  e  $k_2 \rightarrow 0$  si realizza la condizione cercata,  $\lambda_3 \rightarrow \lambda_2$ . Nel seguito diagrammiamo la dipendenza di autovalori/autovettori fissando  $k_1 = k_3 = 1 \text{ s}^{-1}$  e variando  $k_2$  nell'intervallo  $10^{-5} \div 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

In figura 4.2.3 è rappresentata la separazione tra gli autovalori “lento” e “veloce” rapportata all’autovalore lento. Si nota come per  $k_2$  che decresce tale separazione si riduce progressivamente.



**Figura 4.2.3.** Separazione relativa tra autovalori “lento” e “veloce”.

Ci focalizziamo ora sulle proiezioni degli autovettori sul piano trasversale delle concentrazioni  $[X]$  e  $[Y]$ , adottando i due angoli  $\alpha$  e  $\theta$  indicati in figura per studiarne l’orientazione:



In figura 4.2.4 presentiamo i profili degli angoli  $\alpha$  e  $\theta$  al variare di  $k_2$  (e, quindi, al variare della separazione tra gli autovalori “lento” e “veloce”).

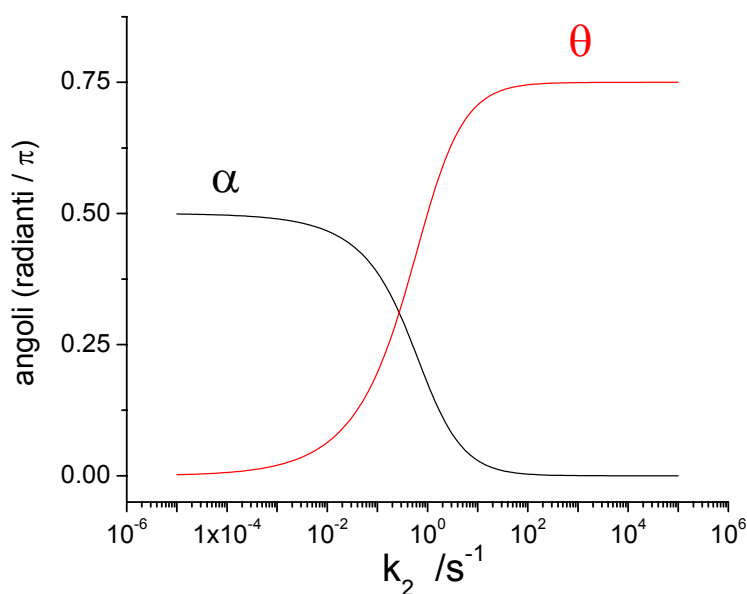


Figura 4.2.4. Orientazione degli autovettori.

Vediamo che per piccoli valori di  $k_2$ , cioè per  $\lambda_3 \rightarrow \lambda_2$ , i due autovettori tendono a giacere sul piano  $[Y]-[P]$  (in quanto  $\alpha \rightarrow \pi/2$  e  $\theta \rightarrow 0$ ). In questo caso limite si ha che il vettore  $\mathbf{x}(t)$  viene scomposto, secondo eq (4.1.5), lungo l’autovettore di equilibrio e lungo due autovettori che sono quasi collineari, e sui quali le proiezioni di  $\mathbf{x}(t)$  si rilassano praticamente con la stessa *rate*. In tal caso ci si aspetta che non si possa più parlare di attrattività verso uno SM. Tale previsione è confermata dai profili delle

traiettorie presentati in figura 4.2.5 per i casi  $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$  (a) e  $k_2 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (b), entrambi con  $k_1 = k_3 = 1 \text{ s}^{-1}$ . Nel caso (a) si ha separazione netta tra gli autovalori e attrattività verso un piano SM; nel caso (b), per il quale si perde la distinzione tra autovalore “lento” e autovalore “veloce”, si vede che le traiettorie si portano verso il manifold di equilibrio senza convergere verso uno SM. Per evidenziare meglio questa perdita di convergenza, in figura 4.2.6 diagrammiamo le proiezioni bidimensionali delle stesse traiettorie.

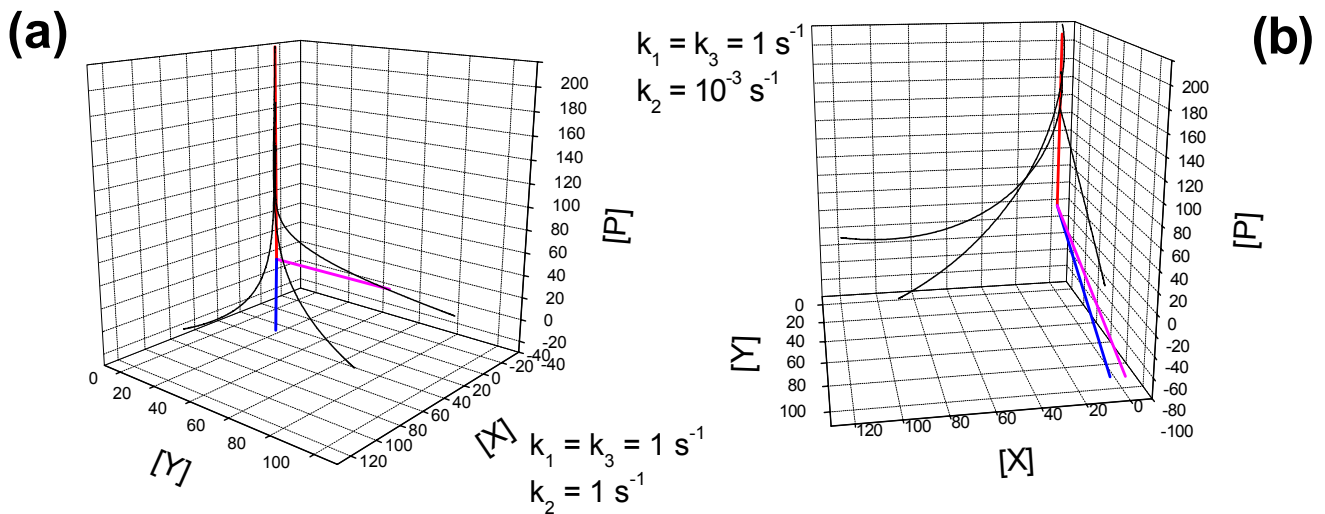


Figura 4.2.5. Traiettorie ed autovettori per due valori delle costanti  $k_2$ .

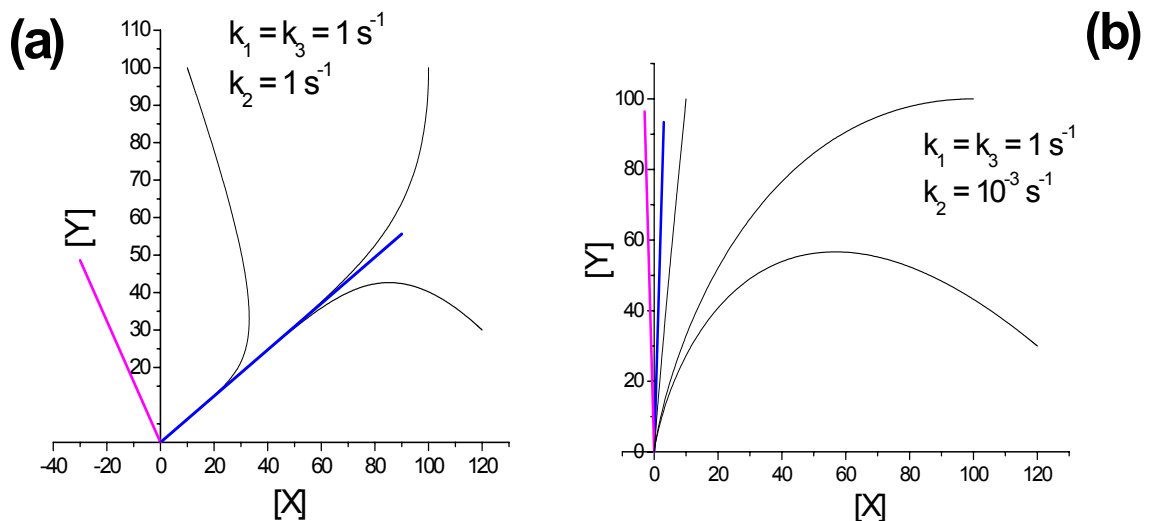


Figura 4.2.6. Proiezioni bidimensionali delle traiettorie della fig. 4.2.5. Si nota come in (a) esiste un piano-Slow-Manifold verso il quale le traiettorie convergono, mentre in (b) non c'è tale convergenza.

### 4.3 La lezione tratta dall'analisi dello Schema 1

Le considerazioni espresse sopra per lo Schema 1 hanno una forte connotazione esemplificativa e sono estendibili a cinetiche lineari in generale. In particolare, l'analisi fatta vale anche quando non ci sono specie chimiche che vengono prodotte irreversibilmente (come il prodotto P nello Schema 1) o che scompaiono irreversibilmente; anche in tali situazioni gli SM sono degli iper-piani di varia dimensionalità che contengono il Manifold di Equilibrio formato dai punti stazionari, il quale è anch'esso un iper-piano di determinata dimensionalità.<sup>17</sup>

Dall'analisi fatta siamo arrivati a stabilire che per osservare una superficie Slow-Manifold è necessaria una *marcata* separazione nelle scale temporali degli eventi cinetici, in termini di netta<sup>18</sup> separazione tra autovalori della matrice di rilassamento  $\mathbf{K}$  con parte reale elevata (“veloci”) e con parte reale piccola (“lenti”). Inoltre abbiamo visto che anche per uno *stesso* schema cinetico lo SM può perdersi se i valori delle costanti cinetiche sono tali da fare svanire la separazione tra gli autovalori. Quindi l'osservare o meno convergenza delle traiettorie verso uno SM dipende non solo dalla struttura/stechiometria dello schema ma anche dalla sua parametrizzazione.

~ 0 ~

Ci poniamo ora una domanda cruciale: come estendere il metodo illustrato per le cinetiche lineari (analisi agli autovalori/autovettori della matrice di rilassamento), il quale fornisce una identificazione non ambigua dello SM, al caso di cinetiche non-lineari?

Il problema principale consiste ovviamente nel fatto che per cinetiche non-lineari non si ha una matrice  $\mathbf{K}$  costante. In altri termini, potremmo ancora porre il sistema di ODE non-lineari in una forma del tipo  $\dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{K}(\mathbf{x}) \mathbf{x}$  che richiama l'eq (4.1.1), ma la matrice  $\mathbf{K}(\mathbf{x})$  dipende dalle variabili stesse, e quindi i suoi autovalori/autovettori sono

---

<sup>17</sup> Nel caso dello Schema 1 il manifold di equilibrio è la semiretta che giace sull'asse della concentrazione [P]. E' interessante notare cosa accade se allo Schema 1 aggiungiamo un quarto stadio  $P \xrightarrow{k_4} X$  che rende non più irreversibile la formazione del prodotto. Dalla condizione di stazionarietà  $\mathbf{K}\mathbf{x}^{eq} = \mathbf{0}$  si ricava che il Manifold di Equilibrio (EM) è ancora una semiretta che esce dall'origine, la quale però non coincide con nessuno degli assi; i punti stazionari su di essa hanno componenti  $[X]$ ,  $[Y] = k_1[X]/(k_2 + k_3)$ ,  $[P] = k_1 k_3[X]/(k_4(k_2 + k_3))$ . In questo caso lo Slow-Manifold è un piano che contiene tale semiretta, e che viene individuato da essa stessa e dall'autovettore “lento”, ma a differenza dello Schema 1 tale piano non risulta ortogonale a quello delle concentrazioni [X] e [Y].

<sup>18</sup> Su queste basi non è comunque chiaro come quantificare la “netta” separazione in termini assoluti.

proprietà del punto  $\mathbf{x}$  (*locali*) e non sono utili per identificare uno SM invariante. Inoltre, per lo stesso sistema di ODE ci sono diverse possibili forme che possono essere assegnate alla matrice  $\mathbf{K}(\mathbf{x})$ <sup>19</sup>, quindi rimane una ambiguità di fondo su quale forma preferire.<sup>20</sup>

La nostra conclusione è che la separazione tra le scale temporali sia condizione *necessaria* per avere uno Slow-Manifold, ma nel passaggio da cinetiche lineari a cinetiche non-lineari si perde la chiara identificazione di quali *rates* “naturali” si debbano usare per valutare la separazione stessa: se nel problema lineare esse sono senza dubbio gli autovalori *costanti* della matrice di rilassamento, nel caso non-lineare esse sono necessariamente *rates* locali (quindi dipendenti dal tempo nel corso dell’evoluzione) che devono essere identificate (o *scelte?*) su basi ancora da stabilirsi.

Partendo da queste considerazioni introduciamo il capitolo 5, in cui proponiamo una forma “universale” dei sistemi di equazioni cinetiche nella quale le variabili in gioco sono *per costruzione* delle *rates* che adotteremo per quantificare la separazione di scale temporali tra eventi veloci/lenti nel corso dell’evoluzione lungo una traiettoria.

---

<sup>19</sup> Ad esempio, se consideriamo lo Schema 2 presentato in sezione 3.2 si verifica che almeno le seguenti due forme per  $\mathbf{K}(\mathbf{x})$  sono ammissibili:

$$\begin{pmatrix} -k_1x & k_2x & 0 \\ k_1x & -k_2x - k_3 & 0 \\ 0 & k_3 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} k_2y & -k_1x^2/y & 0 \\ -k_2y & k_1x^2/y - k_3 & 0 \\ 0 & k_3 & 0 \end{pmatrix}$$

<sup>20</sup> A livello di cenno, segnaliamo che esiste comunque un metodo che consente di porre un sistema di ODE polinomiali non-lineari in forma lineare (“linearizzazione di Carleman” [lin1-lin3]), ma al prezzo di passare dallo spazio delle concentrazioni di dimensione  $N_S$  allo spazio di dimensione infinita dei monomi formati da prodotti di ogni potenza intera delle concentrazioni. Immaginando di derivare rispetto al tempo uno di tali monomi, e di usare il sistema di ODE originario eq (4.1.1) per esplicitare le derivate prime delle concentrazioni, si produce un polinomio, cioè una combinazione di vari monomi. In questo modo, tra il vettore di *tutti* i monomi derivati rispetto al tempo ( $\tilde{\mathbf{m}}$ ) e il vettore stesso formato da tutti i monomi ( $\mathbf{m}$ ) esiste la relazione lineare  $\tilde{\mathbf{m}} = -\tilde{\mathbf{K}} \mathbf{m}$  dove la matrice  $\tilde{\mathbf{K}}$  è effettivamente costante ma ha dimensione infinita. Si porrebbe quindi una serie di problemi, tra i quali: 1) come troncata tale matrice per trattare *in pratica* il problema agli autovalori/autovettori, 2) come riconoscere una effettiva separazione tra scale dei tempi all’interno di un set di infiniti autovalori, 3) come passare dal set di autovettori “lenti” (se individuabile) che attraggono traiettorie nello spazio dei monomi ad informazioni sul comportamento delle traiettorie nello spazio delle concentrazioni.



## 5. FORMULAZIONE “UNIVERSALE” DEI SISTEMI DI EQUAZIONI CINETICHE

Abbiamo concluso il capitolo precedente dimostrando che, per osservare la presenza di uno Slow-Manifold, è necessaria l'esistenza di una separazione tra eventi veloce/lento nell'evoluzione del sistema reattivo. D'altro canto abbiamo visto che le “rates” associate a tali eventi, le quali devono essere confrontate le une con le altre, sono identificabili senza ambiguità *solo* nel caso di cinetiche lineari, e l'individuazione degli Slow-Manifolds (che in questi casi sono degli iper-piani di determinata dimensionalità) si riduce a risolvere il problema agli autovalori/autovettori della matrice di rilassamento costruita con le costanti cinetiche del primo ordine. Nel caso di cinetiche non-lineari manca una matrice di rilassamento costante, e la stessa metodologia non è applicabile; non solo, ma si ha anche che:

- a) non è chiaro *quali* rates, nei casi non-lineari, assumono il ruolo che hanno gli autovalori della matrice di rilassamento nei problemi lineari;
- b) non si sa quali metodi matematici devono essere adottati per trattare il problema (questa è una conseguenza ovvia del fatto che, in primo luogo, non sono ancora identificate le grandezze rilevanti in relazione al problema di individuazione degli Slow-Manifolds).

La nostra linea-guida per procedere si articola nei seguenti punti:

- 1) La presenza di Slow-Manifolds sembra essere una **proprietà generale** degli schemi cinetici, purchè esista una separazione intrinseca (non ancora specificabile in generale) nelle scale temporali del rilassamento verso lo stato stazionario.
- 2) Per cogliere una proprietà generale quale la convergenza delle traiettorie verso uno SM, *riteniamo* di dovere trasformare i sistemi di ODE originari (si veda eq (1.1.4)) in una **forma universale** che sia indipendente dallo specifico schema

cinetico. In tale forma universale dovrebbero entrare, in modo naturale, le *rates* da usarsi per quantificare la separazione delle scale temporali.

**3) Conggettura:** le iper-superfici Slow-Manifold dovrebbero emergere come tratto peculiare dalla struttura stessa delle equazioni di evoluzione poste in tale forma universale.

In questo capitolo proponiamo un cambio di variabili che consente, effettivamente, di porre il sistema di ODE in una forma “universale” comune a tutti gli schemi cinetici, indipendentemente dal numero di specie coinvolte, dal numero di stadi, e dal grado di non-linearità; l’unica dipendenza dal particolare schema entra nella specificazione delle condizioni iniziali da assegnare alle nuove variabili e nel numero delle variabili stesse.

La nuova forma del sistema di ODE, come si vedrà, è di tipo quadratico nelle nuove variabili. Va detto che, dopo avere scoperto tale trasformazione, una ricerca in Rete ci ha rivelato che essa era già nota agli specialisti di Teoria dei Sistemi Dinamici, in particolare agli ingegneri, ai fisici e ai matematici applicati nel campo del controllo/sincronizzazione dei sistemi [q1-q3]. Infatti, in molti ambiti le equazioni di evoluzione sono spesso sistemi di ODE polinomiali, e tale trasformazione è nota con il nome di “quadratizzazione” o di “embedding in forma di Lotka-Volterra”. Nell’ambito specifico delle cinetiche chimiche, ci risulta che solo il matematico francese Gouzé [q4] abbia proposto la stessa trasformazione che consideriamo qui, ma si sia limitato a utilizzarla per potere stabilire quando un sistema cinetico è stabile o instabile in termini di sua convergenza o meno verso lo stato di equilibrio; non ci risulta che la trasformazione di “quadratizzazione” sia stata finora impiegata in relazione alla definizione/identificazione degli Slow-Manifolds.

In questo capitolo illustreremo tale trasformazione, caratterizzeremo le nuove variabili prima sul piano formale in tutta generalità, e poi sul piano numerico per quanto riguarda gli schemi-modello presentati nel capitolo 3. Le evidenze emergenti dai calcoli saranno trattate come “fenomenologia” connessa con l’avvicinamento delle traiettorie agli Slow-Manifolds.

## 5.1 “Quadratizzazione” dei sistemi di equazioni cinetiche

Per un generico schema cinetico che coinvolge  $N_S$  specie ed è costituito da  $M_S$  canali reattivi elementari (stadi) consideriamo la velocità intrinseca dello stadio  $m$ -esimo e la concentrazione della specie  $j$ -esima; con il loro rapporto costruiamo le seguenti nuove variabili<sup>21</sup>

$$\text{Def. : } h_{jm}(\mathbf{x}) = \frac{v_m(\mathbf{x})}{x_j} \quad (5.1.1)$$

In totale si producono così  $N_S \times M_S$  variabili; ovviamente esistono dei vincoli tra le  $h_{jm}(\mathbf{x})$  in modo tale che il numero di gradi di libertà rimanga pari ad  $N_S$ , cioè pari al numero delle concentrazioni che si possono specificare indipendentemente l'una dalle altre; la discussione su tali vincoli sarà fatta nella sezione successiva dedicata agli aspetti più tecnici. Facciamo subito notare un aspetto molto importante: la dimensione fisica delle  $h_{jm}(\mathbf{x})$  è l'inverso di un tempo.

Derivando eq (5.1.1) rispetto al tempo, e facendo uso della forma originaria del generico sistema di ODE data in eq (1.1.4), con qualche passaggio algebrico si ricava che l'evoluzione temporale delle nuove variabili è specificata dal seguente sistema di equazioni:

$$\dot{h}_{jm} = -h_{jm} \sum_{j',m'} M_{jm,j'm'} h_{j'm'} \quad (5.1.2)$$

dove  $\mathbf{M}$  è una “matrice di connettività” i cui elementi sono numeri puri definiti solo dalla stechiometria dello schema; essi sono dati da

$$M_{jm,j'm'} = \left( v_{P_{j'}}^{(m')} - v_{R_{j'}}^{(m')} \right) \left( \delta_{j,j'} - v_{R_{j'}}^{(m)} \right) \quad (5.1.3)$$

e possono essere nulli, positivi o negativi.

Per semplificare la scrittura delle equazioni introduciamo il seguente indice cumulativo  $Q$  che numera le coppie  $(j, m)$  adottando come convenzione che l'indice

---

<sup>21</sup> Si noti che le nuove variabili  $h_{jm}$  possono non essere definite dove la concentrazione della specie  $j$  si annulla, in quanto il limite del rapporto in eq (5.1.1) diverge a  $+\infty$ , a meno che la velocità intrinseca dello stadio  $m$ -esimo non si annulli a sua volta e il rapporto risulti una forma “0/0” finita.

“interno” che varia più rapidamente nel ciclo di numerazione delle coppie sia  $m$ , quello dello stadio cinetico<sup>22</sup>:

$$Q \leftrightarrow (j, m) \quad , \quad Q = 1, 2, \dots, Q_S \quad , \quad \text{con } Q_S = N_S \times M_S \quad (5.1.4)$$

L'equazione (5.1.1) diventa quindi<sup>23</sup>

$$\dot{h}_Q = -h_Q \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'} \quad (5.1.5)$$

Interpretando  $h_1(t), h_2(t), \dots, h_{Q_S}(t)$  come le componenti di un vettore  $\mathbf{h}(t)$  che definisce un punto nello spazio “esteso”  $Q_S$ -dimensionale, eq (5.1.5) specifica la traiettoria di tale punto verso lo stato stazionario a partire da una determinata condizione iniziale  $\mathbf{h}(0) = h_1(0), h_2(0), \dots, h_{Q_S}(0)$  che *deve* essere compatibile con i vincoli tra le varie componenti imposti dallo *specifico* schema cinetico. La forma di eq (5.1.5) e la struttura specifica della matrice di connettività fanno sì che tali vincoli tra le componenti del vettore  $\mathbf{h}(t)$  siano mantenuti *nel tempo*, il che consente di ritornare alle variabili di concentrazione mediante una procedura di inversione  $\mathbf{h}(\mathbf{x}(t)) \rightarrow \mathbf{x}(t)$  (si veda la sezione seguente).

Osserviamo ora che le equazioni del sistema (5.1.5) possono essere poste anche nella seguente forma di “equazioni di rilassamento”

$$\dot{h}_Q = -h_Q z_Q \quad , \quad z_Q = \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'} \quad (5.1.6)$$

in cui le funzioni  $z_Q$ , che hanno anch'esse dimensione fisica di inverso di un tempo, assumono il significato di “rates” di evoluzione delle variabili  $h_Q$ . Nel seguito, porremo tali “rates” (e le loro derivate temporali di ordine elevato) su un piano privilegiato proprio

<sup>22</sup> Ad esempio, per tre specie  $N_S = 3$  e tre stadi  $M_S = 3$  si avrebbe  $Q = 1$  per la coppia  $(j = 1, m = 1)$ ,  $Q = 2$  per  $(1, 2)$ ,  $Q = 3$  per  $(1, 3)$ ,  $Q = 4$  per  $(2, 1)$ ,  $Q = 5$  per  $(2, 2)$ , ...,  $Q = 8$  per  $(3, 2)$ ,  $Q = 9$  per  $(3, 3)$ .

<sup>23</sup> La struttura stessa del sistema di equazioni (5.1.5) fa capire perché la trasformazione effettuata è denominata “quadratizzazione”. Il fatto che essa sia anche chiamata “embedding in forma di Lotka-Volterra” è dovuto al fatto che i sistemi di ODE proposti da Lotka e da Volterra [lv1], e impiegati per descrivere le dinamiche delle popolazioni di prede e predatori in ecosistemi chiusi, sono proprio forme quadratiche del tipo (5.1.5) con aggiunto eventualmente un termine lineare:

$$\dot{p}_i = -p_i \left[ \xi_i + \sum_j M_{i,j} p_j \right]$$

dove  $p_i$  è la popolazione della specie  $j$ . Affinché questo sistema di ODE descriva effettivamente una dinamica preda-predatore sono richiesti vincoli stringenti sulla matrice  $\mathbf{M}$  (i quali però non sono soddisfatti dalla matrice di connettività in eq (5.1.3)) oltre che sul vettore  $\xi$  [lv2].

in relazione all'individuazione degli Slow-Manifolds. Facciamo notare che, per costruzione, si ha che  $h_Q > 0$  sempre, mentre le  $z_Q$  possono essere identicamente nulle, oppure essere positive, o negative, ed eventualmente cambiare di segno durante l'evoluzione temporale. Il numero di funzioni  $z_Q(\mathbf{x})$  identicamente nulle in ogni punto  $\mathbf{x}$  è pari al numero degli stadi elementari del *primo ordine* nello schema cinetico. Infatti, se una funzione  $z_Q$  è nulla, allora da eq (5.1.6) segue che  $\dot{h}_Q$  è nulla in ogni punto, quindi  $h_Q$  è una costante. Affinché quest'ultima condizione si realizzi, tenendo conto della definizione eq (5.1.1), occorre che per qualche coppia  $(j, m)$  si abbia  $v_m(\mathbf{x}) = k_m x_j$  in modo tale che  $h_{jm} = k_m = \text{cost}$ .

A questo punto osserviamo che la dipendenza dallo specifico schema cinetico, oltre che manifestarsi nella dimensione del problema (cioè nel determinare  $Q_S$ ), entra *sia* negli elementi della matrice di connettività  $\mathbf{M}$  *che* nelle mutue correlazioni tra le varie  $h_Q$ . Ciò mette in evidenza il fatto che non abbiamo ancora posto il sistema di ODE in una forma veramente “universale”, dato che la stechiometria dello specifico schema cinetico entra *esplicitamente* in eq (5.1.5) attraverso la matrice di connettività.

Allo scopo di completare il nostro percorso verso una forma “universale” delle equazioni cinetiche introduciamo la seguente matrice  $\mathbf{V}$  di dimensioni  $Q_S \times Q_S$ :

$$\text{Def. : } V_{Q,Q'}(\mathbf{x}) = M_{Q,Q'} h_{Q'}(\mathbf{x}) \quad (5.1.7)$$

Riscrivendo eq (5.1.5) cambiando gli indici come segue,  $\dot{h}_{Q'} = -h_{Q'} \sum_{Q''} M_{Q',Q''} h_{Q''}$ , e

moltiplicando membro a membro per  $M_{Q,Q'}$ , otteniamo subito il seguente sistema di ODE per l'evoluzione temporale degli elementi di  $\mathbf{V}$ :

$$\boxed{\begin{cases} \dot{V}_{Q,Q'} = -V_{Q,Q'} \sum_{Q''} V_{Q',Q''} \\ \mathbf{V}(0) \text{ assegnata} \end{cases}} \quad (5.1.8)$$

Il sistema (5.1.8) è la forma “universale” cercata. Vediamo infatti che sotto il cambio di variabili

$$\left(x_1, x_2, \dots, x_{N_S}\right) \rightarrow V_{jm, j' m'}(\mathbf{x}) = \left(v_{P_j}^{(m')} - v_{R_j}^{(m')}\right) \left(\delta_{j, j'} - v_{R_j}^{(m')}\right) k_{m'} \prod_i x_i^{v_{R_i}^{(m')} - \delta_{i, j'}} \quad (5.1.9)$$

ogni schema cinetico obbedisce alla *stessa* legge di evoluzione quadratica, e la dipendenza dal particolare schema cinetico entra *esclusivamente* nelle condizioni iniziali per gli elementi della matrice  $\mathbf{V}$ , le quali devono essere ottenute inserendo in eq (5.1.9) le concentrazioni al tempo-zero. Tale legge è priva di parametri, e specifica l'evoluzione del set di *rates*  $V_{Q, Q'}$  regolata *esclusivamente* da esse stesse. Ovviamente, se si pensa di integrare l'eq (5.1.8) rispetto al tempo come procedura generale per seguire l'evoluzione di generici sistemi reattivi, è necessario disporre poi di una procedura di “decodifica”  $\mathbf{V}(\mathbf{x}(t)) \rightarrow \mathbf{x}(t)$  che consenta di invertire il problema ottenendo le concentrazioni delle specie ad ogni istante, cioè le variabili di interesse concreto.

Per chiudere con un collegamento tra la forma eq (5.1.8) e le “rates” privilegiate  $z_Q$  definite sopra, facciamo notare che si ha

$$z_Q = \sum_{Q'} V_{Q, Q'} \quad (5.1.10)$$

Sommando membro a membro eq (5.1.8) sull'indice  $Q'$ , e facendo uso di eq (5.1.10), si ottiene che

$$\dot{\mathbf{z}} = -\mathbf{V}(\mathbf{h}) \mathbf{z} \quad (5.1.11)$$

Questa forma suggerisce di interpretare  $\mathbf{V}(\mathbf{h})$  come la matrice di rilassamento delle componenti del vettore  $\mathbf{z}$ ; tale matrice dipende però dal tempo attraverso  $\mathbf{h}(t)$ , la cui evoluzione è a sua volta regolata dalle funzioni  $z_Q$  stesse. Un modo più diretto per fare emergere come l'evoluzione delle  $z_Q$  sia auto-regolata è il seguente: integrando formalmente eq (5.1.8) rispetto al tempo, e usando eq (5.1.10), si arriva alla seguente legge di evoluzione,

$$z_Q(t) = \sum_{Q'} V_{Q, Q'}(0) e^{-\int_0^t dt' z_{Q'}(t')} \quad (5.1.12)$$

Una volta specificata la matrice all'istante iniziale,  $\mathbf{V}(0)$ , l'evoluzione del vettore  $\mathbf{z}(t)$  è esplicitata da quest'ultima relazione, la quale stabilisce che le rates al tempo  $t$  sono determinate dalla loro “storia” a partire dal tempo iniziale fino a  $t$ .

~ 0 ~

Sulla base delle strutture dei nuovi sistemi di ODE date nelle eqs (5.1.5) e (5.1.8) osserviamo alcuni aspetti:

- 1) Siamo passati dal sistema di ODE originario con  $N_S$  variabili di concentrazione indipendenti  $x_j(t)$ , a sistemi di ODE con un maggior numero di variabili correlate le une dalle altre ( $Q_S$  variabili  $h_Q$  in eq (5.1.5) e  $Q_S^2$  variabili  $V_{Q,Q'}$  in eq (5.1.8)).
- 2) Le strutture dei nuovi sistemi di ODE sono forme *quadratiche* nelle nuove variabili, indipendentemente dal grado di non-linearità del sistema di ODE originario.
- 3) Le nuove variabili hanno dimensione fisica di costanti cinetiche del primo ordine (*rates*); esse evolvono nel tempo, quindi i sistemi (5.1.5) e (5.1.8) possono essere visti come l'evoluzione temporale di un insieme di *rates* la quale è “regolata” dalle rates stesse.

L'incremento della dimensionalità del problema sembra essere un “prezzo da pagare” per descrivere l'evoluzione del sistema reattivo; tuttavia la generalità e la semplicità dei nuovi sistemi di ODE, in particolare di eq (5.1.10), suggeriscono che essi possano essere buone forme per attaccare il problema della separazione intrinseca delle scale temporali tra eventi veloci/lenti nella cinetica, soprattutto in relazione all'interpretazione fornita al punto 3).

Nella seguente sezione tecnica presentiamo alcune proprietà formali delle grandezze qui introdotte, per poi procedere alla loro caratterizzazione sul piano numerico usando gli schemi-modello presentati nel capitolo 3.

## 5.2 Proprietà formali delle nuove variabili e aspetti tecnici

Presentiamo qui alcune proprietà formali delle grandezze introdotte in sezione 5.1: discutiamo i mutui vincoli non-lineari tra le variabili  $h_Q$  e le corrispondenti relazioni

lineari tra le  $z_Q$ , presentiamo i limiti sui tempi lunghi per le  $z_Q$  e per le loro derivate temporali, e illustriamo la procedura di inversione per tornare dal set  $\mathbf{h}(t)$  al set di concentrazioni delle specie. Forniamo anche le procedure per il calcolo delle derivate temporali di vario ordine per le funzioni  $h_Q$  e  $z_Q$ , nelle forme che sono state implementate nei codici in FORTRAN 77 da noi scritti.

**Avvertenza sulla notazione.** Quando sarà conveniente per semplificare la scrittura, si adotterà la seguente notazione per le derivate temporali di una generica funzione:

$$f^{(n)} \equiv \frac{d^n f}{dt^n}, \quad f^{(0)} \equiv f$$

### 5.2.1 Vincoli tra le variabili $h_Q$

Considerando la definizione in eq (5.1.1) si verifica subito la seguente identità:

$$h_{jm} h_{j'm'} = h_{j'm} h_{j'm'} \quad (5.2.1.1)$$

Se si escludono i casi banali con  $j = j'$  e/o  $m = m'$ , per una generica coppia  $(j, m)$  presa come riferimento si possono scrivere  $(N_S - 1)(M_S - 1)$  equazioni del tipo (5.2.1.1) che costituiscono mutue correlazioni e quindi sono dei vincoli; cambiando la coppia di indici di riferimento si ottengono altre equazioni che sono ricavabili combinando quelle già derivate, e che quindi non comportano altri vincoli di questo tipo.

Vincoli di diversa natura si ottengono partendo dal fatto che la concentrazione della specie  $i$ -esima è esprimibile come  $x_i = v_m / h_{im}$  per ogni  $m$ ; inserendo tale forma

nell'espressione per la velocità intrinseca dello stadio  $m$ -esimo,  $v_m = k_m \prod_i x_i^{v_{R_i}^{(m)}}$ , e

risolvendo rispetto a  $v_m$  stessa, si ricava che  $v_m^{\xi_m} = k_m^{-1} \prod_i h_{im}^{v_{R_i}^{(m)}}$  con

$\xi_m = -1 + \sum_i v_{R_i}^{(m)} \geq 0$ . Usando ancora la definizione eq (5.1.1) si arriva quindi al

seguente vincolo:



$$\left[ h_{jm}^{\xi_m} k_m / \prod_i h_{im}^{v_{R_i}^{(m)}} \right]^{\xi_{m'}} = \left[ h_{jm'}^{\xi_{m'}} k_{m'} / \prod_i h_{im'}^{v_{R_i}^{(m')}} \right]^{\xi_m} \quad (5.2.1.2)$$

Per un arbitrario  $j$  si hanno  $(M_S - 1)$  vincoli non banali di questo tipo per  $m' \neq m$ ; non devono essere considerati gli altri valori di  $j$  in quanto si produrrebbero relazioni generabili combinando eq (5.2.1.2) con eq (5.2.1.1).

In totale otteniamo  $(N_S - 1)(M_S - 1) + (M_S - 1) = N_S(M_S - 1)$  vincoli che, se sottratti al numero di variabili  $h_Q$  pari a  $N_S M_S$ , lasciano  $N_S$  gradi di libertà. Si vede quindi che il numero di gradi di libertà, cioè di variabili specificabili indipendentemente le une dalle altre, rimane pari al numero di variabili di concentrazione assegnabili arbitrariamente.

Si può inoltre dimostrare (omettiamo qui i passaggi) che i vincoli trovati sopra sono mantenuti durante l'evoluzione temporale grazie alla peculiare struttura della matrice di connettività data in eq (5.1.3). In particolare, i vincoli (5.2.1.1) sono mantenuti per il fatto che vale  $M_{jm,Q''} + M_{j'm',Q''} = M_{j'm,Q''} + M_{jm',Q''}$  per ogni  $Q''$ , mentre la conservazione dei vincoli (5.2.1.2) è garantita dalla proprietà  $\xi_m \xi_{m'} (M_{jm,Q''} - M_{jm',Q''}) = \xi_{m'} \sum_i v_{R_i}^{(m)} M_{im,Q''} - \xi_m \sum_i v_{R_i}^{(m')} M_{im',Q''}$ .

Rimane però una situazione particolare. Si noti che l'eq (5.2.1.2) è applicabile se *almeno* un coefficiente  $\xi_m$  è non-nullo, altrimenti si ottengono le identità banali  $1 = 1$ ; nel caso in cui tutti i coefficienti  $\xi_m$  siano nulli, che è il caso delle cinetiche lineari, i vincoli

da usare al posto di eq (5.2.1.2) sono  $\prod_i h_{im}^{v_{R_i}^{(m)}} = k_m$  per ogni  $m$ , quindi in totale si hanno

$M_S$  vincoli del secondo tipo anziché  $M_S - 1$ . Nel conteggio finale si ottiene che, per cinetiche lineari, si hanno solo  $N_S - 1$  variabili  $h_Q$  indipendenti anziché  $N_S$ .

### 5.2.2 Relazioni lineari tra le $z_Q$

L'esistenza di un legame non-lineare tra le  $h_Q$  implica l'esistenza di relazioni lineari tra le  $z_Q$ , cioè il fatto che tutte esse possano venire generate mediante combinazioni algebriche

di poche funzioni indipendenti (nel senso di non riducibili le une alle altre). Per osservare questo partiamo ponendo in forma vettoriale la relazione tra le  $z_Q$  e le  $h_Q$  data in eq (5.1.6):

$$\mathbf{z} = \mathbf{M} \mathbf{h} \quad (5.2.2.1)$$

In generale esistono  $n_v$  vettori  $\boldsymbol{\alpha}_1, \boldsymbol{\alpha}_2, \dots, \boldsymbol{\alpha}_k, \dots, \boldsymbol{\alpha}_{n_v}$  tali che

$$\mathbf{M}^{tr} \boldsymbol{\alpha}_k = \mathbf{0} \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n_v \quad (5.2.2.2)$$

e quindi ad ogni istante dell'evoluzione temporale vale

$$\boldsymbol{\alpha}_k \cdot \mathbf{z} = 0 \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n_v \quad (5.2.2.3)$$

Le relazioni (5.2.2.3) costituiscono una serie di vincoli lineari tra le  $z_Q$ , il che comporta che il numero di tali “rates” *indipendenti* le une dalle altre sia pari a  $n_{ind} = Q_S - n_v$ .

Ovviamente, lo stesso legame lineare vale anche tra le derivate temporali di ogni ordine  $n$ :

$$\boldsymbol{\alpha}_k \cdot \mathbf{z}^{(n)} = 0 \quad , \quad k = 1, 2, \dots, n_v \quad (5.2.2.4)$$

Dai teoremi dell'Algebra Lineare [mat1, mat2] possiamo identificare il numero di componenti  $z_Q$  indipendenti,  $n_{ind}$ , con il rango della matrice  $\mathbf{M}$ , il quale è dato dal numero delle sue righe (o colonne) linearmente indipendenti. Tuttavia è più semplice considerare il fatto che il numero di vincoli lineari tra le  $z_Q$  è uguale al numero di vincoli non-lineari tra le  $h_Q$  discussi nella sezione precedente.<sup>24</sup> Il numero di funzioni  $z_Q$  indipendenti risulta quindi pari, al più, ad  $N_S$ .

