

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE E ARTI IN NAPOLI

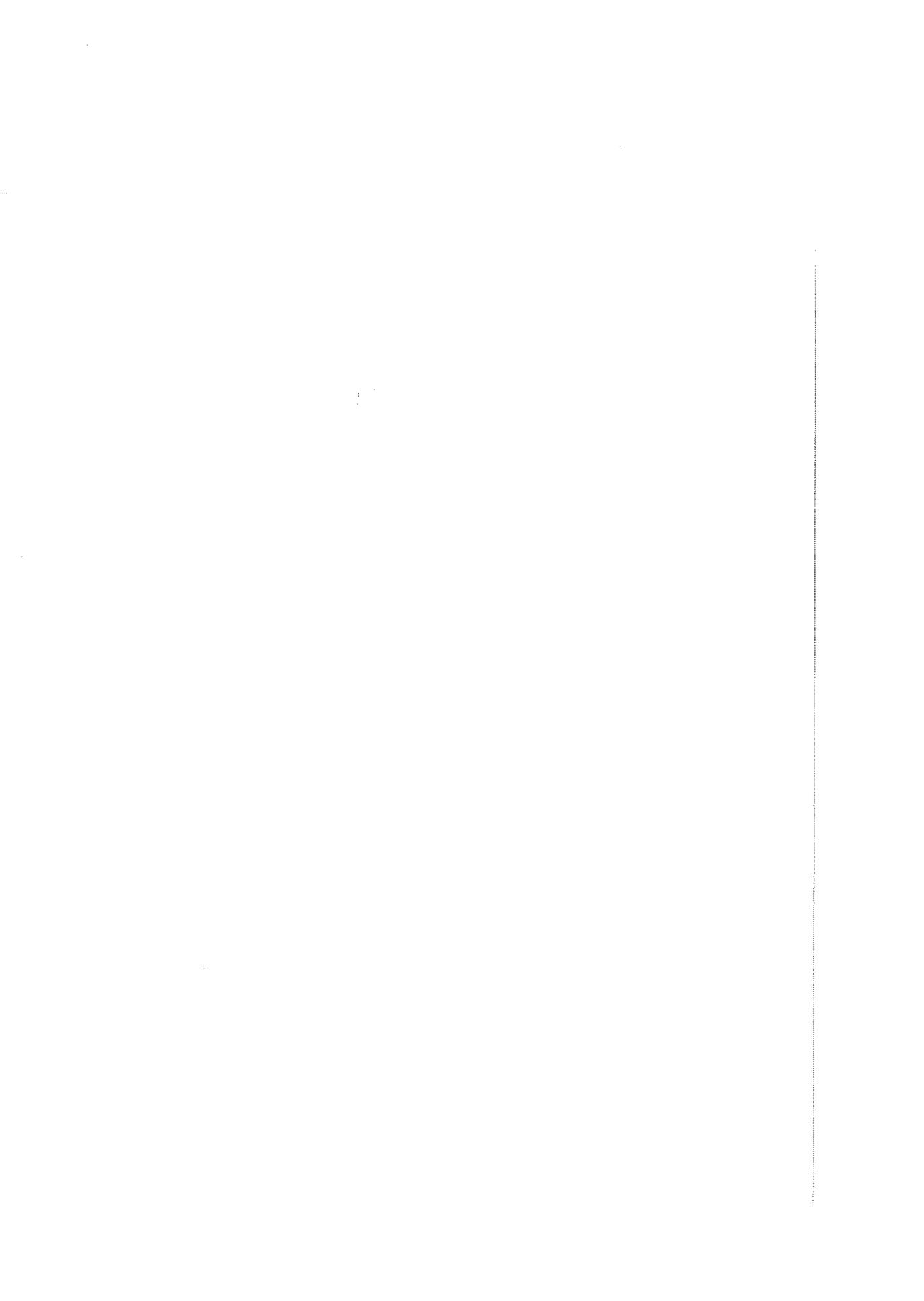
RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE
FISICHE E MATEMATICHE

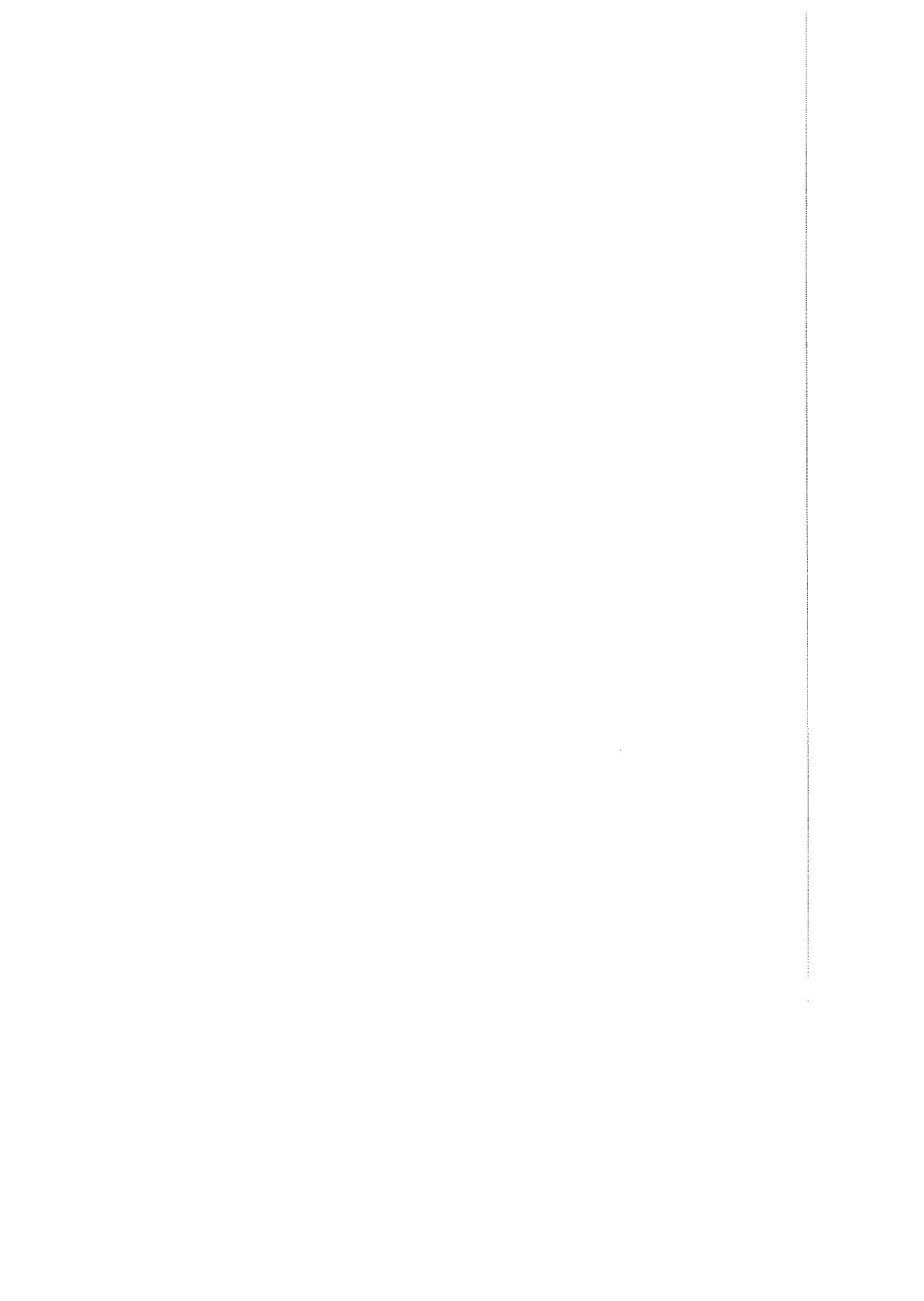
SERIE IV - VOL. LXIV - ANNO CXXXVI

(1997)



LIGUORI EDITORE





SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE E ARTI IN NAPOLI

RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV - VOL. LXIV - ANNO CXXXVI

(1997)

LIGUORI EDITORE

Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte di questa pubblicazione può essere tradotta, riprodotta, copiata o trasmessa senza l'autorizzazione dell'editore. L'AIDRO (Associazione Italiana per i Diritti di Riproduzione delle Opere dell'Ingegno), via delle Erbe 2, 20121 Milano, potrà concedere una licenza di riproduzione a pagamento per una porzione non superiore a un decimo del presente volume.

Prima edizione italiana Marzo 1998
Liguori Editore, S.r.l.
via Posillipo 394
I 80123 Napoli

Copyright © Liguori Editore, S.r.l. 1998

Napoli : Liguori, 1998
ISBN 88 - 207 - 2796 - X

Ristampe:

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 2003 2002 2001 2000 1999 1998

Questo volume è stampato in Italia dalle Officine Grafiche Liguori - Napoli su carta inalterabile, priva di acidi, a PH neutro, conforme alle norme Iso 9706 ∞.