Sfruttando il fatto che un numero limitato di  $z_Q$  sono indipendenti, il sistema di ODE nella forma eq (5.1.11) può essere posto in forma ridotta come segue. Introduciamo la “matrice di riduzione”  $\mathbf{R}$ , di dimensioni  $Q_S \times n_{ind}$ , tale che

$$\mathbf{z} = \mathbf{R} \mathbf{z}_{ind} \quad (5.2.2.5)$$

---

<sup>24</sup> Infatti, dall'equazione di evoluzione in eq (5.1.6) segue che  $z_Q = -d \ln[h_Q / h_Q(0)] / dt$ , quindi con qualche passaggio algebrico il vincolo (5.2.2.3) porta a  $\prod_Q h_Q^{(\boldsymbol{\alpha}_k)_Q} = \text{cost}_k$  dove  $(\boldsymbol{\alpha}_k)_Q$  è la componente  $Q$ -esima del vettore  $\boldsymbol{\alpha}_k$  e “cost<sub>k</sub>” indica una qualche costante. Qual è il minimo numero di costanti di questo tipo che possiamo ottenere prendendo produttorie (non riconducibili le une alle altre) delle  $h_Q$ ? Osservando i vincoli nelle eqs (5.2.1.1) e (5.2.1.2) vediamo che essi possono essere posti proprio in forma di produttorie indipendenti, quindi in totale possiamo creare  $N_S(M_S - 1)$  vettori  $\boldsymbol{\alpha}_k$ .

dove  $\mathbf{z}_{ind}$  è il vettore-colonna che contiene le  $n_{ind}$  funzioni indipendenti che generano tutte le  $z_Q$  mediante le combinazioni lineari specificate dalla matrice  $\mathbf{R}$ . Sostituendo eq (5.2.2.5) in eq (5.1.11), con qualche elaborazione si arriva a porre il sistema di equazioni per l'evoluzione del set  $\mathbf{z}_{ind}$  nella seguente forma,

$$\dot{\mathbf{z}}_{ind} = -\mathbf{G}(\mathbf{h}) \mathbf{z}_{ind} \quad (5.2.2.6)$$

in cui la matrice  $\mathbf{G}(\mathbf{h})$  ha dimensioni  $n_{ind} \times n_{ind}$ . Va chiarito che rimane una arbitrarietà nella specificazione delle componenti del vettore  $\mathbf{z}_{ind}$ . Infatti, se scegliamo  $n_{ind}$  funzioni che formano tale vettore, qualsiasi set di  $n_{ind}$  combinazioni lineari indipendenti tra queste funzioni, genera un nuovo vettore  $\mathbf{z}_{ind}$  sullo stesso piano di parità del precedente. Su questa arbitrarietà si tornerà nella sezione 5.7.

### 5.2.3 Limiti allo stato stazionario per le $z_Q$ e loro derivate temporali $z_Q^{(n)}$

Ci proponiamo qui di caratterizzare i limiti  $z_Q^* = \lim_{t \rightarrow \infty} z_Q(t)$  e  $z_Q^{(n)*} = \lim_{t \rightarrow \infty} z_Q^{(n)}(t)$ .

Partendo da  $\dot{h}_Q = -h_Q z_Q$  si ottiene

$$z_Q = -\frac{d \ln h_Q}{dt} = -\frac{d}{dt} \ln(v_m / x_j) = -\frac{d}{dt} \ln \left( k_m \prod_{j'} x_{j'}^{v_{Rj'}^{(m)} - \delta_{j,j'}} \right) \quad (5.2.3.1)$$

in cui  $Q = (j, m)$ . Sviluppando la derivata nell'ultima forma si ottiene la seguente relazione

$$z_Q = \sum_{j'} \left( \delta_{j,j'} - v_{Rj'}^{(m)} \right) \frac{\dot{x}_{j'}}{x_{j'}} \quad (5.2.3.2)$$

Allo stato stazionario tutte le velocità  $\dot{x}_{j'}$  si annullano, nel caso in cui le concentrazioni di tutte le specie sono non-nulle in tale punto, allora i rapporti  $\dot{x}_{j'}/x_{j'}$  sono nulli e  $z_Q^* = 0$  per ogni  $Q$ . Conseguentemente vale anche  $z_Q^{(n)*} = 0$  per ogni  $Q$  e per tutti gli ordini delle derivate. Si pone però un problema se almeno una delle concentrazioni si annulla sullo stato stazionario, in quanto almeno uno dei rapporti  $\dot{x}_{j'}/x_{j'}$  risulterebbe una forma indeterminata "0/0". Si può dimostrare che tali rapporti assumono valori finiti non-nulli se

il sistema di ODE originario, cioè l'eq (1.1.4), si può *linearizzare* in prossimità dello stato stazionario.<sup>25</sup> Se il sistema di ODE non è linearizzabile (basti pensare ai casi in cui non si hanno stadi elementari del primo ordine), i rapporti critici  $\dot{x}_j/x_j$  sono comunque nulli sullo stato stazionario.<sup>26</sup> In conclusione, anche nei casi generali in cui le concentrazioni di una o più specie tendono a zero, il limite  $z_Q^*$  è *finito*, e può assumere un valore nullo o non-nullo (solo un'analisi dettagliata per lo specifico schema cinetico può discriminare tra questi due casi).

#### 5.2.4 Inversione $\mathbf{h}(\mathbf{x}(t)) \rightarrow \mathbf{x}(t)$

Affrontiamo qui il problema del “ritornare” da un punto  $h_1(t), h_2(t), \dots, h_{Q_S}(t)$  nello spazio esteso al *corrispondente* punto  $x_1(t), x_2(t), \dots, x_{N_S}(t)$  nello spazio delle concentrazioni.

Dalla definizione  $h_{jm} = v_m / x_j = k_m \prod_i x_i^{v_i^{(m)} - \delta_{i,j}}$ , prendendo il logaritmo membro a

membro si ricavano relazioni che possono essere poste nella seguente forma matriciale:

---

<sup>25</sup> Introducendo le differenze  $\Delta_i = x_i - x_i^*$ , con  $x_i^*$  i valori delle concentrazioni sul punto stazionario, il sistema di ODE originario può essere posto nella forma  $\dot{\Delta}_i = F_i^*(\Delta)$ , dove la funzione  $F_i^*$  è un polinomio nelle nuove variabili, privo di termine noto e i cui coefficienti dipendono dalle concentrazioni sullo stato stazionario. In prossimità dell'equilibrio dove  $\Delta_i \rightarrow 0$  per ogni specie, prendendo solo i termini lineari nelle espressioni delle  $F_i^*$  e trascurando i contributi perturbativi di ordine superiore, ci si riduce ad avere  $\dot{\Delta} = -\Omega^* \Delta$  dove  $\Omega^*$  è una matrice di *rates*. Integrando questo sistema di equazioni si ottiene che ogni scostamento  $\Delta_j$  decade a zero come combinazione di esponenziali regolati dagli autovalori della matrice  $\Omega^*$  (che hanno tutti parte reale necessariamente positiva). Tra questi, l'autovalore con parte reale più piccola,  $\omega_{\min}^*$ , diventa l'unico rilevante sui tempi lunghi, e quindi il decadimento diventa essenzialmente mono-esponenziale. Per le concentrazioni che si annullano sullo stato stazionario si ha ovviamente che  $x_j \equiv \Delta_j$ , e sui tempi lunghi vale  $\dot{x}_j \simeq -\omega_{\min}^* x_j$ , quindi il rapporto  $\dot{x}_j/x_j \rightarrow -\omega_{\min}^*$  tende ad un valore finito.

<sup>26</sup> Considerando ancora il sistema di ODE per le concentrazioni “shiftate” rispetto ai valori di equilibrio (si veda la nota precedente), cioè  $\dot{\Delta}_i = F_i^*(\Delta)$ , se le funzioni  $F_i^*$  sono polinomi di grado superiore al primo (e necessariamente senza termine noto) allora  $\dot{\Delta}_i/\Delta_i = F_i^*(\Delta)/\Delta_i$  sono rapporti tra infinitesimi di ordine diverso, del tipo  $0(n)/0(1)$  con  $n \geq 2$ , e quindi sono degli zeri. Per le specie la cui concentrazione è nulla sullo stato stazionario si ha quindi che  $\dot{x}_j/x_j \equiv \dot{\Delta}_j/\Delta_j \rightarrow 0$ .

$$\mathbf{U}\mathbf{a} = \mathbf{b} \quad , \quad U_{ij} = \frac{1}{M_S} \sum_m \nu_{R_j}^{(m)} - \delta_{i,j} \quad (5.2.4.1)$$

in cui i vettori  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  di dimensione  $N_S$  hanno elementi<sup>27</sup>

$$\begin{aligned} a_j &= \ln x_j \\ b_j &= \frac{1}{M_S} \sum_m \ln(h_{jm}/k_m) \end{aligned} \quad (5.2.4.2)$$

Se la matrice  $\mathbf{U}$  è invertibile (cioè se il determinante non è nullo), allora si può ricavare  $\mathbf{a} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{b}$  e ottenere la seguente formula di inversione:

$$x_i = \prod_{j,m} \left( \frac{h_{jm}}{k_m} \right)^{(\mathbf{U}^{-1})_{ij} / M_S} \quad (5.2.4.3)$$

Per gli schemi-modello da noi esplorati la matrice  $\mathbf{U}$  è effettivamente invertibile, tranne che nel caso di cinetiche lineari (Schema 1). La non-invertibilità della matrice  $\mathbf{U}$  è strettamente associata al fatto che, per cinetiche lineari, si hanno solo  $N_S - 1$  variabili  $h_Q$  indipendenti anziché  $N_S$ , come si è stabilito nella sezione 5.2.1. La presenza di un vincolo in più fa sì che non si abbiano informazioni sufficienti per effettuare l'inversione della trasformazione tornando dal set delle  $h_Q$  al set delle concentrazioni. Anticipando alcuni contenuti della sezione 5.3.1, nel caso dello Schema 1 (come per tutte le cinetiche lineari in generale) le componenti  $h_Q$  sono infatti o uguali alle costanti cinetiche, o sono espresse da *rapporti* tra concentrazioni. In tal caso, se viene specificato il set completo delle componenti  $h_Q$  si possono ottenere al più solo i rapporti tra le concentrazioni, ma non si possono ricavare le concentrazioni assolute delle specie; in altri termini, la composizione del sistema reattivo viene definita a meno di un fattore di scala che costituisce il grado di libertà "mancante" nel conteggio. Tuttavia si noti che questo fattore di scala è fornito proprio dal vincolo stechiometrico (del tipo di quello in eq (3.1.2) per lo Schema 1), il quale stabilisce che una determinata combinazione lineare di concentrazioni delle specie è costante, e nel caso delle cinetiche lineari tale vincolo deve essere considerato esplicitamente per potere invertire la trasformazione.

---

<sup>27</sup> Per non introdurre riscalature complicando la scrittura, qui sorvoliamo sul fatto che gli argomenti dei logaritmi nelle eqs (5.2.4.2) hanno una propria dimensione fisica.

### 5.2.5 Derivate temporali di $h_Q$ e $z_Q$ : formule esplicite e relazioni ricorsive

Riscriviamo l'equazione di evoluzione (5.1.5) secondo la notazione compatta adottata per le derivate temporali:

$$h_Q^{(1)} = -h_Q^{(0)} \sum_{Q'} M_{Q,Q'} h_{Q'}^{(0)} \quad (5.2.5.1)$$

Si vogliono ricavare espressioni per il calcolo delle derivate  $n$ -esime delle funzioni  $h_Q(t)$  e  $z_Q(t)$ . Nel seguito illustriamo due procedure alternative che portano a formule esplicite e a formule ricorsive.

#### **Formule esplicite**

Derivando eq (5.2.5.1) membro a membro rispetto al tempo otteniamo le derivate seconde delle funzioni  $h_Q$  in termini delle derivate prime; inserendo l'eq (5.2.5.1) per le derivate prime, si ha che le derivate seconde risultano date da una doppia sommatoria coinvolgente le  $h_Q$  stesse. Derivando ulteriormente rispetto al tempo e ripetendo la stessa procedura si ottengono le derivate terze come tripla sommatoria coinvolgente le  $h_Q$ . Procedendo così, la generica derivata  $n$ -esima è *esplicitata* come segue:

$$h_Q^{(n)} = (-1)^n h_Q \sum_{Q_1, Q_2, \dots, Q_n} M_{Q, Q_1} (M_{Q_1, Q_2} + M_{Q_2, Q_1}) (M_{Q_2, Q_3} + M_{Q_3, Q_2} + M_{Q_3, Q_3}) \times \dots \\ \dots \times (M_{Q_{n-1}, Q_n} + M_{Q_n, Q_{n-1}} + M_{Q_n, Q_n} + \dots + M_{Q_{n-1}, Q_n}) h_{Q_1} h_{Q_2} h_{Q_3} \dots h_{Q_n} \quad (5.2.5.2)$$

Disponendo delle  $h_Q^{(n)}$ , la derivata  $n$ -esima delle  $z_Q$  si ottiene subito come

$$z_Q^{(n)} = \sum_{Q'} M_{Q, Q'} h_{Q'}^{(n)} \quad (5.2.5.3)$$

Lo svantaggio delle formule esplicite è che esse sono estremamente pesanti a livello di calcolo numerico, in quanto il tempo di calcolo cresce esponenzialmente con  $n$ .

#### **Relazioni ricorsive**

Consideriamo ancora l'equazione di evoluzione (5.2.5.1). Derivando membro a membro  $n$  volte rispetto al tempo si ha

$$h_Q^{(n+1)} = -\sum_{Q'} M_{Q,Q'} \frac{d^n}{dt^n} (h_Q^{(0)} h_{Q'}^{(0)})$$

Considerando la seguente formula di derivazione del prodotto di due funzioni

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

e applicandola alla derivata dentro la sommatoria, si ricava

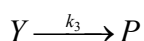
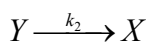
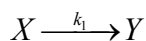
$$h_Q^{(n+1)} = -\sum_{Q'} M_{Q,Q'} \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} h_Q^{(m)} h_{Q'}^{(n-m)} \quad (5.2.5.4)$$

Questa è un'espressione *ricorsiva*: se sono note tutte le derivate di  $h_Q$ , per ogni Q, fino all'ordine  $n$ , allora possiamo generare le derivate di ordine  $(n+1)$  e procedere ulteriormente. Questa iterazione è facilmente implementabile come "subroutine" nei codici in FORTRAN 77 da noi scritti per il calcolo numerico, e si è dimostrata avere un costo computazionale molto basso rispetto all'uso delle formule esplicite. Disponendo delle derivate  $h_Q^{(n)}$ , le derivate  $z_Q^{(n)}$  si ottengono mediante l'eq (5.2.5.3).

### 5.3 Le variabili per gli schemi-modello in esame

Per ognuno degli schemi-modello introdotti nel capitolo 3 forniamo nel seguito la matrice di connettività e le forme esplicite per le  $h_Q$  e  $z_Q$ . Inoltre discutiamo la partizione della matrice di connettività  $\mathbf{M}$  per gli Schemi 1,2,3 nei quali si ha una specie-prodotto che si forma irreversibilmente, facendo notare che esistono sotto-gruppi di componenti  $h_Q$  e  $z_Q$  (nel seguito denominati “gruppi ridotti”) che evolvono in modo auto-consistente.

#### 5.3.1 Schema 1



In questo caso si ha  $N_S = 3$ ,  $M_S = 3$ , quindi  $Q_S = 9$ .<sup>28</sup>

| $j$ | $m$ | $Q$ | $h_Q$       |
|-----|-----|-----|-------------|
| 1   | 1   | 1   | $k_1$       |
| 1   | 2   | 2   | $k_2 y / x$ |
| 1   | 3   | 3   | $k_3 y / x$ |
| 2   | 1   | 4   | $k_1 x / y$ |
| 2   | 2   | 5   | $k_2$       |
| 2   | 3   | 6   | $k_3$       |
| 3   | 1   | 7   | $k_1 x / p$ |
| 3   | 2   | 8   | $k_2 y / p$ |
| 3   | 3   | 9   | $k_3 y / p$ |

matrice di connettività,  $\mathbf{M}$

|    |    |  |    |    |    |  |  |   |
|----|----|--|----|----|----|--|--|---|
|    |    |  |    |    |    |  |  |   |
| -1 | 1  |  | -1 | 1  | 1  |  |  |   |
| -1 | 1  |  | -1 | 1  | 1  |  |  |   |
| 1  | -1 |  | 1  | -1 | -1 |  |  |   |
|    |    |  |    |    |    |  |  |   |
| 1  | -1 |  |    |    |    |  |  | 1 |
|    |    |  | -1 | 1  | 1  |  |  | 1 |
|    |    |  | -1 | 1  | 1  |  |  | 1 |

<sup>28</sup> Qui, e anche per altri schemi, usiamo la notazione più agevole  $x \equiv [X]$ ,  $y \equiv [Y]$ ,  $p \equiv [P]$ , ecc... per le concentrazioni volumetriche delle specie.



Applicando eq (5.1.6) e usando la specifica matrice di connettività data sopra si ottengono le formule esplicite per le funzioni  $z_Q$ :

$$\begin{aligned}
 z_1 &= 0 \\
 z_2 &= \alpha \\
 z_3 &= \alpha \\
 z_4 &= -\alpha & \alpha &= -h_1 + h_2 - h_4 + h_5 + h_6 = -k_1 + k_2 \frac{y}{x} - k_1 \frac{x}{y} + k_2 + k_3 \\
 z_5 &= 0 & , \\
 z_6 &= 0 & \beta &= h_1 - h_2 + h_9 = k_1 - k_2 \frac{y}{x} + k_3 \frac{y}{p} \\
 z_7 &= \beta \\
 z_8 &= \alpha + \beta \\
 z_9 &= \alpha + \beta
 \end{aligned}$$

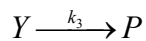
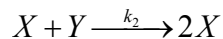
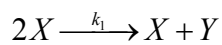
Notiamo in primo luogo che, data la particolare struttura della matrice di connettività per questo caso specifico, il sotto-gruppo delle sei componenti  $h_1, h_2, \dots, h_6$  evolve separatamente dalle rimanenti  $h_7, h_8, h_9$ ; per specificarne l'evoluzione è sufficiente considerare il blocco ridotto di matrice evidenziato in rosso. Di conseguenza, anche le  $z_1, z_2, \dots, z_6$  evolvono separatamente dalle  $z_7, z_8, z_9$ .<sup>29</sup> La presenza di un sotto-gruppo di funzioni  $h_Q$  e  $z_Q$  che evolve *autonomamente* è una caratteristica generale degli schemi cinetici in cui ci sono specie che vengono esclusivamente formate (in questo caso il prodotto  $P$ ) oppure esclusivamente consumate nel corso della reazione; si vedrà che una simile ripartizione nella matrice di connettività è presente anche per gli schemi 2 e 3, ma non per lo Schema 4.

In secondo luogo osserviamo che per questo schema cinetico solo due  $z_Q$  sono indipendenti, dato che basta specificare le funzioni  $\alpha$  e  $\beta$  date sopra per generare tutte le  $z_Q$  come somme algebriche. In particolare, le componenti del “gruppo ridotto”  $z_1, z_2, \dots, z_6$  sono o identicamente nulle o uguali a  $\pm\alpha$ ; in seguito torneremo sulle conseguenze di questa proprietà in relazione all'identificazione analitica dello Slow-Manifold per questo schema lineare.

---

<sup>29</sup> E' importante osservare che il contrario non è valido: l'evoluzione  $h_7, h_8, h_9$  e di  $z_7, z_8, z_9$  è determinata da *tutte* le componenti.

### 5.3.2 Schema 2



Si ha  $N_S = 3$ ,  $M_S = 3$ , quindi  $Q_S = 9$ .

| $j$ | $m$ | $Q$ | $h_Q$      |
|-----|-----|-----|------------|
| 1   | 1   | 1   | $k_1x$     |
| 1   | 2   | 2   | $k_2y$     |
| 1   | 3   | 3   | $k_3y/x$   |
| 2   | 1   | 4   | $k_1x^2/y$ |
| 2   | 2   | 5   | $k_2x$     |
| 2   | 3   | 6   | $k_3$      |
| 3   | 1   | 7   | $k_1x^2/p$ |
| 3   | 2   | 8   | $k_2xy/p$  |
| 3   | 3   | 9   | $k_3y/p$   |

matrice di connettività, **M**

|    |    |  |    |    |    |  |  |   |
|----|----|--|----|----|----|--|--|---|
| 1  | -1 |  |    |    |    |  |  |   |
|    |    |  | -1 | 1  | 1  |  |  |   |
| -1 | 1  |  | -1 | 1  | 1  |  |  |   |
| 2  | -2 |  | 1  | -1 | -1 |  |  |   |
| 1  | -1 |  |    |    |    |  |  |   |
|    |    |  |    |    |    |  |  |   |
| 2  | -2 |  |    |    |    |  |  | 1 |
| 1  | -1 |  | -1 | 1  | 1  |  |  | 1 |
|    |    |  | -1 | 1  | 1  |  |  | 1 |

$$z_1 \equiv \alpha$$

$$z_2 \equiv \beta$$

$$z_3 = \beta - \alpha$$

$$z_4 = 2\alpha - \beta$$

$$z_5 = \alpha$$

$$z_6 = 0$$

$$z_7 = 2\alpha + \gamma$$

$$z_8 = \alpha + \beta + \gamma$$

$$z_9 \equiv \beta + \gamma$$

$$\alpha = h_1 - h_2 = k_1x - k_2y$$

$$\beta = -h_4 + h_5 + h_6 = -k_1 \frac{x^2}{y} + k_2x + k_3$$

$$\gamma = h_9 = k_3 \frac{y}{p}$$

Anche per lo Schema 2, come per lo Schema 1, il sotto-gruppo delle prime sei componenti  $h_1, h_2, \dots, h_6$ , e delle corrispondenti  $z_1, z_2, \dots, z_6$ , evolve autonomamente rispetto alle

rimanenti. A differenza dello Schema 1, notiamo che qui si hanno tre funzioni  $z_Q$  indipendenti (due all'interno del gruppo ridotto), in quanto tutte esse sono generate mediante somme algebriche delle tre funzioni  $\alpha, \beta, \gamma$  date sopra.

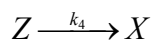
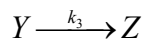
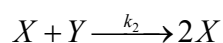
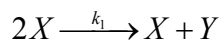
### 5.3.3 Schema 3

$$\begin{aligned}
 2X &\xrightarrow{k_1} X + Y \\
 X + Y &\xrightarrow{k_2} 2X \\
 2X + 2Y &\xrightarrow{k_3} 4X \\
 3X + Y &\xrightarrow{k_4} 4P \\
 X + 2Y &\xrightarrow{k_5} 3Y \\
 X &\xrightarrow{k_6} P \\
 Y &\xrightarrow{k_7} P
 \end{aligned}$$

Si ha  $N_S = 3$  e  $M_S = 7$ , quindi  $Q_S = 21$ . Anche per questo schema è individuabile un sotto-gruppo di  $h_Q$  e  $z_Q$  che evolvono separatamente dalle altre; in questo caso si tratta del set  $h_1, h_2, \dots, h_{14}$  e delle corrispondenti  $z_1, z_2, \dots, z_{14}$ . Osserviamo inoltre che solo tre  $z_Q$  sono indipendenti (due entro il gruppo ridotto), dato che tutte le  $z_Q$  sono specificabili da combinazioni delle tre funzioni  $\alpha, \beta, \gamma$  riportate sotto.



### 5.3.4 Schema 4



Per questo schema si ha  $N_S = 3$  e  $M_S = 4$ , quindi  $Q_S = 12$ .

| $j$ | $m$ | $Q$ | $h_Q$      |
|-----|-----|-----|------------|
| 1   | 1   | 1   | $k_1x$     |
| 1   | 2   | 2   | $k_2y$     |
| 1   | 3   | 3   | $k_3y/x$   |
| 1   | 4   | 4   | $k_4z/x$   |
| 2   | 1   | 5   | $k_1x^2/y$ |
| 2   | 2   | 6   | $k_2x$     |
| 2   | 3   | 7   | $k_3$      |
| 2   | 4   | 8   | $k_4z/y$   |
| 3   | 1   | 9   | $k_1x^2/z$ |
| 3   | 2   | 10  | $k_2xy/z$  |
| 3   | 3   | 11  | $k_3y/z$   |
| 3   | 4   | 12  | $k_4$      |

**matrice di connettività, M**

|    |    |  |    |    |    |    |  |  |  |  |    |    |  |
|----|----|--|----|----|----|----|--|--|--|--|----|----|--|
| 1  | -1 |  | -1 |    |    |    |  |  |  |  |    |    |  |
|    |    |  |    | -1 | 1  | 1  |  |  |  |  |    |    |  |
| -1 | 1  |  | 1  | -1 | 1  | 1  |  |  |  |  |    |    |  |
| -1 | 1  |  | 1  |    |    |    |  |  |  |  | -1 | 1  |  |
| 2  | -2 |  | -2 | 1  | -1 | -1 |  |  |  |  |    |    |  |
| 1  | -1 |  | -1 |    |    |    |  |  |  |  |    |    |  |
|    |    |  |    |    |    |    |  |  |  |  |    |    |  |
|    |    |  |    | 1  | -1 | -1 |  |  |  |  | -1 | 1  |  |
| 2  | -2 |  | -2 |    |    |    |  |  |  |  | 1  | -1 |  |
| 1  | -1 |  | -1 | -1 | 1  | 1  |  |  |  |  | 1  | -1 |  |
|    |    |  |    | -1 | 1  | 1  |  |  |  |  | 1  | -1 |  |
|    |    |  |    |    |    |    |  |  |  |  |    |    |  |

$$z_1 \equiv \alpha$$

$$z_2 \equiv \beta$$

$$z_3 = -\alpha + \beta$$

$$z_4 = -\alpha + \gamma$$

$$z_5 = 2\alpha - \beta$$

$$z_6 = \alpha$$

$$z_7 = 0$$

$$z_8 = -\beta + \gamma$$

$$z_9 = 2\alpha - \gamma$$

$$z_{10} = \alpha + \beta - \gamma$$

$$z_{11} \equiv \beta - \gamma$$

$$z_{12} = 0$$

$$\alpha = h_1 - h_2 - h_4 = k_1x - k_2y - k_4z/x$$

$$\beta = -h_5 + h_6 + h_7 = -k_1x^2/y + k_2x + k_3$$

$$\gamma = -h_{11} + h_{12} = -k_3y/z + k_4$$

In questo caso non si hanno specie che si formano o scompaiono irreversibilmente, e vediamo che non è possibile isolare un sotto-gruppo di variabili che evolvono separatamente dalle altre. Osserviamo che solo tre funzioni  $z_Q$  sono indipendenti.

## 5.4 Profili temporali per gli schemi-modello

In questa sezione presentiamo alcuni profili temporali delle grandezze introdotte e caratterizzate formalmente nelle sezioni precedenti. A questo scopo adottiamo gli schemi-modello presentati nel capitolo 3.

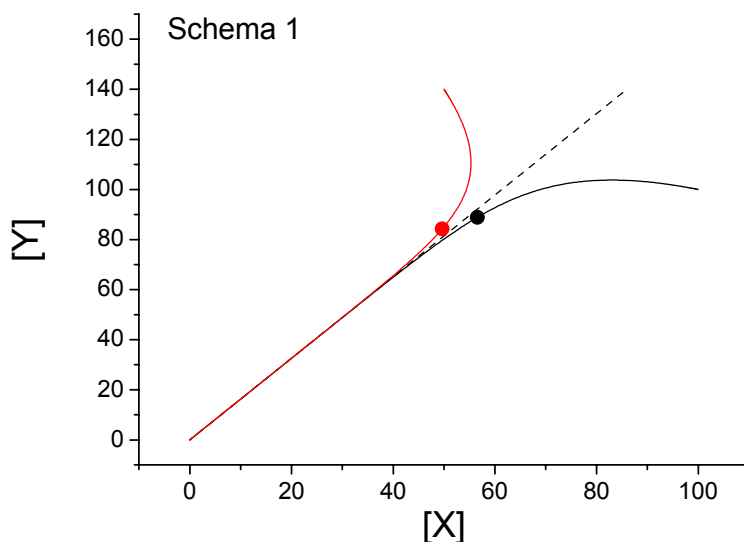
**Note generali per la lettura dei diagrammi presentati.** Per ogni schema consideriamo due traiettorie scelte casualmente tra quelle che convergono alla superficie Slow-Manifold da “parti” opposte.<sup>30</sup> Tali traiettorie sono diagrammate in colori differenti (nero e rosso), e in tutti i profili temporali corrispondenti ad esse sono usati i medesimi colori. Per gli Schemi 1, 2 e 3 presentiamo solo le proiezioni delle traiettorie nel piano  $[X] - [Y]$ , mentre per lo Schema 4 le traiettorie sono presentate nello spazio tridimensionale delle concentrazioni  $[X]$ ,  $[Y]$  e  $[Z]$ . Su ogni traiettoria viene indicato un punto ritenuto prossimo allo Slow-Manifold; sui vari profili temporali riferiti alla stessa traiettoria è poi indicato con una linea verticale tratteggiata l’istante corrispondente al raggiungimento di tale punto. I numeri riportati accanto ai profili temporali delle varie  $h_Q$  e  $z_Q$  si riferiscono all’indice cumulativo  $Q$  che etichetta tali funzioni in base alla numerazione data nelle tabelle in sezione 5.3. Gli schemi cinetici 1, 2 e 3 possiedono un gruppo ridotto di funzioni  $h_Q$  e  $z_Q$  le quali evolvono separatamente dalle rimanenti; solo per lo Schema 1 vengono forniti i profili di tutte le componenti, mentre per gli Schemi 2 e 3 ci si concentra solo sul gruppo ridotto. Da notare che per gli Schemi 1, 2 e 3, le  $h_Q$  e  $z_Q$  del gruppo ridotto dipendono solo dalle concentrazioni  $[X]$  e  $[Y]$  e non dalla concentrazione  $[P]$ , quindi i profili temporali presentati nel seguito sono gli stessi per qualsiasi traiettoria che abbia la stessa proiezione sul piano  $[X] - [Y]$  di quelle mostrate. Le funzioni esterne al gruppo ridotto dipendono invece anche da  $[P]$ , quindi per lo Schema 1 sarà specificato anche il valore iniziale di tale concentrazione.

---

<sup>30</sup> Si useranno espressioni colloquiali del tipo punti e/o traiettorie “al di sopra”, “al di sotto”, “al di qua”, “al di là” dello SM, o di una sua proiezione bidimensionale, solo per dare una immagine intuitiva della situazione. La specificazione formale di queste diciture sarà fornita nel capitolo 6.

### 5.4.1 Schema 1

Per lo Schema 1, le proiezioni delle due traiettorie-esempio sono illustrate in figura 5.4.1.1; il valore iniziale della concentrazione della specie P è stato posto pari a 10 per entrambe le traiettorie.



**Figura 5.4.1.1** Proiezione bidimensionale di due traiettorie che hanno origine in punti “al di sopra” e “al di sotto” di SM. In linea tratteggiata è indicata una traiettoria che parte da molto lontano e che può essere ritenuta prossima a SM.

I profili delle funzioni  $h_Q$  non presentano tratti salienti. Dalle figure 5.4.1.2(a, b) e 5.4.1.3(a, b) si evidenzia solo la presenza di un discreto numero di  $h_Q$  costanti, e la tendenza delle componenti  $h_7$ ,  $h_8$  e  $h_9$  a diminuire. Le altre componenti aumentano o diminuiscono nel tempo fino al raggiungimento del punto stazionario in cui tutte le  $h_Q$  tendono ad assumere un valore asintotico.

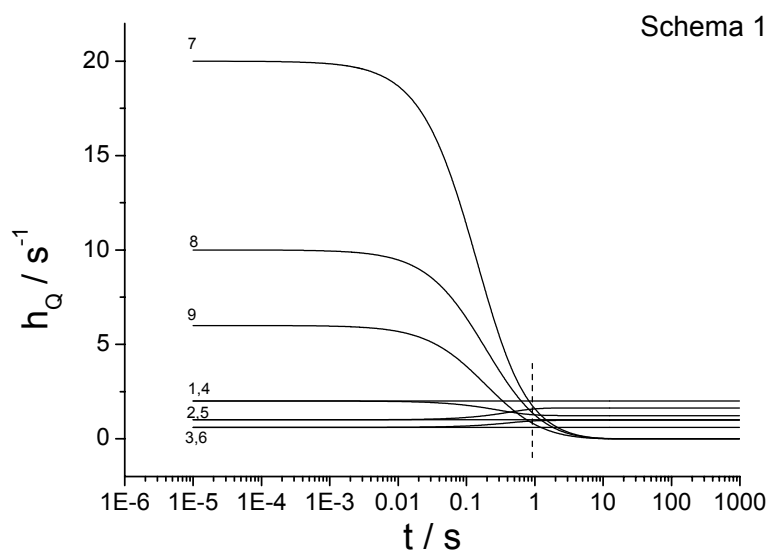


Figura 5.4.1.2a Andamento delle  $h_Q$  lungo la traiettoria in nero.

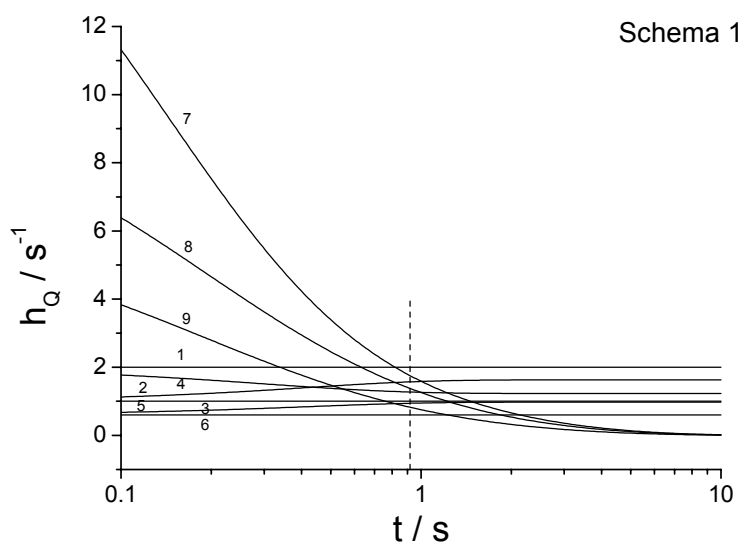


Figura 5.4.1.2b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.



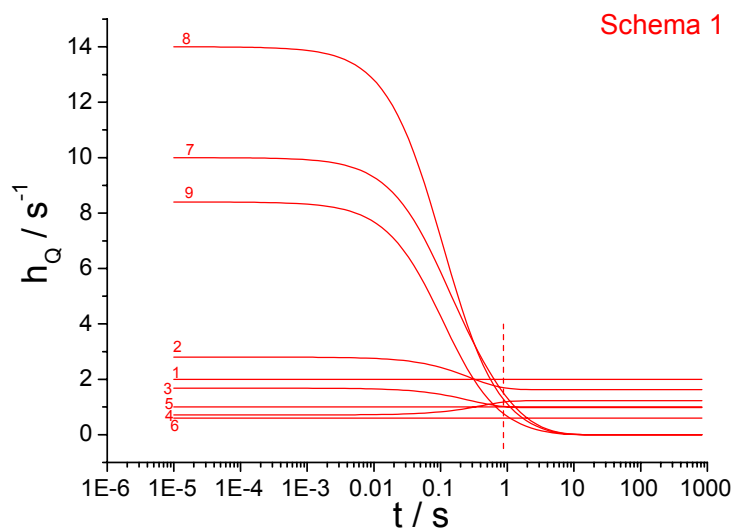


Figura 5.4.1.3a Andamento delle  $h_Q$  lungo la traiettoria in rosso.

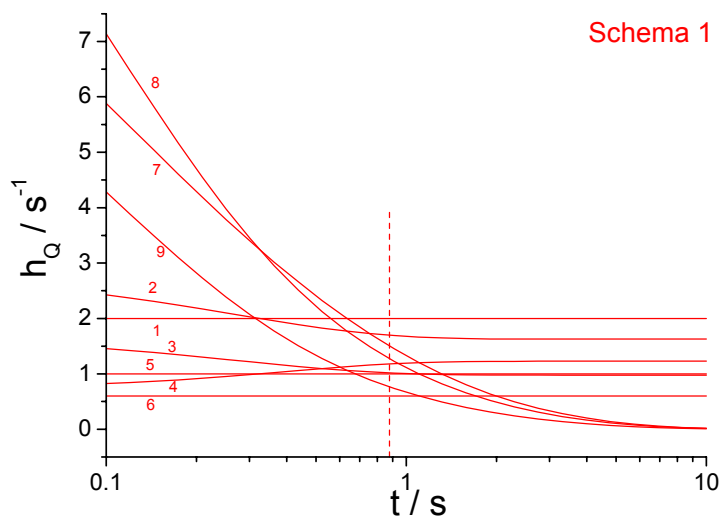


Figura 5.4.1.3b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

Passiamo ora ad analizzare i profili temporali delle funzioni  $z_Q$  lungo le due traiettorie-esempio.

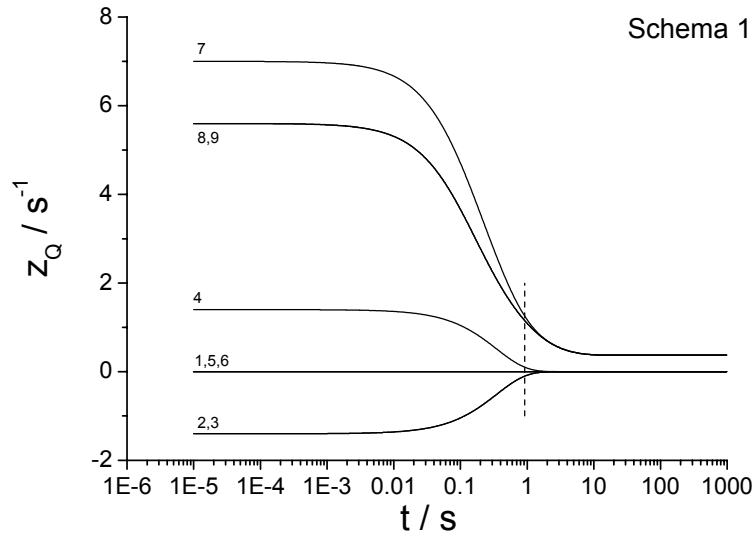


Figura 5.4.1.4a Andamento delle  $z_Q$  lungo la traiettoria in nero.

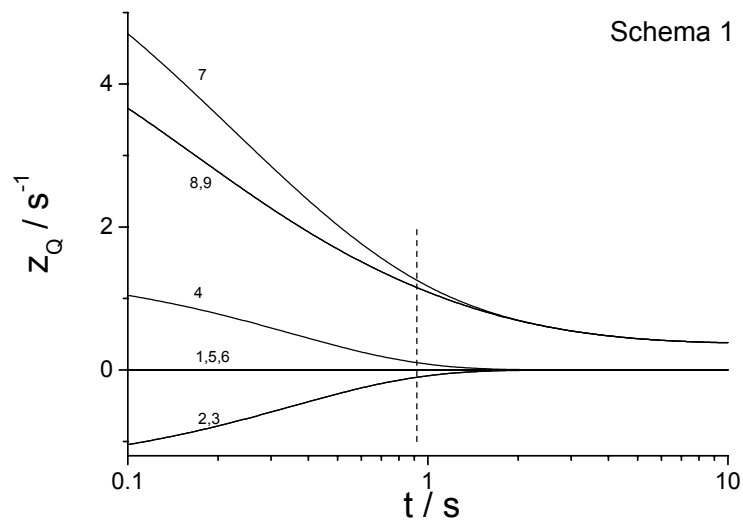
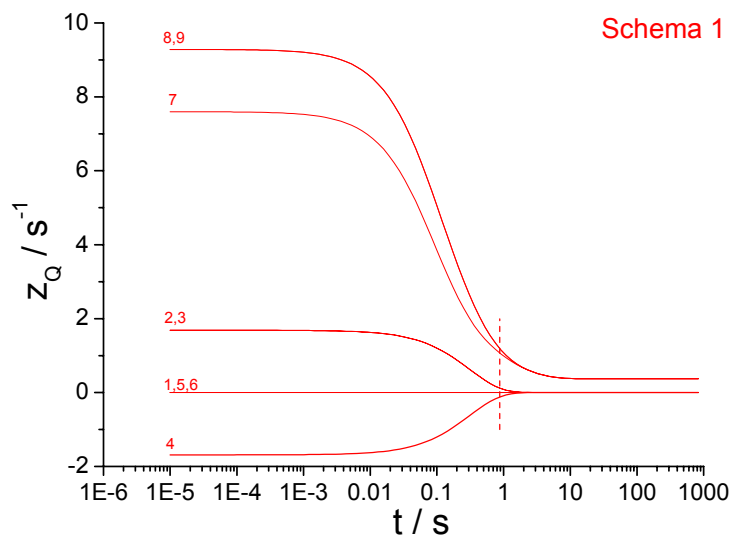
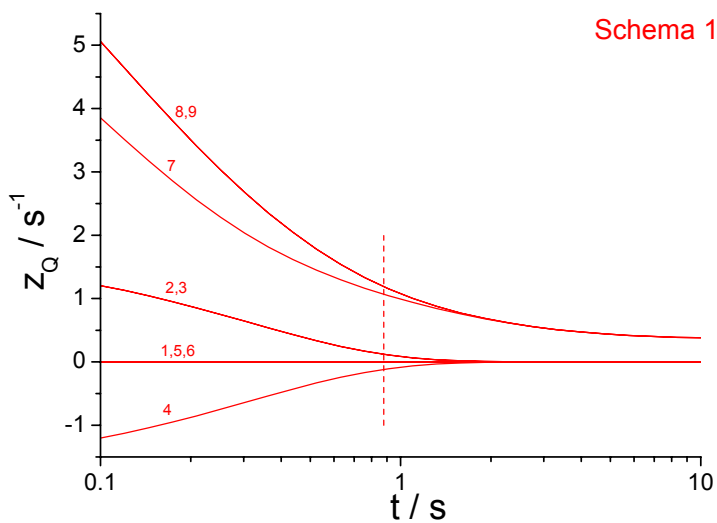


Figura 5.4.1.4b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.



**Figura 5.4.1.5a** Andamento delle  $z_Q$  lungo la traiettoria in rosso.



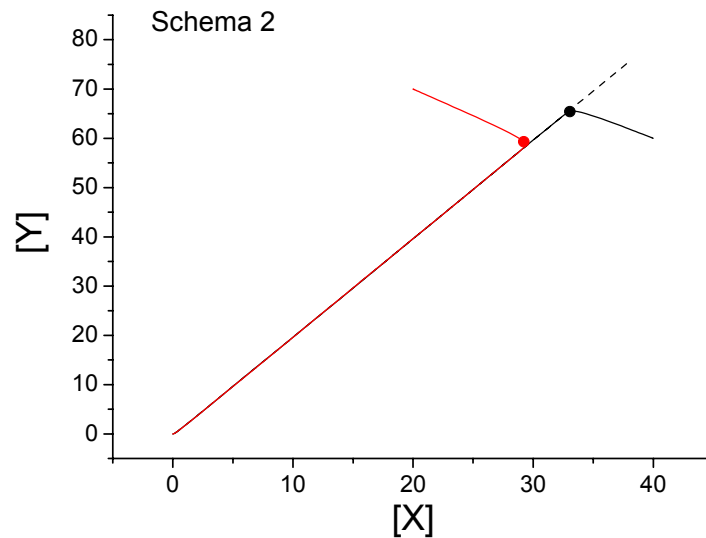
**Figura 5.4.1.5b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

Dalle figure 5.4.1.4(a, b) e 5.4.1.5(a, b) si rileva che i valori delle  $z_Q$  hanno inizialmente una distribuzione molto ampia (in dipendenza dal punto da cui ha inizio la traiettoria), e progressivamente tendono a ridursi in modulo. In particolare si identificano due gruppi: le  $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6$  appartenenti al “gruppo ridotto” che evolve autonomamente, le quali o

sono identicamente nulle o tendono a zero, e le rimanenti  $z_7, z_8, z_9$  che tendono invece ad un valore finito sui tempi lunghi. Dall'osservazione diretta dei profili emerge che le funzioni non-nulle del gruppo ridotto tendono a zero in modo monotono. Sappiamo che queste  $z_Q$  sono generate da un'unica funzione  $\alpha$  (si veda la sezione 5.3.1), e che vale  $z_2 = z_3 = -z_4 = \alpha$ . Per ispezione diretta, fatta prendendo molte altre traiettorie che partono da punti "al di sopra" o "al di sotto" della proiezione dello SM, abbiamo osservato che  $\alpha(t)$  tende a zero sempre in modo monotono da valori positivi (come per la traiettoria rossa) oppure negativi (come per la traiettoria nera) se il punto di partenza si trova rispettivamente "al di sopra" o "al di sotto" della proiezione dello SM, e che tale funzione non cambia mai di segno lungo una traiettoria.

#### 5.4.2 Schema 2

Per lo Schema 2 riportiamo i profili temporali delle sole  $h_Q$  e  $z_Q$  appartenenti al gruppo ridotto, le quali evolvono separatamente dalle rimanenti componenti.



**Figura 5.4.2.1** Proiezione bidimensionale di due traiettorie che hanno origine in punti "al di sopra" e "al di sotto" di SM. In linea tratteggiata è indicata una traiettoria che parte da molto lontano e che può essere ritenuta prossima a SM.

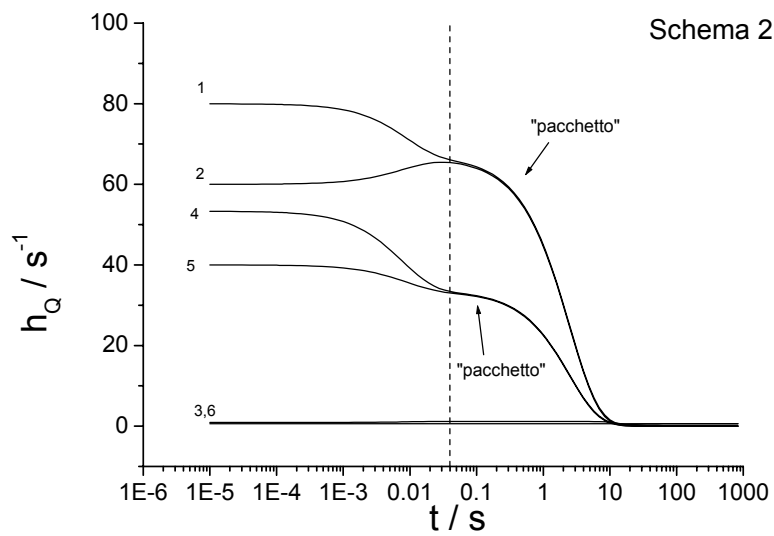


Figura 5.4.2.2a Andamento delle  $h_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in nero.

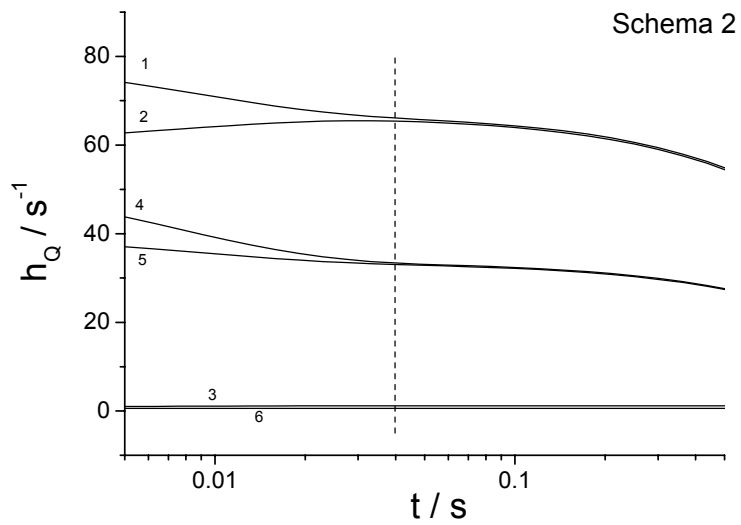


Figura 5.4.2.2b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

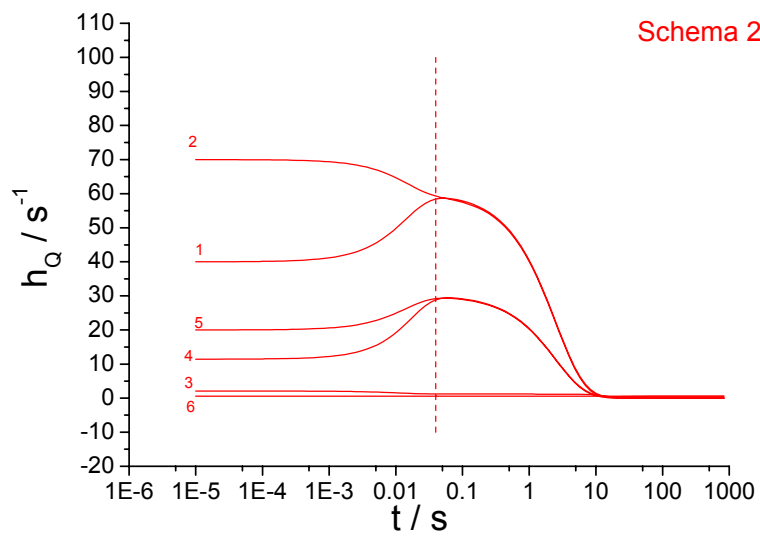


Figura 5.4.2.3a Andamento delle  $h_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in rosso.

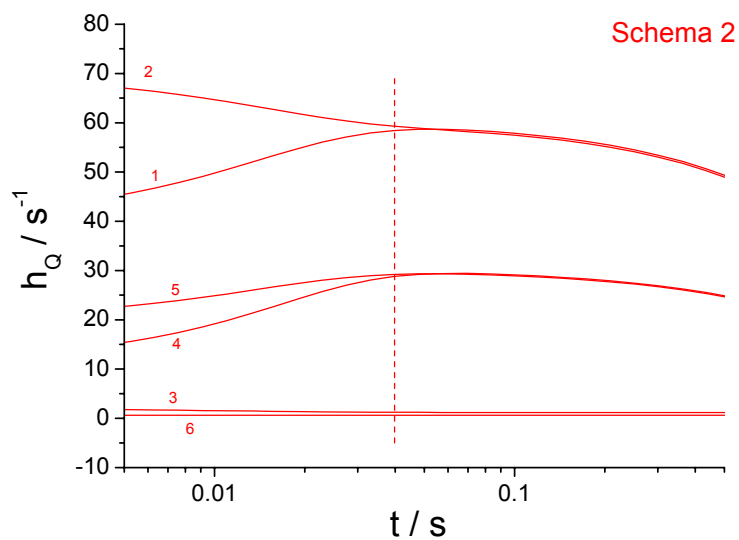


Figura 5.4.2.3b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

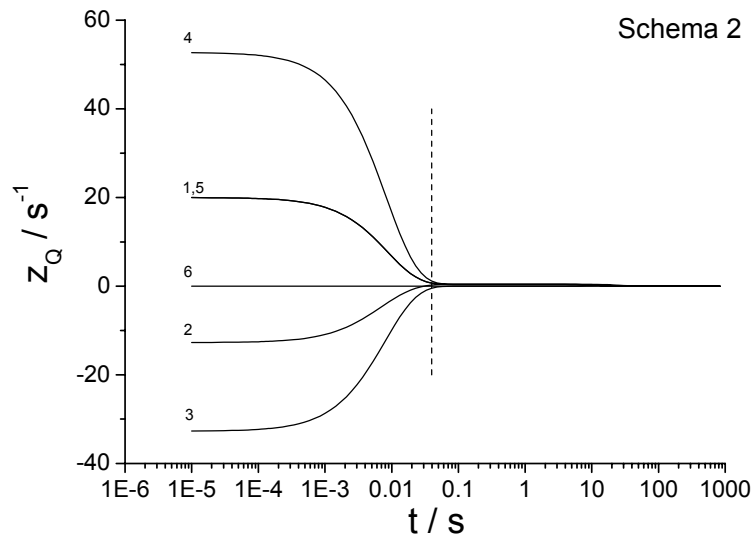


Figura 5.4.2.4a Andamento delle  $z_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in nero.

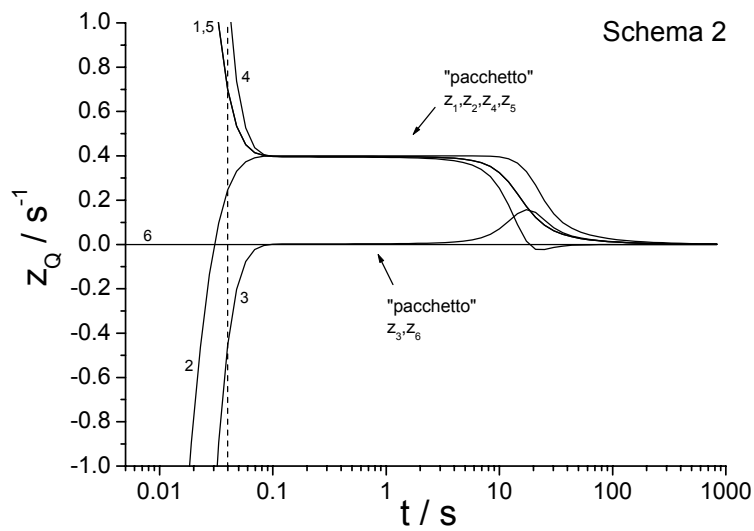
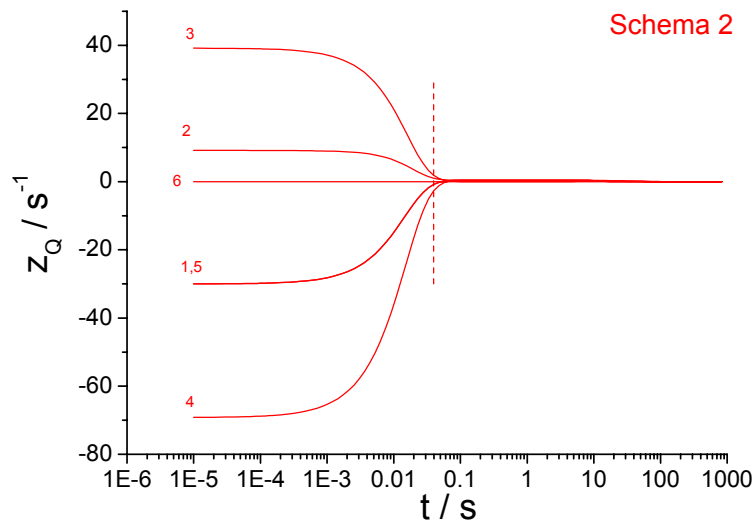
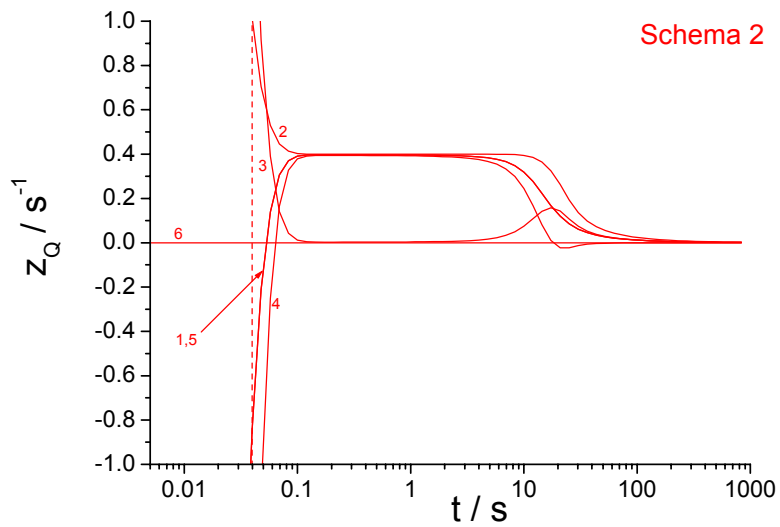


Figura 5.4.2.4b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.



**Figura 5.4.2.5a** Andamento delle  $z_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in rosso.



**Figura 5.4.2.5b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.



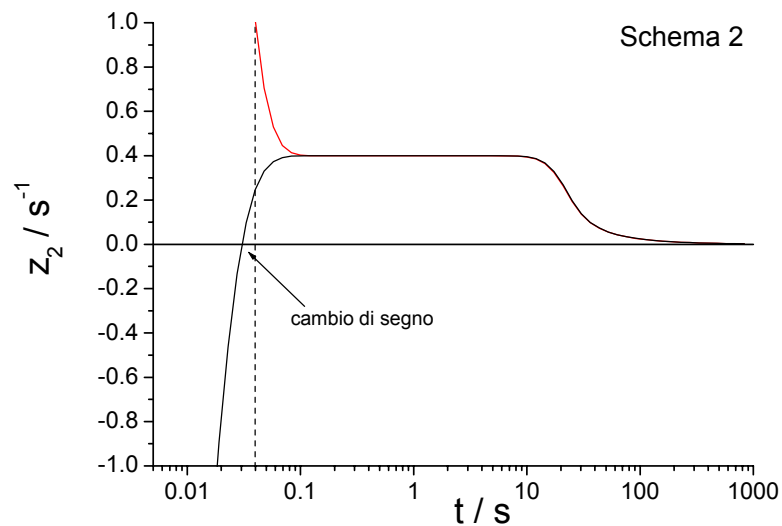
Confrontando gli andamenti nelle figure 5.4.2.2(a, b) e 5.4.2.3(a, b) si nota che, pur partendo da valori delle varie  $h_Q$  distribuiti in modo molto diverso (ricordiamo che tale distribuzione dipende fortemente dal particolare punto iniziale della traiettoria nello spazio delle concentrazioni), negli istanti prossimi al raggiungimento dello SM varie componenti tendono ad auto-aggregarsi in quelli che d'ora in avanti chiameremo "pacchetti". Per lo Schema 2 si vede che i raggruppamenti si formano fra le componenti  $h_1, h_2$  e  $h_4, h_5$ . I pacchetti sembrano poi persistere sui tempi lunghi, e il valore assunto dalle componenti che li formano tende a diminuire procedendo verso lo stato stazionario.

Nelle figure 5.4.2.4(a, b) e 5.4.2.5(a, b) sono invece presentati i profili delle funzioni  $z_1, z_2, \dots, z_6$  del gruppo ridotto. Inizialmente esse sono variamente distribuite con ampia escursione fra valori positivi e negativi, ma dopo un transiente breve (che dura indicativamente fino al raggiungimento dei punti ritenuti prossimi allo SM) si ha una riduzione dei loro valori, in modulo, di ben due ordini di grandezza. E' quindi interessante andare ad indagare il comportamento delle  $z_Q$  proprio quando le traiettorie giungono in prossimità di SM. Negli ingrandimenti si vede che alcune componenti tendono ad annullarsi (il profilo di  $z_3$  si appiattisce sullo zero, mentre  $z_6$  è sempre nulla), oppure a fondersi in un "pacchetto" con valori che si mantengono quasi costanti per un lungo tratto temporale ( $z_1, z_2, z_4, z_5$ ). Andando a tempi ancora maggiori si vede che tale pacchetto si "disgrega" e che a quel punto tutte le componenti  $z_Q$  del gruppo ridotto assumono valori molto prossimi a zero.

Facciamo ora notare una analogia importante con lo Schema 1. Nello Schema 1 abbiamo visto che le funzioni  $z_Q$  del gruppo ridotto cambiano di segno passando dalla regione "al di sotto" della proiezione di SM alla regione "al di sopra", e che le traiettorie rimangono confinate nella regione dalla quale hanno origine. Dalle figure 5.4.2.4a e 5.4.2.5a vediamo che, anche per lo Schema 2, al tempo iniziale i segni delle  $z_Q$  del gruppo ridotto sono opposti passando dalla traiettoria nera ("al di sotto") a quella rossa ("al di sopra"), e che questa opposizione di segni sembra mantenersi almeno per tutta la durata dei transienti fino ai punti prossimi allo SM. Tuttavia, gli ingrandimenti di scala nelle figure 5.4.2.4b e 5.4.2.5b mostrano che le  $z_Q$ , indipendentemente dal punto da dove era partita la traiettoria, hanno poi la stessa evoluzione lenta sui tempi lunghi. In altre

parole, se si sovrapponevano i profili rosso e nero per una determinata  $z_Q$ , si vedrebbe che i valori di questa funzione hanno segno discorde nel corso del transiente, poi in uno dei profili il segno cambia, e nel seguito dell'evoluzione i due profili procedono ricalcandosi l'un l'altro semplicemente "shiftati" sull'asse temporale in modo più o meno marcato. Questo è illustrato, solo per la funzione  $z_2$ , in figura 5.4.2.6.

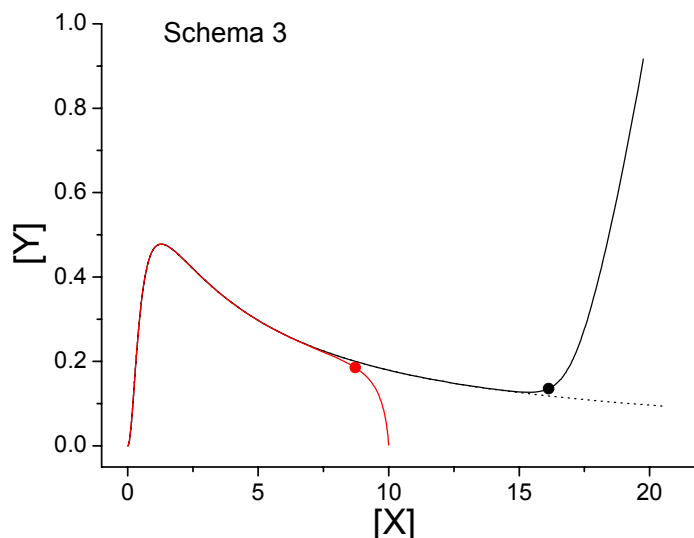
Pensando di potere generalizzare questa osservazione diretta, si sarebbe indotti a ritenere che in prossimità della convergenza ad uno Slow-Manifold almeno alcune funzioni  $z_Q$  cambino di segno, o comunque tendano ad assumere valori prossimi allo zero (come si è visto che accade per le funzioni del gruppo ridotto dello Schema 1).



**Figura 5.4.2.6** Profili di  $z_2$  per la traiettoria che parte da un punto "al di sotto" di SM (nero) e per quella che parte da un punto "al di sopra" di SM (rosso).

### 5.4.3 Schema 3

Come per lo Schema 2, presentiamo solo i profili temporali relativi alle funzioni appartenenti al gruppo ridotto (in questo caso esse sono 14).



**Figura 5.4.3.1** Proiezione bidimensionale di due traiettorie che hanno origine in punti “al di sopra” e “al di sotto” di SM. In linea tratteggiata è indicata una traiettoria che parte da molto lontano e che può essere ritenuta prossima a SM.

Osservando le figure 5.4.3.2(a, b) e 5.4.3.3(a,b) colpisce subito il fatto che, a differenza degli Schemi 1 e 2, c'è una componente, la  $h_{13}$ , che cresce indefinitamente nel tempo procedendo verso lo stato stazionario. Ciò è imputabile alla forma stessa di tali variabili,  $h_{j,m} = v_m/x_j$ , in quanto se il denominatore tende a zero più rapidamente del numeratore si ha che la frazione diverge. Questa evidenza è in accordo con il dettaglio dei profili di  $z_{13}$  fornito negli inserti delle figure 5.4.3.4b e 5.4.3.5b, dove si vede che  $z_{13}$  tende ad un valore asintotico negativo; dal momento che  $\dot{h}_{13} = -h_{13}z_{13}$  ne segue che  $h_{13}$  diverge a  $+\infty$  nel tempo.

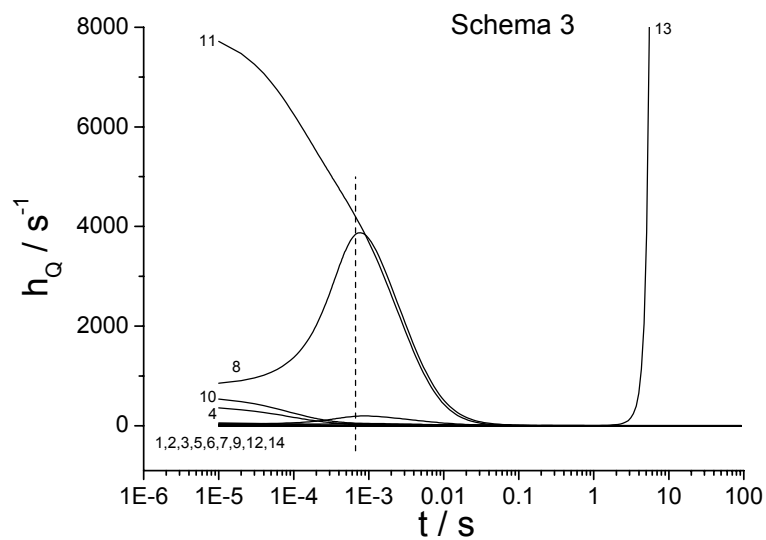


Figura 5.4.3.2a Andamento delle  $h_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in nero.

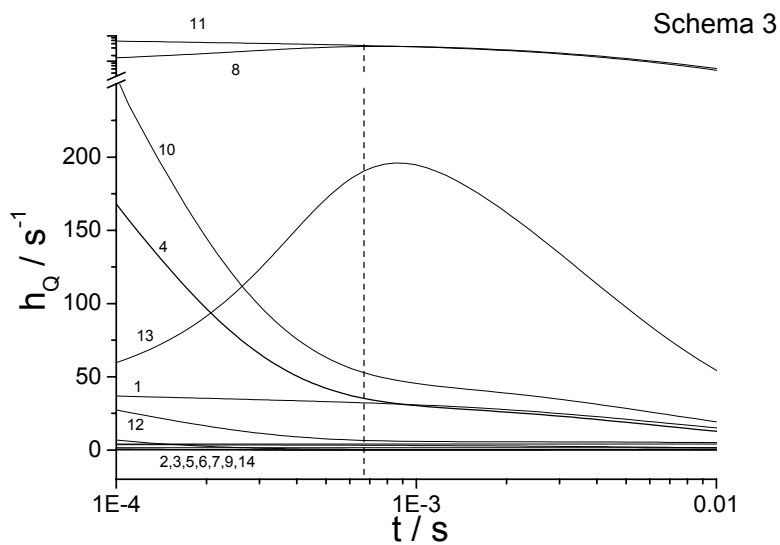
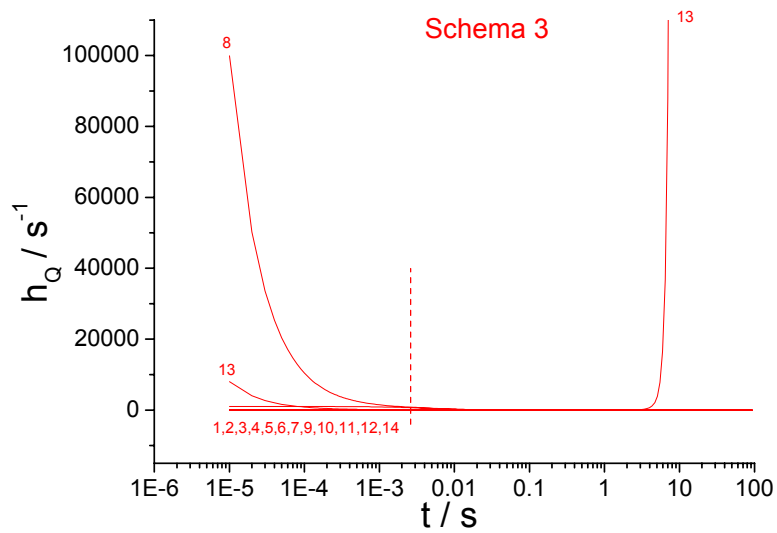
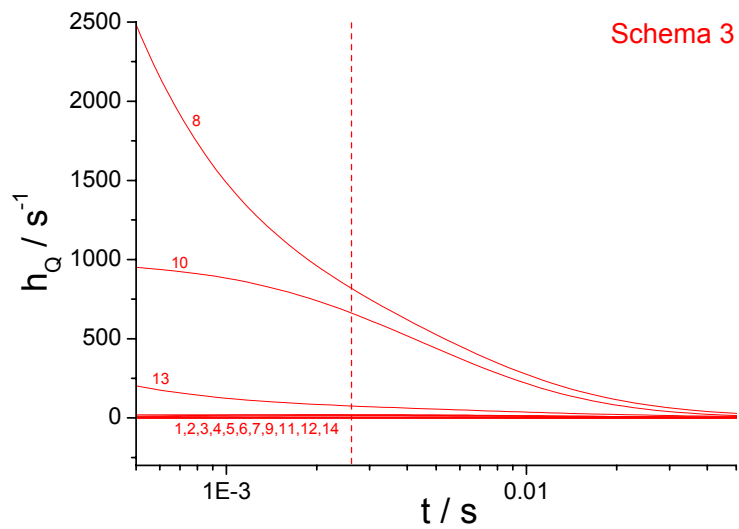


Figura 5.4.3.2b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM. Sull'asse delle ordinate è stata inserita un'interruzione oltre la quale la scala riprende in modo logaritmico.



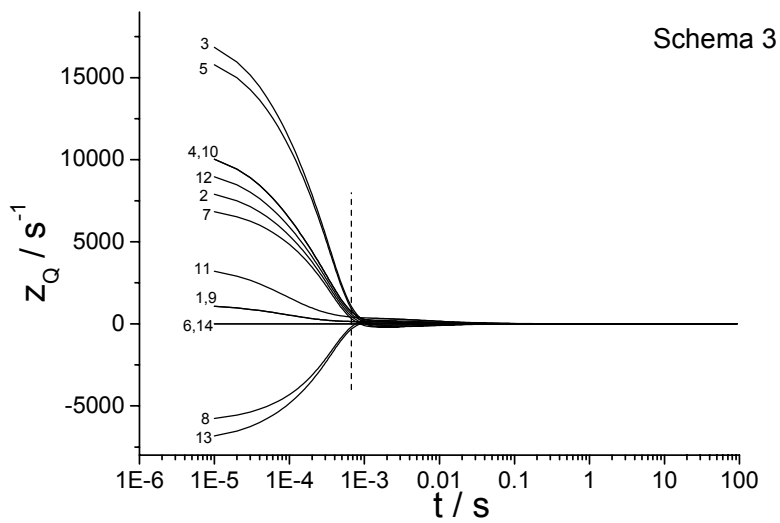
**Figura 5.4.3.3a** Andamento delle  $h_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in rosso.



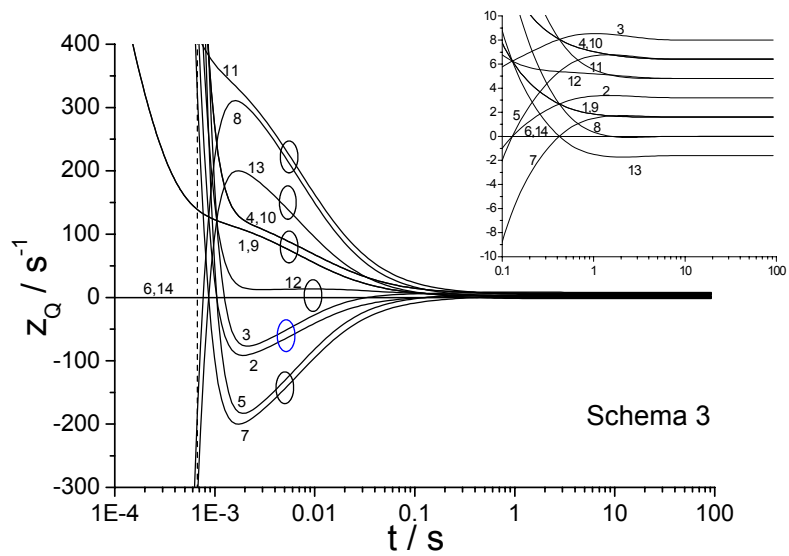
**Figura 5.4.3.3b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

Dalle figure 5.4.3.4(a, b) e 5.4.3.5(a, b) si nota che l'ampia escursione sui valori iniziali delle componenti  $z_Q$  si riduce (in questo caso di 3 ordini di grandezza) nel corso di un breve transiente lungo la traiettoria. Anche per questo schema cinetico si osserva che le  $z_Q$  tendono a raggrupparsi in “pacchetti” in corrispondenza della convergenza delle traiettorie allo SM. In questo caso sembra però che i profili delle  $z_Q$  che formano ogni pacchetto si appaiano solamente, rimanendo però distinti e mantenendosi approssimativamente a distanza costante l'uno dall'altro. Solo nella figura 5.4.3.4a, i “pacchetti” dei quali si parla sono indicati con dei cerchi. Si osserva che i pacchetti stessi non sono tra loro indipendenti bensì sembrano tutti generabili (approssimativamente) da uno solo di essi preso come riferimento, ad esempio quello formato dalle  $z_2, z_3$  e indicato in blu, mediante moltiplicazione per i fattori 0 (viene generato il pacchetto  $z_6, z_{12}, z_{14}$ ),  $-1$  (pacchetto  $z_1, z_4, z_9, z_{10}$ ),  $+2$  (pacchetto  $z_5, z_7$ ),  $-2$  (la sola  $z_{13}$ ), e  $-3$  (pacchetto  $z_8, z_{11}$ ). Ovviamente queste correlazioni valgono solo all'interno di una determinata finestra temporale seppur estesa, dato che sui tempi lunghi procedendo verso lo stato stazionario (si vedano gli inserti nelle figure) questi primi “pacchetti” si disgregano e se ne formano di nuovi.

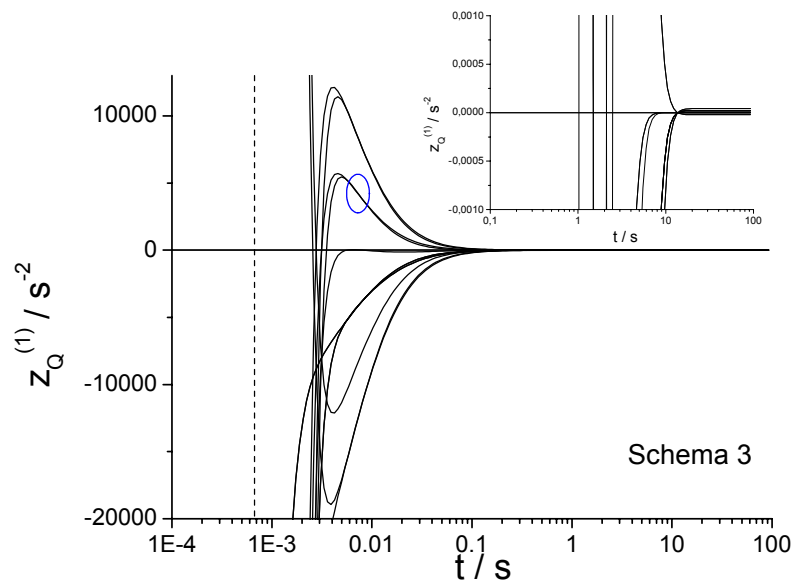
Il fatto che le varie componenti  $z_Q$  che costituiscono un “pacchetto” si appaiano mantenendosi a distanza approssimativamente costante ci suggerisce di passare ad osservare i profili temporali delle derivate prime,  $z_Q^{(1)} = dz_Q / dt$ . Infatti, se la distanza tra i profili di due funzioni è costante nel tempo, le derivate prime coincidono. Ci si aspetta quindi che la formazione di “pacchetti” sia ancora più marcata diagrammando le funzioni  $z_Q^{(1)}$ . Questo è confermato nelle figure 5.4.3.4c e 5.4.3.5c. Immaginando di procedere rappresentando le derivate successive,  $z_Q^{(2)}, z_Q^{(3)}, \dots, z_Q^{(n)}, \dots$  la convergenza dei profili in pacchetti si mantiene.



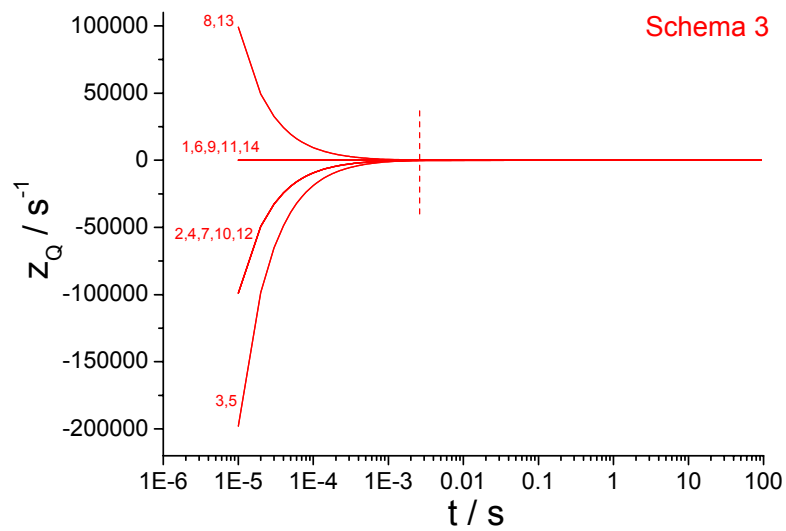
**Figura 5.4.3.4a** Andamento delle  $z_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in nero.



**Figura 5.4.3.4b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM. Nell'inserto è presentato un ulteriore zoom sui tempi lunghi. I cerchi indicano i "pacchetti".

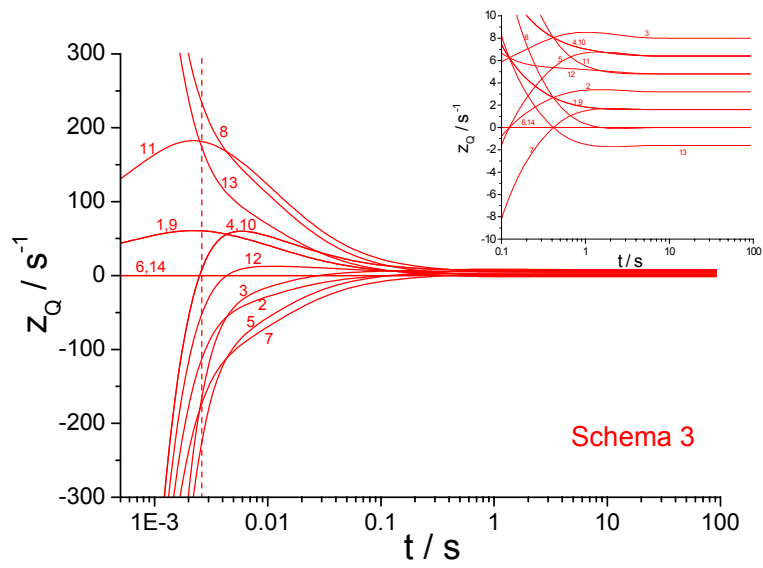


**Figura 5.4.3.4c** Profili delle derivate prime,  $z_Q^{(1)}$ , per la traiettoria in nero. Nell'inserto è riportato uno zoom sui tempi lunghi. Il cerchio blu indica il "pacchetto" formato dalle componenti  $z_5^{(1)}, z_7^{(1)}$  (in figura 5.4.3.4b con lo stesso cerchio è indicato il pacchetto  $z_5, z_7$ ).

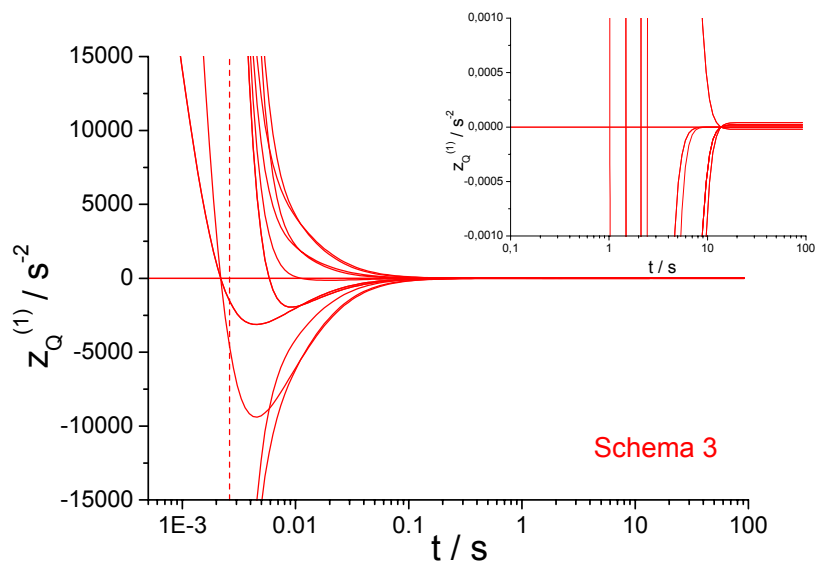


**Figura 5.4.3.5a** Andamento delle  $z_Q$  (solo gruppo ridotto) lungo la traiettoria in rosso.





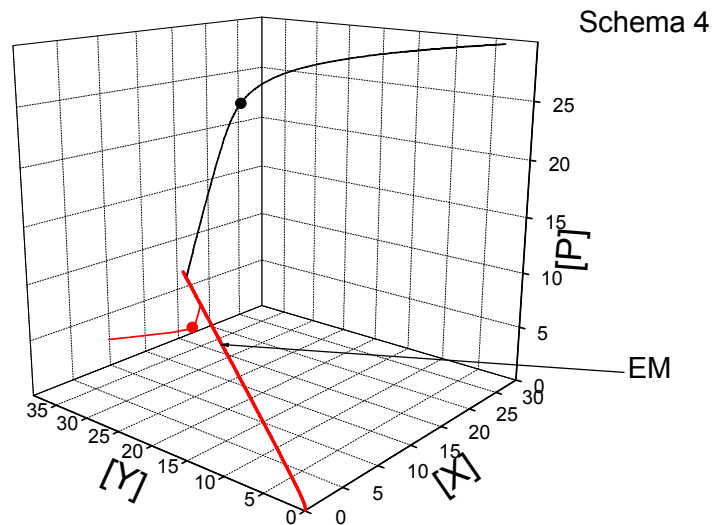
**Figura 5.4.3.5b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM. Nell'inserto è presentato un ulteriore zoom sui tempi lunghi.