INDICE

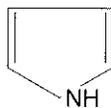
R.A. Nicolaus - <i>Le melanine del cosmo</i>	pag. 7
R. Fiorenza - <i>Su alcune nozioni relative alle curve di R^k</i>	» 9
G. Frigione - <i>Produzione di aggregati artificiali per calcestruzzi cementizi</i>	» 47
M. Libonati - <i>Le origini della chimica biologica in Italia</i>	» 57
F. Giannetti - <i>Elliptic equations with right hand side in logarithmic Orlicz spaces</i>	» 71
A. Merloni, R.A. Nicolaus - <i>La spettrometria di massa MALDI nello studio delle melanine</i>	» 83
S. Buoncristiano, A.B. Veit - <i>The cohomology of generalized Stiefel manifolds</i>	» 93
C. Lodovici - <i>La degenerazione asintotica degli autovalori per una classe di operatori di Fokker-Planck unidimensionali con potenziali con un numero finito di minimi</i>	» 117
R.A. Nicolaus - <i>Pyroretetracarboxylic acid in the study of eumelanins</i>	» 141
R.A. Nicolaus - <i>Divagazioni sulla struttura a banda del colore in Natura: il nero</i>	» 145
L. Carbone, G. Cardone, F. Palladino - <i>Il fondo Cesàro: costituzione, recupero e consistenza</i>	» 217
M.C. Cirino Groccia, C. Musella - <i>A note on finite complemented groups</i>	» 279
B. Brandolini, V.M. Monetti, L. Randazzo - <i>A comparison result for a class of semilinear elliptic equations</i>	» 285
B. D'Acunto; M. De Angelis, P. Renno - <i>Fundamental solution of a dissipative operator</i>	» 295
R.A. Nicolaus - <i>MALDI mass spectrometry and melanins</i>	» 315
R.A. Nicolaus - <i>Coloured organic semiconductors: melanins</i>	» 325
L. Carbone, G. Cardone, F. Palladino - <i>Una conferenza stenografata di Renato Caccioppoli</i>	» 361
A. Feoli, G. Scarpetta - <i>A geometric interpretation of de Broglie waves</i>	» 397

LE MELANINE NEL COSMO

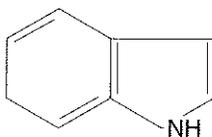
Nota del Socio R.A. Nicolaus

Adunanza dell' 11/1/1997

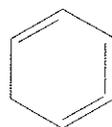
I polimeri neri del pirrolo, benzene, indolo ed i loro derivati costituiscono una nuova famiglia di composti organici caratterizzati oltre che dal «colore» da un segnale EPR (Electron Paramagnetic Resonance) e dalla attività elettrica (metallo, semiconduttore intrinseca o estrinseca, superconduttore). La loro strut-



Pirrolo
(desbutenilindolo)



Indolo



Benzene
(desimovinilindolo)

tura non può essere rappresentata con le formule tradizionali della Chimica Organica o della Chimica Biologica. Molti sono i derivati che si trovano in Natura, come ad esempio, pigmenti biliari, porfirine, indigoidi, melanine, grafite, fullereni (poliine) (1). I fullereni (2), le melanine del cosmo, si trovano nella polvere della Galassia della Via Lattea che è ricca di composti del carbonio (C_5HN , C_7HN , C_9HN , $C_{60}-C_{158}$). I composti $C_{60}-C_{158}$ si possono ottenere in laboratorio per azione del Laser sulla grafite mentre grandi quantità di questi materiali sono prodotti ed immessi nello spazio dalle Stelle Rosse Giganti.

Il modello geometrico di uno di questi prodotti, il C_{60} , è un icosaedro tronco (truncated icosahedron). Anticipazioni veramente sorprendenti di questi

R.A. Nicolaus: Le melanine del cosmo

disegni geometrici formati dagli atomi di carbonio si trovano già nelle opere di Piero della Francesca (2, 3). È possibile che la geometria dei fullereni possa ritrovarsi nelle melanine, specie in quelle prodotte da microrganismi come la Ustilagomelanina, Daldiniamelanina, l'Aspergillina.

BIBLIOGRAFIA

- (1) B.J.R. Nicolaus, R.A. Nicolaus, "Speculating on the band colours in Nature", Atti Accademia Pontaniana, Vol. XLV (1996).
- (2) C. Taliani, G. Ruani, R. Zamboni, "Fullerenes: Status and Perspectives", World Scientific, Singapore (1992).
- (3) P. della Francesca, "Libellus de Quinque Corporibus Regularibus", Edizione critica a cura di M.D. Emiliani, C. Grayson, C. Maccagni, Ed. Giunti, Firenze (1992).

e-mail: rnicolaus@tighttrope.it

SU ALCUNE NOZIONI RELATIVE ALLE CURVE DI R^k

Nota del socio Renato Fiorenza

Adunanza del 1 marzo 1997

Riassunto. Si prendono in considerazione le curve Γ di R^k che sono il codominio di funzioni, continue in un intervallo, appartenenti ad una opportuna classe $\mathfrak{R}(\Gamma)$. Con riferimento a tali funzioni, chiamate rappresentazioni parametriche di Γ , vengono introdotte le nozioni da porre a fondamento per lo sviluppo di una teoria: curva chiusa e curva aperta, curva semplice e curva intrecciata, estremi e punti interni di una curva, punti asintotici, punti semplici e punti multipli. Si dimostra che le relative definizioni sono indipendenti dalla rappresentazione parametrica adoperata per formularle.

La classe delle curve considerate é abbastanza ampia: vi rientrano curve dotate di infiniti punti multipli, ed anche curve con punti di molteplicità infinita.

Abstract. We consider the curves $\Gamma \subset R^k$ those are images of particular functions; these functions are continuous in a unit interval and belong to a suitable class $\mathfrak{R}(\Gamma)$. About these functions, called parametrizations of Γ , we introduce the definitions those are essential for the development of a theory: closed curve and open curve, simple curve and interlaced curve, extremum and interior point of the curve, asymptotic point, simple point and multiple point. We prove that these definitions are independent of parametrization.

The set of these considered curves is enough large; in this class there are curves with infinite multiple points and also curves with points of infinite multiplicity.

1. Introduzione

Quando la nozione di *curva* si introduce come un insieme, codominio di una funzione continua f definita in un intervallo e a valori in R^k , nello sviluppo della teoria sorgono delle difficoltà, dovute al fatto che sono infinite le funzioni continue in un intervallo aventi per codominio una data curva Γ . In queste note introduttive, dato che l'equazione $P = f(t)$, la cosiddetta *equazione della curva*, per $k = 2, 3$ può interpretarsi come la legge del moto di una particella sulla traiettoria Γ , per comodità di esposizione chiameremo la f una *legge di percorrenza* di Γ .

In via preliminare ci sembra opportuno evidenziare le questioni che si presentano quando si vuole impostare una teoria abbastanza generale.

Le definizioni da porre a fondamento della teoria vanno formulate, naturalmente, attraverso le leggi di percorrenza: poiché l'ente chiamato curva è individuato da certe funzioni, le sue proprietà si esprimono necessariamente mediante proprietà di tali funzioni. Facendo dunque riferimento all'equazione $P = f(t)$ della curva Γ considerata, si tratta di formulare le proprietà di f che "traducono" le nozioni da introdurre, le quali in sostanza sono concetti derivanti dall'intuizione geometrica, o dall'interpretazione cinematica dell'equazione.

Emerge subito la circostanza che non è possibile riferirsi ad una legge di percorrenza qualunque: occorre escludere quelle che "descrivono" più volte la curva Γ , o una curva contenuta in Γ , in quanto le loro proprietà, che si possono interpretare come proprietà del moto, non sempre rispecchiano proprietà della curva. Se ad esempio si considera la funzione φ a valori in R^2 definita ponendo $\varphi(t) = (\cos t, \sin t) \forall t \in [0, 2\pi]$, l'uguaglianza $\varphi(0) = \varphi(2\pi)$ esprime il fatto che la circonferenza codominio di φ è una *curva chiusa*, mentre considerando la funzione $\psi(t) = (t^2, 0) \forall t \in [-1, 1]$ l'uguaglianza $\psi(-1) = \psi(1)$ non esprime una proprietà del segmento codominio di ψ ; d'altronde se la precedente φ si definisce nello stesso modo in $[0, 3\pi]$, il fatto che la circonferenza è una curva chiusa non comporta l'uguaglianza $\varphi(0) = \varphi(3\pi)$. Ritornando al segmento codominio di ψ , con riferimento alla legge di percorrenza $\psi_1(t) = (t, 0) \forall t \in [0, 1]$ i corrispondenti degli estremi dell'intervallo di definizione (*intervallo base*) sono gli estremi del segmento, mentre ciò non accade con riferimento alla ψ , o alla funzione che ha lo stesso codominio definita ponendo $\psi_2(t) = (\sin^2 t, 0) \forall t \in [-\pi/6, 3\pi/4]$.

È da notare inoltre che non è possibile prendere in considerazione tutte le curve, perché ne esistono alcune le cui leggi di percorrenza devono "descrivere" necessariamente più di una volta una curva contenuta: basta pensare alla curva unione di due segmenti aventi in comune un solo punto, interno ad almeno uno di essi.

Naturalmente bisogna formalizzare la classe delle leggi di percorrenza da escludere, nonché la classe delle curve da non considerare per lo sviluppo della teoria. Ma conviene procedere, per così dire, inversamente: cioè introdurre una classe \mathfrak{R} di leggi di percorrenza, quelle a cui si farà riferimento nel formulare le definizioni, e prendere in considerazione solo le curve dotate di leggi di percorrenza appartenenti ad \mathfrak{R} .

Si vengono così a precisare le curve che saranno oggetto della trattazione; di solito si procede, equivalentemente, considerando un'opportuna classe \mathfrak{R} di funzioni, continue in un intervallo, e definendo *curva* un insieme che sia il codominio di un elemento di \mathfrak{R} .

È chiaro che una trattazione riesce tanto più generale quanto più ampia è la classe \mathfrak{R} ; peraltro, se tale classe è più ampia di quanto necessario, le definizioni introdotte con riferimento ad una $f \in \mathfrak{R}$ non risultano indipendenti da f e di conseguenza non sono lecite. Rileviamo che non è sempre facile accertare tale indipendenza qualora si voglia una trattazione abbastanza generale.