**Figura 5.4.3.5c** Profili delle derivate prime,  $z_Q^{(1)}$ , per la traiettoria in rosso. Nell'inserto è riportato uno zoom sui tempi lunghi.

#### 5.4.4 Schema 4

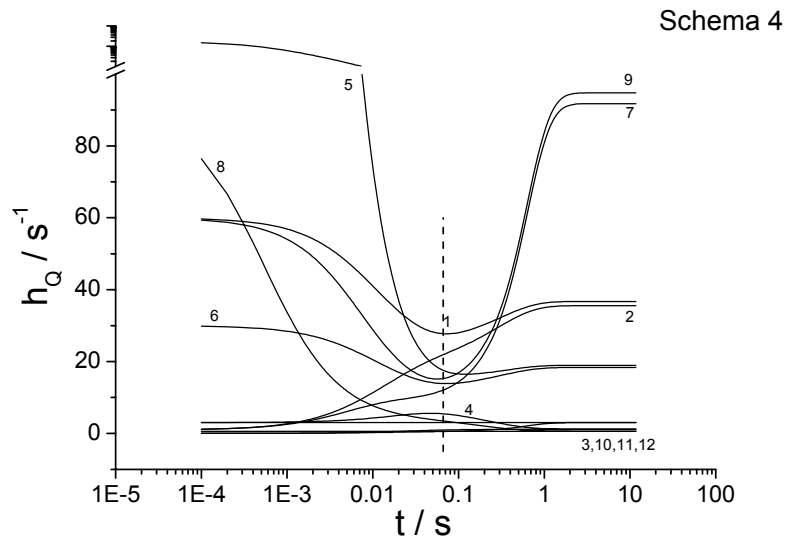
Nel caso dello Schema 4, come già affermato in precedenza, non è possibile né individuare un gruppo ridotto di  $h_Q$  e  $z_Q$  che evolve in modo autonomo, né è possibile limitarsi a proiezioni bidimensionali delle traiettorie.



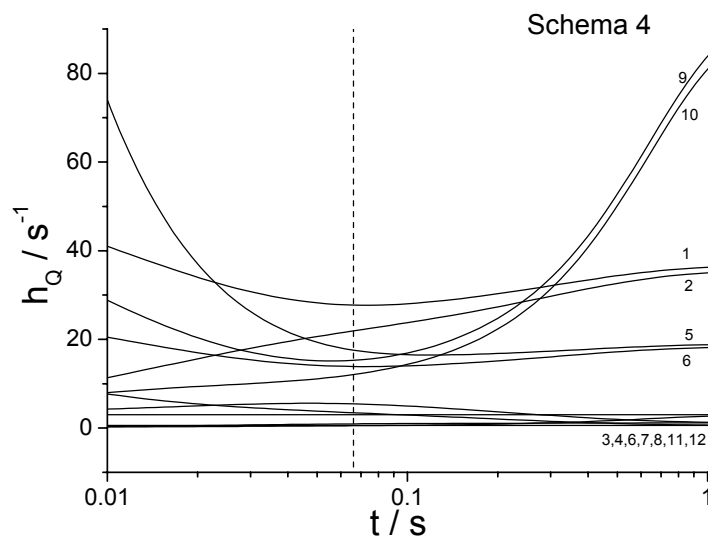
**Figura 5.4.4.1** Rappresentazione tridimensionale di due traiettorie che hanno origine in punti “al di qua” e “al di là” di SM. In linea tratteggiata è indicata una traiettoria che parte da molto lontano e che può essere ritenuta prossima a SM.

Come per gli Schemi già trattati, nelle figure seguenti presentiamo i profili delle funzioni  $h_Q$  e  $z_Q$ . I profili più interessanti sono quelli delle  $z_Q$ , mostrati nelle figure 5.4.4.4(a, b) e 5.4.4.5(a, b). Anche per questo schema si nota che la dispersione dei valori assunti dalle  $z_Q$  si riduce nel corso di un transiente iniziale; in questo caso, tale contrazione è di 1-2 ordini di grandezza. Inoltre vediamo ancora che per traiettorie che partono da “parti opposte” rispetto alla superficie Slow-Manifold, molte funzioni  $z_Q$  hanno segni opposti che vengono mantenuti nel corso del transiente iniziale. Ciò ci induce ancora a ritenere che in prossimità dello SM diverse funzioni  $z_Q$  cambino di segno. Si osserva anche qui la formazione di “pacchetti” fra varie componenti, e anche in questo caso (come già illustrato

per lo Schema 3) l'aggregazione in "pacchetti" risulterebbe anche diagrammando i profili delle derivate temporali delle  $z_Q$ .



**Figura 5.4.4.2a** Andamento delle  $h_Q$  lungo la traiettoria in nero. Sull'asse delle ordinate è stata inserita un'interruzione oltre la quale la scala riprende in modo logaritmico.



**Figura 5.4.4.2b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

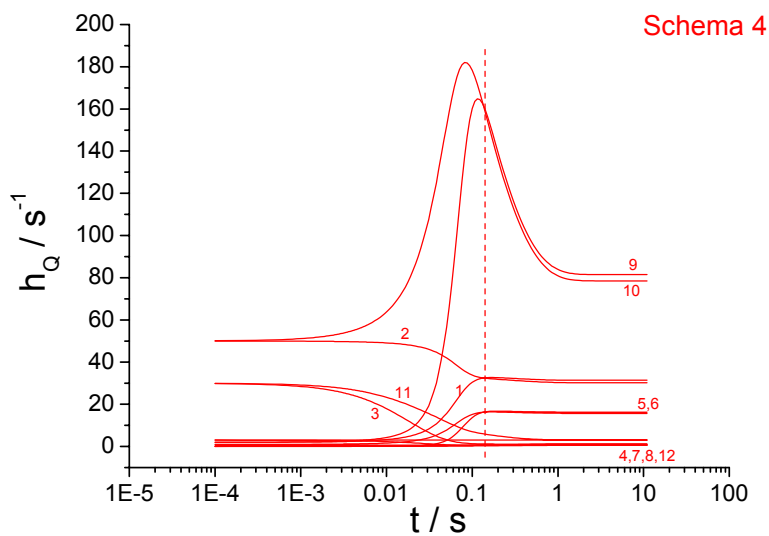


Figura 5.4.4.3a Andamento delle  $h_Q$  lungo la traiettoria in rosso.

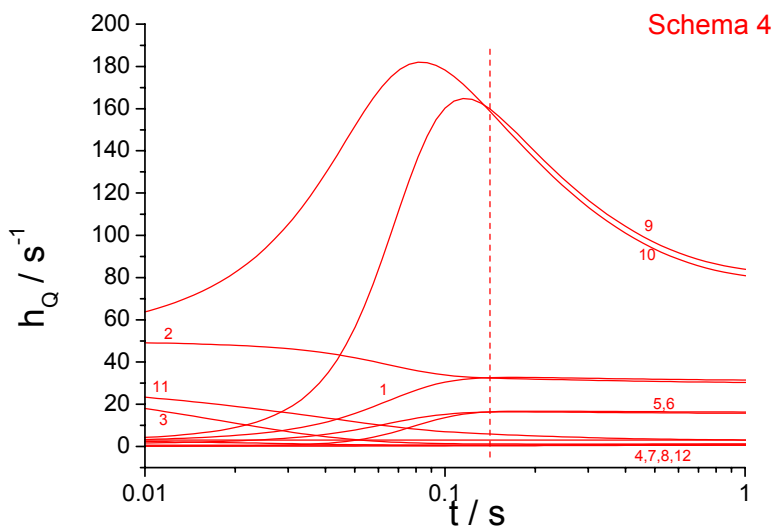
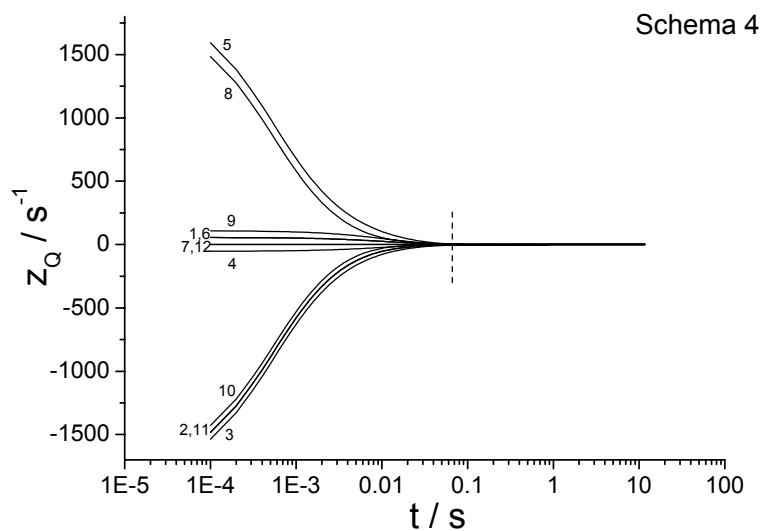
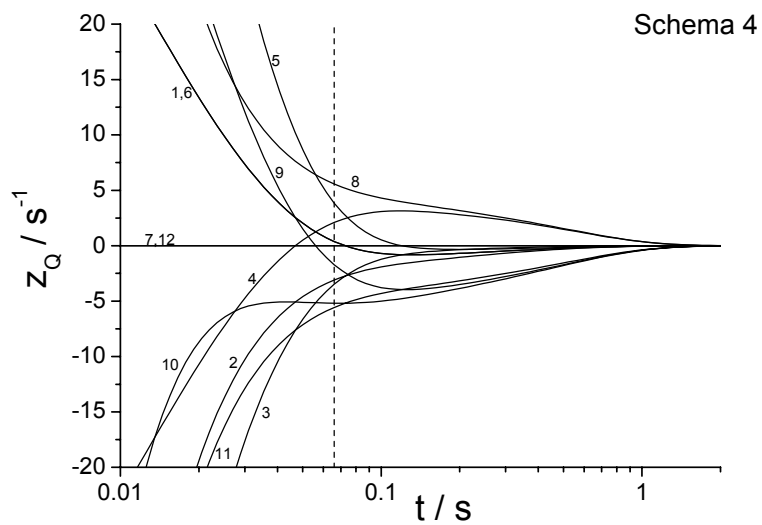


Figura 5.4.4.3b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.



**Figura 5.4.4a** Andamento delle  $z_Q$  lungo la traiettoria in nero.



**Figura 5.4.4b** Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

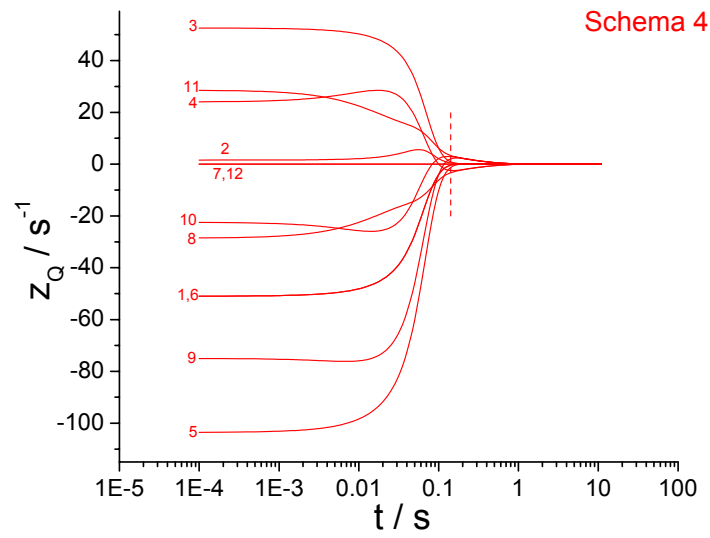


Figura 5.4.4.5a Andamento delle  $z_Q$  lungo la traiettoria in rosso.

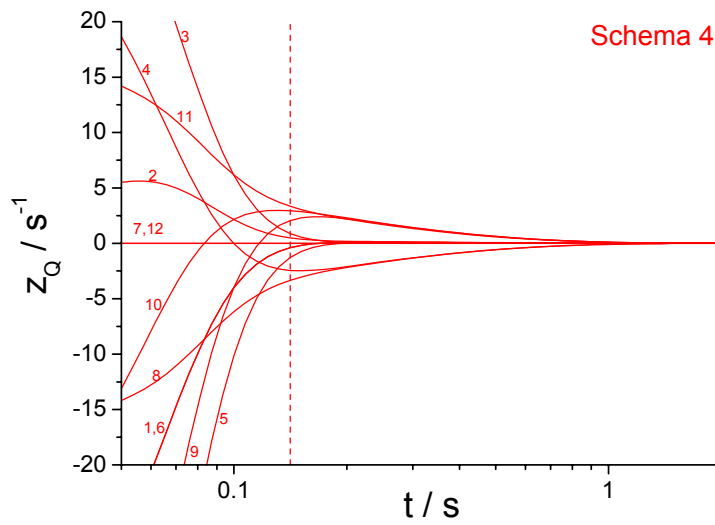


Figura 5.4.4.5b Ingrandimento della figura precedente attorno all'istante temporale corrispondente al raggiungimento del punto prossimo a SM.

## 5.5 Le superfici degli zeri delle funzioni $z_Q$ e delle loro derivate.

Dai profili mostrati in sezione 5.4 è emerso che, in generale, le funzioni  $z_Q$  e le loro derivate temporali  $z_Q^{(n)} = d^n z_Q / dt^n$  possono cambiare di segno (anche più volte) lungo una generica traiettoria quando questa si approssima alla superficie dello Slow-Manifold. Questo vuol dire che la generica traiettoria del vettore  $\mathbf{x}(t)$  nello spazio delle concentrazioni può intersecare più volte le superfici  $z_Q(\mathbf{x}) = 0$ ,  $z_Q^{(1)}(\mathbf{x}) = 0$ ,  $z_Q^{(2)}(\mathbf{x}) = 0$ , ...,  $z_Q^{(n)}(\mathbf{x}) = 0$  ..., generalmente distinte le une dalle altre, sulle quali le funzioni in esame si annullano.

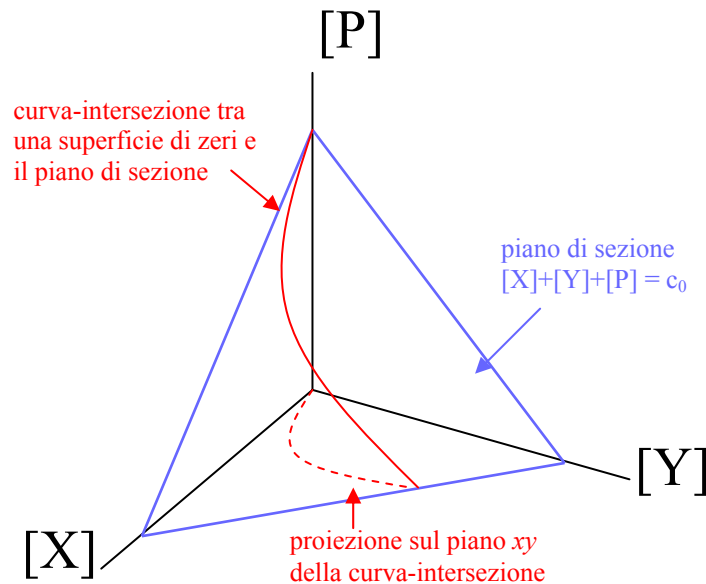
In questa sezione illustriamo come sono distribuite tali superfici degli zeri prendendo in primo luogo come esempio le nove funzioni  $z_1(\mathbf{x}), \dots, z_9(\mathbf{x})$  dello Schema 2 e le ventuno funzioni  $z_1(\mathbf{x}), \dots, z_{21}(\mathbf{x})$  dello Schema 3. In secondo luogo verrà trattato il caso speciale dell'unica funzione indipendente del gruppo ridotto per lo Schema 1, specificata dalla funzione  $\alpha(\mathbf{x})$  richiamata già più volte in questo capitolo.

Per gli Schemi considerati le superfici degli zeri si svolgono nello spazio tridimensionale delle concentrazioni. Per semplicità di visualizzazione dobbiamo però adottare una strategia per ridurci ad opportune sezioni di queste superfici, e presentare le proiezioni bidimensionali delle curve-sezione sul piano  $xy$ . Nel caso degli schemi 2 e 3 si ha che le  $z_Q$  del gruppo ridotto, e tutte le loro derivate, sono funzioni solo delle concentrazioni delle specie X e Y; pertanto le superfici dei loro zeri si svolgono ortogonalmente al piano  $xy$  (lo stesso vale per gli zeri della funzione  $\alpha(\mathbf{x})$ , e delle sue derivate, per lo Schema 1). Per le funzioni del gruppo ridotto si può quindi prendere una *qualsiasi* sezione (orizzontale o obliqua) delle superfici degli zeri, dato che la proiezione della curva-intersezione sul piano  $xy$  è sempre la stessa. Le tre funzioni  $z_7(\mathbf{x}), z_8(\mathbf{x}), z_9(\mathbf{x})$  per lo Schema 2, e le sette funzioni  $z_{15}(\mathbf{x}), z_{16}(\mathbf{x}), \dots, z_{21}(\mathbf{x})$  per lo Schema 3, dipendono invece esplicitamente anche dalla concentrazione della specie-prodotto P, e tagliando in modo diverso lo spazio delle concentrazioni si ottengono diverse curve-sezione delle superfici degli zeri, e quindi diverse loro proiezioni sul piano  $xy$ . Il criterio più naturale per scegliere la sezione "ottimale" è quello di fissare una concentrazione totale che si conserva nel tempo lungo una traiettoria grazie al vincolo

stechiometrico dato in eq (3.3.2),  $x + y + p = c_0$ . Come già discusso nel capitolo 3, questa equazione definisce un piano obliquo sul quale giacciono tutte le traiettorie che soddisfano a questo vincolo (si veda la figura 3.1.1). Adottare questo come *piano di sezione* equivale a risolvere le equazioni

$$z_Q(x, y, c_0 - x - y) = 0 \quad , \quad z_Q^{(n)}(x, y, c_0 - x - y) = 0 \quad \text{con } c_0 - x - y > 0 \quad (5.5.1)$$

le quali forniscono le proiezioni delle curve-sezione sul piano  $xy$  (si veda la figura 5.5.1). Se si diagrammano tali proiezioni insieme alla proiezione di una generica traiettoria per la quale la concentrazione totale è  $c_0$ , i punti di incrocio tra le une e l'altra corrispondono effettivamente ad intersezioni della traiettoria con le superfici degli zeri.



**Figura 5.5.1.** Curva-intersezione (e sua proiezione bidimensionale) tra una superficie degli zeri e il piano di sezione corrispondente al vincolo stechiometrico per gli schemi cinetici in esame.

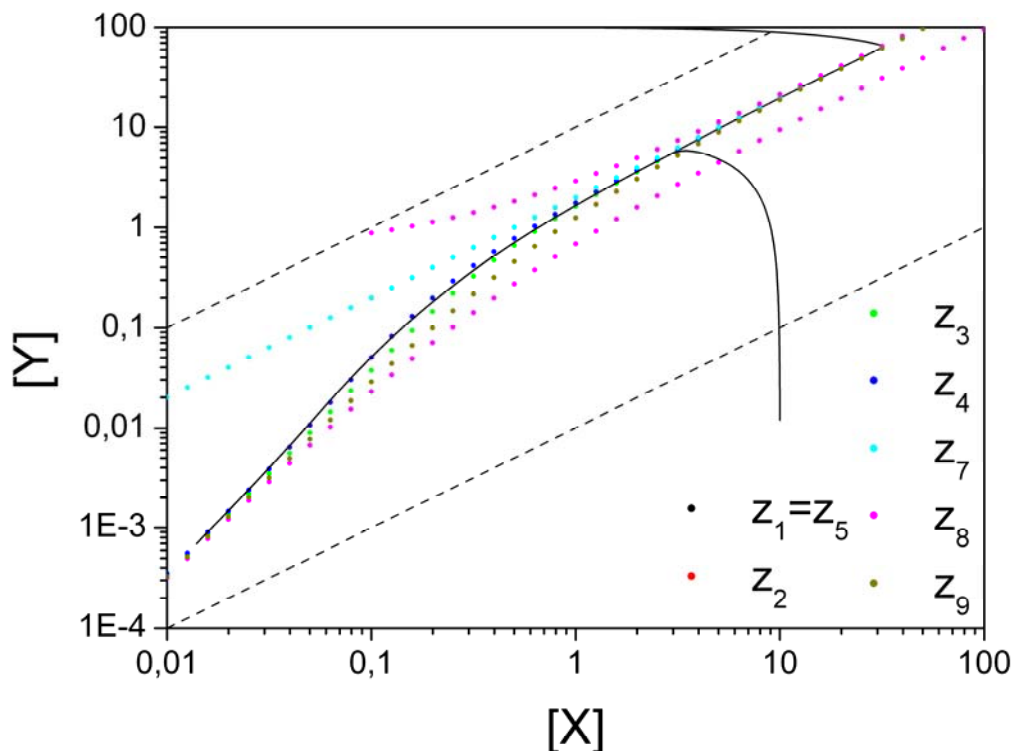
### 5.5.1 Schema 2

La soluzione di eq (5.5.1) è stata ottenuta numericamente assegnando il valore  $c_0 = 210$ . La concentrazione  $x$  è stata fatta variare in modo logaritmico tra l'estremo inferiore 0.01 e l'estremo superiore 100; per ogni valore di  $x$  è stata effettuata una escursione sulla variabile  $y$  nel campo  $y_{\min} = x/100$  e  $y_{\max} = 10x$ , con spaziatura molto fine e regolata



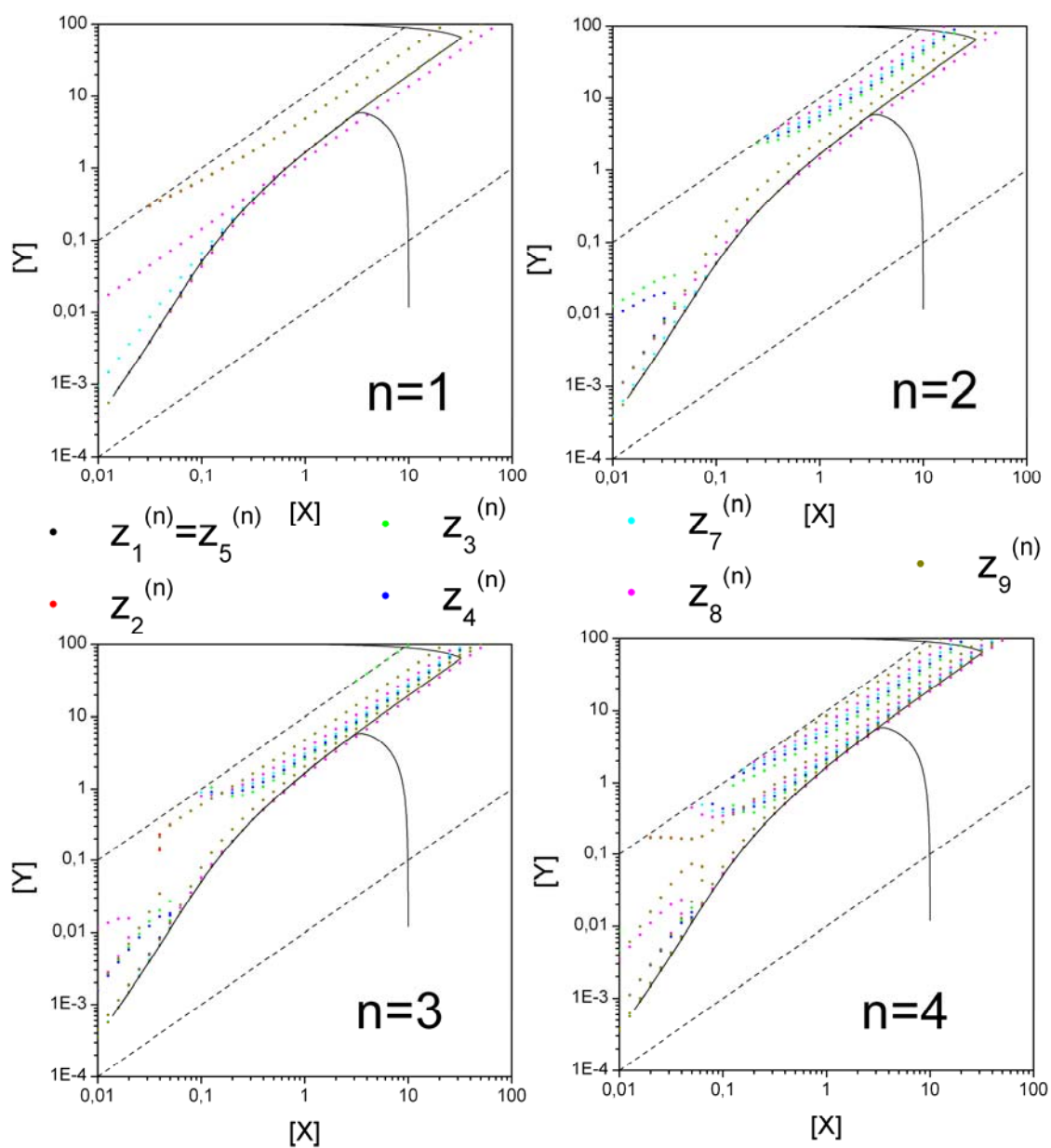
in funzione del valore stesso dell'ordinata secondo  $\Delta y = y/10^4$ . Gli zeri di eq (5.5.1) sono stati individuati riscontrando un cambio di segno per le funzioni in esame passando da una  $y$  alla successiva, e attribuendo al punto di zero il valore intermedio tra questi due valori dell'ordinata.

I risultati della ricerca per gli zeri delle funzioni  $z_1(\mathbf{x}), \dots, z_9(\mathbf{x})$ , e di varie derivate fino all'ordine 20, sono illustrati nelle seguenti figure.

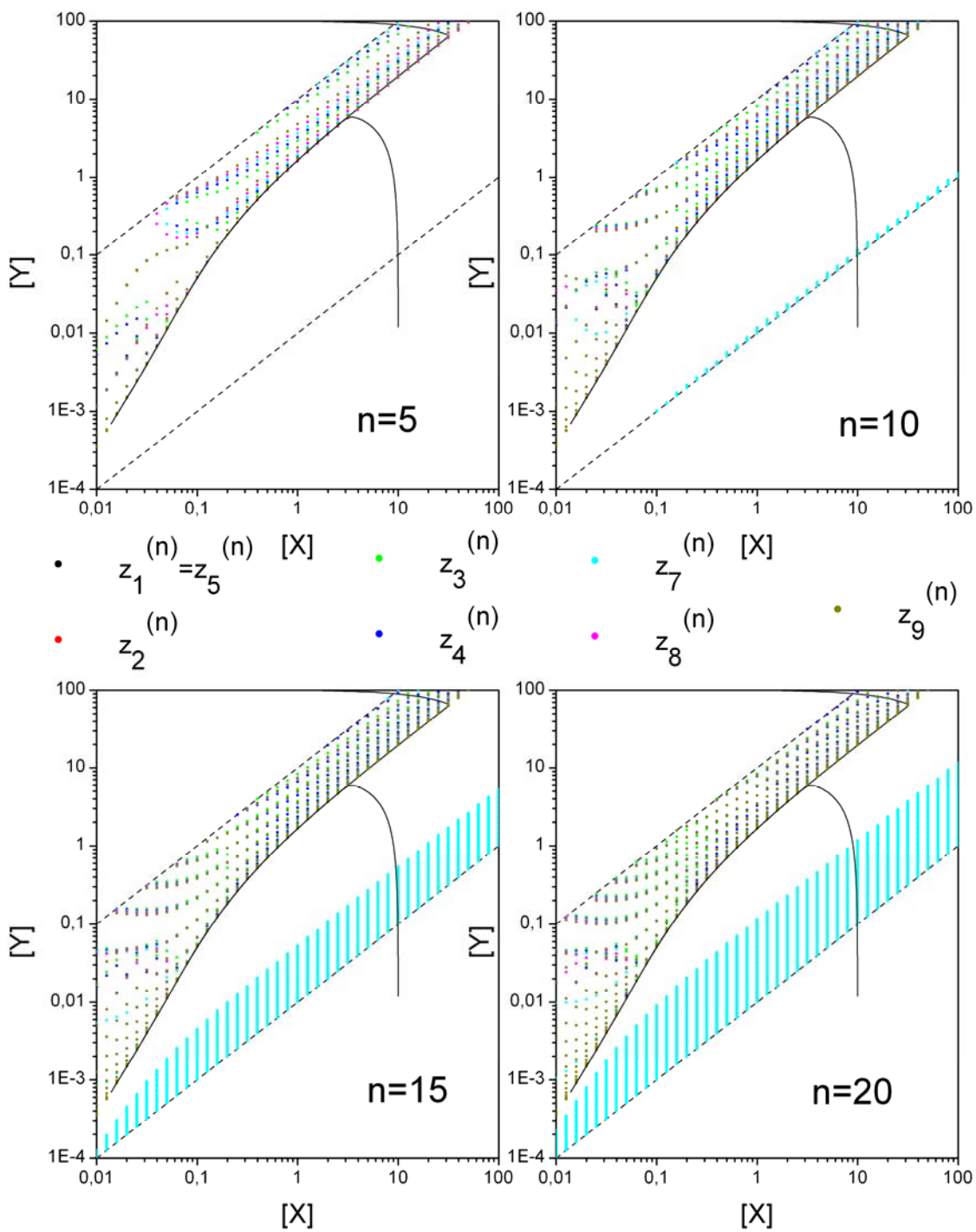


**Figura 5.5.1.1.** Proiezioni bidimensionali delle superfici degli zeri delle funzioni  $z_Q$  per lo Schema 2. Le linee tratteggiate indicano i limiti inferiore e superiore entro i quali è stata effettuata la ricerca degli zeri.

Dalla figura emerge che le superfici degli zeri delle varie  $z_Q$  individuano una regione all'interno della quale si trova la superficie SM stessa. Una generica traiettoria che parte da “al di sopra” o da “al di sotto” dello SM interseca una o più di queste superfici nella parte terminale del transiente temporale. Questo è in accordo con i cambi di segno nei profili temporali delle  $z_Q$  messi in evidenza nella sezione 5.4.2. In particolare, le superfici degli zeri delle funzioni del gruppo ridotto,  $z_1, \dots, z_6$ , risultano essere molto prossime allo SM (questo si potrebbe apprezzare maggiormente usando una scala lineare anziché logaritmica). Passiamo ora ad esaminare gli analoghi diagrammi per le derivate.



**Figura 5.5.1.2.** Proiezioni bidimensionali delle superfici degli zeri delle derivate  $z_Q^{(n)}$  di ordine  $n = 1, 2, 3, 4$  per lo Schema 2. Le linee tratteggiate indicano i limiti inferiore e superiore entro i quali è stata effettuata la ricerca degli zeri.

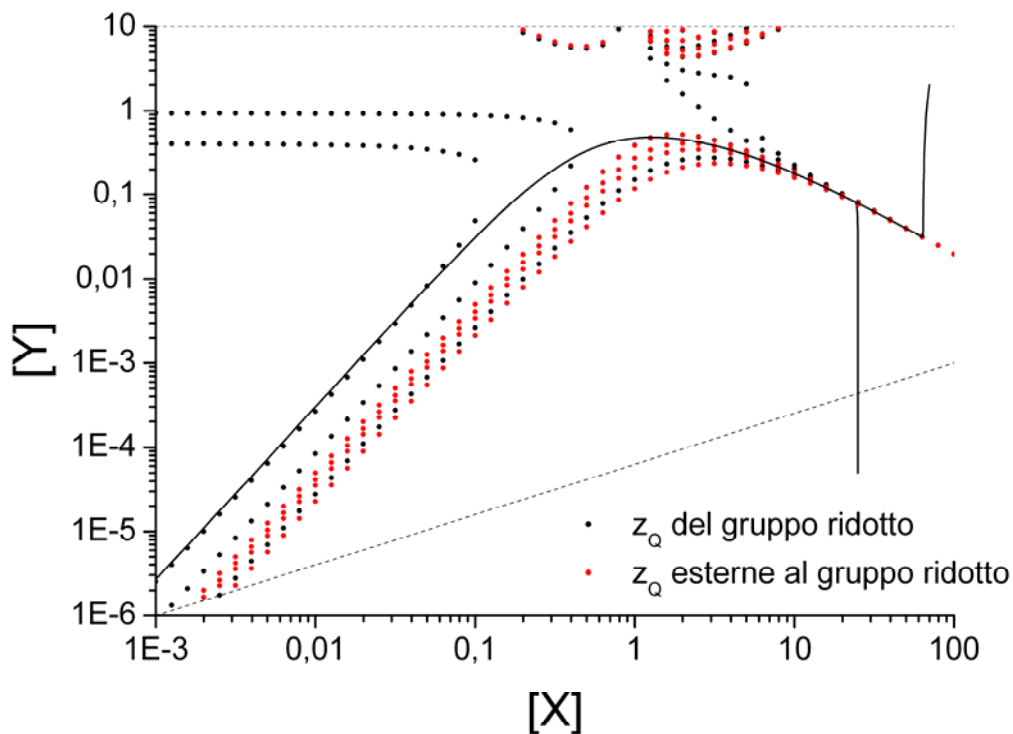


**Figura 5.5.1.3.** Proiezioni bidimensionali delle superfici degli zeri delle derivate  $z_Q^{(n)}$  di ordine  $n = 5, 10, 15, 20$  per lo Schema 2. Le linee tratteggiate indicano i limiti inferiore e superiore entro i quali è stata effettuata la ricerca degli zeri.

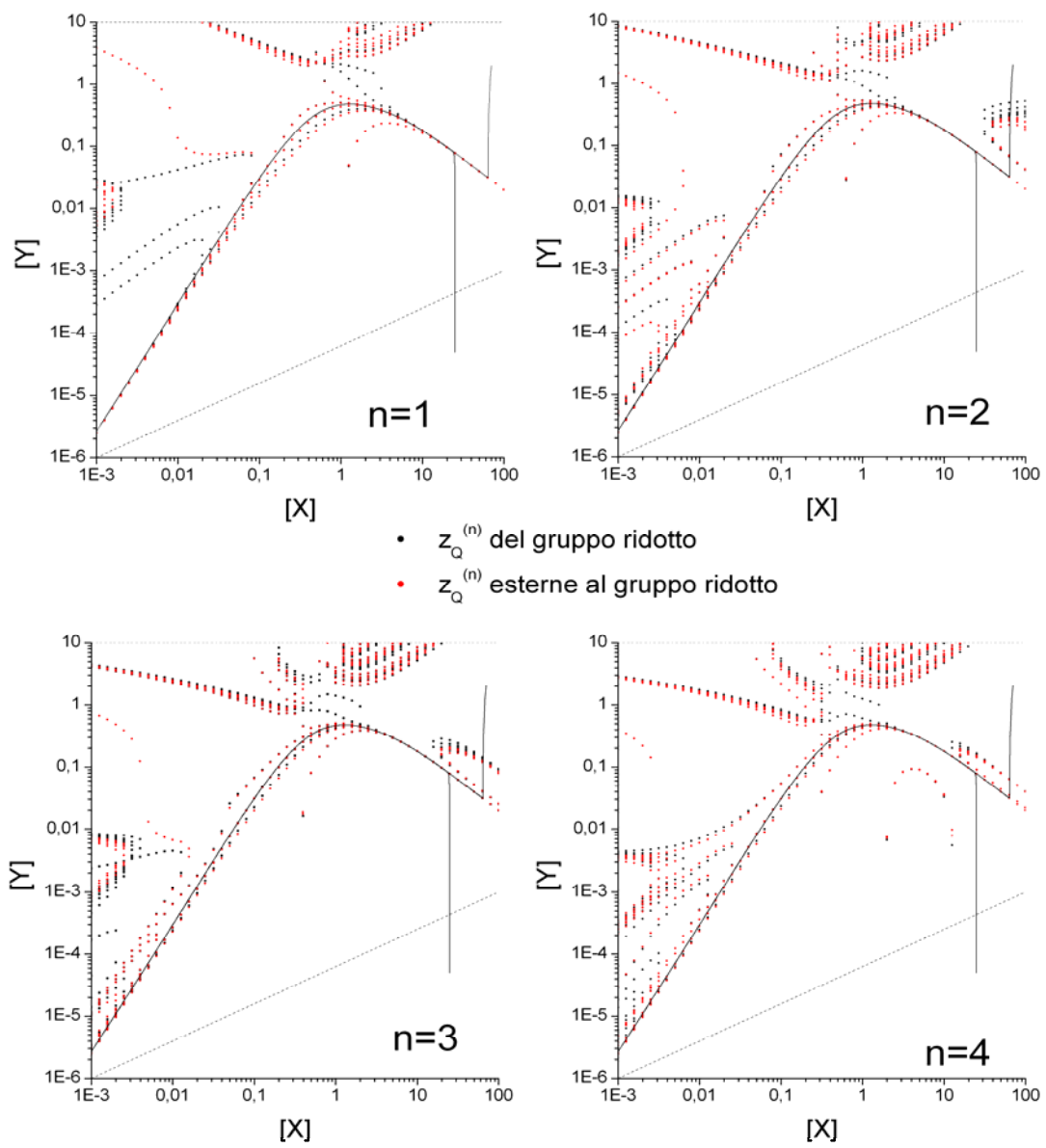
Osservando le figure 5.5.1.2 e 5.5.1.3 si nota che, con il crescere dell'ordine delle derivate, aumenta anche il numero di superfici sulle quali tali funzioni si annullano. Ne segue che lungo una generica traiettoria si hanno frequenti cambi di segno nei profili temporali delle derivate anche *nel corso* del transiente. Si noti la forte asimmetria fra le regioni “al di sopra” e “al di sotto” dello SM nella distribuzione degli zeri.

### 5.5.2 Schema 3

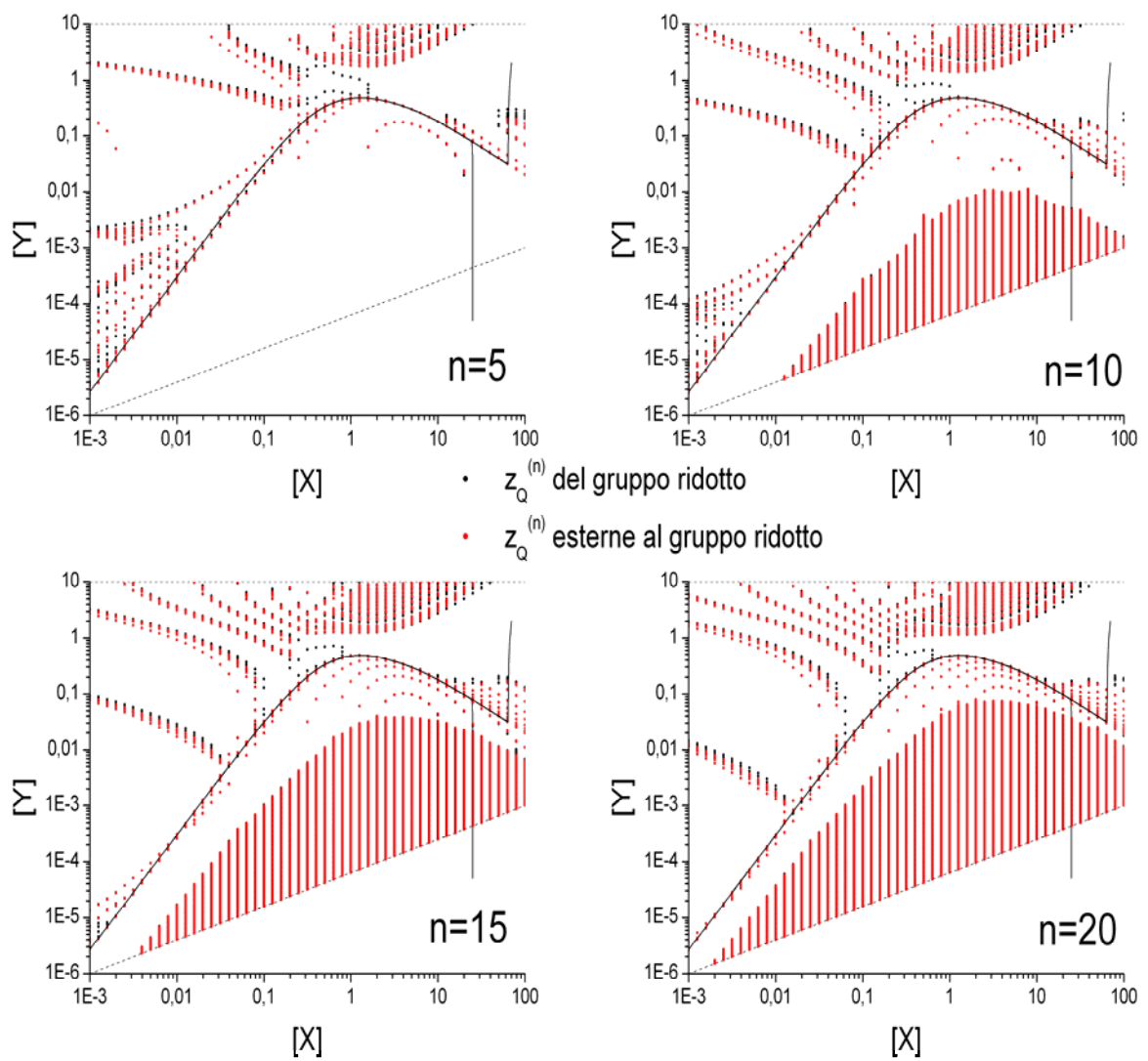
Per lo Schema 3 presentiamo i profili analoghi a quelli illustrati nella sezione precedente. La ricerca degli zeri delle ventuno funzioni  $z_Q$  e delle loro derivate è stata effettuata impiegando gli stessi criteri descritti nella sezione 5.5.1, ma in questo caso ponendo la concentrazione totale  $c_0 = 120$  e spaziando tra i diversi limiti inferiore e superiore illustrati nelle figure seguenti. Inoltre, per semplificare la lettura dei diagrammi, si è scelto di presentare con lo stesso colore gli zeri di tutte le funzioni del gruppo ridotto (nero) e quelli di tutte le rimanenti (rosso). Non emergono nuovi tratti salienti da rimarcare rispetto a quelli già discussi per lo Schema 2.



**Figura 5.5.2.1.** Proiezioni bidimensionali delle superfici degli zeri delle funzioni  $z_Q$  per lo Schema 3. Le linee tratteggiate indicano i limiti inferiore e superiore entro i quali è stata effettuata la ricerca degli zeri.



**Figura 5.5.2.2.** Proiezioni bidimensionali delle superfici degli zeri delle derivate  $z_Q^{(n)}$  di ordine  $n = 1, 2, 3, 4$  per lo Schema 3. Le linee tratteggiate indicano i limiti inferiore e superiore entro i quali è stata effettuata la ricerca degli zeri.



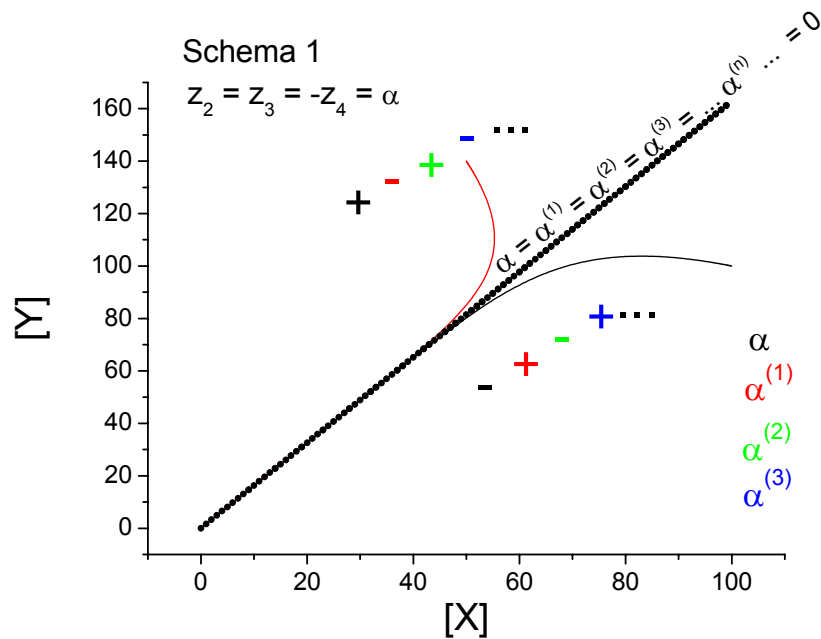
**Figura 5.5.2.3.** Proiezioni bidimensionali delle superfici degli zeri delle derivate  $z_Q^{(n)}$  di ordine  $n = 5, 10, 15, 20$  per lo Schema 3. Le linee tratteggiate indicano i limiti inferiore e superiore entro i quali è stata effettuata la ricerca degli zeri.

### 5.5.3 Schema 1

Il caso dello Schema 1 è speciale. Focalizzandoci solo sulle funzioni  $z_Q$  non identicamente nulle del gruppo ridotto, abbiamo più volte rimarcato che esse sono pari a  $z_2 = z_3 = -z_4 = \alpha$ ; quindi occorre cercare le superfici degli zeri di  $\alpha(\mathbf{x})$  e delle sue derivate, le quali sono funzioni solo delle concentrazioni di X e Y. Cercando per via numerica tali zeri applicando la stessa procedura adottata per lo Schema 2, abbiamo trovato che la funzione  $\alpha$  e *tutte* le sue derivate  $\alpha^{(n)}$  si annullano su una *stessa* superficie. Il fatto che la funzione  $\alpha$  si annulli contemporaneamente a tutte le sue derivate temporali su una stessa superficie implica che, su tale superficie, sono *interamente* contenute delle traiettorie (lungo le quali la funzione rimane costantemente nulla). Dalla pura osservazione emerge che tale superficie è coincidente proprio con lo Slow-Manifold. Questo è illustrato in figura 5.5.3.1.

Inoltre, per ispezione diretta fatta valutando il segno di  $\alpha$  e delle derivate  $\alpha^{(n)}$  in ogni punto del piano  $xy$ , abbiamo osservato che il segno della derivata  $n$ -esima risulta pari a quello di  $\alpha$  moltiplicato per  $(-1)^n$ . In altri termini, lungo traiettorie “al di sopra” della proiezione di SM dove  $\alpha > 0$  si ha che  $\alpha^{(1)} < 0$ ,  $\alpha^{(2)} > 0$ ,  $\alpha^{(3)} < 0$ , ecc..., mentre per traiettorie “al di sotto” dove  $\alpha < 0$  si ha  $\alpha^{(1)} > 0$ ,  $\alpha^{(2)} < 0$ ,  $\alpha^{(3)} > 0$ , ecc. Tale alternanza sui segni (indicata schematicamente in figura 5.5.3.1) si estende a tutti gli ordini  $n$ . Nel gergo matematico, una funzione per la quale tale proprietà di alternanza dei segni vale per tutti gli ordini delle derivate è chiamata “completamente monotona decrescente” (CMD in breve) o “completamente monotona crescente” (CMC) [fcmd].

Le  $z_1, z_2, \dots, z_6$  del gruppo ridotto sono quindi funzioni o identicamente nulle o CMD/CMC lungo ogni traiettoria. Questo non vale, invece, per le funzioni  $z_7, z_8, z_9$  esterne al gruppo ridotto e per le loro derivate, le quali presentano superfici di zeri (qui non mostrate) distinte dallo SM.



**Figura 5.5.3.1.** Segni della funzione  $\alpha$  e delle sue derivate temporali come emerge da ispezione diretta su punti “al di sopra” e da punti “al di sotto” della proiezione dello SM. I cerchi neri sono la proiezione della superficie sulla quale si trovano gli zeri di  $\alpha$  e di tutte le sue derivate individuati numericamente.

## 5.6 Sguardo d’assieme sulla fenomenologia

Dall’indagine svolta sui vari schemi cinetici è emerso che i profili delle funzioni  $h_Q$  non sono inseribili in un quadro interpretativo comune, mentre le funzioni  $z_Q$  presentano delle caratteristiche comuni che possono essere poste in relazione con il tendere delle traiettorie agli Slow-Manifolds. Riassumiamo schematicamente queste caratteristiche comuni:

1) I valori che le funzioni  $z_Q$  assumono lontano dallo Slow-Manifold sono elevati in modulo e in generale molto distribuiti attorno allo zero; nel corso del transiente che dura fino al raggiungimento di punti prossimi allo SM, tali valori decrescono fortemente (anche di diversi ordini di grandezza). Un parametro che potrebbe essere usato come descrittore di tale contrazione è il massimo dei valori assoluti,  $\max_Q \{|z_Q(t)|\}$ .



2) In punti nello spazio delle concentrazioni situati da parti *opposte* rispetto alla superficie SM, si osserva che numerose funzioni  $z_Q$  hanno segni *opposti*; per traiettorie che partono da tali punti, i segni vengono mantenuti nel corso dei transienti fino ad arrivare in prossimità dello SM, dopodiché *alcune* funzioni  $z_Q$  cambiano di segno (anche più volte) su tratti di traiettoria da ritenersi ormai molto vicini allo SM. Come caso speciale, per lo Schema 1 abbiamo osservato che tutte le  $z_Q$  non-nulle del gruppo ridotto tendono a zero in modo “completamente monotono crescente/decescente”, e che lo Slow-Manifold è la superficie che contiene le traiettorie lungo le quali queste  $z_Q$  sono costantemente nulle. Questa proprietà speciale dello Schema 1 sarà razionalizzata a livello formale nella sezione seguente, e costituirà una linea-guida per il seguito del lavoro.

3) Dopo il transiente iniziale, per tutti gli schemi investigati si è osservata la tendenza delle funzioni  $z_Q$  ad aggregarsi in “pacchetti” quando la traiettoria è in prossimità dello Slow-Manifold; tali coerenze si mantengono poi sui tempi lunghi, per poi eventualmente disgregarsi e riformarsi in modo diverso coinvolgendo componenti diverse. L’aggregazione è più o meno evidente, e risulta più marcata passando dai profili delle  $z_Q$  a quelli delle loro derivate temporali  $z_Q^{(n)}$ .

Anche se il numero di schemi cinetici qui considerati è limitato, questi tratti sembrano essere generali, e vanno a costituire la “fenomenologia” per formulare ipotesi e ideare una procedura per identificare gli Slow-Manifolds. Rimane però aperta la questione su quali tra queste evidenze conviene puntare, cioè su quali siano i migliori indicatori di avvicinamento alle superfici SM. In particolare, l’evidenza al punto 3) si stacca nettamente da quelle nei punti 1) e 2).

~ 0 ~

A livello intuitivo, i punti 1) e 2) sono razionalizzabili se le  $z_Q$  sono viste come “rates” rilevanti: la loro contrazione verso lo zero è interpretabile come un rallentamento della cinetica in prossimità dello SM, e nell’approssimarsi allo zero esse possono o meno cambiare di segno anche più volte. In merito al punto 3), la tendenza a formare “pacchetti”

potrebbe significare che, *nel corso dell'evoluzione*, il numero di funzioni  $z_Q$  indipendenti si riduce ulteriormente rispetto al numero  $n_{ind}$  imposto dai vincoli *a priori* discussi in sezione 5.2.2. In tale ottica, ciò comporterebbe proprio la riduzione dei gradi di libertà in corrispondenza dell'evoluzione lenta su uno SM. Allo stato attuale del lavoro non siamo però in grado di fornire una dimostrazione formale di questo fatto.

Ricordiamo che il sistema di ODE nella forma “universale” data in eq (5.1.8) descrive una cinetica chimica *solo se* gli elementi della matrice  $\mathbf{V}$  soddisfano ai vincoli dati dall'eq (5.1.9). Assegnando invece a caso dei valori iniziali per gli elementi di tale matrice, l'evoluzione temporale presenterebbe solo le caratteristiche *minimali* imposte dalla struttura quadratica del sistema di ODE. Alcuni tratti della “fenomenologia” sopra descritta potrebbero essere solo una conseguenza della struttura dell'equazione (5.1.8), e non essere invece una proprietà intrinseca (quale la convergenza verso uno SM) degli schemi cinetici.

Allo scopo di discriminare tra i tratti messi in luce, abbiamo integrato numericamente eq (5.1.8) usando l'algoritmo di Newton, scegliendo matrici  $\mathbf{V}$  di varie dimensioni e assegnando *casualmente* le condizioni iniziali  $\mathbf{V}(0)$  mediante un generatore di numeri random; con la relazione eq (5.1.10) abbiamo valutato le funzioni  $z_Q(t)$ . In molti casi abbiamo osservato divergenze dei profili, mentre nei casi “accettabili” in cui i profili  $z_Q(t)$  tendevano verso la stazionarietà *non* abbiamo osservato formazione di “pacchetti” (se non in casi fortuiti). Questo ci induce a pensare che l'emergere di una correlazione tra le varie  $z_Q$ , cioè la formazione dei “pacchetti” del punto 3), non sia una proprietà determinata *solo* dalla forma del sistema di ODE in eq (5.1.8), ma sia proprio una caratteristica *specificata* dovuta alla scelta delle condizioni iniziali, e quindi al fatto che si sta proprio seguendo l'evoluzione di una cinetica che ammette uno Slow-Manifold. Per quanto riguarda le evidenze descritte nei punti 1) e 2), sembra invece che esse si presentino anche scegliendo a caso le condizioni iniziali (ovviamente se queste non sono tali da portare a divergenze), e che quindi siano comportamenti *generalisti* imposti soprattutto dalla struttura della forma “universale” del sistema di ODE.

Su queste basi dovremmo concentrarci sull'evidenza 3) quale indicatore *specifico* di avvicinamento allo Slow-Manifold. Tuttavia ciò non vuol dire che le evidenze 1) e 2) non siano utili; infatti, anche se la contrazione dei valori delle funzioni  $z_Q$  attorno allo

zero sembra essere una proprietà generale che scaturisce dalla forma quadratica del sistema di ODE eq (5.1.8), una sua implicazione sul comportamento delle traiettorie nelle cinetiche chimiche può essere proprio la loro convergenza verso una regione sempre più ristretta dello spazio delle concentrazioni.

### 5.7 Approfondimento sulle cinetiche lineari: lo Schema 1 come caso-pilota per razionalizzare la fenomenologia.

Nella sezione 5.3.1, dedicata allo Schema 1, abbiamo fatto notare che all'interno del "gruppo ridotto" costituito dalle prime sei componenti  $h_Q$  e  $z_Q$  che evolvono autonomamente, solo una componente  $z_Q$  è indipendente; infatti, tutte le  $z_Q$  del gruppo ridotto risultano o nulle o uguali a  $\pm\alpha$ . Precisamente si ha che

$$\mathbf{z}_r(t) = \alpha(t) \mathbf{c} \quad , \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.7.1)$$

in cui il pedice "r" è introdotto per specificare che si sta lavorando con il gruppo ridotto delle prime sei componenti del vettore  $\mathbf{z}$ . Dall'ispezione diretta dei profili temporali delle  $z_1, \dots, z_6$  abbiamo stabilito che la funzione  $\alpha(t)$  tende a zero lungo ogni traiettoria come una funzione CMD o CMC. Vediamo ora di razionalizzare questa osservazione e di stabilirne le implicazioni.

Inserendo eq (5.7.1) nell'equazione di evoluzione (5.1.11) otteniamo

$$\mathbf{c}\dot{\alpha} = -\alpha \mathbf{V}_r \mathbf{c} \quad (5.7.2)$$

Ricordando che  $V_{Q,Q'} = M_{Q,Q'} h_{Q'}$ , e usando la specifica forma della matrice di connettività per lo Schema 1, si ha che

$$\mathbf{V}_r \mathbf{c} = g \mathbf{c} \quad , \quad g = h_2 + h_4 \quad (5.7.3)$$

Il fatto che la funzione  $g$  sia data dalla somma di due grandezze intrinsecamente positive,  $h_2$  e  $h_4$ , implica che  $g > 0$  ovunque, cioè in qualunque punto nello spazio delle concentrazioni. Inserendo (5.7.3) in (5.7.2) si ricava  $\mathbf{c}\dot{\alpha} = -\alpha g \mathbf{c}$ , ed essendo tale

relazione vettoriale valida per ogni componente presa membro a membro, da essa si deduce

$$\dot{\alpha} = -g \alpha \quad \text{con } g > 0 \text{ ovunque} \quad (5.7.4)$$

Questa equazione stabilisce senza ambiguità che, da qualsiasi punto iniziale  $\mathbf{x}(0)$  si parta, e sul quale  $\alpha(0)$  può risultare positiva o negativa, il valore assoluto  $|\alpha(t)|$  deve *necessariamente* decrescere in modo monotono verso lo zero (che è il limite sul punto stazionario). Infatti, se in un punto si ha  $\alpha > 0$  allora la derivata prima risulta negativa e quindi  $\alpha$  decresce, mentre se  $\alpha < 0$  la derivata prima risulta positiva e  $\alpha$  cresce; in aggiunta a questo, lungo una qualsiasi traiettoria la funzione  $\alpha$  non può cambiare di segno<sup>31</sup>, quindi si ricade sempre o nel primo o nel secondo caso.<sup>32</sup>

La funzione  $\alpha(\mathbf{x})$  (e tutte le sue derivate temporali) si annulla certamente sul punto stazionario di ogni traiettoria. Del resto, essendo tale funzione una combinazione algebrica di componenti  $h_Q$ , precisamente  $\alpha = -h_1 + h_2 - h_4 + h_5 + h_6$ , si può avere (in principio) che  $\alpha(\tilde{\mathbf{x}}) = 0$  anche in punti  $\tilde{\mathbf{x}}$  diversi dai punti stazionari. Esplicitando le funzioni  $h_Q$ , tali punti devono essere soluzioni della seguente equazione algebrica nel campo dei numeri reali positivi:

$$\alpha(\tilde{\mathbf{x}}) = -k_1 + k_2 \frac{\tilde{y}}{\tilde{x}} - k_1 \frac{\tilde{x}}{\tilde{y}} + k_2 + k_3 = 0 \quad (5.7.5)$$

Se ad un certo istante la concentrazione della specie  $X$  è pari a  $\tilde{x}$  e la concentrazione della specie  $Y$  è pari a  $\tilde{y}$ , indipendentemente dalla concentrazione della specie-prodotto  $P$  la funzione  $\alpha$  è nulla in tale punto, la sua derivata prima è nulla, come anche tutte le derivate di ordini superiori, e quindi all'istante successivo (e analogamente a tutti i tempi

---

<sup>31</sup> Infatti, se in un determinato punto si avesse  $\alpha = 0$ , la derivata prima e tutte le derivate successive risulterebbero anch'esse nulle, e la funzione rimarrebbe costantemente nulla nel tempo senza potere mai cambiare di segno.

<sup>32</sup> Dimostrare che la funzione  $\alpha(t)$  è completamente monotona crescente o decrescente è più difficile. Derivando rispetto al tempo eq (5.7.4) membro a membro si possono porre le derivate  $n$ -esime nella forma  $\alpha^{(n)} = (-1)^n g_n \alpha$  dove  $g_1 = g$ ,  $g_2 = g^2 + \dot{g}$ ,  $g_3 = g^3 + g\dot{g} + \ddot{g}$ , ecc... Per dimostrare che la funzione  $\alpha$  è completamente monotona occorrerebbe dimostrare che *tutte* le funzioni  $g_1, g_2, \dots, g_n, \dots$  sono positive in ogni punto dello spazio delle concentrazioni.

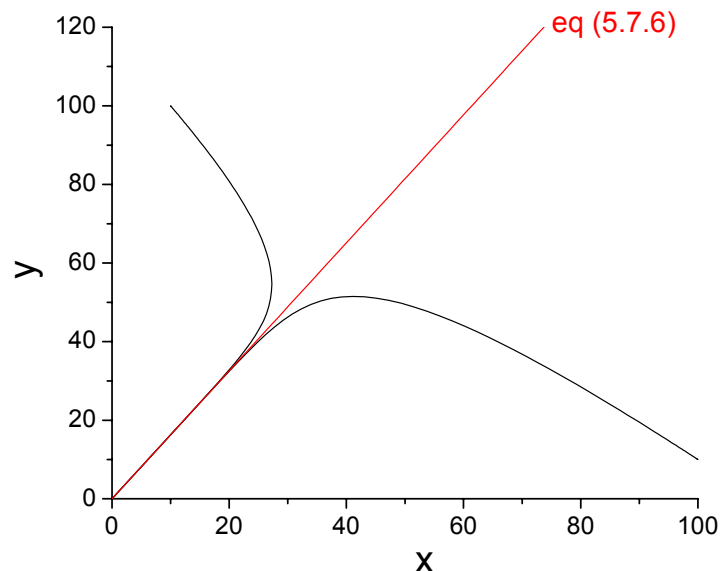
successivi fino al punto stazionario) il sistema si trova in un nuovo punto sul quale vale ancora  $\alpha = 0$ ; in altri termini, la curva-soluzione di eq (5.7.5) è la proiezione sul piano  $xy$  di *particolari* traiettorie che giacciono tutte sulla superficie che si sviluppa “in verticale” da tale piano.

La chiusura del ragionamento è la seguente: partendo dal *presupposto* che *esiste* lo Slow-Manifold, cioè che le traiettorie convergono verso una superficie comune, tale superficie deve essere *necessariamente* quella individuata dall’equazione  $\alpha(\tilde{\mathbf{x}}) = 0$ , dato che la funzione  $\alpha(t)$  è destinata a tendere a zero lungo ogni traiettoria, e che la superficie sulla quale  $\alpha = 0$  non può essere oltrepassata.

La soluzione di eq (5.7.5) è analitica, e porta a stabilire che la proiezione dello Slow-Manifold sul piano  $xy$  è la retta di equazione

$$\tilde{y} = r \tilde{x} \quad , \quad r = \frac{k_1 - k_2 - k_3 + \sqrt{(k_1 - k_2 - k_3)^2 + 4k_1k_2}}{2k_2} \quad (5.7.6)$$

e quindi lo SM è un piano che si svolge “in verticale” da tale proiezione. In figura 5.7.1 mostriamo la retta di eq (5.7.6) e alcune traiettorie che, come si nota, convergono proprio ad essa, convincendoci del fatto che effettivamente tale espressione fornisce la forma analitica della superficie Slow-Manifold nel caso dello Schema 1.

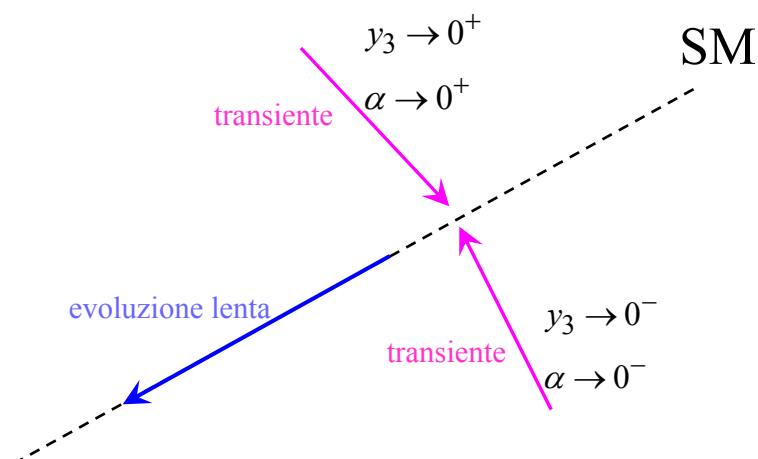


**Figura 5.7.1.** Convergenza di traiettorie verso la proiezione di SM secondo eq (5.7.6).

~ 0 ~

In sintesi, per lo Schema 1 siamo arrivati ad identificare lo SM operando in due modi molto diversi tra loro: nel capitolo 4 è stata fatta l'analisi agli autovalori/autovettori della matrice di rilassamento  $\mathbf{K}$  nel problema  $\dot{\mathbf{x}} = -\mathbf{K}\mathbf{x}$  sfruttando la separazione tra gli autovalori lento/veloce per individuare il piano-SM in prossimità del quale si svolge la parte lenta della dinamica, mentre qui operiamo con il sistema di ODE trasformato, osserviamo che esiste una "rate"  $\alpha(t)$  che tende a zero lungo ogni traiettoria, e individuiamo lo SM come il piano che contiene le traiettorie sulle quali  $\alpha(t) = 0$  nel tempo. Per individuare lo SM, in questo secondo modo non abbiamo sfruttato la separazione delle scale temporali di eventi lento/veloce, ma siamo partiti dal presupposto che lo SM *esista*, e quindi esso deve essere necessariamente identificato dall'eq (5.7.6). Sulla base delle considerazioni fatte in sezione 4.3, sappiamo comunque che proprio invocare l'*esistenza* di uno SM richiede in sé la condizione di separazione delle scale temporali. In questo secondo approccio la separazione delle scale temporali non è però analizzata nel *dettaglio* come invece si è fatto nel capitolo 4 per vedere *se* c'è un autovettore "lento" e capire *quale* esso sia.

Notiamo tuttavia un fatto importante che ci consente di stabilire una connessione tra i due metodi usati: il coefficiente di pendenza  $r$  non è altro che la componente  $q_+$  dell'autovettore "lento"  $\mathbf{v}^{(2)}$  della matrice di rilassamento esplicitato in eq (4.2.3), e la condizione di appartenenza allo SM data da eq (5.7.6) è la stessa già fornita da eq (4.2.4). Evidenziamo inoltre il seguente fatto notevole: il decadimento della funzione  $\alpha(t)$  a zero corrisponde al decadimento a zero della funzione  $y_3(t)$  data in eq (4.2.6), il quale è stato associato inequivocabilmente al rilassamento della componente del vettore-posizione lungo la direzione dell'autovettore "veloce". In questo modo possiamo affermare che il decadimento di  $\alpha(t)$  a zero corrisponde proprio *all'esaurirsi del transiente iniziale* fino al raggiungimento dello Slow-Manifold. La connessione tra i due approcci è illustrata in forma pittorica nella figura seguente.



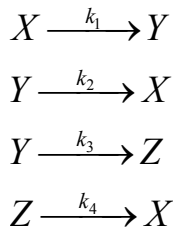
**Figura 5.7.2.** Equivalenza, per lo Schema 1, tra l'analisi agli autovalori/autovettori (cap. 4) e l'analisi del rilassamento delle  $z_Q$  del gruppo ridotto.

Per completare il parallelismo tra i due approcci rimane il punto cruciale dell'attrattività della superficie SM. Nell'analisi degli autovalori/autovettori abbiamo stabilito che lo SM è una superficie attrattiva per le traiettorie in quanto autovalori e autovettori sono *fissi* (cioè non sono proprietà locali del punto). Nell'approccio attuale, si può speculare che l'attrattività dello SM sia associata al fatto che la funzione  $\alpha$  (e quindi le  $z_Q$  del gruppo ridotto) è una funzione CMD o CMC, cioè i segni di tutte le sue derivate sono *fissi* lungo ogni traiettoria.

~ 0 ~

A questo punto ci poniamo una domanda importante: è davvero possibile identificare lo SM a prescindere dall'analisi *dettagliata* della separazione nelle scale temporali?, oppure la situazione dello Schema 1 è in sè speciale? In altri termini, la situazione in cui si identifica una qualche funzione che necessariamente deve tendere a zero in modo monotono (come la funzione  $\alpha(t)$  discussa sopra), è generale per tutte le cinetiche lineari o il caso dello Schema 1 è speciale?

Per cercare di chiarire questo punto abbiamo fatto una modifica minima allo Schema 1, aggiungendo un quarto stadio in modo tale che la specie-prodotto (ora denominata "Z" e non più "P") non sia più formata irreversibilmente. Il nuovo schema lineare, denominato "Schema 1b" nel seguito, è



(Schema 1b)

Per questo schema<sup>33</sup> si ha  $N_S = 3$  e  $M_S = 4$ , quindi  $Q_S = 12$ . La matrice di connettività e le espressioni per le funzioni  $z_Q$  sono le seguenti (omettiamo le forme esplicite delle funzioni  $h_Q$ ):

| matrice di connettività, <b>M</b> |    |  |    |    |    |    |  |  |    |    |  |
|-----------------------------------|----|--|----|----|----|----|--|--|----|----|--|
|                                   |    |  |    |    |    |    |  |  |    |    |  |
| -1                                | 1  |  | 1  | -1 | 1  | 1  |  |  |    |    |  |
| -1                                | 1  |  | 1  | -1 | 1  | 1  |  |  |    |    |  |
| -1                                | 1  |  | 1  |    |    |    |  |  | -1 | 1  |  |
| 1                                 | -1 |  | -1 | 1  | -1 | -1 |  |  |    |    |  |
|                                   |    |  |    |    |    |    |  |  |    |    |  |
|                                   |    |  |    | 1  | -1 | -1 |  |  | -1 | 1  |  |
| 1                                 | -1 |  | -1 | 1  | -1 | -1 |  |  |    |    |  |
|                                   |    |  | -1 | 1  | 1  |    |  |  | 1  | -1 |  |
|                                   |    |  | -1 | 1  | 1  |    |  |  | 1  | -1 |  |
|                                   |    |  |    |    |    |    |  |  |    |    |  |

$$\begin{aligned}
z_1 &= 0 \\
z_2 &= \alpha \\
z_3 &= \alpha \\
z_4 &= \beta \\
z_5 &= -\alpha & \alpha &= -h_1 + h_2 + h_4 - h_5 + h_6 + h_7 \\
z_6 &= 0 & \beta &= -h_1 + h_2 + h_4 - h_{11} + h_{12} \\
z_7 &= 0 \\
z_8 &= -\alpha + \beta \\
z_9 &= -\beta \\
z_{10} &= \alpha - \beta \\
z_{11} &= \alpha - \beta \\
z_{12} &= 0
\end{aligned}$$

<sup>33</sup> Lo Schema 1b è particolare, dato che gli autovalori della matrice di rilassamento  $\mathbf{K}$  risultano pari a  $\lambda_1 = 0$  (al quale corrisponde l'autovettore che è la semiretta del Manifold di Equilibrio),  $\lambda_2 = A - \sqrt{B}$  (autovalore “lento”), e  $\lambda_3 = A + \sqrt{B}$  (autovalore “veloce”), con  $A = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)/2$  e  $B = A^2 - k_1 k_3 - k_4(k_1 + k_2 + k_3)$ . A differenza dello Schema 1, per il quale gli autovalori sono sempre reali, in questo caso si possono avere autovalori complessi se per i valori assegnati alle costanti cinetiche risulta  $B < 0$ ; se ciò si verifica, si ha che  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  sono complessi coniugati, quindi hanno la stessa parte reale e pertanto non ci può essere distinzione tra autovalore “lento” ed autovalore “veloce”, con la conseguente impossibilità di identificare lo Slow-Manifold. Questo è stato verificato, ad esempio, osservando che le traiettorie (qui non mostrate) generate con i valori  $k_1 = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 0.6 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 3 \text{ s}^{-1}$ , per i quali si hanno autovalori complessi, non convergono verso una superficie SM. Aumentando il valore di  $k_4$  (ad esempio  $k_4 = 10 \text{ s}^{-1}$ ) a parità delle altre costanti cinetiche, abbiamo osservato che gli autovalori divengono reali e sufficientemente distinti; in tale limite si ha convergenza verso un piano SM.



In questo caso notiamo i seguenti fatti:

- 1) non c'è più un sotto-gruppo di componenti  $h_Q$  e  $z_Q$  che evolve autonomamente dalle rimanenti;
- 2) non si può più isolare *con certezza* una sola funzione indipendente (del tipo della funzione  $\alpha$  per lo Schema 1) che evolve autonomamente e tende ad annullarsi in modo monotono; infatti l'evoluzione delle due funzioni  $\alpha$  e  $\beta$  è accoppiata;
- 3) nello Schema 1 si ha una funzione  $\alpha$  che è identificata in base alla struttura stessa della matrice di connettività senza possibili alternative, mentre per lo Schema 1b una qualsiasi coppia di funzioni  $\alpha'$  e  $\beta'$  generata da due arbitrarie combinazioni lineari indipendenti di  $\alpha$  e  $\beta$  sarebbe altrettanto lecita.

La conseguenza di tutto ciò è che la procedura adottata per trattare lo Schema 1, a partire da eq (5.7.1) fino a eq (5.7.4), non è applicabile allo Schema 1b, proprio perché non si può fare un raccoglimento del tipo eq (5.7.1). In particolare, l'arbitrarietà intrinseca che c'è nello scegliere le combinazioni lineari delle  $\alpha$  e  $\beta$  rende ambigua l'intera procedura.

~ 0 ~

Dalle considerazioni fatte sopra possiamo concludere che il caso dello Schema 1 è da ritenersi un caso in sé “speciale” all'interno della categoria già speciale delle cinetiche lineari. Eppure ci si aspetta che sia possibile modificare la procedura ideata per lo Schema 1 in modo da renderla applicabile agli altri casi di cinetiche lineari. Infatti, se l'analisi agli autovalori/autovettori fatta nel capitolo 4 è generale per le cinetiche lineari, anche la procedura da eq (5.7.1) a eq (5.7.4) dovrebbe potere essere generalizzata in qualche modo (e ci aspettiamo che proprio nel compiere tale generalizzazione venga introdotta *nel dettaglio* la condizione di separazione delle scale temporali tra eventi lento/veloce). Tale generalizzazione per gli schemi cinetici lineari non è ancora stata effettuata sul piano formale. Un secondo livello di estensione sarebbe poi quello di trasferire questi criteri a

schemi cinetici generici anche non-lineari. E' probabile che tale estensione ulteriore non sia effettuabile in modo rigoroso.

Tuttavia ci chiediamo: è possibile sfruttare la fenomenologia osservata per lo Schema 1 per razionalizzare i comportamenti degli altri schemi cinetici (lineari e non) almeno a livello di congettura?

## 6. UNA POSSIBILE STRATEGIA PER IDENTIFICARE GLI SLOW-MANIFOLDS

Abbiamo concluso il capitolo 5 con una domanda che qui riformuliamo nei termini seguenti: pur rimandando una chiusura formale del problema, possiamo ideare una strategia per individuare le iper-superfici Slow-Manifolds su base congetturale usando lo Schema 1 come linea-guida?

L'idea di fondo è che la fenomenologia associata alla convergenza delle traiettorie verso le superfici SM è qualitativamente *la stessa* per i vari schemi cinetici. Studiando il caso speciale dello Schema 1 abbiamo visto che il decadimento del transiente iniziale (fino allo SM) è associato al fatto che alcune delle “rates”  $z_Q$  decadono a zero come funzioni CMD o CMC. Nel seguito riassumiamo le evidenze essenziali, e proponiamo una strategia per definire/identificare gli Slow-Manifolds basandoci sulla **congettura** che, per un generico schema cinetico, il comportamento delle varie funzioni  $z_Q$  “ricalchi” il più possibile quello che si ha nel caso dello Schema 1 preso come schema-pilota.

### 6.1 La strategia

#### Le evidenze

1) Le funzioni  $z_Q$  decrescono (in modulo) durante il transiente iniziale verso lo Slow-Manifold. Per esse sono frequenti i cambi di segno. Sui tempi lunghi, procedendo verso lo stato stazionario, alcune  $z_Q$  tendono a zero mentre altre possono tendere ad un valore asintotico finito.

2) Per il caso speciale dello Schema 1, le funzioni  $z_Q$  del gruppo ridotto decadono a zero in modo “completamente monotono” senza cambiare di segno. Per questo schema cinetico lo Slow-Manifold è identificato senza ambiguità dalla condizione  $z_Q(t) = 0$  nel tempo. La

specificazione “nel tempo” è fondamentale: significa che non solo la funzione è nulla in ogni punto della superficie SM, ma che anche tutte le sue derivate temporali sono identicamente nulle su tale superficie, cioè  $z_Q^{(n)}(t) = 0$  *nel tempo* per ogni ordine  $n$ . Abbiamo inoltre dato un significato chiaro, per il caso speciale dello Schema 1, al tendere delle  $z_Q$  a zero: abbiamo stabilito che ciò equivale proprio al decadimento del transiente iniziale con raggiungimento dello SM.

In forma compatta:

|                                   | $z_Q$ su SM  | $z_Q^{(n)}, n \geq 1$ su SM   |
|-----------------------------------|--|---|
| Schema 1<br>(solo gruppo ridotto) | 0<br>Tendono a zero come funzioni CMD o CMC.   | 0   |
| Schemi generici                   | Piccole in modulo, possono fluttuare attorno allo zero per poi stabilizzarsi sul valore asintotico $z_Q^*$ . | $\sim 0$<br>Possono fluttuare attorno allo zero e si annullano tutte sul punto stazionario. |

### La congettura

Congetturiamo che le evidenze per lo Schema 1 siano **trasferibili** a livello di “tendenza” a generici schemi cinetici. Articoliamo la congettura nei seguenti punti:

**A)** Non discriminiamo *a priori* tra le diverse  $z_Q(t)$ , quindi esse vengono necessariamente poste tutte su un piano di parità.<sup>34</sup>

---

<sup>34</sup> Questa scelta è dettata dal fatto che si vuole ideare una strategia generale indipendentemente dai dettagli dello specifico schema cinetico. Va detto che, se anche si entrasse nella particolarità di uno schema, si potrebbe al massimo individuare un gruppo ridotto di funzioni  $z_Q$  (come per gli Schemi 1, 2 e 3). In ogni caso, all’interno di esso, le componenti indipendenti (nel senso di non riducibili le une alle altre mediante combinazioni lineari, ma comunque accoppiate dinamicamente) saranno in genere più di una e rimarrebbe una arbitrarietà nella scelta delle funzioni indipendenti con le quali si generano le altre componenti, quindi non si potrebbe comunque stabilire un ordine di priorità tra le  $z_Q$ .

**B)** Ipotizziamo che, procedendo verso lo stato stazionario, le funzioni  $z_Q(t)$  (e le loro derivate temporali) si regolarizzano *tendendo* ad assumere il *carattere* di funzioni CMD o CMC, con inversione del comportamento decrescente/crescente se i punti di partenza delle traiettorie si trovano da “parti opposte” rispetto allo SM (criterio di affinità con il comportamento delle  $z_Q$  del gruppo ridotto dello Schema 1 preso come caso-pilota).

### **L’algoritmo**

I contenuti dei punti **A)** e **B)** sono qualitativi e richiedono una specificazione dei termini. Descriviamo ora la procedura effettivamente implementata e che nel seguito chiameremo “algoritmo di ricerca”. Faremo qui riferimento concreto agli Schemi 1, 2, 3 e 4, per i quali lo spazio delle concentrazioni è tridimensionale, lo SM è una superficie bidimensionale, e i vincoli stechiometrici individuano dei piani. La procedura è comunque estendibile a casi a molte dimensioni per i quali gli SM sono iper-superfici di dimensione inferiore a  $N_S$ , e i vincoli stechiometrici specificano degli iper-piani.

Consideriamo una arbitraria concentrazione totale  $c_0$  e il relativo piano obliquo associato al vincolo stechiometrico (per gli schemi-modello 1, 2, 3 e 4 esso è specificato dalla stessa equazione  $x + y + p = c_0$ ); traiettorie con la stessa  $c_0$  giacciono su questo piano. Osserviamo in primo luogo che

- 1) tale piano non può coincidere con lo SM;
- 2) tale piano non può nemmeno essere tangente alla superficie SM.

Infatti, se il piano coincidesse con lo SM, allora sulla superficie SM sarebbero contenute solo traiettorie con la stessa e *specifica*  $c_0$ , mentre ciò non può essere vero; inoltre se tale piano fosse tangente allo SM in uno o più punti, le traiettorie che giacciono sul piano si troverebbero (all’infuori dei punti di tangenza) interamente “da una parte” della superficie SM e non potrebbero quindi convergere allo SM stesso. Dalle osservazioni 1) e 2) segue che il piano corrispondente al vincolo stechiometrico *interseca* la superficie SM, e l’intersezione è una curva (che necessariamente termina sul manifold di equilibrio).