Le curve prese in considerazione dai vari Autori costituiscono, in genere, delle classi alquanto ristrette. Spesso talune nozioni non vengono introdotte, e di conseguenza certe altre vengono presentate con delle limitazioni: ciò accade ad esempio quando si parla di *curve semplici aperte* e di *curve semplici chiuse*, ma non si parla di *curve aperte*, né di *curve chiuse*, né di *curve semplici*, oppure quando si parla di *estremi di una curva semplice aperta*, ma non si parla di *estremi di una curva aperta*. Forse non si ritiene opportuna una trattazione generale, forse prevale l'esigenza di semplicità o quella di brevità, ma non ci sembra che in tali casi siano del tutto estranee le difficoltà che si incontrano. Non ci risulta che esse siano state superate: trattandosi di questioni elementari (ma non per questo necessariamente

semplici), è da presumere che non abbiano suscitato molto interesse.

Talvolta le difficoltà sono state eliminate, anziché affrontate, modificando la definizione di curva: intendendo cioè per *curva* una funzione che abbia certe proprietà invece che un insieme avente certe proprietà; il codominio di una tale funzione, siccome non si può evitare di parlarne, viene allora chiamato *il sostegno* della curva. Questo tipo di impostazione, anche se dal punto di vista matematico non si può escludere che sia più opportuno, e comunque non è discutibile, ci sembra poco soddisfacente quando è diretto a coloro che utilizzano la matematica come strumento, dato che non si raccorda con l'intuizione: è difficile "correggere" l'intuito per pensare ad esempio che la legge del moto di una particella è una curva, e che la traiettoria del moto non è una curva, ma è il sostegno di una curva; che la circonferenza non è una curva, ma è il sostegno di infinite curve. D'altra parte non ci sembra opportuno che, essendo le curve delle funzioni, si pensi ad esempio al codominio di una curva, al limite di una curva, all'inversa di una curva (che peraltro non sarebbe una curva).

Aggiungiamo che a volte viene chiamata curva, invece che un insieme o una funzione, una classe di equivalenza di funzioni. Dal punto di vista matematico una tale impostazione ci sembra da preferire alla precedente, ma il raccordo con l'intuizione è ancora più lontano.

Nella presente Nota, definite le curve come insiemi, viene proposta una scelta delle curve Γ da prendere in considerazione per lo sviluppo di una teoria: quelle dotate di leggi di percorrenza appartenenti ad una certa classe $\mathfrak{R}(\Gamma)$, precisata nel n. 2. Riservando agli elementi di $\mathfrak{R}(\Gamma)$ l'appellativo *rappresentazioni parametriche* di Γ , per le curve che ne sono dotate abbiamo introdotto le nozioni fondamentali: nel n. 5 quelle di curva chiusa, curva aperta, estremo di una curva, punto interno, punto asintotico; nel n. 6 quelle di punto semplice e punto multiplo di una curva, e quelle di curva semplice, curva intrecciata. Le definizioni formulate tramite una rappresentazione parametrica f sono tutte lecite, in quanto ne abbiamo stabilito l'indipendenza da f .

Lo scopo di questa Nota era appunto quello di individuare una classe $\mathfrak{R}(\Gamma)$ opportuna e di formalizzare le definizioni fondamentali, dimostrandone poi l'indipendenza dalla rappresentazione parametrica.

Le curve dotate di rappresentazioni parametriche costituiscono una classe abbastanza ampia: vi rientrano curve dotate di infiniti punti multipli, ed anche curve con punti di molteplicità infinita. A titolo di esempio citiamo la cicloide di equazioni $x = t - 2\text{sen}t$, $y = 1 - 2\text{cos}t$ ($t \in R$) che è dotata di infiniti punti doppi, e l'ipocicloide Γ_0 considerata a proposito del teorema (5.5), che passa infinite volte per l'origine.

Al fine di evidenziare le questioni che si presentano quando si vogliono formalizzare certe definizioni, soffermiamoci su alcune di esse.

Con riferimento ad una curva aperta Γ , di equazione parametrica $P = f(t)$, pensiamo ad una definizione di *estremo* della curva. Tenendo presente l'interpretazione cinematica dell'equazione, viene naturale che un punto P_0 debba chiamarsi estremo di Γ quando è l'immagine mediante f di un estremo dell'intervallo base; ma in tale ipotesi non è detto che la stessa circostanza si verifichi per tutte le rappresentazioni parametriche di Γ : se ad esempio Γ è la curva unione di una circonferenza e di un segmento P_0Q ad essa tangente in P_0 (l'interpretazione cinematica suggerisce che P_0 e Q siano chiamati gli estremi di Γ) esistono rappresentazioni parametriche di Γ tali che P_0 non sia il corrispondente di alcuno degli estremi dell'intervallo base, pur essendo il limite in un estremo (che può essere $\pm\infty$).

Si può allora pensare di definire estremo di Γ un punto P_0 della curva che sia il limite in un estremo dell'intervallo base, e naturalmente non nell'altro estremo; ma anche tale definizione non sarebbe lecita, perché non è indipendente dalla rappresentazione parametrica: si veda ad esempio la citata ipocicloide Γ_0 . Tale controesempio cade in difetto se nella definizione precedente non si richiede che il punto P_0 appartenga a Γ (rinunciando così alla nozione di punto asintotico): ma una tale definizione sarebbe ugualmente non lecita, come dimostra la curva Γ'_0 considerata prima del teor. (5.6). Orbene le definizioni (5.4) da noi introdotte, di estremo e di punto asintotico, sono lecite in virtù del teorema (5.5).

Pensiamo ora ad una definizione di punto multiplo, in particolare di punto doppio, di una curva Γ di equazione parametrica $P = f(t)$. In base all'interpretazione cinematica dell'equazione, un punto P_0 di Γ è da chiamarsi *doppio* quando una particella, per percorrere tutta la curva, deve passare per P_0 necessariamente due volte, e non di più. Se si considera la curva Γ unione di due circonferenze tangenti esternamente, della quale il punto di contatto P_0 è un punto doppio, appare evidente la difficoltà di formulare la definizione mediante una proprietà della funzione f : infatti, mentre per certe rappresentazioni parametriche di Γ il punto P_0 è l'immagine di due punti dell'intervallo base, esistono rappresentazioni parametriche per le quali P_0 è l'immagine di tre punti, ed esistono rappresentazioni parametriche, si pensi a quelle di intervallo base R , che sono addirittura invertibili. Noi abbiamo formulato la definizione, la (6.1), mediante la notazione $m(P_0, f)$ introdotta nel n. 1, che ha consentito di esprimerne in forma sintetica [teor. (6.2)] l'indipendenza da f . Peraltro subito dopo la (6.1), le nozioni di punto semplice e di punto multiplo sono state espresse mediante proprietà di una qualunque rappresentazione parametrica f . Abbiamo poi stabilito [teor. (6.6)] una proprietà che evidenzia l'aspetto geometrico intuitivo della nozione di punto multiplo.

Sofferamoci infine sulla nozione di curva semplice, che abbiamo introdotto, in forma sintetica ed espressiva, come una curva priva di punti multipli. Si poneva la questione, risolta mediante il teorema (6.5), di caratterizzare le rappresentazioni parametriche di una curva semplice. Osserviamo che l'invertibilità della funzione non è sufficiente: abbiamo già notato che della curva unione di due circonferenze tangenti esternamente, la quale ha un punto doppio, esistono rappresentazioni parametriche invertibili; d'altra parte la condizione che si ottiene aggiungendo la continuità dell'inversa è sufficiente, ma non è necessaria: con riferimento ad una curva semplice e chiusa, le rappresentazioni parametriche invertibili (non tutte sono tali) non hanno l'inversa continua.

A proposito del teorema (6.5), segnaliamo il lemma (2.2) utilizzato nella dimostrazione, che caratterizza, per una funzione continua e invertibile definita in un intervallo, la continuità in un punto della funzione inversa: il risultato ci sembra di un certo interesse indipendentemente dal contesto di questa Nota, e così pure quello espresso dal lemma (2.1). Nel predetto teorema interviene la nozione di *pseudo-estremo* di una curva, da noi introdotta con la def. (5.8): vogliamo qui riportarne un esempio. Si consideri la curva $\Gamma = \Gamma_1 \sqcup \Gamma_2$, essendo Γ_1 il diagramma di equazione $y = \text{sen}(1/x)$, $x \in]0, 1/\pi]$ e Γ_2 il segmento dell'asse x i cui estremi, ad esso appartenenti, hanno ascisse $\pm 1/\pi$: qualunque rappresentazione parametrica di Γ in un estremo dell'intervallo base non è convergente, ma uno dei valori di aderenza, l'origine O , appartiene a Γ : perciò il punto O è stato da noi chiamato uno *pseudo-estremo* di Γ .

Se si prendono in considerazione soltanto curve che siano prive di pseudo-estremi, la trattazione diventa molto più semplice conservando sostanzialmente la sua generalità. Così è stato fatto nella nuova edizione del testo [7] di R. Fiorenza e D. Greco, in cui per la

teoria delle curve del piano e dello spazio sono stati utilizzati i risultati di questa Nota, senza riportarne le dimostrazioni: in particolare si semplificano le definizioni di estremo e di punto interno, di punto semplice e di punto multiplo, nonché il citato teorema (6.5) sulle rappresentazioni parametriche delle curve semplici. Segnaliamo che in [7] per le curve generalmente regolari, introdotte intrinsecamente, è stata fornita una caratterizzazione delle rappresentazioni parametriche.