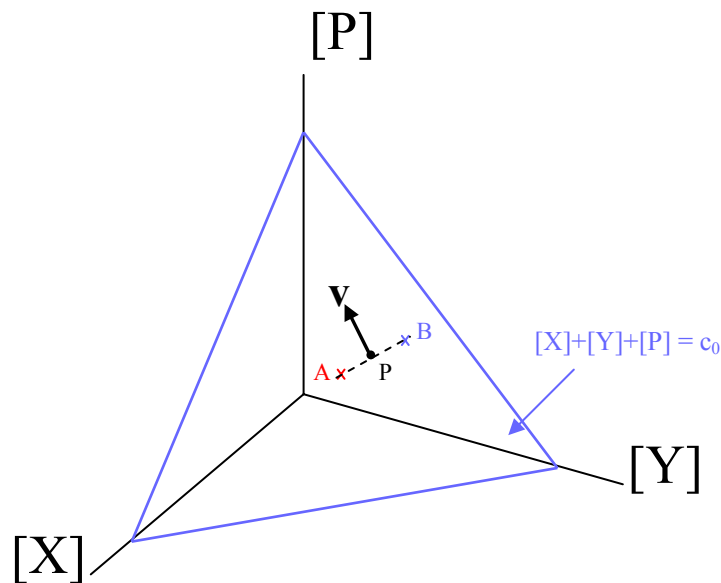
Prendiamo ora un punto  $P$  nello spazio delle concentrazioni posto alle coordinate  $\mathbf{x}_P$ , e consideriamo il vettore-velocità  $\mathbf{v}$  in tale punto. Indichiamo con  $\mathbf{d}$  il vettore di norma unitaria ortogonale a  $\mathbf{v}$ , e che giace sul piano del vincolo stechiometrico associato a tale punto; le condizioni che specificano  $\mathbf{d}$  sono le seguenti:

$$\begin{cases} \mathbf{v} \cdot \mathbf{d} = 0 \\ v_z = -(v_x + v_y) \\ d_z = -(d_x + d_y) \end{cases} \quad (6.1.1)$$

in cui le ultime due equazioni seguono dal vincolo stechiometrico stesso. Lungo la direzione individuata dal versore locale  $\mathbf{d}$  prendiamo due punti  $A$  e  $B$  posti alle coordinate

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_A &= \mathbf{x}_P + \Delta \mathbf{d} \\ \mathbf{x}_B &= \mathbf{x}_P - \Delta \mathbf{d} \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

in cui il fattore  $\Delta$ , che ha dimensioni fisiche di una concentrazione e che fissa la distanza tra i due punti pari a  $2\Delta$ , deve essere *scelto* in base a qualche criterio (questo sarà discusso nel seguito). La disposizione dei vettori e dei punti sopra menzionati è illustrata nella seguente figura:



**Figura 6.1.1.** Piano del vincolo stechiometrico associato a  $P$ , vettore-velocità  $\mathbf{v}$  nel punto  $P$ , versore  $\mathbf{d}$  specificato da eq (6.1.1), e punti  $A$  e  $B$  individuati da eq (6.1.2).

Notiamo che, sulla base delle posizioni 1) e 2) stabilite sopra, se il punto  $P$  giace sulla curva-intersezione tra il piano del vincolo stechiometrico e lo SM, allora i due punti  $A$  e  $B$

si trovano necessariamente “da parti opposte” rispetto alla superficie SM stessa. In questi termini abbiamo fornito una definizione chiara del concetto di “parti opposte” finora usato solo in modo intuitivo.

Passiamo ora all’aspetto algoritmico fissando i seguenti parametri:

- a) un valore di concentrazione totale  $c_0$  (il quale stabilisce quanto il piano obliquo di sezione dista dall’origine degli assi);
- b) un valore per  $\Delta$
- c) un ordine massimo  $n_{\max}$  di derivate temporali delle funzioni  $z_Q$
- d) un numero intero  $n_Q$  compreso fra i seguenti limiti:

$$1 \leq n_Q \leq n_Q^{\max} = Q_S - n^\circ \text{ di funzioni } z_Q \text{ identicamente nulle}$$

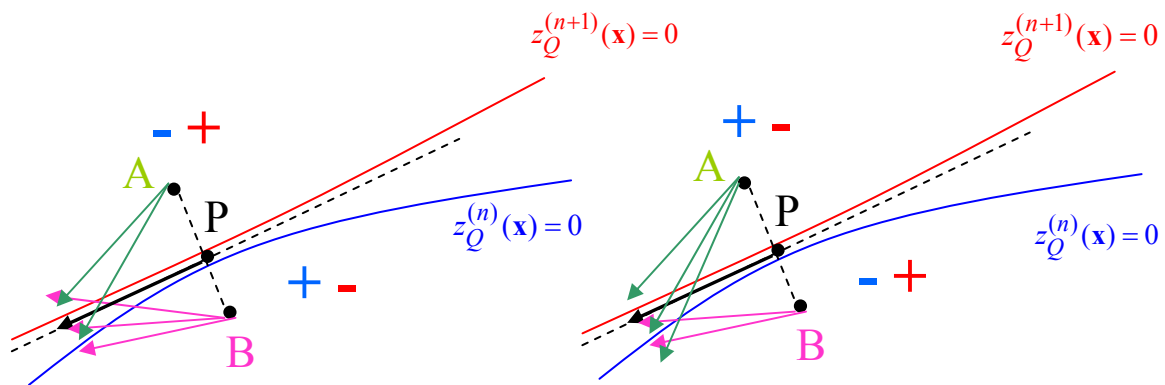
Consideriamo l’insieme dei punti  $P$  che soddisfano ai seguenti requisiti,

|  |         |
|--|---------|
| $\left. \begin{array}{l} \text{i) } z_Q^{(n)}(\mathbf{x}_A) z_Q^{(n+1)}(\mathbf{x}_A) < 0 \\ \text{ii) } z_Q^{(n)}(\mathbf{x}_B) z_Q^{(n+1)}(\mathbf{x}_B) < 0 \\ \text{iii) } z_Q^{(n)}(\mathbf{x}_A) z_Q^{(n)}(\mathbf{x}_B) < 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{per } n_Q \text{ valori di } Q^{**}, \\ \text{per almeno un } 0 \leq n \leq n_{\max} - 1^* \end{array}$ <p>con <math>\mathbf{x}_A, \mathbf{x}_B</math> definiti da eq (6.1.2)</p> | (6.1.3) |
|--|---------|

La nostra congettura si concretizza nel fatto che, *per una scelta opportuna dei parametri elencati sopra in a)-d)*, tale insieme di punti individui lo Slow-Manifold.

Le condizioni i) e ii) stabiliscono che sia in  $A$  che in  $B$  la derivata temporale  $n$ -esima della funzione  $z_Q$  è crescente se il suo valore è negativo, oppure è decrescente se il suo valore è positivo; in altri termini, il valore assoluto  $|z_Q^{(n)}|$  decresce localmente sulle due traiettorie passanti per i punti  $A$  e  $B$ . Ricordiamo che se le condizioni i) e ii) fossero valide per tutti gli ordini delle derivate, la funzione  $z_Q$  sarebbe rigorosamente una funzione CMD o CMC (questo è proprio il caso delle funzioni del gruppo ridotto dello Schema 1); il fatto di porre invece che i) e ii) siano soddisfatte *almeno* per un ordine di derivata  $n$  (condizione  $*$ ) è un modo per conservare in “blandamente” il carattere CMC/CMD.

La condizione iii) è invece quella che esplicita l’inversione di comportamento crescente/decrescente di  $z_Q^{(n)}$  passando dal punto  $A$  al punto  $B$ , ed introduce l’idea di *attrattività* dei punti  $P$  per le traiettorie vicinali. Se la condizione iii) è soddisfatta, tra  $A$  e  $B$  devono necessariamente trovarsi dei punti (in genere distinti) sui quali si annullano le funzioni  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$ , e le traiettorie passanti per  $A$  e per  $B$  sono attratte (localmente) verso tale regione degli zeri come è descritto in modo pittorico nella figura 6.1.2.



**Figura 6.1.2.** Rappresentazione pittorica delle condizioni i), ii) e iii) per le possibili attribuzioni dei segni delle derivate  $z_Q^{(n)}(x_A), z_Q^{(n+1)}(x_A), z_Q^{(n)}(x_B), z_Q^{(n+1)}(x_B)$  che soddisfano ai requisiti in eq (6.1.3). Le linee continue colorate indicano superfici di zeri che devono trovarsi necessariamente tra i punti  $A$  e  $B$ ; la linea tratteggiata è la superficie che attrae le traiettorie ed è ritenuta essere prossima allo SM per un’opportuna scelta dei parametri dell’algoritmo di ricerca. Le frecce colorate che partono dai punti  $A$  e  $B$  indicano i possibili destini delle traiettorie che passano per tali punti, dopo un breve intervallo di tempo. Si noti la convergenza di tali frecce verso la regione intermedia.



Osservando la convergenza delle frecce colorate che partono da  $A$  e da  $B$ , le quali rappresentano i possibili destini delle traiettorie che passano per tali punti dopo un breve intervallo di tempo, si coglie in forma pittorica quella che sopra è stata chiamata “attrattività” della regione dei punti del tipo  $P$ . Si noti anche che c’è un’asimmetria nel numero di frecce che partono da  $A$  e da  $B$ ; ciò è dovuto al fatto che nei casi descritti in figura 6.1.2 si ha una superficie di zeri che è attraversabile solo in un senso data la distribuzione dei segni di  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$  nel suo intorno. E’ intuitivo il fatto che si può parlare di attrattività solo in senso *locale*: è necessario in primo luogo che gli zeri delle funzioni  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$  siano molto vicini tra loro, ed è pure necessario che i punti  $A$  e  $B$  stessi siano prossimi l’uno all’altro. Se ciò è verificato, il punto mediano del segmento  $AB$ , cioè proprio il punto  $P$ , può quindi ritenersi molto prossimo agli zeri delle due funzioni, ed essere preso esso stesso come punto che attrae le traiettorie che giungono da “al di sotto” e da “al di sopra”.

In sintesi, vediamo che in questo modo abbiamo esplicitato i concetti formulati qualitativamente nel punto **B**) dato sopra.

Il punto **A**), cioè il considerare tutte le funzioni  $z_Q$  sullo stesso piano di parità non discriminandole a priori, si concretizza invece nella condizione <sup>\*\*</sup>: è sufficiente che un certo numero  $n_Q$  di derivate delle funzioni  $z_Q$  soddisfi ai requisiti in eq (6.1.3), senza specificare per *quali* valori di  $Q$  questo si realizza.<sup>35</sup> Riprendendo il ragionamento qualitativo fatto sopra, lungo la traiettoria che passa per  $P$ , dopo un tempo infinitesimo si passerà da  $P$  ad un nuovo punto  $P'$ . Tale nuovo punto sarà ancora attrattivo per le traiettorie vicinali se per esso sono verificati gli stessi requisiti, tuttavia il gruppo di funzioni  $z_Q$  che soddisfano ad essi può essere lo stesso del punto  $P$  oppure diverso. L’attrattività delle regioni che contengono i punti individuati da eq (6.1.3) è quindi garantita dal fatto che nell’intorno di tali punti delle funzioni  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$  cambiano di segno (tali regioni possono essere viste come aree di “addensamento” degli zeri).

---

<sup>35</sup> Precisiamo che fissare  $n_Q$  non significa imporre che almeno  $n_Q$  funzioni soddisfino alle condizioni in eq (6.1.3), ma che ciò valga *esattamente* per  $n_Q$  funzioni.

### La scelta dei parametri

Occorre fissare dei criteri per la scelta dei parametri nei punti **a)-d)** dati sopra. Consideriamo in primo luogo la concentrazione totale  $c_0$ . Poniamoci nel caso in cui si è interessati alla sola proiezione dello SM sul piano  $xy$ , come per gli schemi 1, 2 e 3, e fissiamo una porzione di piano  $xy$  all'interno della quale vogliamo applicare l'algoritmo di ricerca. Osserviamo che più  $c_0$  è elevata, più il piano di sezione obliquo si allontana dall'origine degli assi, e quindi la regione di piano che corrisponde alla porzione  $xy$  scelta è sempre più lontana dalle intersezioni del piano stesso con i piani individuati dagli assi. Su tali piani le singole concentrazioni si annullano e quindi nelle loro vicinanze le funzioni  $z_Q$  e le loro derivate possono presentare anomalie (divergenze). Nei casi degli schemi 1, 2 e 3 conviene pertanto scegliere un valore di  $c_0$  più elevato del massimo valore assunto dalla somma  $x+y$  nel campo di concentrazioni esplorate. Ovviamente è necessario effettuare calcoli per diversi valori di  $c_0$  elevati e sufficientemente distinti, in modo da valutare la convergenza dei risultati. Se si considera invece uno schema che non offre la possibilità di osservare solo una proiezione bidimensionale dello SM (ad es. lo Schema 4), allora la ricerca dei punti specificati da eq (6.1.3) deve essere necessariamente condotta per diversi valori di  $c_0$ , ognuno dei quali è associato ad un determinato piano di sezione e quindi fornisce una determinata curva-intersezione con lo SM.

La scelta sui parametri  $\Delta$  e  $n_Q$  è invece critica e aperta all'indagine. Infatti, all'interno dell'algoritmo tali parametri non sono specificati, ma la congettura consiste proprio nell'aspettativa che la regione di punti prodotti da eq (6.1.3) sia lo SM per una scelta opportuna di questi parametri; in quest'ottica proprio tale confronto dovrebbe dare indicazioni su come debbano essere scelti.

Per quanto riguarda  $\Delta$ , facendo riferimento alla figura 6.1.2 è chiaro che esso deve essere un parametro *locale*, cioè dipendente dal punto  $P$  stesso. Infatti,  $\Delta$  dovrebbe essere dell'ordine della distanza tra superfici contigue degli zeri di due funzioni  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$ ; se  $\Delta$  fosse molto più piccolo, l'algoritmo fallirebbe in quanto non sarebbe possibile cogliere i cambi di segno di entrambe le funzioni, mentre se  $\Delta$  fosse molto più grande allora si potrebbero avere cambi di segno multipli. Inoltre la separazione tra le superfici degli zeri

dipende dall'ordine delle derivate considerate<sup>36</sup>, quindi  $\Delta$  dovrebbe essere commisurato anche con l'ordine  $n$ . Non disponendo di criteri per conoscere a priori la distribuzione degli zeri delle funzioni polinomiali  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$ , la scelta che adottiamo qui è porre  $\Delta$  dipendente dal punto  $P$  prendendolo uguale alla più piccola tra le concentrazioni delle specie in  $P$ , divisa per un fattore adimensionale da assegnare, cioè

$$\Delta = \min_j \{x_j\} / \text{fact} \quad (6.1.4)$$

Altre scelte considerate sono state il prendere  $\Delta$  costante, e precisamente pari a  $c_0$  diviso per un fattore sufficientemente elevato, e il prendere  $\Delta$  come la distanza del punto  $P$  dall'origine degli assi delle concentrazioni divisa ancora per un determinato fattore. Il confronto tra i vari criteri sarà fatto nelle successive sezioni dei risultati.

In merito alla scelta del numero  $n_Q$  di funzioni  $z_Q$  che soddisfano alle condizioni in eq (6.1.3), tale parametro viene lasciato libero in fase di indagine. Precisamente, ogni assegnazione di  $n_Q$  porta ad individuare una determinata regione di punti da confrontarsi *a posteriori* con la regione SM sulla quale le traiettorie convergono. Proprio in base a quale valore di  $n_Q$  fornisce l'accordo migliore, si hanno informazioni sul numero di funzioni  $z_Q$  che si regolarizzano secondo l'eq (6.1.3) in una regione ristretta attorno allo SM.

## 6.2 Risultati

In questa sezione presentiamo gli esiti dei calcoli per gli schemi 2, 3 e 4. Non consideriamo lo Schema 1 in quanto l'algoritmo è stato strutturato proprio basandosi sulle peculiarità dello Schema 1 preso come caso-pilota, quindi eq (6.1.3) individua lo SM con certezza. Come già fatto in precedenza, per gli schemi 2 e 3 presentiamo solo sezioni bidimensionali dello SM sul piano delle concentrazioni  $xy$ . Per tali schemi, i punti sul piano di sezione (corrispondente ad un determinato valore di  $c_0$ ) sono stati presi

---

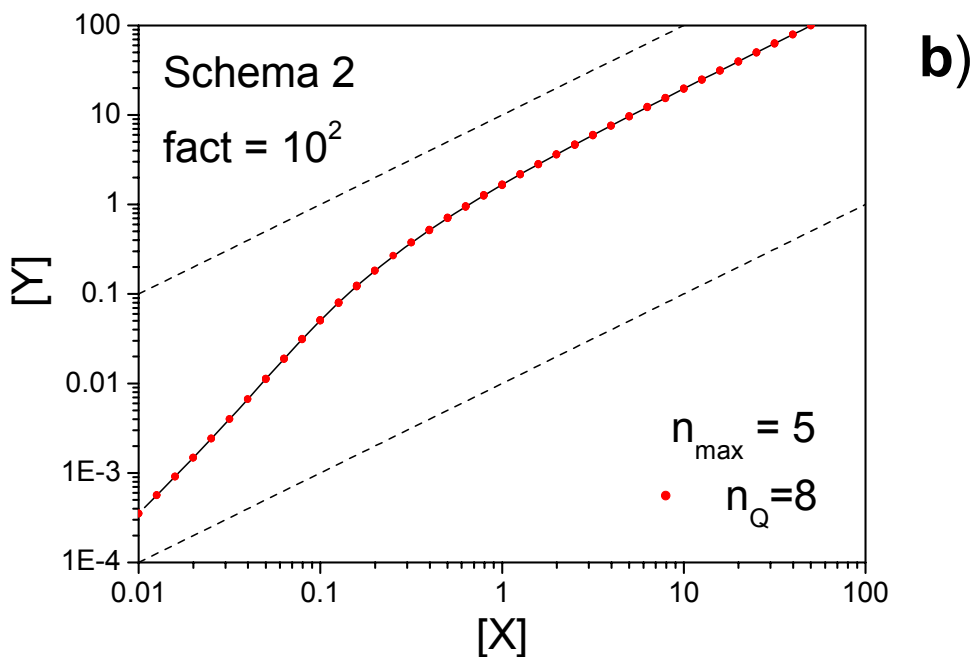
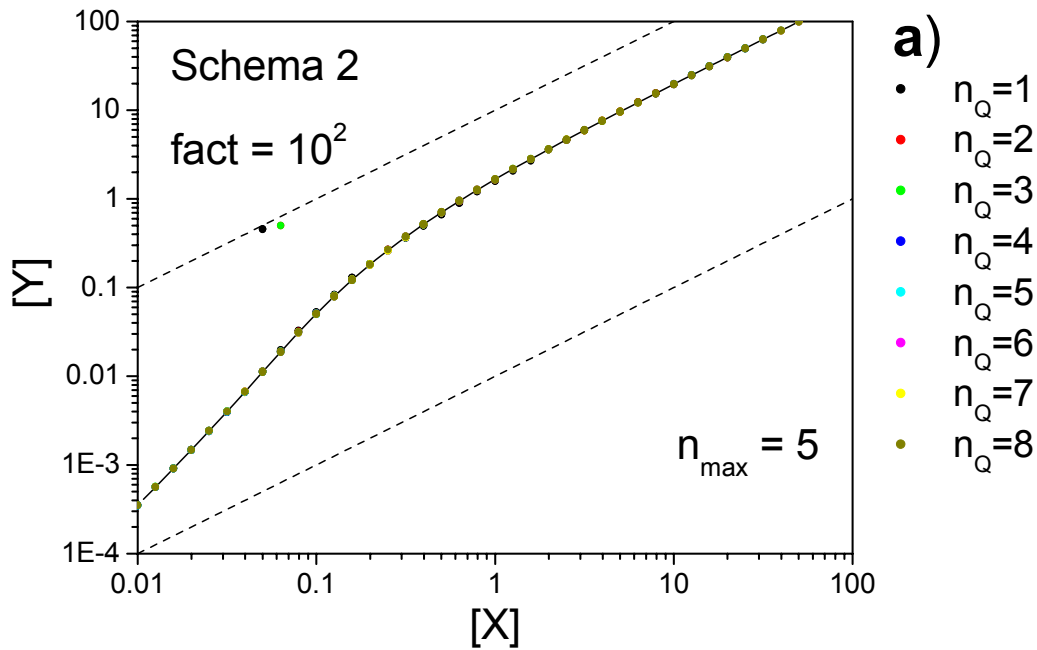
<sup>36</sup> Intuitivamente la separazione dovrebbe diminuire al crescere di  $n$ , dato che il grado dei polinomi in oggetto aumenta, e quindi (indicativamente) aumenta anche il numero di zeri all'interno di una regione fissata nello spazio delle concentrazioni.

effettuando scansioni sulle variabili di concentrazione  $x$  e  $y$  con le stesse modalità descritte nelle sezioni 5.5.1 e 5.5.2 . Per ogni punto sul piano di sezione, i punti  $A$  e  $B$  sono stati individuati usando un parametro  $\Delta$  dipendente dal punto stesso secondo il criterio dato in eq (6.1.4); il fattore “fact” è stato posto pari a  $10^2$  e  $10^3$ , e gli esiti delle ispezioni sono stati confrontati. Per quanto riguarda lo Schema 4, la ricerca di punti è stata ripetuta per diversi valori di  $c_0$  in modo da ottenere diverse sezioni della superficie SM.

### 6.2.1 Schema 2

I calcoli sono stati effettuati con due valori di concentrazione totale,  $c_0 = 500$  e  $c_0 = 1000$ . Confrontando gli esiti non abbiamo riscontrato alcuna differenza, indice che i piani di sezione sono sufficientemente lontani dall’origine del sistema di assi da assicurare la convergenza dei risultati all’interno della porzione di piano  $xy$  considerata, sulla quale vengono proiettati i punti individuati dalle condizioni in eq (6.1.3). Presentiamo quindi solo i diagrammi per  $c_0 = 1000$ .

Consideriamo in primo luogo i risultati ottenuti ponendo  $\Delta = \min\{x, y, p\}/10^2$ , illustrati nelle figure 6.2.1.1-6.2.1.3. Ogni figura si riferisce alla ricerca di punti fissando un determinato ordine  $n_{\max}$  delle derivate. Nei diagrammi a) sono sovrapposti, con colori diversi, i punti che soddisfano alle condizioni in eq (6.1.3) per i vari valori che  $n_Q$  può assumere (ricordiamo che fissare  $n_Q$  significa porre che  $n_Q$  funzioni  $z_Q$  si regolarizzano secondo tali condizioni, indipendentemente da *quali* esse siano). Nei diagrammi b) vengono rappresentati solo i punti trovati con  $n_Q = n_Q^{\max}$ , il cui valore è dato dal numero di funzioni  $z_Q$  non identicamente nulle. Per lo Schema 2 si ha che una sola di tali funzioni è identicamente nulla, precisamente la  $z_6$ , quindi  $n_Q^{\max} = 8$ .



**Figura 6.2.1.1.** a) Proiezioni sul piano  $xy$  dei punti  $P$  che soddisfano alle condizioni eq (6.1.3) per l'ordine massimo delle derivate  $n_{\max} = 5$  e per i diversi valori di  $n_Q$  tra 1 e 8. b) Solo i punti riferiti al valore massimo che  $n_Q$  può assumere. Il fattore "fact" in eq (6.1.4) è posto pari a  $10^2$ . Le linee tratteggiate indicano gli estremi inferiore/superiore della ricerca. La linea continua è la proiezione di una traiettoria che parte da un punto molto lontano e può essere presa a tutti gli effetti come la proiezione dello SM. Calcoli effettuati per  $c_0 = 1000$ .

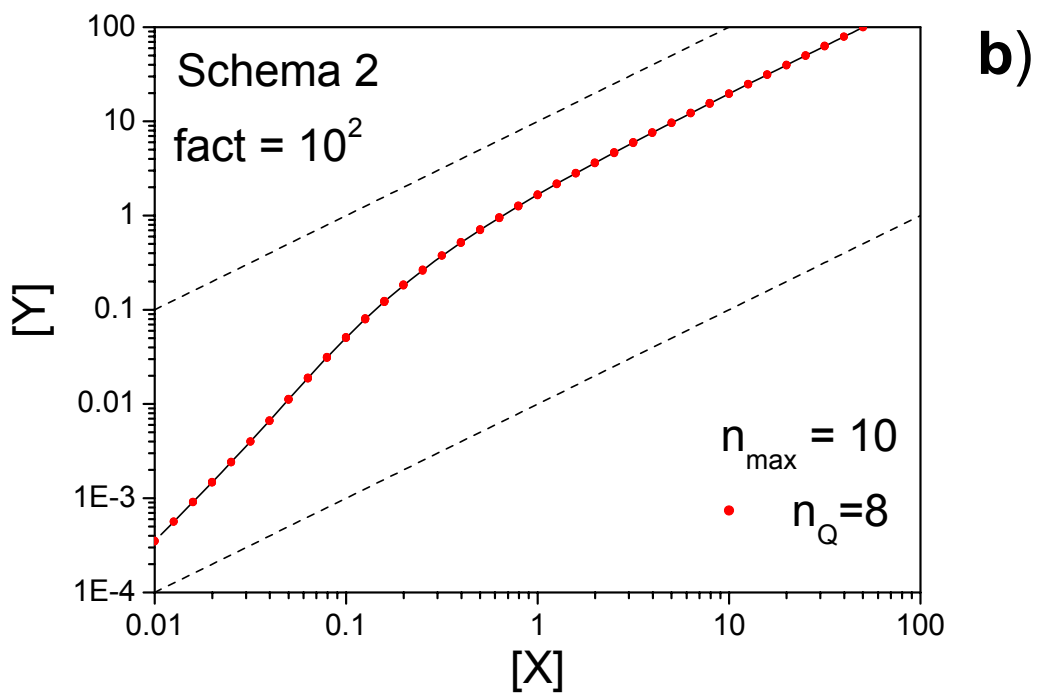
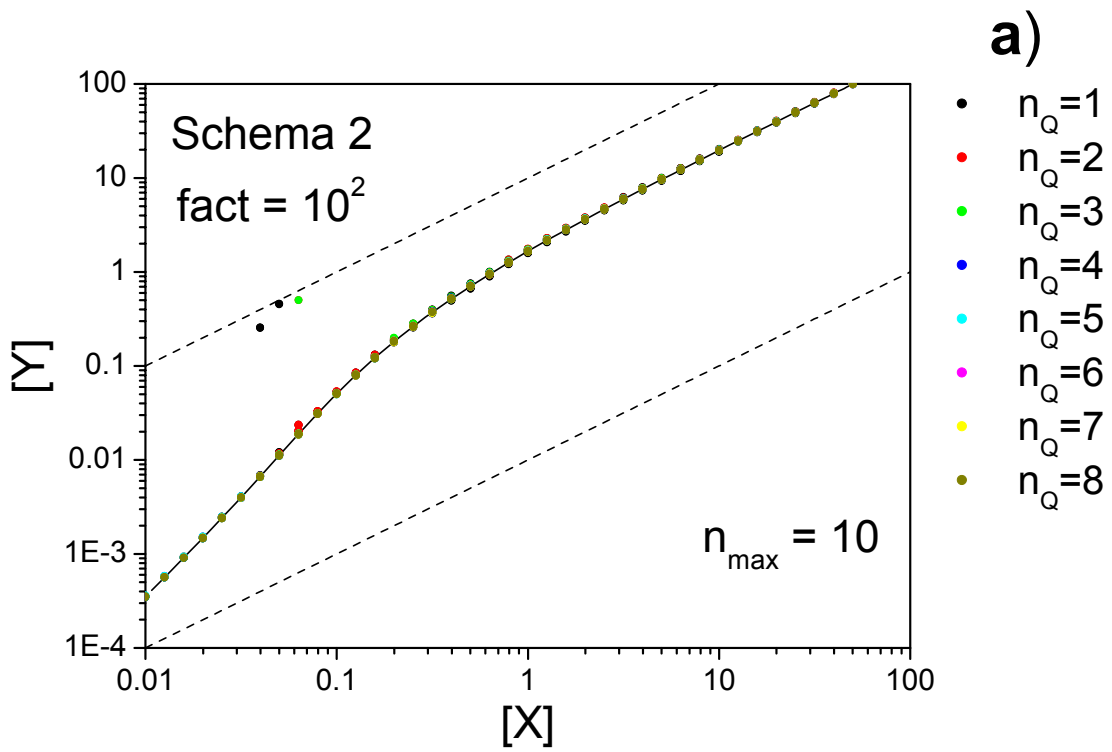
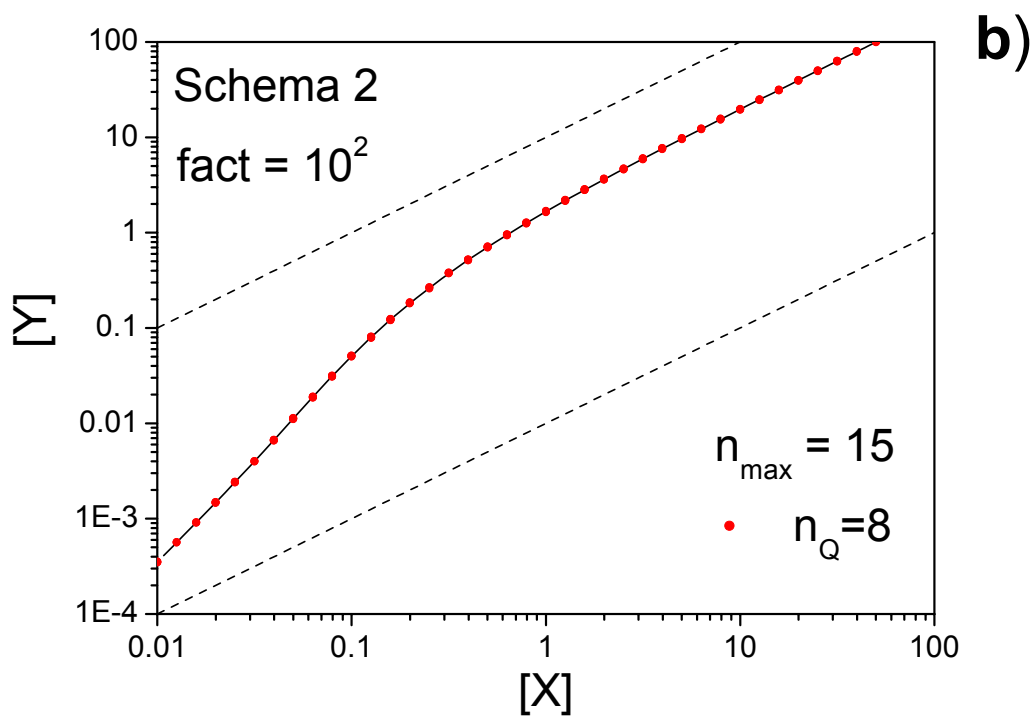
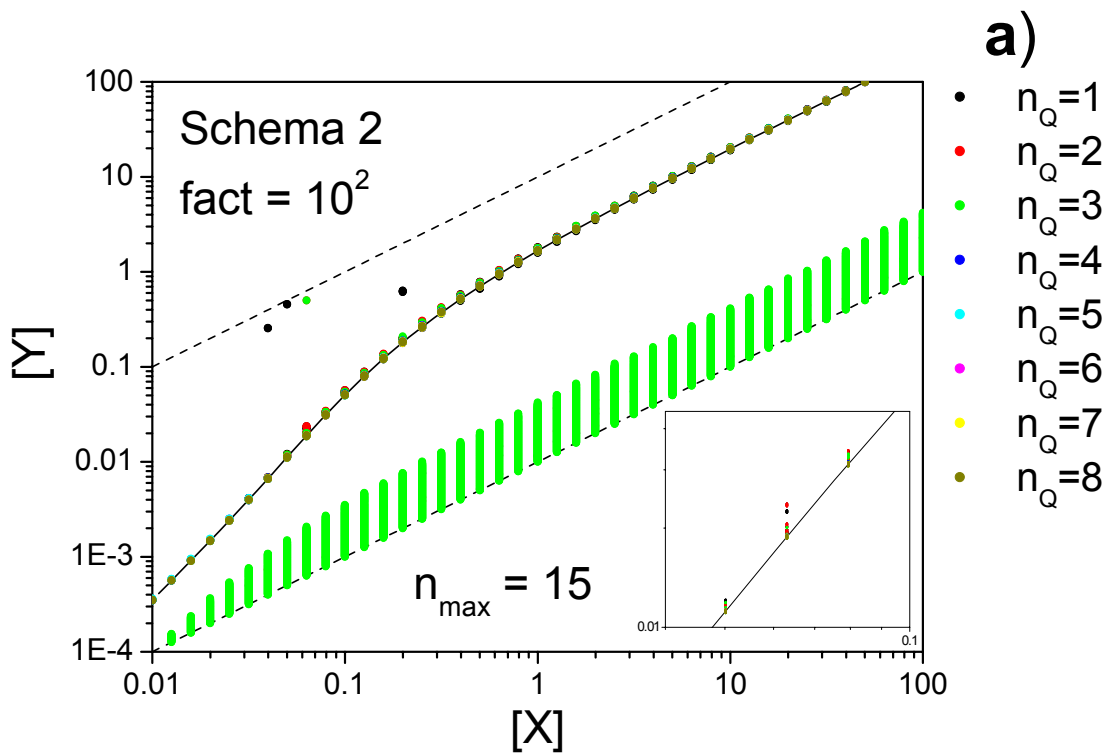


Figura 6.2.1.2. Come in figura 6.2.1.1 ma con  $n_{\max} = 10$ .

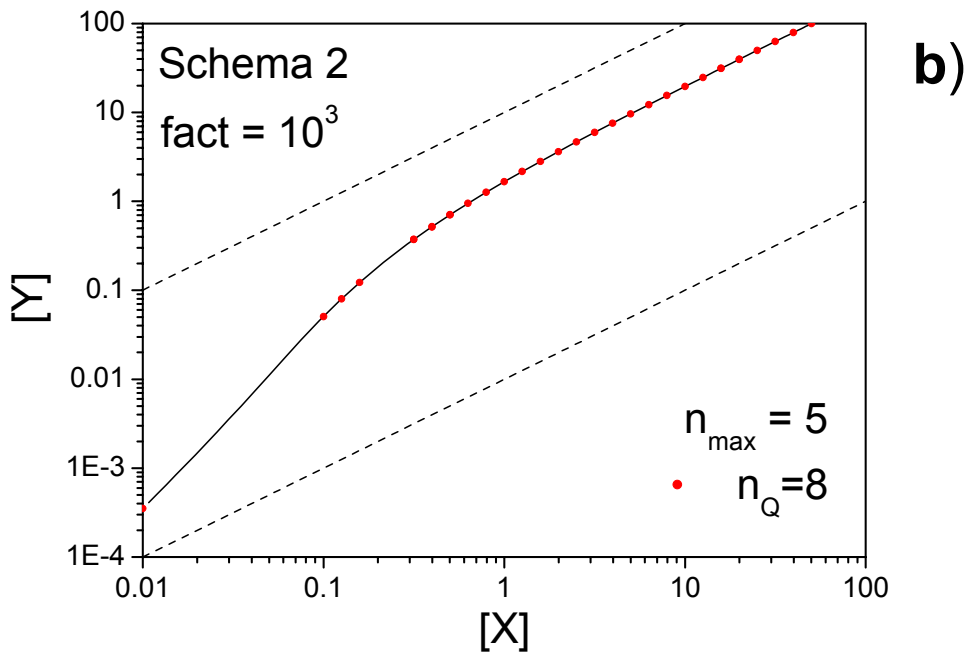
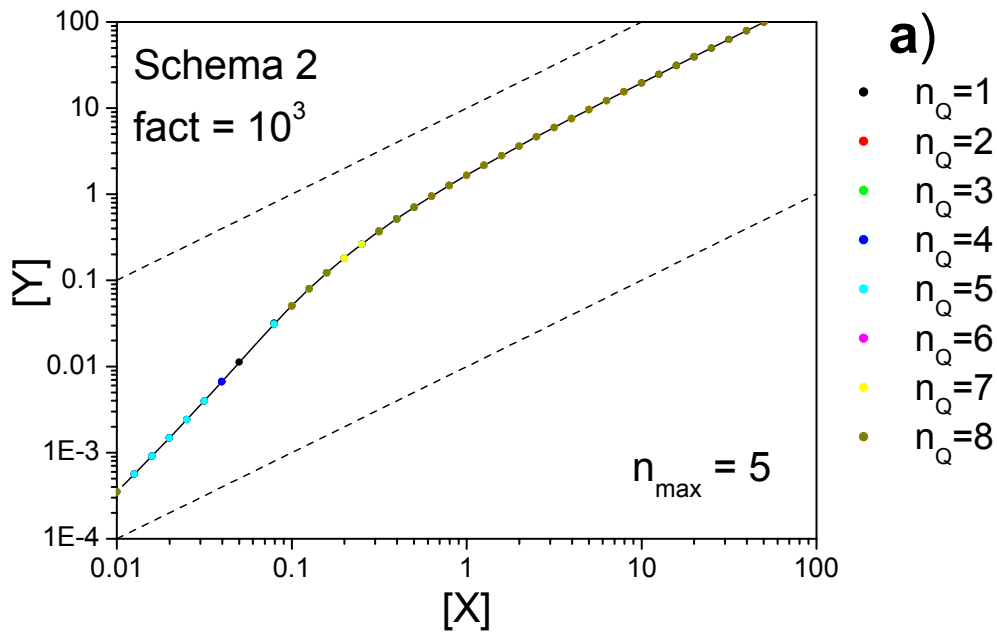


**Figura 6.2.1.3.** Come in figura 6.2.1.1 ma con  $n_{\max} = 15$ . Nel grafico a) è aggiunto un inserto con ingrandimento di scala per mostrare l'addensamento di punti in prossimità dello SM.

Dall'osservazione dei diagrammi emerge che al crescere di  $n_Q$  l'insieme di punti prodotti dall'algoritmo di ricerca è sempre più ridotto e si restringe progressivamente attorno allo SM. Per piccoli valori di  $n_Q$ , l'algoritmo produce dei punti anche molto lontani dallo SM. Ad esempio si notino i punti che cadono in prossimità della retta tratteggiata superiore (corrispondenti ad  $n_Q = 1$  e  $n_Q = 3$ ), oppure la larga banda di punti verdi ( $n_Q = 3$ ) in prossimità della retta tratteggiata inferiore per  $n_{\max} = 15$ . Invece, al crescere di  $n_Q$  la selettività aumenta. In particolare osserviamo che per  $n_Q = n_Q^{\max}$  l'algoritmo di ricerca produce ancora dei punti (indicati in rosso nelle figure b)), e che tali punti sono situati *proprio* sulla proiezione dello Slow-Manifold entro la capacità di risoluzione grafica del software usato per creare i diagrammi.

Passiamo ora a considerare i diagrammi nelle figure 6.2.1.4-6.2.1.6, creati ripetendo la ricerca con una spaziatura tra punti  $A$  e  $B$  ridotta di un fattore 10 (cioè utilizzando  $\Delta = \min\{x, y, p\}/10^3$ ). Come per i calcoli precedenti, si nota che gli insiemi di punti prodotti si restringono ancora attorno allo SM al crescere di  $n_Q$ . La principale differenza consiste nel fatto che l'algoritmo produce meno punti. Questo è particolarmente evidente osservando il diagramma b) della figura 6.2.1.4, dove si vede che solo parte dello SM è coperto dai punti rossi corrispondenti alla ricerca con  $n_Q = n_Q^{\max}$ . Tuttavia si nota anche che la situazione migliora al crescere dell'ordine massimo delle derivate, già passando da  $n_{\max} = 5$  a  $n_{\max} = 10$ . Questo è in accordo con il fatto che, intuitivamente, la separazione tra gli zeri vicinali di due funzioni  $z_Q^{(n)}$  e  $z_Q^{(n+1)}$  (lungo una direzione) decresce al crescere di  $n$ ; in tal caso anche con il parametro  $\Delta$  ridotto di un fattore 10 si riesce a cogliere un doppio cambio di segno richiesto dalle condizioni (6.1.3).





**Figura 6.2.1.4.** a) Proiezioni sul piano  $xy$  dei punti  $P$  che soddisfano alle condizioni eq (6.1.3) per l'ordine massimo delle derivate  $n_{\max} = 5$  e per i diversi valori di  $n_Q$  tra 1 e 8. b) Solo i punti riferiti al valore massimo che  $n_Q$  può assumere. Il fattore “fact” in eq (6.1.4) è posto pari a  $10^3$ . Le linee tratteggiate indicano gli estremi inferiore/superiore della ricerca. La linea continua è la proiezione di una traiettoria che parte da un punto molto lontano e può essere presa a tutti gli effetti come la proiezione dello SM. Calcoli effettuati per  $c_0 = 1000$ .

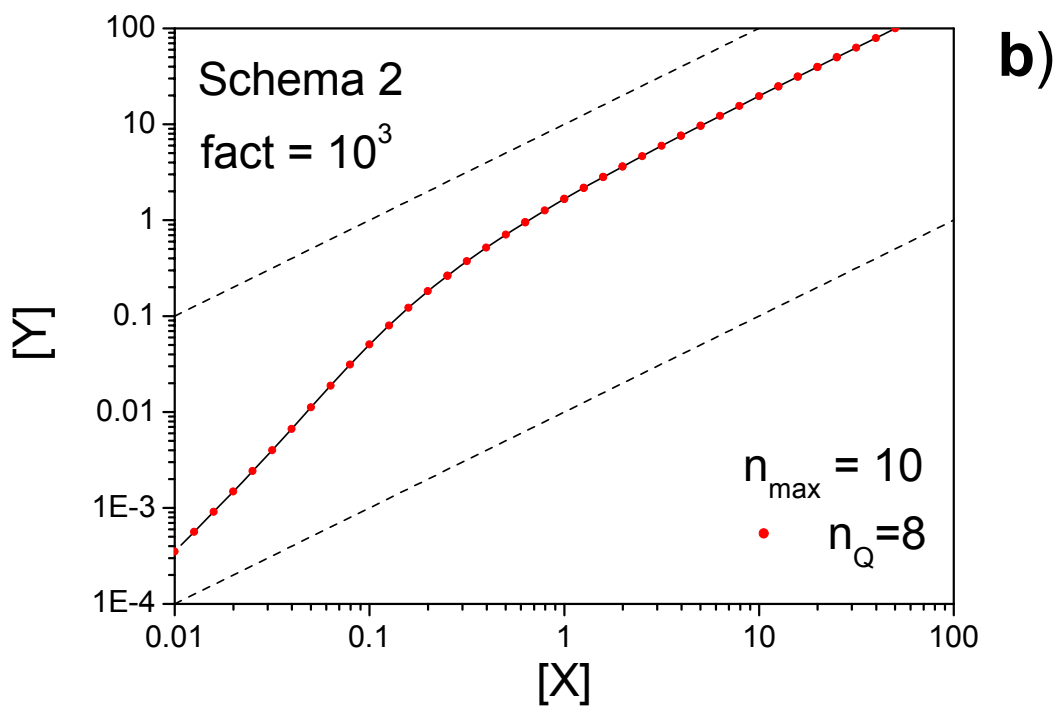
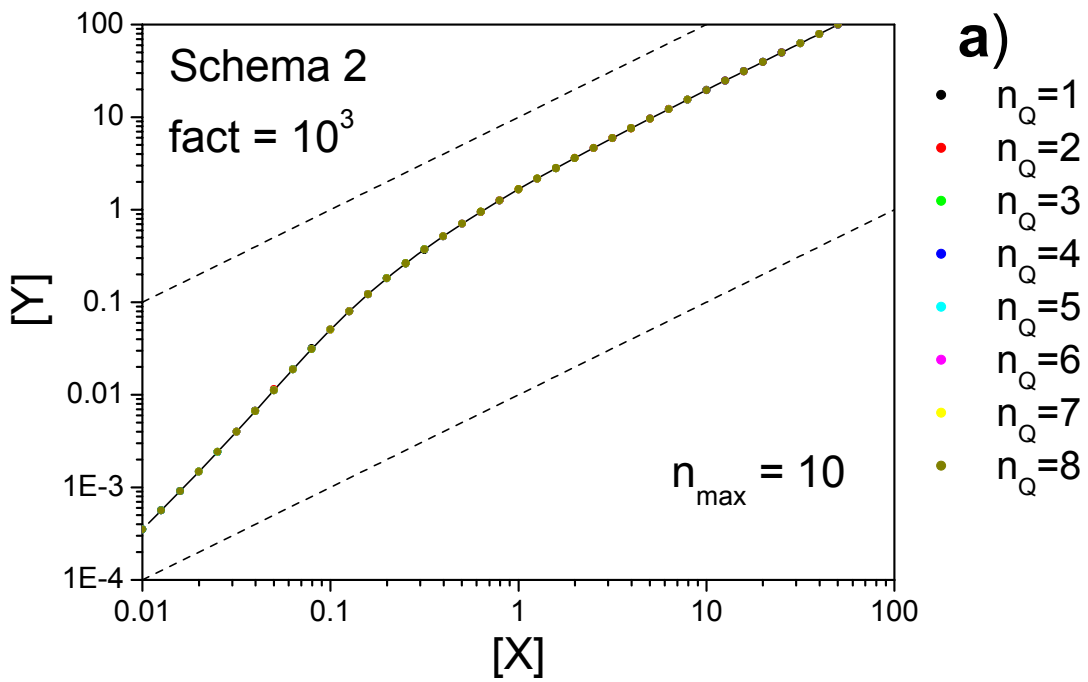


Figura 6.2.1.5. Come in figura 6.2.1.4 ma con  $n_{\max} = 10$ .

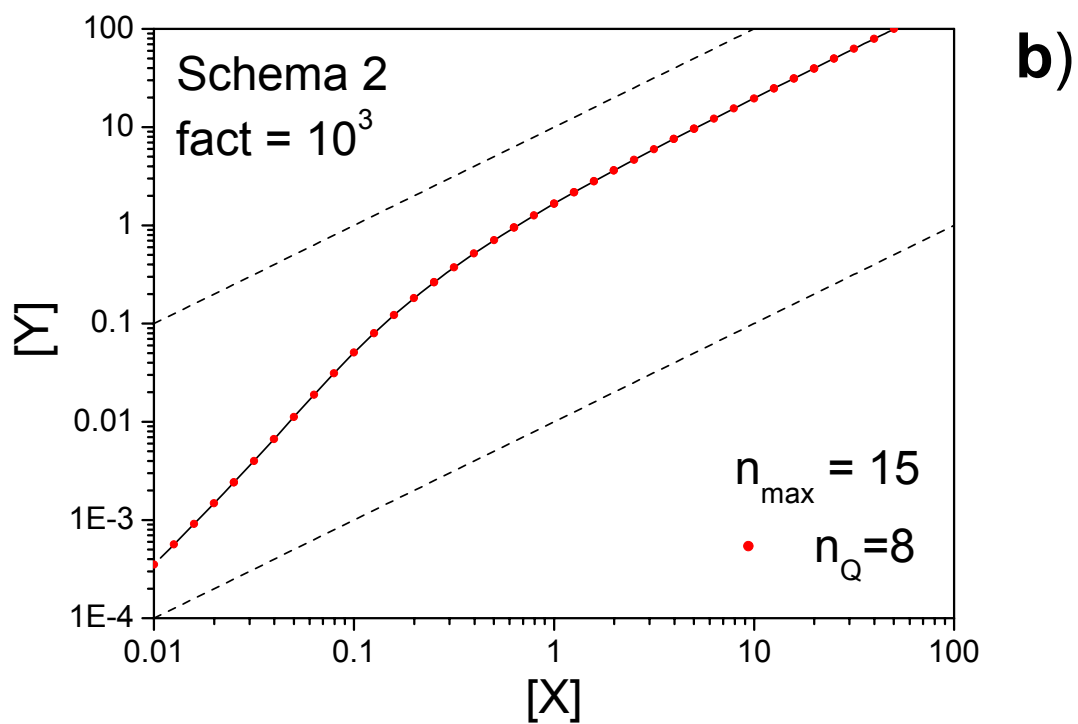
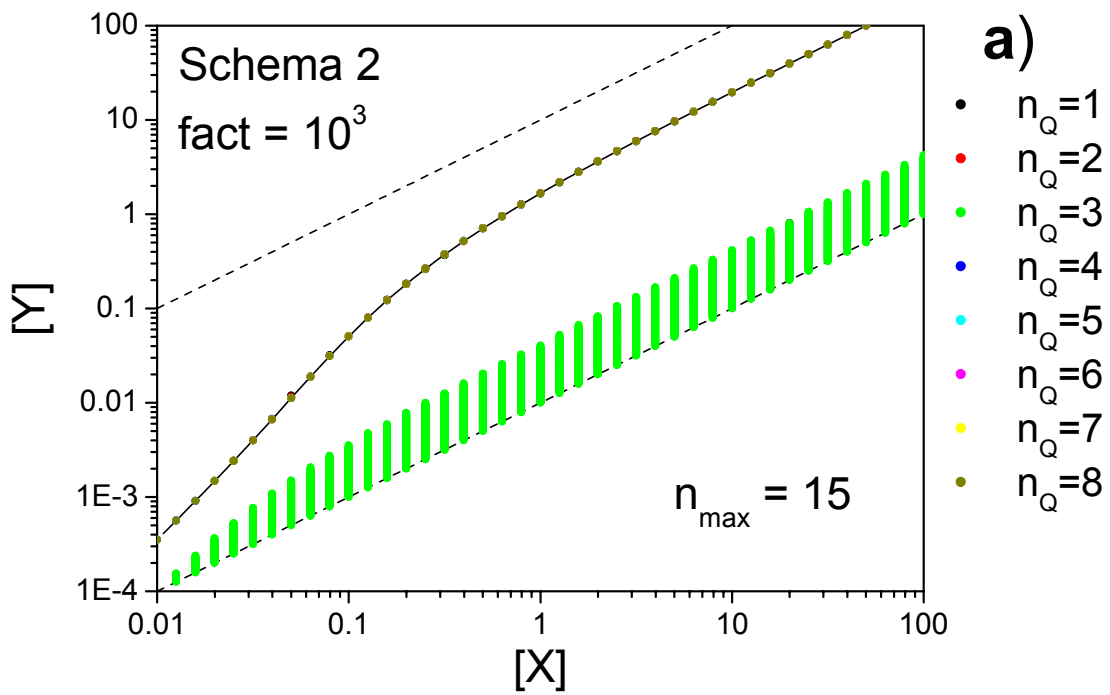


Figura 6.2.1.6. Come in figura 6.2.1.4 ma con  $n_{\max} = 15$ .

I calcoli sono stati ripetuti utilizzando anche i criteri alternativi menzionati in sezione 6.1 per specificare  $\Delta$ . Sono stati adottati  $\Delta = c_0/10^6$  (costante) e  $\Delta = (x^2 + y^2 + p^2)^{1/2}/10^6$  (dipendente dal punto). A parità degli altri parametri, l'algoritmo di ricerca basato su queste scelte per  $\Delta$  ha prodotto punti più dispersi attorno allo SM nell'area delle basse concentrazioni  $x$  e  $y$ , mentre per concentrazioni elevate non si è riscontrata una sostanziale differenza rispetto alle ispezioni con  $\Delta = \min\{x, y, p\}/10^3$  e  $\Delta = \min\{x, y, p\}/10^2$ . In sintesi, i criteri in eq (6.1.4) si rivelano essere i migliori tra quelli formulati.

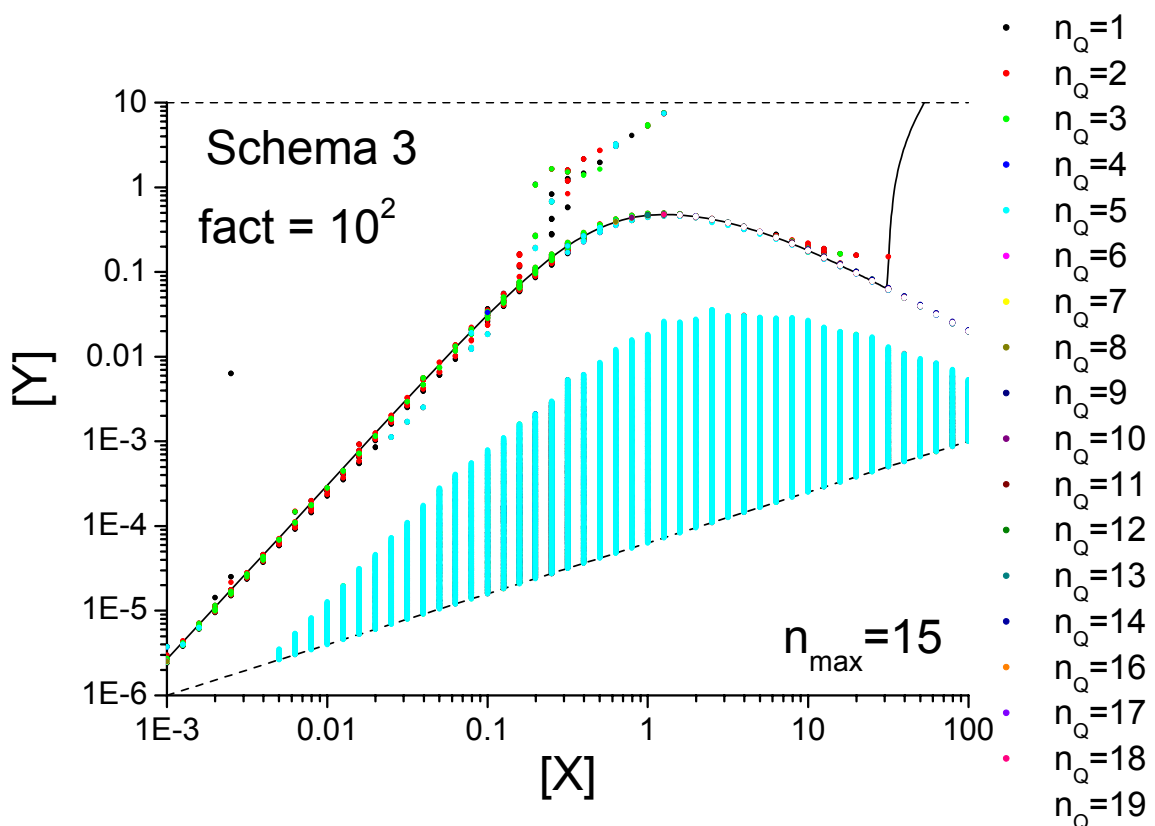
Dall'analisi globale di tutti i diagrammi presentati per lo Schema 2 emerge che:

- 1) La condizione  $n_Q = n_Q^{\max}$  è quella che produce l'insieme di punti che più si approssima allo Slow-Manifold;
- 2) Il criterio dato in eq (6.1.4) per scegliere il parametro di spaziatura  $\Delta$  si rivela efficace; tuttavia, per un dato fattore "fact" fissato, è necessario spingersi ad ordini massimi delle derivate,  $n_{\max}$ , sufficientemente elevati per avere una buona "copertura" dello SM con i punti prodotti dall'algoritmo.

### 6.2.2 Schema 3

Lo stesso tipo di analisi descritta per lo Schema 2 è stata ripetuta per lo Schema 3. I calcoli sono stati effettuati ponendo  $c_0 = 1000$  e adottando ancora il criterio  $\Delta = \min\{x, y, p\}/\text{fact}$ , con il fattore "fact" preso pari a  $10^2$  e  $10^3$ . Nel caso dello Schema 3, il numero di funzioni  $z_Q$  identicamente nulle è pari a 2 (esse sono la  $z_6$  e la  $z_{14}$ ), quindi  $n_Q^{\max} = 19$ . Consideriamo per primi i calcoli effettuati con  $\text{fact} = 10^2$ . In figura 6.2.2.1 presentiamo un esempio di distribuzione dei punti che soddisfano alle condizioni in eq (6.1.3) per il valore di derivata massima  $n_{\max} = 15$  e per i valori di  $n_Q$  compresi tra

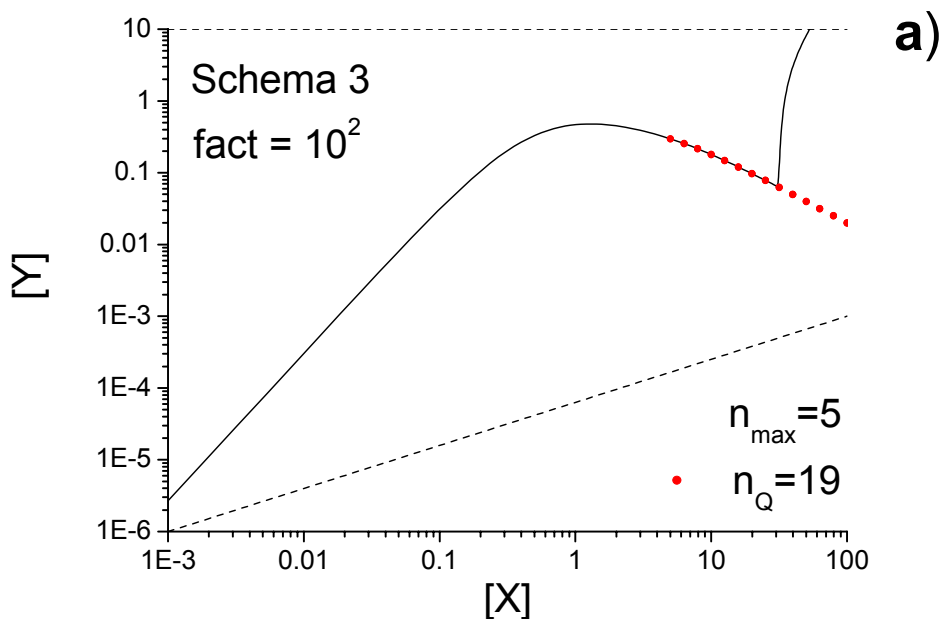
1 e 19. Si nota una larga banda di punti al di sopra della linea tratteggiata inferiore. Tale banda è costituita da punti associati a vari valori bassi di  $n_Q$  (il colore azzurro per  $n_Q = 5$  copre punti di diverso colore); oltre a questa banda si ha un insieme più ristretto di punti, ancora associati a vari valori di  $n_Q$ , i quali sono distribuiti in prossimità dello SM. Come notato per lo Schema 2, all'aumentare di  $n_Q$  si osserva un progressivo avvicinamento dei punti allo SM.

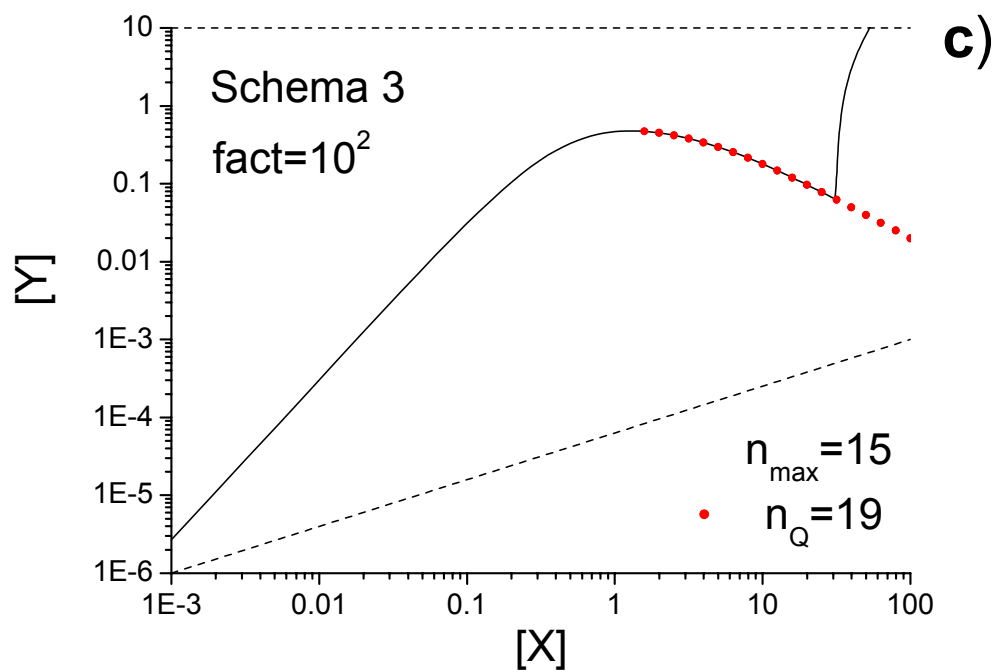
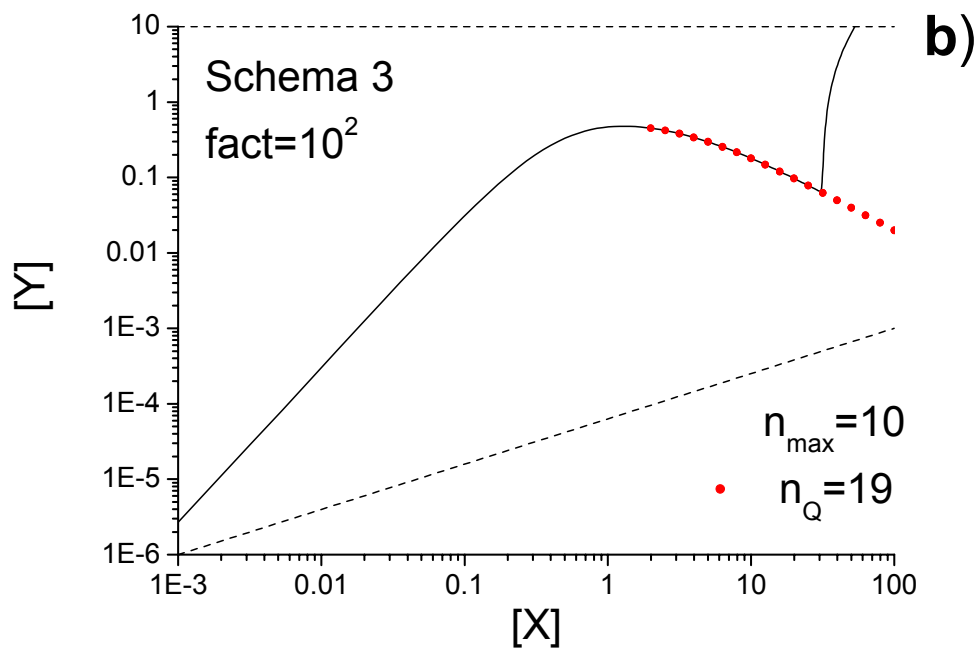


**Figura 6.2.2.1.** Proiezioni sul piano  $xy$  dei punti  $P$  che soddisfano alle condizioni eq (6.1.3) per l'ordine massimo delle derivate  $n_{\max} = 15$  e per i diversi valori di  $n_Q$  tra 1 e 19. L'ampia banda azzurra copre punti di diverso colore. Il fattore "fact" in eq (6.1.4) è posto pari a  $10^2$ . Le linee tratteggiate indicano gli estremi inferiore/superiore della ricerca. La linea continua è la proiezione di una traiettoria che parte da un punto molto lontano e può essere presa a tutti gli effetti come la proiezione dello SM. Calcoli effettuati per  $c_0 = 1000$ .

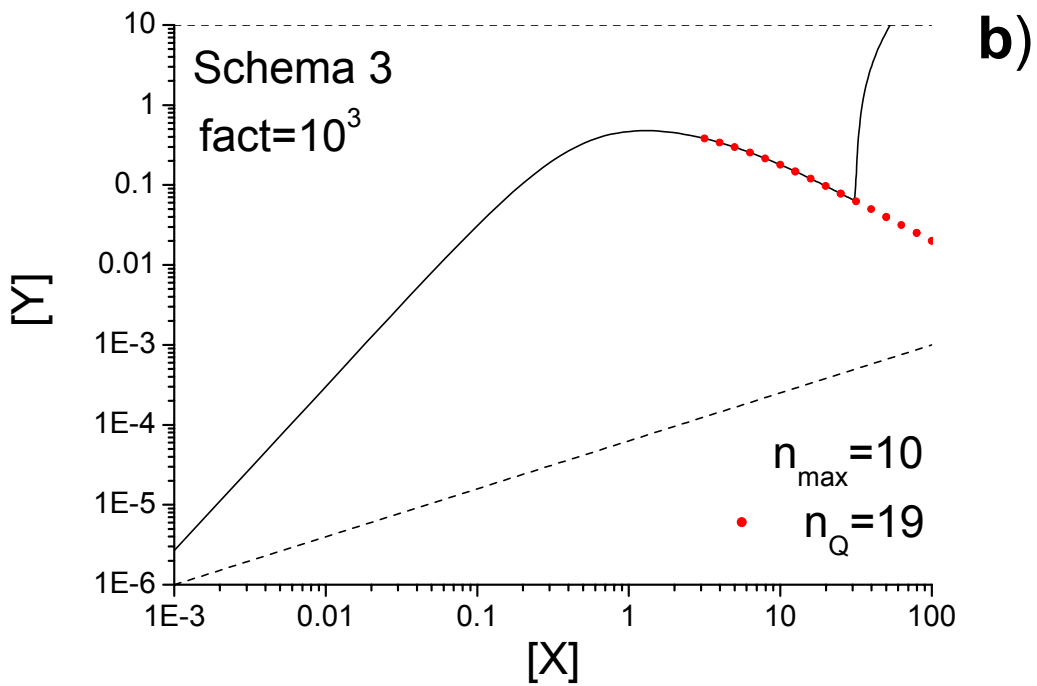
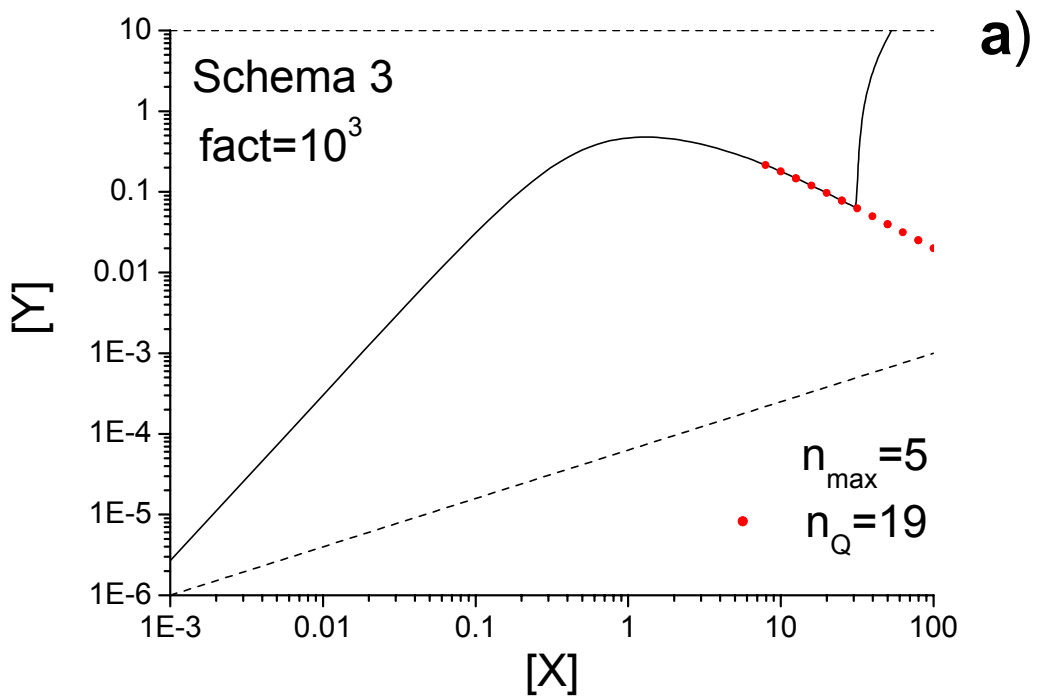
Data la difficoltà di leggere i diagrammi che mostrano la totalità dei punti, e dato che abbiamo osservato un aumento di selettività all'aumentare di  $n_Q$ , passiamo a presentare solo il risultato con  $n_Q = n_Q^{\max} = 19$ . Nelle figure 6.2.2.2(a,b,c) presentiamo i risultati per ordine massimo di derivata  $n_{\max} = 5, 10, 15$ . In primo luogo si osserva che i punti prodotti dall'algoritmo sono molto localizzati in prossimità della proiezione dello SM, anche se solo una parte dello SM è "coperta"; in secondo luogo si nota che, all'aumentare di  $n_{\max}$ , si ha un progressivo aumento della "copertura" dello SM, cioè si ha la stessa tendenza notata per lo Schema 2. Tale aumento della "copertura", tuttavia, si vede essere poco marcato soprattutto in funzione del fatto che nelle figure presentate  $n_{\max}$  aumenta di cinque unità alla volta.

Gli analoghi diagrammi ottenuti con  $\text{fact} = 10^3$ , cioè per una distanza tra punti  $A$  e  $B$  ridotta di un fattore 10, sono presentati nelle figure 6.2.2.3(a,b,c). Ciò che si nota è che viene prodotto un minor numero di punti rispetto al caso  $\text{fact} = 10^2$ , anche se la tendenza è la stessa: al crescere dell'ordine massimo della derivata aumenta la "copertura" della proiezione dello SM. In sintesi, le osservazioni 1) e 2) fatte al termine della sezione precedente sono confermate anche per lo Schema 3.

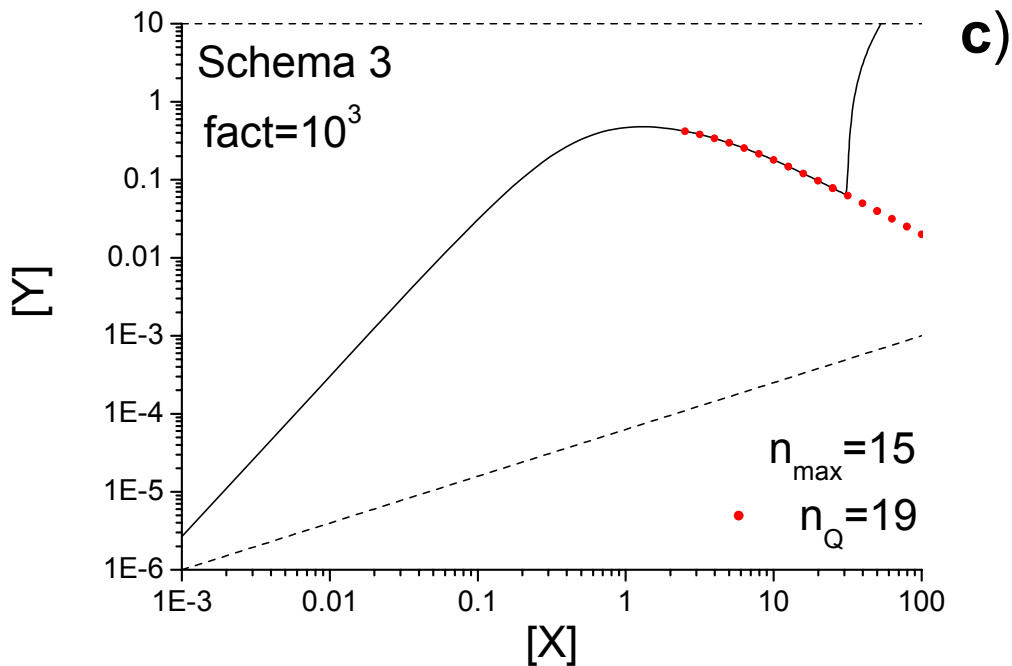




**Figura 6.2.2.2.** Punti riferiti al valore massimo che  $n_Q$  può assumere. Calcoli effettuati per  $c_0 = 1000$  e  $\Delta = \min\{x, y, p\}/10^2$ .







**Figura 6.2.2.3.** Punti riferiti al valore massimo che  $n_Q$  può assumere. Calcoli effettuati per  $c_0 = 1000$  e  $\Delta = \min\{x, y, p\}/10^3$ .

Ciò che ci si attende è che, procedendo verso ordini  $n_{\max}$  molto elevati e regolando opportunamente la spaziatura tra punti  $A$  e  $B$ , l'algoritmo di ricerca produca per  $n_Q = n_Q^{\max}$  punti molto localizzati sull'intera proiezione dello SM. Tuttavia anche questa è una congettura che va verificata, ed è da rimarcare un fatto sul quale investigare ulteriormente: nei diagrammi sopra presentati, la parte di SM che *non* è coperta dai punti prodotti con  $n_Q = n_Q^{\max}$  è proprio quella verso la quale le traiettorie sono solo "blandamente" attratte. Questo è messo in evidenza nella figura seguente, in cui gli stessi punti di figura 6.2.2.2c sono diagrammati insieme a varie traiettorie.

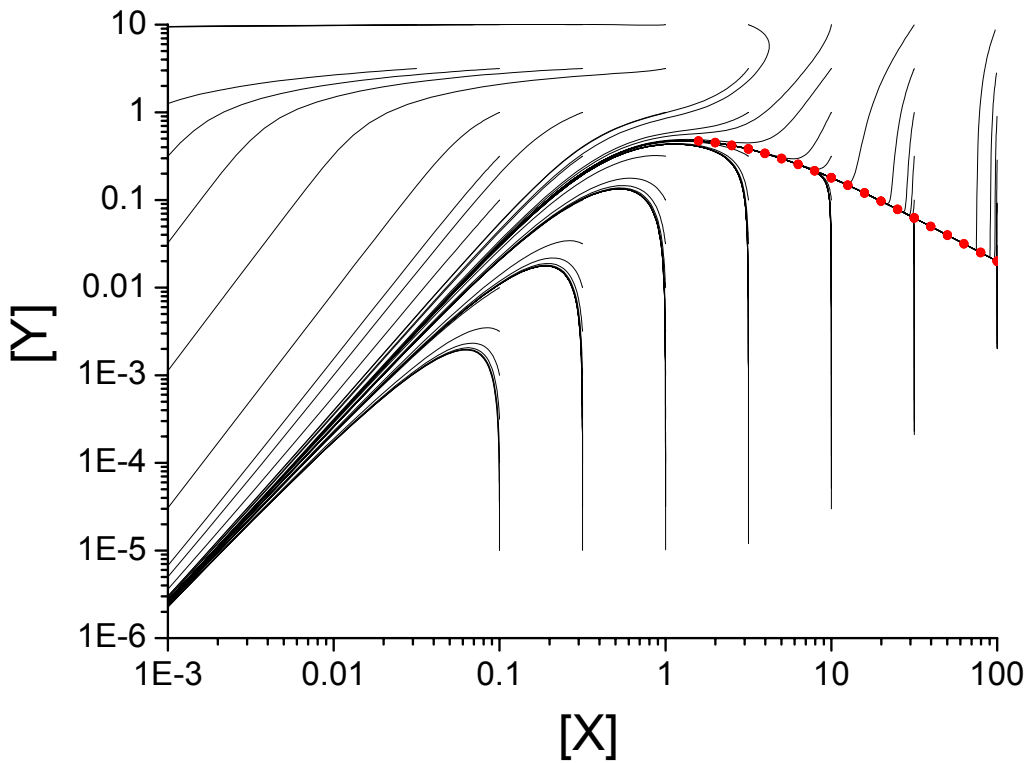


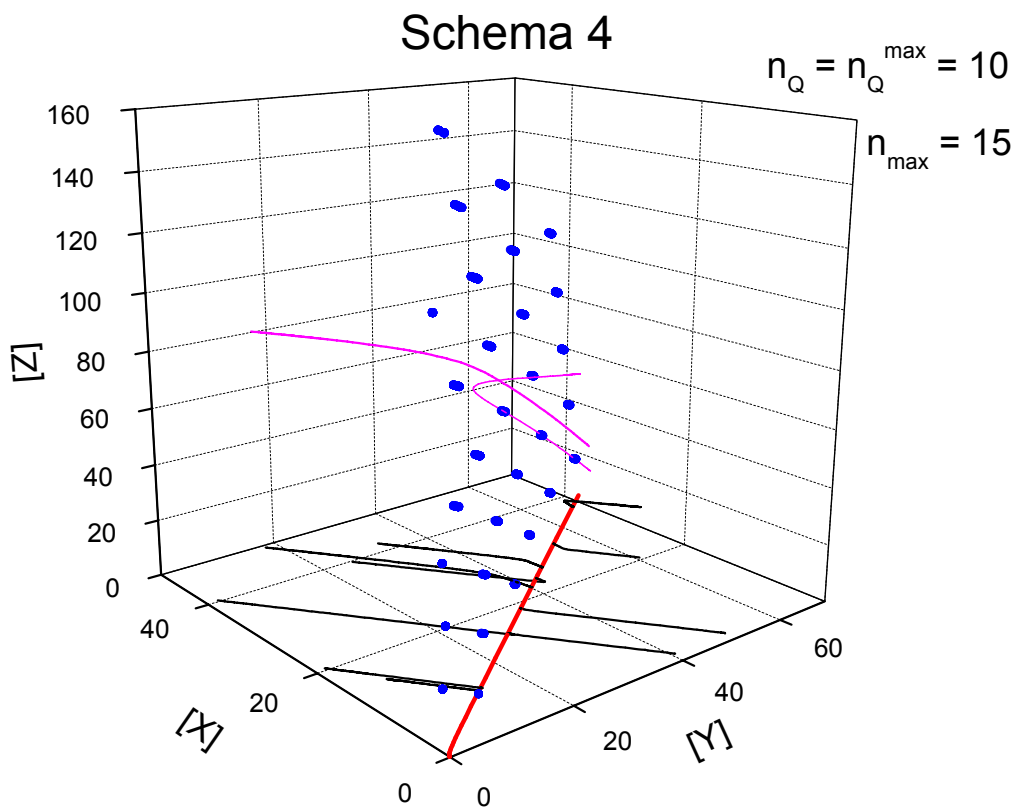
Figura 6.2.2.4. Gli stessi punti presentati in figura 6.2.2.2c con varie traiettorie.

### 6.2.3 Schema 4

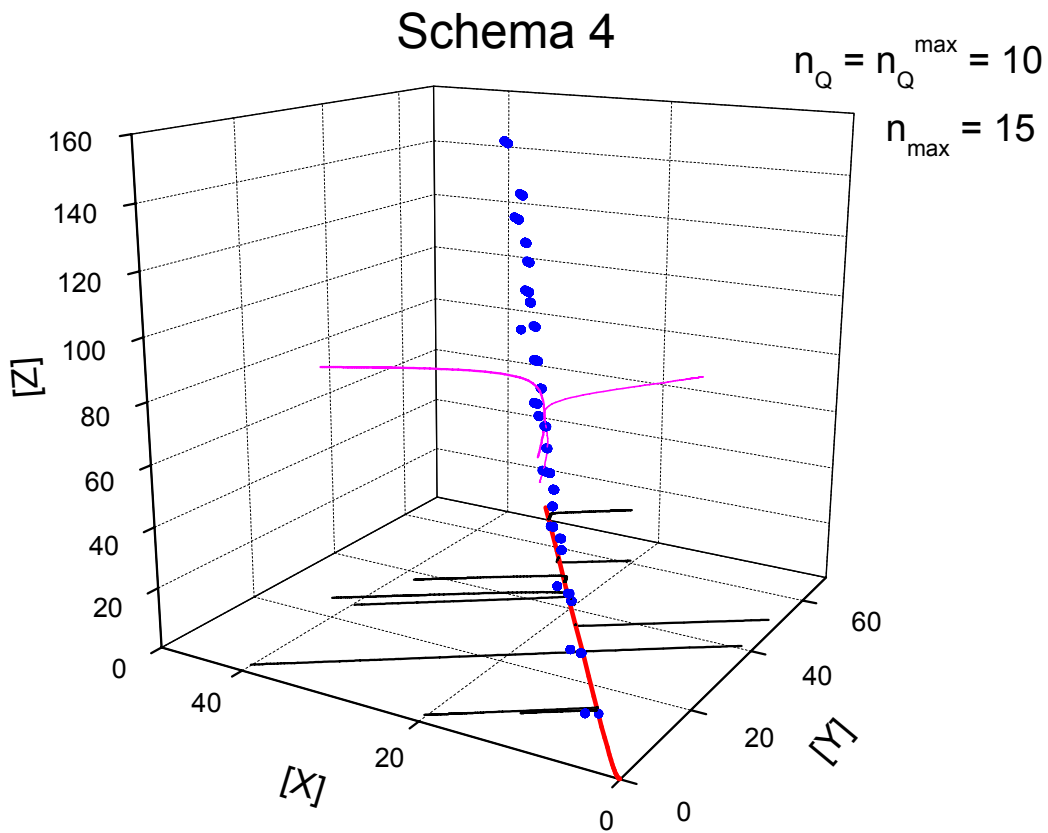
I calcoli per lo Schema 4 sono stati effettuati con modalità analoghe a quelle illustrate per gli Schemi 2 e 3, e qui non descritte nei dettagli. La differenza sostanziale è che il valore di concentrazione totale  $c_0$  è stato fatto variare tra un valore minimo pari a 20 ad un valore massimo di 200 con incrementi costanti. Per ognuno di questi valori è stata effettuata la ricerca dei punti che soddisfano alle condizioni in eq (6.1.3) come nei casi precedenti. Per il parametro  $\Delta$  è stato usato il criterio in eq (6.1.4) con il fattore “fact” pari a  $10^2$  e a  $10^3$ . Per ogni valore di  $c_0$  l’algoritmo di ricerca ha quindi prodotto insiemi di punti (ognuno dei quali associato ad un valore di  $n_Q$  compreso tra 1 e 10) giacenti sul corrispondente piano-sezione.