Nei numeri 2 e 3 di questa Nota, dedicati a premesse e notazioni, abbiamo parlato di *linee* e di *archi*, *semplici* e Γ -*semplici*, nonché di *cicli semplici*: si tratta di nozioni di carattere strumentale, introdotte per rendere più espressivi gli enunciati e più semplici le dimostrazioni. Tali nozioni sono state poi inquadrare nelle definizioni dei numeri successivi, nelle quali non intervengono.

Per rendere più scorrevole l'esposizione abbiamo riportato le dimostrazioni dei vari lemmi tutte alla fine, nel n. 7; solo i teoremi fondamentali sono stati dimostrati subito dopo i rispettivi enunciati.

2. Premesse. Linee semplici, archi semplici, cicli semplici

Chiameremo *curva* di R^k ogni insieme Γ che sia il codominio di una funzione continua f definita in un intervallo (a, b) ($a \neq b$), a valori in R^k . Posto:

$$M(f) = \{t \in (a, b) / \exists t' \in (a, b) - \{t\} : f(t') = f(t)\},$$

supponiamo che per ogni intervallo compatto $I \subset]a, b[$ l'insieme $I \cap M(f)$ sia vuoto o finito. In tale ipotesi l'equazione $P = f(t)$ con $t \in (a, b)$, e per comodità anche la funzione f , sarà detta una *rappresentazione parametrica* di Γ , di *intervallo base* (a, b) . Allora l'insieme $M(f)$, se non è vuoto, è finito o numerabile ed è privo di punti di accumulazione interni ad (a, b) .

L'insieme costituito dalle funzioni che sono rappresentazioni parametriche di Γ sarà denotato con $\mathfrak{R}(\Gamma)$. Tale insieme può essere vuoto; se di una curva Γ esiste una rappresentazione parametrica, ad esempio la predetta f , ovviamente ne esistono infinite: detta φ una qualunque funzione definita in un intervallo ed avente per codominio (a, b) , continua e strettamente monotona, la composta $f \circ \varphi$ è a sua volta una rappresentazione parametrica di Γ .

D'ora in avanti prenderemo in considerazione esclusivamente curve dotate di rappresentazioni parametriche, e con la lettera Γ indicheremo una qualunque di tali curve.

Per comodità del lettore introduciamo qui le notazioni che saranno adoperate nel seguito, riservandoci di aggiungerne alcune altre all'inizio del n. 4.

Per ogni $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ l'intervallo base sarà denotato con (a_f, b_f) . Il sottoinsieme di $\mathfrak{R}(\Gamma)$ costituito dalle f tali che il punto a_f [il punto b_f] non sia di accumulazione per l'insieme $M(f)$ sarà indicato con $\mathfrak{R}'(\Gamma)$ [con $\mathfrak{R}''(\Gamma)$].

Tutti gli intervalli che prenderemo in considerazione saranno intesi non vuoti e non costituiti da un solo punto. Per uniformità di linguaggio, gli intervalli $[a, b[$, $]a, b]$ saranno chiamati *semiaperti* anche quando non sono limitati, pur essendo in tal caso intervalli chiusi.

Per ogni punto P_0 della chiusura $\bar{\Gamma}$ di Γ , e per ogni $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, porremo:

$$\nu(P_0, f) = \text{card}\{t \in]a_f, b_f[/ f(t) = P_0\}.$$

Per ogni $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ indicheremo poi con $A(f)$ [con $B(f)$] l'insieme dei punti di R^k che sono valori di aderenza di $f(t)$ per $t \rightarrow a_f$ [per $t \rightarrow b_f$]¹; tale insieme può essere vuoto: ciò accade ad esempio se, posto $f = (f_1, \dots, f_k)$, almeno una delle funzioni f_i è divergente in a_f [in b_f].

Per esprimere che l'insieme $A(f)$ è costituito da un solo elemento indicheremo l'insieme stesso con $A_0(f)$: perciò la scrittura $P_0 \in A_0(f)$ significherà che $A(f) = \{P_0\}$, cioè che nel punto a_f la funzione f è convergente ed ha per limite P_0 . Analoga notazione useremo con riferimento all'insieme $B(f)$. Scrivendo $P_0 \in A_0(f) \cup B_0(f)$ intenderemo che sussiste almeno una delle uguaglianze $A(f) = \{P_0\}$, $B(f) = \{P_0\}$, e naturalmente la scrittura $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$ significherà che risulta $A(f) = B(f) = \{P_0\}$.

Per $P_0 \in \bar{\Gamma}$ ed $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ porremo, anche se $\nu(P_0, f) = +\infty$:

$$m(P_0, f) = \begin{cases} 1 + \nu(P_0, f) & \text{se } P_0 \in A_0(f) \cup B_0(f) \\ \nu(P_0, f) & \text{in caso contrario.} \end{cases}$$

Per ogni $P_0 \in \bar{\Gamma}$ utilizzeremo le notazioni seguenti:

$$\mathfrak{R}_2(P_0, \Gamma) = \{f \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \in A(f) \cap B(f)\}$$

$$\mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma) = \{f \in \mathfrak{R}'(\Gamma) \cap \mathfrak{R}''(\Gamma) / P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)\}$$

$$\mathfrak{R}_1(P_0, \Gamma) = \{f \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \in A(f) - B(f)\} \cup \{f \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \in B(f) - A(f)\}$$

$$\mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma) = \{f \in \mathfrak{R}'(\Gamma) / P_0 \in A_0(f) - B_0(f)\} \cup \{f \in \mathfrak{R}''(\Gamma) / P_0 \in B_0(f) - A_0(f)\}$$

$$\mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma) = \mathfrak{R}_0^0(P_0, \Gamma) = \{f \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \notin A(f) \cup B(f)\}$$

nonché la seguente, per $m \in N$:

$$\mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma) = \bigcup_{i \in \{0, 1, 2\}} \{f \in \mathfrak{R}_i^0(P_0, \Gamma) / m(P_0, f) = m\}.$$

Si osservi che $\mathfrak{R}(\Gamma)$ è l'unione degli insiemi $\mathfrak{R}_i(P_0, \Gamma)$ per $i = 0, 1, 2$.

Una curva γ sarà chiamata *linea semplice* quando esiste una $f \in \mathfrak{R}(\gamma)$ che sia un omeomorfismo e sia convergente negli estremi dell'intervallo base a limiti distinti. Indicati con P_0 e Q_0 tali limiti, ogni punto di γ diverso da P_0 e da Q_0 si dirà *interno* a γ ; ciascuno dei punti P_0 e Q_0 , se appartiene a γ , si dirà un *estremo* di γ . Tali definizioni sono lecite in virtù del lemma (2.4) che sarà enunciato tra breve.

Una linea semplice dotata di estremi sarà detta *arco semplice*. L'unione di due archi semplici aventi in comune soltanto gli estremi sarà chiamata *ciclo semplice*: ovviamente si tratta di una curva dotata di rappresentazioni parametriche, ciò che peraltro si deduce dalla dimostrazione del lemma (2.6).

Enunciamo ora un primo gruppo di lemmi; in (2.1) adopereremo le notazioni $A(f)$, $B(f)$ anche se f non è necessariamente rappresentazione parametrica di una curva.

¹Un punto P_0 si dice *valore di aderenza* di f in t_0 [o di $f(t)$ per $t \rightarrow t_0$] quando esiste una successione $\{t_n\}$ di punti di $(a_f, b_f) - \{t_0\}$ tale che $t_n \rightarrow t_0$ e $f(t_n) \rightarrow P_0$.

(2.1). Qualunque sia la funzione continua f , definita in un intervallo (a_f, b_f) e a valori in \mathbb{R}^k , ciascuno degli insiemi $A(f), B(f)$ è chiuso, e qualora abbia più di un elemento è infinito e privo di punti isolati.

(2.2). Sia f una funzione definita in un intervallo (a, b) , continua e invertibile. La funzione inversa di f , che è continua se (a, b) è compatto, nel caso (a, b) aperto è continua in un punto P_0 se e solo se risulta $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$, e nel caso (a, b) semiaperto a sinistra [a destra] è continua in P_0 se e solo se risulta $P_0 \notin A(f)$ [$P_0 \notin B(f)$].

(2.3). Se P_0 è un punto aderente a Γ e $\mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma) \neq \emptyset$, allora P_0 appartiene a Γ . Qualunque sia $P_0 \in \bar{\Gamma}$, se f appartiene ad uno degli insiemi $\mathfrak{R}_0^0(P_0, \Gamma)$ risulta $\nu(P_0, f) < +\infty$.

(2.4). Se γ è una linea semplice, tutti gli elementi di $\mathfrak{R}(\gamma)$ sono omeomorfismi, e sono convergenti negli estremi del rispettivo intervallo base a limiti distinti; qualunque siano $f, g \in \mathfrak{R}(\gamma)$, risulta $\{A_0(f), B_0(f)\} = \{A_0(g), B_0(g)\}$.

Per ogni $f \in \mathfrak{R}(\gamma)$ i punti interni a γ sono i corrispondenti dei punti interni ad (a_f, b_f) , e se γ è un arco semplice l'intervallo (a_f, b_f) è compatto.

(2.5). Siano $\gamma_1, \gamma_2, \gamma$ archi semplici con un estremo in comune. Se gli archi γ_1 e γ_2 sono entrambi contenuti in γ , uno dei due è contenuto nell'altro.