Nelle figure seguenti presentiamo solamente il risultato per  $n_Q = n_Q^{\max} = 10$  e per  $\Delta = \min\{x, y, z\}/10^2$ . Nella figura 6.2.3.1 sono diagrammate le stesse traiettorie della

figura 3.4.1 del capitolo 3, che qui appaiono “schiacciate” verso il piano  $xy$  a causa dell’ampliamento di scala sull’asse  $z$ . In magenta sono rappresentate due traiettorie ulteriori che partono da punti iniziali con concentrazione più elevata per la specie  $Z$ . I cerchi blu sono i punti prodotti dall’algoritmo di ricerca. Come si può notare nonostante la difficoltà della prospettiva, tali punti giacciono proprio sulla regione verso la quale le traiettorie convergono, la quale contiene il manifold di equilibrio e si svolge verso l’alto. La convergenza delle traiettorie è resa in modo più efficace dalla diversa prospettiva nella figura 6.2.3.2.



**Figura 6.2.3.1.** Esito dei calcoli per  $n_Q = n_Q^{\max} = 10$ ,  $n_{\max} = 15$ , utilizzando  $\Delta = \min\{x, y, z\}/10^2$ . I cerchi blu sono i punti prodotti dall’algoritmo di ricerca per diversi valori di  $c_0$ . La linea rossa rappresenta il manifold di equilibrio.



**Figura 6.2.3.2.** Differente prospettiva della figura 6.2.3.1.

Possiamo concludere che, anche per lo Schema 4, l'algoritmo di ricerca basato sulle condizioni in eq (6.1.3) produce un insieme di punti che per  $n_Q = n_Q^{\max} = 10$  risultano essere prossimi alla superficie Slow-Manifold. Anche in questo caso abbiamo osservato che la scelta dei parametri è rilevante. Al diminuire dell'ordine massimo delle derivate  $n_{\max}$ , e all'aumentare di  $\Delta$ , si osserva una diminuzione del numero di punti prodotti dall'algoritmo e una loro maggiore distribuzione anche lontano dalla superficie SM (diagrammi qui non mostrati).

### 6.3 Discussione: dall'algoritmo a una definizione di Slow-Manifold

Nella sezione 6.2 abbiamo applicato l'algoritmo di ricerca basato sulle condizioni in eq (6.1.3) agli schemi-modello 2, 3 e 4. Abbiamo visto che, per una opportuna scelta dei parametri  $\Delta$ ,  $n_Q$  e  $n_{\max}$ , i punti prodotti dalla ricerca sono prossimi allo Slow-Manifold.

In particolare, ponendo  $n_Q = n_Q^{\max}$  (cioè pari al numero di funzioni  $z_Q$  non identicamente nulle), prendendo un ordine massimo di derivate sufficientemente elevato ( $n_{\max} = 15$  nei calcoli precedenti), e regolando opportunamente la spaziatura tra punti  $A$  e  $B$ , i punti prodotti dalla ricerca stanno sulla superficie SM entro la capacità di risoluzione grafica del software usato per creare i diagrammi.

L'algoritmo funziona quindi bene in termini utilitaristici. Tuttavia emergono diversi problemi, tra i quali:

- 1) Non è chiaro *a priori* quanto elevato debba essere l'ordine  $n_{\max}$  delle derivate (in relazione all'accuratezza voluta per l'identificazione dello SM). Dai calcoli effettuati emerge solo che più  $n_{\max}$  è elevato, più la "copertura" della superficie SM è buona.
- 2) Non è chiaro quanto debba essere la spaziatura tra punti  $A$  e  $B$ . In relazione al valore di  $n_{\max}$  abbiamo osservato che più esso è elevato, più il valore (locale) di  $\Delta$  deve decrescere affinché l'algoritmo produca dei punti per  $n_Q = n_Q^{\max}$ ; l'esatta relazione tra i due parametri non è però nota. Inoltre ricordiamo che il valore ottimale di  $\Delta$  che consente di realizzare la situazione descritta in figura 6.1.2, dipende dal punto  $P$  in termini diversi a seconda dello specifico schema cinetico; tale dipendenza attualmente non è razionalizzabile.
- 3) L'algoritmo di ricerca ha un costo computazionale molto elevato. Usando le formule ricorsive per calcolare le derivate delle funzioni  $z_Q$  (si veda la sezione 5.2.5), il tempo di calcolo aumenta approssimativamente in modo lineare con  $n_{\max}$ . Il principale ostacolo che impedisce di abbassare i tempi di calcolo consiste però nel fatto che la ricerca viene effettuata suddividendo lo spazio delle concentrazioni in una griglia di punti che deve

essere molto fitta sull'asse di almeno una delle concentrazioni.<sup>37</sup> Se non si hanno indicazioni a priori sulla localizzazione dello SM in modo da potere almeno circoscrivere la regione nella quale effettuare la ricerca e/o se il numero di specie chimiche è elevato, l'algoritmo diventa *in pratica* inapplicabile.

Nonostante queste difficoltà, le quali rimandano in prima battuta ad un lavoro di affinamento tecnico della procedura, proprio l'efficacia dell'algoritmo nei casi-modello qui considerati suggerisce che ci sia un "messaggio" sottostante sul quale potere operare ad un livello diverso. Infatti, ripercorrendo tutte le tappe da noi compiute fino a questo punto, vediamo che nel capitolo 5 abbiamo raccolto la "fenomenologia" che ci ha concesso di formulare la strategia applicata, e in questa sede abbiamo verificato che effettivamente si individuano regioni di punti molto prossime allo SM. In sostanza, verificando l'efficacia dell'algoritmo di ricerca abbiamo prodotto una *ulteriore sintesi della fenomenologia*, la quale però non è l'osservazione di un nuovo dettaglio, bensì è la conferma di quanto era stato previsto (anche se solo come congettura) sulla base della combinazione di informazioni raccolte precedentemente. Sul piano metodologico questo è un punto di forza che ci consente di proporre una nostra *identificazione* di Slow-Manifold nei termini che seguono.

***Definizione di "regione di regolarizzazione":***

Nello spazio delle concentrazioni consideriamo coppie di punti  $A$  e  $B$  e il loro punto mediano  $P$ , tutti disposti sulla retta che è ortogonale al vettore-velocità in  $P$  e che giace sul piano del vincolo stechiometrico (associato alla traiettoria passante per  $P$ ). Consideriamo l'insieme dei punti  $P$  tali che: per *ogni* funzione  $z_Q$  non identicamente nulla, per almeno un ordine di derivata  $n$ , in  $A$  e in  $B$  la funzione  $|z_Q^{(n)}|$  sia decrescente, e che nel passare da  $A$  a  $B$  si verifichi un solo cambio di segno per  $z_Q^{(n)}$ . Chiamiamo tale insieme di punti "regione di regolarizzazione".

***Identificazione di uno Slow-Manifold:***

I punti della "regione di regolarizzazione" definita sopra sono attrattivi per le traiettorie che partono dal loro intorno. Identifichiamo lo SM con tale regione.

---

<sup>37</sup> Ad esempio, i calcoli per lo Schema 4 presentati in sezione 6.3 hanno richiesto quasi tre giorni di elaborazione ininterrotta sui calcolatori a disposizione.

A tutti gli effetti le posizioni stabilite sopra traducono l' "essenza" dell'algoritmo di ricerca in modo sintetico e svincolato dall'aspetto numerico. Ciò può consentire, ripartendo da questo livello, di operare su un piano formale per congegnare algoritmi di ricerca più efficaci e per adottare/creare metodi e strutture matematiche per affinare e approfondire lo studio della problematica.

Da ultimo rimarchiamo ancora che la separazione delle scale temporali non viene invocata *esplicitamente* nell'approccio proposto in questo capitolo. Tuttavia ricordiamo che i) la separazione delle scale temporali *deve* essere presente affinché si abbia uno Slow-Manifold, e ii) l'algoritmo di ricerca è basato su una regolarizzazione delle funzioni  $z_Q$  che richiede *implicitamente* tale separazione. Sul piano puramente speculativo ci si può chiedere se, nel caso in cui l'algoritmo di ricerca (per un set di parametri "buoni") non producesse punti, sia mancante la netta separazione delle scale temporali all'interno della regione dello spazio delle concentrazioni esplorata, e quindi non si possa definire uno Slow-Manifold in essa. Questo potrebbe essere proprio il caso dello Schema 3, per il quale la "copertura" dello SM prodotta dall'algoritmo di ricerca è solo parziale (figura 6.2.2.4), e la regione non coperta è proprio quella verso la quale tendono le traiettorie senza mostrare una convergenza marcata.





## 7. DALLE PREMESSE AGLI ESITI DELL'INDAGINE: CONCLUSIONI E SPUNTI PER SVILUPPI FUTURI

In questo lavoro di tesi ci siamo occupati di esplorare aspetti particolari nel panorama delle procedure di riduzione della dimensionalità nella descrizione delle cinetiche chimiche. La scelta della tematica è maturata in seguito a considerazioni sulla rilevanza della questione per il Chimico, ed è stata stimolata anche dall'aspetto di "sfida" offerto dalla carenza in Letteratura di approcci formali pienamente soddisfacenti.

Il lavoro è stato impostato portando avanti in parallelo il concetto di separazione delle scale temporali tra eventi veloci e lenti nell'evoluzione di un sistema reattivo, e il concetto di iper-superfici Slow-Manifolds (SM) nello spazio delle concentrazioni. Verso tali superfici le traiettorie convergono dopo il transiente iniziale, e su di esse si svolge la successiva evoluzione lenta fino al punto di equilibrio senza più discostarsene (invarianza). Abbiamo più volte rimarcato che la presenza di tali Slow-Manifolds implica correlazioni tra le concentrazioni delle specie, che *emergono* nel tempo e che possono proprio essere sfruttate per eliminare gradi di libertà dalla trattazione e quindi, in ultima analisi, per effettuare la riduzione di dimensionalità cercata.

Adottando un semplice modello di cinetica lineare abbiamo stabilito quali sono le "rates" da confrontare le une con le altre per quantificare la separazione delle scale temporali, e abbiamo dimostrato che solo in presenza di tale separazione si ha convergenza delle traiettorie verso lo SM (il quale per questa classe di cinetiche può essere individuato senza ambiguità dall'analisi di autovalori/autovettori della matrice di rilassamento). Contestualmente abbiamo anche evidenziato che nel passare da cinetiche lineari a generiche cinetiche non-lineari la separazione delle scale temporali diventa una proprietà *locale* (cioè del punto nello spazio delle concentrazioni nel quale il sistema reattivo si trova in un determinato istante), e quindi non è utile per individuare uno SM *invariante*. A questo punto abbiamo introdotto un cambio di variabili dinamiche (capitolo 5), passando dalle concentrazioni delle specie ad un set di "rates" la cui evoluzione temporale è regolata da un nuovo sistema di equazioni differenziali avente una struttura "universale" libera da parametri (eq 5.1.5), nella quale la dipendenza dallo specifico

schema cinetico entra solo nell'assegnazione delle condizioni iniziali. Tale formulazione generale, di per se stessa, è un prodotto del nostro lavoro. Esplorando i profili temporali delle nuove variabili (le funzioni  $h_Q$  e le rates "privilegiate"  $z_Q$ , entrambe caratterizzate nel capitolo 5) per alcuni schemi-modello, abbiamo raccolto osservazioni che hanno formato una "fenomenologia". La sintesi di tali informazioni derivate dal calcolo numerico, unitamente alla razionalizzazione formale dei comportamenti di queste stesse "rates" per una cinetica lineare presa come caso-pilota, ci ha consentito di formulare una congettura per identificare uno SM come regione in cui si realizza una particolare regolarizzazione delle  $z_Q$ . Nel capitolo 6 tale congettura è stata tradotta in forma algoritmica, la quale è stata poi applicata agli schemi-modello per testarne l'efficacia. I risultati ottenuti hanno validato le assunzioni alla base della congettura, e ci hanno concesso di "tradurre" l'essenza dell'algoritmo in una nuova definizione di Slow-Manifold (sezione 6.3 del capitolo precedente).

In relazione ai punti programmatici espressi nell'Introduzione, punti a), b), c) e d) della sezione 1.2, ci siamo occupati principalmente delle prime due questioni sollevate. In merito al punto a), abbiamo formulato una specificazione di Slow-Manifold che si concretizza proprio nella *definizione matematica* di "regione di regolarizzazione" delle funzioni  $z_Q$  data in sezione 6.3. Evidenziamo che tale definizione consente di individuare uno SM mediante un'analisi puntuale (locale) nello spazio delle concentrazioni. In merito al punto b), rimarchiamo che nella definizione stessa di SM da noi proposta è implicitamente presente la condizione di separazione delle scale temporali dalla quale non si può prescindere. Osserviamo che il fatto di avere fornito una definizione di SM implementabile a livello operativo, consente ora di procedere verso la caratterizzazione degli SM che essa individua. Questo consentirebbe di affrontare i punti c) e d). In particolare il punto c), cioè l'ottenimento di forme parametriche delle iper-superfici SM, è cruciale per potere esplicitare la stretta correlazione che si instaura tra le concentrazioni delle specie nella parte lenta dell'evoluzione del sistema reattivo, e quindi di effettuare *in pratica* la riduzione della descrizione della cinetica. In questo senso il lavoro qui svolto è soprattutto esplorativo, ma offre già una serie di informazioni ("fenomenologia") e di risultati su cui basarsi per procedere oltre nel percorso indicato.

## APPENDICE: UN APPROCCIO ALTERNATIVO ALLA DEFINIZIONE DI SLOW-MANIFOLDS IN PRESENZA DI STADI IRREVERSIBILI ?

In questa appendice proponiamo un approccio alternativo, rispetto a quello discusso nei capitoli 5 e 6, per definire e identificare le superfici Slow-Manifolds. Va precisato subito che si tratta anche in questo caso di un criterio basato su una congettura, e che è applicabile solo ai casi in cui almeno una specie chimica si forma o scompare irreversibilmente.

Consideriamo gli schemi cinetici 1, 2 e 3 presentati nel capitolo 3 (per i quali si ha una specie-prodotto P che si forma solamente). Abbiamo visto che per tutti questi casi vale lo stesso vincolo stechiometrico

$$x + y + p = c_0 \quad (\text{A.1})$$

in cui  $c_0$  è la concentrazione totale che si conserva nel corso dell'evoluzione del sistema reattivo verso lo stato stazionario. Derivando eq (A.1) membro a membro rispetto al tempo si ricava il seguente vincolo sulle velocità di variazione delle concentrazioni:

$$\dot{x} + \dot{y} + \dot{p} = 0 \quad (\text{A.2})$$

Negli schemi cinetici considerati si ha che  $\dot{p} > 0$  ad ogni istante, in quanto la concentrazione  $p$  aumenta costantemente. Pertanto, da eq (A.2) segue che

$$\dot{x} + \dot{y} < 0 \quad (\text{A.3})$$

Introduciamo ora la seguente funzione delle sole concentrazioni  $x$  e  $y$ :

$$f(t) = x(t) + y(t) \quad (\text{A.4})$$

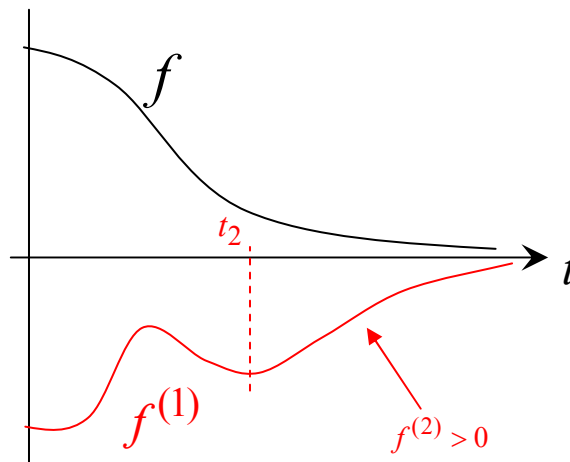
Da eq (A.4) con (A.3) si ha che

$$\dot{f} < 0 \quad (\text{A.5})$$

Ad ogni istante, quindi, tale funzione decresce strettamente fino ad annullarsi sullo stato stazionario nel quale  $x = y = 0$ . Una funzione di questo tipo, decrescente lungo ogni traiettoria, è denominata “funzione di Lyapunov” [lya].

La derivata prima  $f^{(1)} \equiv \dot{f}$  è anch'essa un polinomio nelle variabili  $x$  e  $y$  privo di termine noto, che si annulla sullo stato stazionario. Se si immagina il grafico di  $f^{(1)}$  nel tempo, ciò che ci si aspetta è qualcosa di simile a quanto rappresentato in figura A.1, cioè

un profilo confinato nella regione dei valori negativi con eventuali massimi e minimi. Dovendo però tendere allo zero da valori negativi è necessario che a partire da un certo istante, che indichiamo con  $t_2$ , la funzione  $f^{(1)}$  si regolarizzi crescendo in modo monotono; questo corrisponde ad avere  $df^{(1)}/dt > 0$  (cioè derivata seconda  $f^{(2)} > 0$ ). Ad un tempo ancora successivo il profilo deve avere anche concavità verso il basso, quindi  $d^2 f^{(1)}/dt^2 < 0$  (cioè derivata terza  $f^{(3)} < 0$ ).



**Figura A.1.** Regolarizzazione del profilo della derivata prima verso lo stato stazionario.

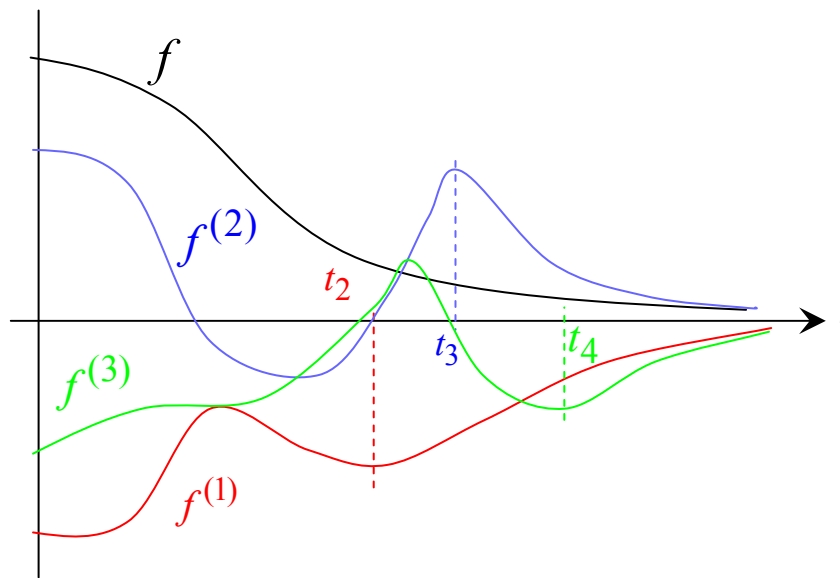
Passando alla derivata seconda  $f^{(2)}$ , anch'essa un polinomio in  $x$  e  $y$  che si annulla sullo stato stazionario, ci si attende che essa possa avere escursioni libere tra valori positivi e negativi, ma che dall'istante  $t_2$  in avanti essa si mantenga sempre positiva (in modo tale che  $f^{(1)}$  sia costantemente crescente). Oltre  $t_2$ , la derivata seconda può avere ancora un profilo con escursioni tra massimi e minimi, ma dovendo tendere allo zero da valori positivi è necessario che da un certo tempo  $t_3 > t_2$  il profilo si regolarizzi diventando monotono decrescente e poi presentando anche concavità verso l'alto. Questo equivale ad avere  $df^{(2)}/dt < 0$  (cioè  $f^{(3)} < 0$ ) da  $t_3$  in avanti, e da un tempo ancora successivo si avrà  $d^2 f^{(2)}/dt^2 > 0$  (cioè  $f^{(4)} > 0$ ).

Procedendo in questo modo, di derivata in derivata, si ha che a tempi successivi  $t_2 < t_3 < t_4 < \dots < t_n < \dots$  scattano le seguenti condizioni di regolarizzazione sulle derivate

della funzione  $f$ :  $f^{(2)} > 0, f^{(3)} < 0, f^{(4)} > 0$ , ecc., mentre  $f > 0$  e  $f^{(1)} < 0$  sempre fuori dal punto stazionario. Per estensione si arriva alla seguente regola generale:

$$\text{Per } t \geq t_n : (-1)^m f^{(m)} > 0, \quad m = 0, 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.6})$$

La situazione descritta è rappresentata in modo pittorico in figura A.2.



**Figura A.2.** Rappresentazione pittorica di una funzione che diventa CMD *nel tempo*.

Una funzione per la quale tale alternanza sui segni delle derivate,  $(-1)^m f^{(m)} > 0$ , vale per tutti gli ordini  $m$ , è detta “funzione completamente monotona decrescente” (CMD) [fcmd]

Nel caso in esame, la funzione  $f$  non è una funzione CMD, ma tende necessariamente a diventarlo *nel tempo*, in quanto a tempi sempre più lunghi scattano condizioni di regolarizzazione su derivate di ordine sempre più elevato in accordo con eq (A.6).

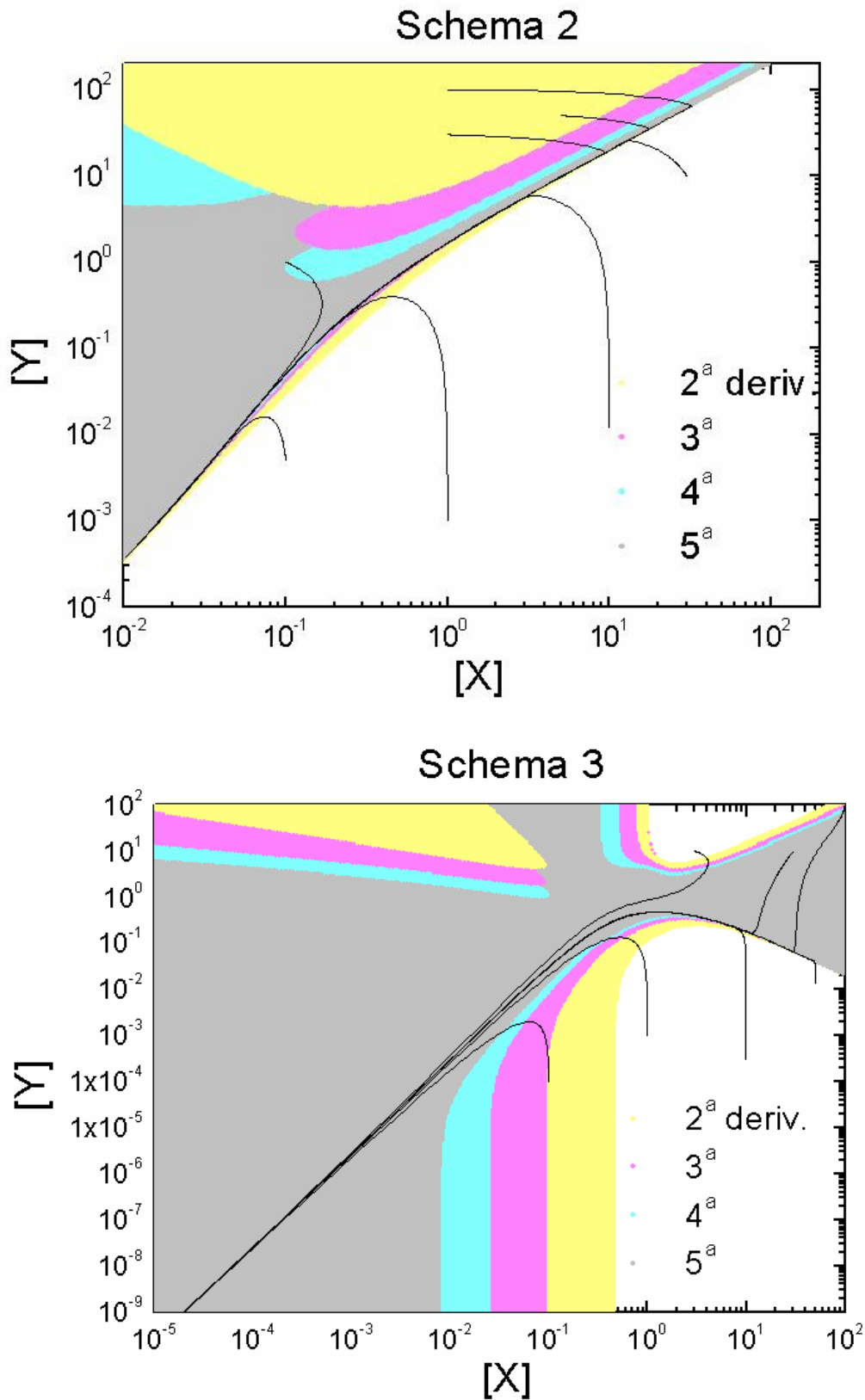
~ 0 ~

La nostra congettura in relazione alla convergenza delle traiettorie su uno Slow-Manifold, è la seguente: dato che lungo tutte le traiettorie la funzione  $f$  diventa necessariamente una funzione CMD, e dato che tutte le traiettorie convergono allo SM, allora lo SM può essere identificato con la regione dello spazio delle concentrazioni sulla quale la funzione  $f$  è già una funzione CMD.

Per verificare questa congettura per gli Schemi 1, 2 e 3 abbiamo ripartito il piano delle concentrazioni delle specie X e Y in una griglia di punti molto fitta, e in ogni punto abbiamo valutato le derivate della funzione  $f$  fino al quinto ordine.

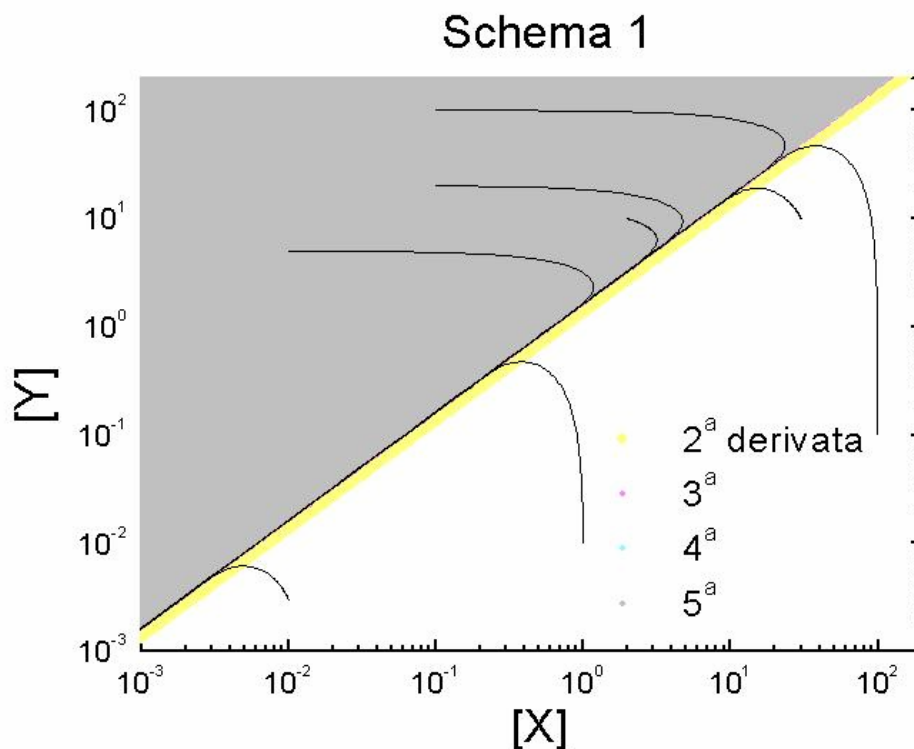
Nelle figure seguenti presentiamo, con colori diversi, le regioni nelle quali la funzione  $f$  è regolarizzata secondo eq (A.6) fino un certo ordine specificato. Per la lettura dei diagrammi occorre tenere presente che il colore dell'area relativa alla regolarizzazione fino ad un certo ordine copre quelli "precedenti" (cioè quelli relativi agli ordini precedenti). Nelle figure sono tracciate anche le proiezioni bidimensionali di alcune traiettorie, per fare notare come nel tempo una traiettoria entri nelle regioni in cui la regolarizzazione è spinta ad ordini della derivata sempre più elevati.

Osserviamo prima i diagrammi relativi agli Schemi 2 e 3 in figura A.3. Per lo Schema 2 si vede come l'area grigia lascia esposte delle regioni colorate; questo significa che se si richiede che la regolarizzazione di  $f$  sia estesa ad ordini di derivata sempre più elevati, l'area dove ciò si verifica è via via sempre più ristretta. L'idea di fondo è che, al crescere dell'ordine della derivata, l'area identificata sia sempre più ristretta attorno alla superficie Slow-Manifold, fino ad essere coincidente con essa nel limite in cui le derivate di *tutti* gli ordini soddisfano alla condizione in eq (A.6). Per lo Schema 3 la situazione è qualitativamente simile, anche se il restringimento dell'area attorno alla regione di convergenza delle traiettorie è molto più lenta (almeno "da sopra") rispetto a quanto osservato per lo Schema 2. Comunque, la progressione nel restringimento delle aree è ancora in accordo con la congettura fatta.



**Figura A.3.** Regioni in cui le tutte derivate temporali della funzione  $f(t) = x(t) + y(t)$  soddisfano alla condizione  $(-1)^m f^{(m)} > 0$  fino all'ordine specificato. Si tenga presente che il colore associato ad una delle condizioni copre quelli precedenti.

Per quanto riguarda lo Schema 1, la situazione è diversa. Ci si aspetterebbe che proprio per la cinetica lineare la congettura fosse verificata in modo trasparente. Invece, in figura A.4 si vede che il restringimento dell'area di regolarizzazione delle derivate avviene solo da “al di sotto” dello SM, mentre la regione “al di sopra” appare essere già regolarizzata in ogni suo punto.



**Figura A.4.** Come figura A.3, qui per lo Schema 1.

Quanto osservato per lo Schema 1 ci dà un avvertimento: traiettorie lungo le quali la funzione  $f$  è CMD possono comunque non giacere sulla superficie SM, e in alcuni casi il restringimento delle aree di regolarizzazione al crescere dell'ordine delle derivate può verificarsi solo “da una parte” dello SM. In altri termini, la condizione (A.6) sembra essere *necessaria ma non sufficiente* per specificare lo Slow-Manifold. In secondo luogo, allo stato attuale delle nostre ispezioni non possiamo stabilire con certezza se le regioni individuate con tale procedura si restringono effettivamente riducendosi alla superficie SM aumentando l'ordine della derivata, oppure se il loro restringimento si arresta asintoticamente individuando una regione che solamente *contiene* lo SM.

Va anche rimarcato che per un determinato schema cinetico potrebbero essere identificabili diverse funzioni di Lyapunov, cioè una serie  $f_1, f_2, f_3, \dots$ . Se questo si



verificasse, quale funzione si dovrebbe scegliere tra queste? Infatti, a parità di ordine massimo di derivata scelto, l'area entro la quale si ha la regolarizzazione di tali funzioni è diversa, quindi nell'individuazione dello SM dovrebbe anche essere specificato il tipo di funzione di Lyapunov che si sta adottando. In tal caso, la coppia di informazioni 1) tipo di funzione di Lyapunov e 2) grado massimo delle derivate regolarizzate secondo eq (A.6), fornisce un criterio di “misura” (seppur non in senso metrico) di avvicinamento di una traiettoria alla superficie Slow-Manifold.

Del resto, il caso critico è proprio quello opposto: quando per un determinato schema cinetico non si può identificare in modo certo alcuna funzione di Lyapunov. Un esempio è fornito dallo Schema 4 presentato nel capitolo 3. In tale caso non si ha alcuna specie che si forma costantemente come per gli schemi 1,2,3, quindi non è identificabile alcuna concentrazione strettamente crescente/decescente nel tempo che possa essere utilizzata per costruire una funzione di Lyapunov del tipo (A.4).

~ 0 ~

E' da rimarcare che questa stessa congettura/strategia per identificare gli Slow-Manifolds potrebbe essere applicata anche alla forma “universale” del sistema di ODE data in eq (5.1.8), in cui le variabili dinamiche sono gli elementi della matrice  $\mathbf{V}(\mathbf{x}(t))$ . Infatti, se si riuscisse ad ideare un criterio per costruire funzioni di Lyapunov  $f$  sulla base di operazioni sugli elementi  $V_{Q,Q'}$ , si potrebbe nuovamente congetturare di cogliere lo SM come il luogo dei punti nello spazio delle concentrazioni nel quale tali funzioni sono CMD. Ricordando l'analogia tra la struttura quadratica “universale” nella quale possono essere poste le equazioni cinetiche, e le equazioni dei sistemi di Lotka-Volterra, è da rimarcare che esiste una vasta Letteratura proprio su funzioni di Lyapunov costruibili per questi ultimi [lyalv].

Tuttavia, una funzione di Lyapunov per i sistemi reattivi non può essere costruita a prescindere dalla particolare dipendenza degli elementi  $V_{Q,Q'}(\mathbf{x})$  dalle concentrazioni  $\mathbf{x}$ , quindi non può esserci un criterio generale per creare  $f$ . A livello di cenno, abbiamo verificato che è possibile costruire delle funzioni  $f$ , date da opportune combinazioni lineari di elementi  $V_{Q,Q'}(\mathbf{x})$ , cioè funzioni del tipo  $f(t) = \sum_{Q,Q'} c_{Q,Q'} V_{Q,Q'}(\mathbf{x}(t))$  per

opportuni coefficienti  $c_{Q,Q'}$ , le quali si rivelano essere decrescenti lungo tratti anche molto estesi di traiettorie contenute in determinate regioni dello spazio delle concentrazioni; la difficoltà consiste nello stabilire *a priori* che una traiettoria che entra in tali regioni *vi rimane* fino allo stato stazionario, cioè che una funzione  $f$  così costruita sia effettivamente una funzione di Lyapunov (almeno da un certo istante in poi). Su questa linea lo studio è tuttora in corso.

# BIBLIOGRAFIA

## Generalità sulle cinetiche chimiche

[g1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4<sup>a</sup> ed. (Oxford University Press), cap. 26 e 27.

[g2] M. J. Pilling, *Reaction Kinetics* (Claredon Press, Oxford, 1975).

[g3] P. Waage, C.M. Guldberg, *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiana* **35** (1864); C.M. Guldberg, P. Waage, *Etudes sur le affinites chimique*, Christiania, 1867; C.M. Guldberg, P. Waage, *J. Prakt.Chem.* **19**, 69 (1879)

[g4] Stefano Zambelli, *Origini e sviluppo della cinetica chimica*, Tesi di dottorato di ricerca in Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova (2006).

[g5] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 598 (1922); C. N. Hinshelwood, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **114**, 84 (1927).

## Articoli di rassegna sulla “riduzione” delle cinetiche chimiche

[r] M. S. Okino, M. L. Mavrovouniotis, *Chemical Reviews* **98**, 391 (1998)

## Cinetiche “stiff”

[cs] F. Curtiss, J. O. Hirschfelder, *Proc. Natl. Am. Soc.* **38**, 235 (1952)

## Cinetiche complesse

[c1] Thomas M. Devlin, *Biochimica* (2<sup>a</sup> edizione italiana, Gnocchi editore, 1995).

[c2] C. Chevalier, W.J. Pitz, J. Warnatz, C.K. Westbrook, H. Melenk; *24th International Symposium on Combustion; Combustion Institute; Pittsburgh; 1992; p 93*

## Slow-Manifolds in cinetica chimica

[sm1] R. T. Skodje, M. J. Davis, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10356 (2001)

[sm2] A. N. Gorban, I. V. Karlin, *Chemical Engineering Science* **58**, 4751 (2003)

- [sm3] M. J. Davis, R. T. Skodje, *J. Chem. Phys.* **111**, 859 (1999)
- [sm4] S. J. Fraser, *J. Chem. Phys.* **88**, 4732 (1988)
- [sm5] M. R. Roussel, S. J. Fraser, *Chaos* **11**, 196 (2001)
- [sm6] M. R. Roussel, R. Zhu, *J. Chem. Phys.* **121**, 8716 (2004)
- [sm7] H. G. Kaper, T. J. Kaper, *Physica D* **165**, 66 (2002)
- [sm8] A. Zagaris, H. G. Kaper, T. J. Kaper, *J. Nonlinear Sci.* **14**, 59 (2004)
- [sm9] C. W. Gear, T. J. Kaper, I. G. Kevrekidis, A. Zagaris, *SIAM J. Applied Dynamical Systems* **4**, 711 (2005)
- [sm10] U. Maas, S. B. Pope, *Combust. Flame* **88**, 239 (1992); U. Maas, *Appl. Math.* **3**, 249 (1995)
- [sm11] D. Lebiecz, *J. Chem. Phys.* **120**, 6890 (2004)
- [sm12] V. Reinhardt, M. Winckler, D. Lebiecz, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1712 (2008)

### **Termodinamica di non-equilibrio**

[net] S. R. de Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, New York, 1984).

### **Metodi matematici**

[mat1] J. W. Dettman, *Introduction to linear algebra and differential equations* (Dover Publications, New York, 1986).

[mat2] L. Salce, *Lezioni sulle matrici. Teoria degli autosistemi e sue applicazioni con argomenti avanzati di teoria delle matrici* (Decibel, Zanichelli, 1993).

### **Linearizzazione di ODE polinomiali**

[lin1] T. Carleman, *Acta Math.* **59**, 63 (1932)

[lin2] G. Chen, J. Della Dora, "Rational Normal Form for dynamical systems by Carleman linearization", *International Conference on Symbolic And Algebraic Computation. Proceeding of the 1999 International Symposium on Symbolic and Algebraic Computation - Vancouver, British Columbia, Canada, 1999* (Association for Computing machinery, ACM, New York, 1999) pag. 165-172.

[lin3] B. Bamieh, L. Giarre, "On discovering low order models in biochemical reaction kinetics", *Proceeding of the 2007 American Control Conference*, pag. 2702-2707 (2007)

### **Quadratizzazione ODE polinomiali, embedding in forma Lotka-Volterra**

[q1] L. Brenig, *Phys. Lett. A* **133**, 378 (1988)

[q2] L. Brenig, A. Goriely, *Phys. Rev. A* **40**, 4119 (1989)

[q3] B. Hernández-Bermejo, V. Fairén, *Mathematical Biosciences* **140**, 1 (1997)

[q4] J. L. Gouzé, "Transformation of polynomial differential systems in the positive orthant", *Rapport INRIA*, Sophia-antipolis, 06561, Valbonne, France (1996)

### **Lotka-Volterra**

[lv1] A. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1595 (1920); V. Volterra, in *Animal Ecology*, edito da R. N. Chapman (McGraw Hill, New York, 1926).

[lv2] R. Mac Arthur, *Proc. Natl. Am. Soc.* **64**, 1369 (1969)

### **Funzioni completamente monotone decrescenti**

[fcmd] D. V. Widder, *Transactions of the American Mathematical Society* **33**, 851 (1931); I. J. Schoenberg, *The Annals of Mathematics 2nd Ser.* **39**, 811 (1938)

### **Funzioni di Lyapunov**

[lya] A. Giua, C. Seatzu, *Analisi dei sistemi dinamici* (Springer 2005).

[lyalv] Yu A. Pykh, "Lyapunov functions for Lotka-Volterra systems: overview and problems", *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Symposium "nollinear Control Systems" (IFAC, St. Petersburg, 2001)*.