(2.6). La curva γ è un ciclo semplice se e solo se esiste una $f \in \mathfrak{R}(\gamma)$ che converge negli estremi dell'intervallo base allo stesso limite, corrispondente di almeno un estremo di (a_f, b_f) , ed è invertibile nell'intervallo semiaperto.

3. Linee Γ -semplici, archi Γ -semplici

Sia γ_0 una linea semplice contenuta in una curva Γ . Diremo che γ_0 è una *linea semplice rispetto a Γ* , brevemente una *linea Γ -semplice*, quando i punti interni a γ_0 non sono aderenti all'insieme $\Gamma - \gamma_0$.

Consideriamo ad esempio la curva Γ unione di una circonferenza e di un segmento AB ad essa tangente in un punto C interno ad AB . Detti P un punto interno ad AC e Q un punto della circonferenza diverso da C , il segmento AB e la curva unione di AC e di uno degli archi di circonferenza di estremi C, Q sono linee semplici contenute in Γ , ma non sono linee Γ -semplici; invece sono linee Γ -semplici i segmenti AP, AC , e gli archi della circonferenza ai quali C non sia interno.

Ogni linea Γ -semplice dotata di estremi sarà chiamata *arco Γ -semplice*.

(3.1). Per ogni $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ e per ogni intervallo $I \subseteq (a_f, b_f)$, la curva $\gamma_0 = f(I)$ è una linea Γ -semplice se e solo se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

c_1) L'intervallo (a_f, b_f) è compatto, oppure (a_f, b_f) è aperto e risulta:

$$f(\overset{\circ}{I}) \cap A(f) = \emptyset, \quad f(\overset{\circ}{I}) \cap B(f) = \emptyset,$$

oppure (a_f, b_f) è semiaperto a sinistra [a destra] e sussiste la prima [la seconda] delle precedenti uguaglianze.

c_2) La f è convergente negli estremi di I a limiti distinti, e si ha $\overset{\circ}{I} \cap M(f) = \emptyset$.

(3.2). Siano $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ ed I un intervallo contenuto in (a_f, b_f) .

Se la curva $\gamma' = f(I)$ è contenuta in una linea semplice $\gamma \subseteq \Gamma$ [in una linea Γ -semplice γ], anche γ' è una linea semplice [Γ -semplice], e i punti interni a γ' sono anche interni a γ .

(3.3). Sia $P_0 \in \Gamma$, ed esista $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $P_0 \notin A(w) \cup B(w)$, oppure tale che P_0 appartenga ad uno degli insiemi $A_0(w) - B(w)$, $B_0(w) - A(w)$, $A_0(w) \cap B_0(w)$.

Se $P_0 = w(\tau_0)$ con $\tau_0 \in]a_w, b_w[$, esistono due archi Γ -semplici, con un estremo in P_0 ed aventi in comune solo il punto P_0 , che siano immagini mediante w di due intervalli contigui contenuti in $]a_w, b_w[$ con un estremo in τ_0 .

(3.4). Siano $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, a_0 e b_0 punti aderenti ad (a_f, b_f) non entrambi estremi, γ^* un arco Γ -semplice.

Se alla curva $\gamma_0 = f(]a_0, b_0[)$ non appartengono gli estremi di γ^* , sussiste una delle inclusioni $\gamma_0 \subseteq \gamma^*$, $\gamma_0 \subseteq \Gamma - \gamma^*$; qualora in a_0 e b_0 la f sia convergente allo stesso limite, si ha $\gamma_0 \subseteq \Gamma - \gamma^*$.

(3.5). Siano $P_0 \in \Gamma$ e $\gamma_1, \dots, \gamma_p$ archi Γ -semplici con un estremo in P_0 , aventi in comune a due a due solo il punto P_0 . Siano inoltre $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, $t_0 \in (a_f, b_f)$ tale che $f(t_0) = P_0$, ed I un intervallo compatto contenuto in (a_f, b_f) con un estremo in t_0 . Se risulta $f(I)$ contenuto nell'unione degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_p$, allora esistono $r \in \{1, \dots, p\}$ e un intervallo semiaperto $J_r \subseteq I$, con un estremo in $t_0 \notin J_r$, tali da risultare $f(J_r) \subseteq \gamma_r - \{P_0\}$.

(3.6). Siano $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ ed I un intervallo semiaperto, contenuto in (a_f, b_f) , tale che l'estremo non appartenente t_0 sia anche estremo di (a_f, b_f) . La funzione f sia convergente in t_0 , e il limite P_0 non appartenga alla curva $f(I)$.

Se t_0 è di accumulazione per l'insieme $M(f)$, allora non esiste alcun arco Γ -semplice γ^* , con un estremo in P_0 , tale da risultare $\gamma^* - \{P_0\} \subseteq f(I)$.

Se le precedenti ipotesi sono soddisfatte sia con $t_0 = a_f$ ed $I =]a_f, a_0]$ che con $t_0 = b_f$ ed $I = [b_0, b_f[$, allora non esiste alcun arco Γ -semplice γ^* , con un estremo in P_0 , tale che $\gamma^* - \{P_0\} \subseteq f(]a_f, a_0]) \cup f([b_0, b_f[)$.

4. Ulteriori lemmi

Qualunque siano $h \in \mathbb{N}$ e $P_0 \in \Gamma$, useremo la notazione:

$$P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_h)$$

per esprimere in forma sintetica quanto segue: $\gamma_1, \dots, \gamma_h$ sono archi Γ -semplici, il punto P_0 è estremo di ciascuno di essi, due qualunque di essi (se $h \neq 1$) hanno in comune solo il punto P_0 , ed infine P_0 non è aderente all'insieme

$$\Gamma - \bigcup_{i=1}^h \gamma_i.$$

Per $h = 1$ e $h = 2$ la predetta notazione sarà adoperata anche se $P_0 \in \overline{\Gamma} - \Gamma$: per $h = 2$ esprimerà che $\gamma_1 \cup \{P_0\}$ e $\gamma_2 \cup \{P_0\}$ sono archi Γ -semplici, che P_0 è estremo di ciascuno di essi, che $\gamma_1 \cap \gamma_2 = \emptyset$ ed infine che P_0 non è aderente a $\Gamma - (\gamma_1 \cup \gamma_2)$; per $h = 1$ esprimerà che $\gamma_1 \cup \{P_0\}$ è un arco Γ -semplice con un estremo in P_0 , e che si ha $P_0 \notin \overline{\Gamma} - \gamma_1$.

Per ogni $h \in N$ indicheremo con $\tilde{\Gamma}(h)$ l'insieme costituito dai punti $P_0 \in \bar{\Gamma}$ (dai punti $P_0 \in \Gamma$ se $h > 2$) che hanno la seguente proprietà: esistono $\gamma_1, \dots, \gamma_h$ tali che $P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_h)$.

(4.1). Il punto P_0 di $\bar{\Gamma}$ sia elemento di $\tilde{\Gamma}(h)$, e si abbia $P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_h)$. Qualunque sia $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ sussistono le proposizioni seguenti.

1) Se $P_0 \in \Gamma$ e $P_0 = g(t_0)$ con $t_0 \neq b_g [t_0 \neq a_g]$, allora esistono $r \in \{1, \dots, h\}$ e un arco Γ -semplice $\gamma'_r \subseteq \gamma_r$, immagine, mediante g , di un intervallo compatto $J_r \subseteq (a_g, b_g)$ il cui estremo sinistro [destro] è t_0 .

2) Se $P_0 \in A(g) [P_0 \in B(g)]$ e $\nu(P_0, g) < +\infty$, allora g è convergente (a P_0) in a_g [in b_g], ed esistono $r \in \{1, \dots, h\}$ ed una linea Γ -semplice $\gamma'_r \subseteq \gamma_r$, immagine, mediante g , di un intervallo semiaperto $J_r \subseteq (a_g, b_g)$ il cui estremo non appartenente è a_g [è b_g].

(4.2). Siano $P_0 \in \bar{\Gamma}$, $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ ed $i \in \{0, 1, 2\}$. Se $P_0 \in \tilde{\Gamma}(h)$ e $g \in \mathfrak{R}_i(P_0, \Gamma)$, allora risulta $2\nu(P_0, g) + i = h$. Di conseguenza non esiste $h' \neq h$ tale che $P_0 \in \tilde{\Gamma}(h')$.

(4.3). Qualunque sia $P_0 \in \bar{\Gamma}$, ciascuno degli insiemi:

$$\mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma), \quad \mathfrak{R}_0^0(P_0, \Gamma) \cup \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma), \quad \mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma) \quad (m \in N)$$

o è vuoto, o coincide con $\mathfrak{R}(\Gamma)$.

(4.4). Per la funzione $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ l'insieme $M(f)$ sia infinito, e il punto P_0 di $\bar{\Gamma}$ appartenga ad uno degli insiemi $A_0(f) - B(f)$, $B_0(f) - A(f)$, $A_0(f) \cap B_0(f)$.

Allora si ha $P_0 \in A(g) \cup B(g)$ qualunque sia $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$.

(4.5). Qualunque sia $P_0 \in \bar{\Gamma}$, l'insieme:

$$\{f \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)\} \cup \mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma)$$

o è vuoto, o coincide con $\mathfrak{R}(\Gamma)$.

5. Curve chiuse, curve aperte. Estremi e pseudo-estremi di una curva aperta

(5.1) DEF. Sia Γ la curva di equazione parametrica $P = f(t)$. Diremo che Γ è una curva chiusa quando la f è convergente negli estremi dell'intervallo base allo stesso limite, e questo appartiene a Γ .

La definizione è lecita in virtù del teorema seguente:

(5.2) TEOR. Se esiste una rappresentazione parametrica di Γ convergente negli estremi dell'intervallo base allo stesso limite, appartenente a Γ , allora tutte le rappresentazioni parametriche di Γ godono di tale proprietà.

DIM. Posto, per ogni $P_0 \in \bar{\Gamma}$:

$$\mathfrak{R}(P_0, \Gamma) = \{w \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \in A_0(w) \cap B_0(w)\}$$

supponiamo che esistano $Q_0 \in \Gamma$ ed $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tali che $f \in \mathfrak{R}(Q_0, \Gamma)$. Fissata una qualunque $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, si tratta di stabilire l'esistenza di un punto Q'_0 di Γ tale che $g \in \mathfrak{R}(Q'_0, \Gamma)$.

L'ipotesi posta comporta, per (4.5), che g è elemento dell'insieme $\mathfrak{R}(Q_0, \Gamma) \cup \mathfrak{R}_0(Q_0, \Gamma)$: se $g \in \mathfrak{R}(Q_0, \Gamma)$, l'asserto è dimostrato con $Q'_0 = Q_0$; supponiamo allora $g \in \mathfrak{R}_0(Q_0, \Gamma)$, sicché $Q_0 \notin A(g)$.

Siccome Γ è un insieme limitato, in quanto f è continua e convergente negli estremi dell'intervallo di definizione, la g è limitata e quindi risulta $A(g) \neq \emptyset$: detto Q'_0 un punto di $A(g)$, Q'_0 non appartiene all'insieme $A(f) \cup B(f)$ che è costituito dall'unico elemento $Q_0 \notin A(g)$ (quindi diverso da Q'_0), ossia risulta $f \in \mathfrak{R}_0(Q'_0, \Gamma)$. Ne segue, ancora per (4.5), che g appartiene all'unione degli insiemi $\mathfrak{R}(Q'_0, \Gamma)$, $\mathfrak{R}_0(Q'_0, \Gamma)$, quindi al primo di essi, dato che $g \notin \mathfrak{R}_0(Q'_0, \Gamma)$. Dopo ciò resta da provare che $Q'_0 \in \Gamma$.

Essendo $Q'_0 \in \bar{\Gamma}$, esiste una successione $\{P_n\}$ di punti di Γ tendente a Q'_0 . Posto $P_n = f(t_n) \forall n \in N$, la successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: sia $t_0 = \lim t_n$. Non può essere $t_0 = a_f$ o $t_0 = b_f$ altrimenti, essendo $\lim f(t_n) = Q'_0$, si avrebbe $Q'_0 \in A(f) \cup B(f) = \{Q_0\}$: dunque t_0 è interno all'intervallo (a_f, b_f) , ed allora $f(t_0) = Q'_0$ appartiene a Γ . ■

(5.3) DEF. Una curva Γ non chiusa sarà detta curva *aperta*.

Notiamo che per (2.6) i cicli semplici sono particolari curve chiuse, e che le linee semplici sono particolari curve aperte.

(5.4) DEF. Sia Γ la curva di equazione $P = f(t)$, con $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Un punto P_0 di Γ sarà chiamato un *estremo* della curva quando è il limite di f in un estremo dell'intervallo base, e non è valore di aderenza nell'altro estremo. Se tali condizioni sono verificate da un punto P_0 non appartenente alla curva, diremo che P_0 è un *punto asintotico* di Γ .

Da notare che la definizione di estremo è in accordo con quella introdotta nel n. 2 con riferimento ad una linea semplice.

Nel caso che Γ è una curva chiusa, qualunque sia la rappresentazione parametrica di Γ non esiste alcun punto P_0 che verifichi le condizioni menzionate in (5.4): perciò le definizioni introdotte sono lecite; se ne deduce che una curva chiusa è priva sia di estremi che di punti asintotici.

Se Γ è una curva aperta, le due definizioni sono lecite in virtù del teorema seguente:

(5.5) TEOR. Sia P_0 un punto aderente ad una curva aperta Γ . Se per una rappresentazione parametrica di Γ accade che P_0 è il limite in un estremo dell'intervallo base e non è valore di aderenza nell'altro estremo, le stesse circostanze si verificano per tutte le rappresentazioni parametriche di Γ .

DIM. Dimostriamo preliminarmente che, qualunque siano le rappresentazioni parametriche f e g della curva aperta Γ , risulta:

$$A(f) \cup B(f) = A(g) \cup B(g). \quad (1)$$

A tale scopo proviamo intanto che $A(f)$ è contenuto nell'insieme a secondo membro della (1). Procedendo per assurdo, ammettiamo che esista un punto Q di $A(f)$ che non appartiene ad

$A(g) \cup B(g)$: dunque $g \in \mathfrak{R}_0(Q, \Gamma)$ e quindi per (4.3) si ha $f \in \mathfrak{R}_0(Q, \Gamma)$ oppure $f \in \mathfrak{R}_2^0(Q, \Gamma)$. Le due eventualità sono assurde: la prima perché $Q \in A(f)$, la seconda in quanto comporta che $Q \in A_0(f) \cap B_0(f)$ e quindi, essendo $Q \in \Gamma$ per (2.3), comporta che Γ è chiusa. Analogamente si prova che $B(f) \subseteq A(g) \cup B(g)$, e quindi si ha $A(f) \cup B(f) \subseteq A(g) \cup B(g)$. Stante l'arbitrarietà di f e g , la (1) è acquisita.

Ciò premesso, per dimostrare il teorema supponiamo che per la rappresentazione parametrica f si abbia ad esempio $P_0 \in A_0(f) - B(f)$, e diciamo g una qualunque altra rappresentazione parametrica di Γ . Essendo per la (1):

$$\{P_0\} \cup B(f) = A(g) \cup B(g), \quad (2)$$

il punto P_0 è elemento di $A(g) \cup B(g)$: sia ad es. $P_0 \in A(g)$. Per provare che $A(g) = A_0(g)$ neghiamo tale asserzione, sicché l'insieme $A(g)$, non vuoto, ha più di un elemento; ne segue per (2.1) che $A(g)$ è infinito, e che ogni suo punto, in particolare P_0 , è di accumulazione per $A(g)$, quindi anche per l'insieme a primo membro della (2): assurdo, perché $P_0 \notin B(f)$ e per (2.1) $B(f)$ è chiuso. Pertanto risulta $A(g) = A_0(g) = \{P_0\}$.

Per dimostrare che $P_0 \notin B(g)$, consideriamo in primo luogo il caso $B(f) = \emptyset$, nel quale la (2) diviene $\{P_0\} = \{P_0\} \cup B(g)$, ossia $B(g) \subseteq \{P_0\}$: escluderemo che sia $B(g) = \{P_0\}$, e da ciò seguirà $B(g) = \emptyset$ quindi l'asserto. Se fosse $B(g) = \{P_0\}$, siccome $A_0(g) = \{P_0\}$ per (4.5) si avrebbe o $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$ oppure $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$: assurdo perché in contrasto con l'ipotesi $P_0 \in A_0(f) - B(f)$.

Passando al caso $B(f) \neq \emptyset$, supponiamo che $B(f)$ abbia più di un elemento, sicché per (2.1) $B(f)$ è infinito. Dalla (2), che ora diviene $\{P_0\} \cup B(f) = \{P_0\} \cup B(g)$, consegue che anche $B(g)$ è infinito; pertanto se fosse $P_0 \in B(g)$, per (2.1) P_0 sarebbe di accumulazione per $B(g)$, quindi anche per $\{P_0\} \cup B(f)$: assurdo, come già rilevato, perché $P_0 \notin B(f)$ e $B(f)$ è chiuso.

Supponiamo infine che $B(f)$ sia costituito da un unico elemento, diciamolo Q_0 , che è diverso da P_0 dato che $P_0 \notin B(f)$. Essendo per la (2) $\{P_0, Q_0\} = \{P_0\} \cup B(g)$, necessariamente si ha $B(g) = \{Q_0\}$ e quindi $P_0 \notin B(g)$. ■

Notiamo che gli archi semplici sono delle curve aperte dotate di due estremi.

A proposito del teorema (5.5), e quindi delle definizioni (5.4) di estremo e di punto asintotico, ci sembra opportuna l'osservazione seguente, relativa alla condizione che il punto P_0 , limite in un estremo dell'intervallo base, non sia valore di aderenza nell'altro estremo. Se tale condizione si elimina, la tesi del teorema non sussiste: infatti esistono curve dotate sia di rappresentazioni parametriche convergenti in uno solo degli estremi dell'intervallo base, sia di rappresentazioni parametriche non convergenti in alcuno degli estremi. Allo scopo di indicare un esempio, posto $g(t) = (\cos t + \cos \pi t, \sin t - \sin \pi t) \forall t \in R$, diciamo Γ_0 la curva di equazione parametrica $P = g(t)$, che è una delle cosiddette *ipocicloidi*: la funzione g non è regolare in alcuno degli estremi dell'intervallo base, ma esistono rappresentazioni parametriche di Γ_0 , come andiamo a mostrare, che in uno degli estremi sono convergenti. Premesso che la curva Γ_0 passa infinite volte per l'origine O in quanto, posto $\tau_r = r\pi/(1+\pi) \forall r \in Z$, risulta $g(\tau_{2k-1}) = O \forall k \in Z$, consideriamo la funzione α definita in $[1, +\infty[$ come segue. Per ogni $\theta \in [1, +\infty[$, detto n l'intero positivo tale che $2n-1 \leq \theta < 2n+1$, poniamo $\alpha(\theta) = \tau_2(\theta-2n) + \tau_{2n+1}$ se $\theta \in [2n-1, 2n[$, $\alpha(\theta) = \tau_2(\theta-2n) - \tau_{2n-1}$ se $\theta \in [2n, 2n+1[$: orbene, la funzione f definita ponendo $f(\theta) = g(\alpha(\theta)) \forall \theta \in [1, +\infty[$ è continua, ed è una

rappresentazione parametrica di Γ_0 che converge nell'estremo I dell'intervallo base al punto $f(1) = g(\alpha(1)) = g(\tau_1) = O$.

Nel precedente esempio è essenziale che l'origine O , limite di f in un estremo dell'intervallo base, sia l'immagine mediante g di infiniti punti di R : vogliamo perciò dare un altro esempio, in cui il limite di f non appartiene alla curva. Sia dunque Γ_1 il diagramma di equazione $y = \text{sen}(1/x), x \in]0, 1/\pi]$, e Γ_2 il segmento dell'asse x i cui estremi, che non vi appartengono, hanno ascisse $0, 1/\pi$: consideriamo quindi la curva $\Gamma'_0 = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$. Detta φ la funzione definita in $]0, 2[$ ponendo $\varphi(t) = t/\pi \forall t \in]0, 1]$, $\varphi(t) = (2-t)/\pi \forall t \in]1, 2[$, e detta ψ_1 la funzione definita in $]0, 2[$ ponendo $\psi_1(t) = 0 \forall t \in]0, 1]$, $\psi_1(t) = \text{sen}[\pi/(2-t)] \forall t \in]1, 2[$, una rappresentazione parametrica di Γ'_0 è la funzione $f = (\varphi, \psi_1)$, che converge nell'estremo sinistro dell'intervallo base $]0, 2[$ al punto origine O . Posto $y^+ = (y + |y|)/2$, $y^- = (y - |y|)/2 \forall y \in R$, consideriamo ora la funzione ψ_2 definita in $]0, 2[$ ponendo $\psi_2(t) = [\text{sen} \pi/t]^+ \forall t \in]0, 1]$, $\psi_2(t) = [\text{sen} \pi/(2-t)]^- \forall t \in]1, 2[$: orbene, la funzione $g = (\varphi, \psi_2)$ è un'altra rappresentazione parametrica della curva Γ'_0 , che non converge in alcuno degli estremi dell'intervallo base $]0, 2[$.

(5.6). *Siano P_0 un punto di una curva chiusa [aperta] Γ , ed $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Il punto P_0 appartenga all'insieme $A_0(f) \cap B_0(f)$ [ad uno degli insiemi $A_0(f) - B(f), B_0(f) - A(f)$], e si abbia $\nu(P_0, f) = \nu \in N$.*

Allora esistono 2ν linee semplici $\gamma_1, \dots, \gamma_{2\nu}$ e due curve aperte γ_0, γ'_0 [e una curva aperta γ_0 se $P_0 \in A_0(f)$, γ'_0 se $P_0 \in B_0(f)$], tutte contenute in Γ , con un estremo in P_0 e tali che, detta C l'unione di esse, il punto P_0 non sia aderente all'insieme $\Gamma - C$. Le linee $\gamma_1, \dots, \gamma_{2\nu}$ hanno in comune, a due a due e con ciascuna delle altre due curve [e con l'altra curva] solo il punto P_0 .

Per ogni $r \in \{1, \dots, 2\nu\}$ la linea γ_r è un arco Γ -semplice, immagine di un intervallo (compatto) $I_r \subset]a_f, b_f[$, mentre $\gamma_0 - \{P_0\}$ e $\gamma'_0 - \{P_0\}$ sono curve immagini di intervalli rispettivamente del tipo $]a_f, a_0]$, $[b_0, b_f[$. È possibile ottenere che I_r abbia ampiezza minore di un prefissato numero positivo, e che a_0, b_0 appartengano rispettivamente a prefissati intorno di a_f e b_f .

(5.7). *Sia P_0 un punto di una curva chiusa [aperta] Γ , e sia $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che:*

$$P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f) \quad [P_0 \in A_0(f) - B(f) \text{ oppure } P_0 \in B_0(f) - A(f)].$$

Se risulta $m(P_0, f) < +\infty$, allora si ha $m(P_0, w) < +\infty \forall w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, e se in particolare $m(P_0, f) = 1$ si ha $m(P_0, w) = 1 \forall w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$.

(5.8) DEF. *Sia Γ la curva di equazione $P = f(t)$, con $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Un punto Q_0 di Γ sarà chiamato pseudo-estremo di Γ quando è valore di aderenza di f in un estremo dell'intervallo base, e in tale estremo la f non è convergente.*

La definizione è lecita in virtù del teorema seguente.

(5.9) TEOR. *Se una rappresentazione parametrica di Γ non è convergente in un estremo dell'intervallo base, e un punto Q_0 di Γ è valore di aderenza in tale estremo, le stesse circostanze si verificano per tutte le rappresentazioni parametriche di Γ e per il punto Q_0 .*

DIM. Sia $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ non convergente ad es. in a_f , sicché Γ è aperta, e sia $Q_0 \in A(f)$, sicché per (2.1) l'insieme $A(f)$ è infinito. Qualunque sia $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ sussiste l'uguaglianza $A(f) \cup B(f) = A(g) \cup B(g)$, stabilita all'inizio della dimostrazione del teorema (5.5): ne segue che il punto Q_0 appartiene ad almeno uno degli insiemi $A(g), B(g)$, e che almeno uno di questi, ad es. $A(g)$, è infinito.

Se $Q_0 \in A(g)$ l'asserto è dimostrato. Se $Q_0 \notin A(g)$, necessariamente si ha $Q_0 \in B(g)$ e perciò basta far vedere che g non è convergente in b_g . Per assurdo ammettiamo che sia $B(g) = B_0(g)$, sicché $Q_0 \in B_0(g) - A(g)$; da ciò si deduce per (5.5) che $Q_0 \in B_0(f) - A(f)$ oppure $Q_0 \in A_0(f) - B(f)$: la prima relazione è assurda perché $Q_0 \in A(f)$, la seconda è assurda perché f non è convergente in a_f . ■

Notiamo che la proprietà di un punto Q_0 di essere pseudo-estremo di Γ esclude che Q_0 sia estremo di Γ : con riferimento ad $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, se Q_0 è valore di aderenza di f in a_f ed è anche il limite in b_f , per definizione Q_0 non è estremo di Γ . Ad esempio se Γ'_0 è la curva di equazione parametrica $P = f(t)$ considerata prima del teor. (5.6), l'origine O è valore di aderenza di f in un estremo dell'intervallo base ed è il limite di f nell'altro estremo (notiamo che l'origine è un pseudo-estremo della curva $\Gamma^* = \Gamma'_0 \cup \{O\}$).

(5.10) DEF. Un punto di una curva Γ si dirà *interno* a Γ quando non è estremo né pseudo-estremo di Γ .

Evidentemente i punti di una curva chiusa Γ sono tutti interni a Γ ; un punto P_0 di una curva aperta Γ , di equazione parametrica $P = f(t)$, è interno a Γ se e solo se non è valore di aderenza in alcuno degli estremi dell'intervallo base.

6. Punti semplici e punti multipli di una curva. Curve semplici, curve intrecciate

(6.1) DEF. Sia P_0 un punto di una curva Γ , non pseudo-estremo, e sia f una rappresentazione parametrica di Γ .

Se $m(P_0, f) = 1$, diremo che P_0 è *punto semplice* di Γ ; se $m(P_0, f) > 1$, diremo che P_0 è *punto multiplo* di Γ .

Posto $m(P_0, f) = m$, se $1 < m < +\infty$ il punto P_0 si dirà *multiplo di ordine m* ; se $m = +\infty$, il punto P_0 si dirà *multiplo di molteplicità infinita*.

Stante il significato della notazione $m(P_0, f)$, un punto P_0 di Γ è punto multiplo di ordine m quando è il corrispondente di m punti interni all'intervallo base e non è il limite f in alcuno degli estremi, oppure è il limite in alcuno degli estremi ed è il corrispondente di $m - 1$ punti interni. Un punto P_0 di Γ è punto semplice quando è il corrispondente di un unico punto interno all'intervallo base e non è il limite di f in alcuno degli estremi, oppure è il limite in almeno uno degli estremi e non è il corrispondente di alcun punto interno.

La definizione (6.1) è lecita perché $m(P_0, f)$ dipende dal punto P_0 della curva Γ , ma non dipende dalla considerata $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Ciò risulta dal teorema che segue.

(6.2) TEOR. Per ciascun punto P_0 di una curva Γ , che non sia pseudo-estremo, esiste un elemento m dell'insieme $N \cup \{+\infty\}$ tale che $m(P_0, w) = m \forall w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$.

DIM. Se esiste $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$, sicché $f \in \mathfrak{R}_0^0(P_0, \Gamma)$, risulta $m(P_0, f) = v(P_0, f) \neq 0$ e per (2.3) si ha $m(P_0, f) < +\infty$: posto $m(P_0, f) = m$ la f è dunque un elemento

dell'insieme $\mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$, il quale pertanto è non vuoto; allora per (4.3) tale insieme coincide con $\mathfrak{R}(\Gamma)$: ne segue che per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ risulta $m(P_0, w) = m$, e l'asserto è provato nell'ipotesi posta dianzi. Occorre dunque dimostrare il teorema nell'ipotesi che per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ si abbia $P_0 \in A(w) \cup B(w)$: pertanto se Γ è chiusa, tenuto conto di (5.2) supporremo che sia $P_0 \in A_0(w) \cap B_0(w)$; se Γ è aperta, supporremo che P_0 sia un estremo di Γ .

Se esiste $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $m(P_0, f) = +\infty$, per (5.7) non esiste alcuna $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $m(P_0, w) < +\infty$; se esiste $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $m(P_0, f) = 1$, ancora per (5.7) si ha $m(P_0, w) = 1 \forall w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Pertanto supporremo che per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ risulti $1 < m(P_0, w) < +\infty$, ossia $0 < \nu(P_0, w) < +\infty$.

Esaminiamo dapprima il caso Γ chiusa. Osserviamo che se esiste un elemento f di $\mathfrak{R}(\Gamma)$ che appartiene all'insieme $\mathfrak{R}'(\Gamma) \cap \mathfrak{R}''(\Gamma)$, sicché $f \in \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma)$, posto $m(P_0, f) = m$ la funzione f è un elemento dell'insieme $\mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$, e quindi per (4.3) risulta $m(P_0, w) = m \forall w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Perciò possiamo supporre che per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ almeno uno dei punti a_w, b_w sia di accumulazione per $M(w)$: ovviamente basta stabilire la tesi per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma) - \mathfrak{R}'(\Gamma)$.

Fissati $f, g \in \mathfrak{R}(\Gamma) - \mathfrak{R}'(\Gamma)$ tali che:

$$P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f), \quad P_0 \in A_0(g) \cap B_0(g), \quad 0 < \nu(P_0, f) < +\infty, \quad 0 < \nu(P_0, g) < +\infty,$$

e posto $\nu(P_0, f) = \nu, \nu(P_0, g) = \mu$, si tratta dunque di far vedere che risulta $\nu = \mu$. Stante l'arbitrarietà di f e g , basta far vedere che risulta $\mu \leq \nu$.

Utilizzando (5.6) consideriamo 2ν archi Γ -semplici $\gamma_1, \dots, \gamma_{2\nu}$ con un estremo in P_0 , aventi in comune a due a due solo il punto P_0 , e due curve aperte α_0, β_0 con un estremo in P_0 , tali che sia $\alpha_0 - \{P_0\} = f([a_f, a_0])$, $\beta_0 - \{P_0\} = f([b_0, b_f])$, dove i punti a_0, b_0 sono scelti anche in modo che α_0 e β_0 abbiano in comune con ciascuno dei predetti archi solo il punto P_0 ; detta C l'unione delle curve $\alpha_0, \beta_0, \gamma_1, \dots, \gamma_{2\nu}$, il punto P_0 non sia aderente all'insieme $\Gamma - C$. Supporremo che qualora sia $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$ il punto b_0 venga scelto, utilizzando (3.1), anche in modo che β_0 sia un arco Γ -semplice; in tal caso, per uniformità di notazioni, l'arco β_0 sarà indicato anche con $\gamma_{2\nu+1}$. Per ogni $i \in \{1, \dots, 2\nu\}$, nonché per $i = 2\nu + 1$ se $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$, l'estremo diverso da P_0 dell'arco γ_i sarà denotato con Q_i .

Detti u_1, \dots, u_μ i punti interni ad (a_g, b_g) soluzioni dell'equazione $g(u) = P_0$, scegliamo un numero $\sigma > 0$ in modo che gli intervalli $[u_r - \sigma, u_r], [u_r, u_r + \sigma]$, $r = 1, \dots, \mu$, siano a due a due disgiunti e contenuti in $]a_g, b_g[$; inoltre, in modo che tali intervalli siano disgiunti dall'insieme $M(g)$, e alle loro immagini mediante g non appartenga alcuno dei punti $Q_1, \dots, Q_{2\nu}$, né il punto $Q_{2\nu+1}$ se $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$. Pertanto risulta, per ogni $r \in \{1, \dots, \mu\}$:

$$g(u) \neq P_0 \quad \forall u \in [u_r - \sigma, u_r + \sigma] - \{u_r\}, \quad (1)$$

nonché:

$$g(u) \neq Q_i \quad \forall u \in [u_r - \sigma, u_r + \sigma] \quad (2)$$

qualunque sia $i \in \{1, \dots, 2\nu\}$, ed anche per $i = 2\nu + 1$ se $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$. Utilizzando (3.3), (3.2) consideriamo 2μ archi Γ -semplici

$$\gamma'_r = g([u_r - \delta, u_r]), \quad \gamma''_r = g([u_r, u_r + \delta]) \quad r = 1, \dots, \mu \quad (3)$$

con $0 < \delta < \sigma$, che hanno un estremo in P_0 , ed hanno in comune a due a due solo il punto P_0 .

Ci proponiamo di dimostrare che se si sostituisce ciascuno degli archi (3) con un opportuno arco Γ -semplice in esso contenuto, si ottengono 2μ archi ciascuno contenuto in uno dei γ_i con $i \in \{1, \dots, 2\nu\}$, anche con $i = 2\nu + 1$ se $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$; inoltre ciascuno dei γ_i contiene al più uno dei 2μ archi predetti. Da ciò seguirà $\mu \leq \nu$ e quindi l'asserto.

Fissato $r \in \{1, \dots, \mu\}$, mostriamo intanto che esiste $\delta_r < \delta$ tale che:

$$g([u_r - \delta_r, u_r]) \subseteq C. \tag{4}$$

Infatti, detta $\{\varepsilon_n\}$ una successione infinitesima di numeri positivi minori di δ , se per ogni $n \in N$ la curva $g([u_r - \varepsilon_n, u_r])$ fosse non contenuta in C , per ogni $n \in N$ esisterebbe $z_n \in [u_r - \varepsilon_n, u_r]$ tale che $g(z_n) \in \Gamma - C$: allora $z_n \rightarrow u_r$ e quindi $g(z_n) \rightarrow P_0$, donde l'assurdo $P_0 \in \Gamma - C$.

Ciò premesso, riferiamoci dapprima al caso $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$. Fissata una successione $\{\sigma_n\}$ di numeri positivi minori di $\delta_r < \delta < \sigma$, per ogni $n \in N$ la curva $g([u_r - \sigma_n, u_r])$ è per (3.2) un arco Γ -semplice: di conseguenza, siccome $P_0 \notin f([a_f, a_0]) = \alpha_0 - \{P_0\}$ e $f \notin \mathfrak{R}'(\Gamma)$, per (3.6) non può essere $g([u_r - \sigma_n, u_r]) \subseteq f([a_f, a_0])$; esiste allora $v_n \in [u_r - \sigma_n, u_r]$ tale che $g(v_n) \notin \alpha_0$, e quindi per la (4) $g(v_n) \in C - \alpha_0$. Dunque per ogni $n \in N$ il punto $g(v_n)$ appartiene all'unione degli archi γ_i per $i = 1, \dots, 2\nu + 1$, e quindi esiste $i_r \in \{1, \dots, 2\nu + 1\}$ tale da risultare, per infiniti valori di n , $g(v_n) \in \gamma_{i_r}$. Orbene, detto n_0 un tale valore di n e posto $c'_r = g([v_{n_0}, u_r])$, mostriamo che risulta:

$$c'_r \subseteq \gamma_{i_r}. \tag{5}$$

Invero, poiché per (1), (2) alla curva c'_r non appartengono gli estremi di γ_{i_r} , per (3.4) tale curva è contenuta o in γ_{i_r} , o in $\Gamma - \gamma_{i_r}$: ma la seconda eventualità è impossibile, perché esclusi al più un numero finito di valori di n si ha $g(v_n) \in c'_r$, in quanto $v_n \rightarrow u_r$, e per infiniti n risulta $g(v_n) \in \gamma_{i_r}$.

Nel caso $f \notin \mathfrak{R}''(\Gamma)$, siccome si ha pure $f \notin \mathfrak{R}'(\Gamma)$, per (3.6) non può essere $g([u_r - \sigma_n, u_r]) \subseteq f([a_f, a_0]) \cup f([b_0, b_f])$, e quindi, tenuto conto della (1), esiste $v'_n \in [u_r - \sigma_n, u_r]$ tale che $g(v'_n) \notin \alpha_0 \cup \beta_0$, sicché per la (4) si ha $g(v'_n) \in C - (\alpha_0 \cup \beta_0)$. Ragionando come prima si prova allora che esistono $n_0 \in N$ ed $i_r \in \{1, \dots, 2\nu\}$ tali che, posto $c'_r = g([v'_{n_0}, u_r])$, sussista la (5).

Notiamo che c'_r è un arco Γ -semplice con un estremo in P_0 , contenuto in γ'_{i_r} per la (3). Analogamente si conclude che per ogni $r \in \{1, \dots, \mu\}$ esiste un arco Γ -semplice $c''_r \subseteq \gamma''_{i_r}$, con un estremo in P_0 , tale che abbia $c''_r \subseteq \gamma_{j_r}$ con un opportuno $j_r \in \{1, \dots, \mu\}$, o con $j_r \in \{1, \dots, 2\nu + 1\}$ se $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$.

Qualunque siano $r, s \in \{1, \dots, \mu\}$ gli archi c'_r, c'_s , non sono contenuti in un medesimo arco γ_i , altrimenti per (2.5) uno dei due sarebbe contenuto nell'altro, il che è assurdo in quanto $c'_r \cap c'_s \subseteq \gamma'_{i_r} \cap \gamma'_{i_s} = \{P_0\}$. Analogamente si prova che qualunque siano $r, s \in \{1, \dots, \mu\}$ gli archi c'_r, c'_s , e così pure gli archi c''_r, c''_s , non sono contenuti in un medesimo arco γ_i . E dopo ciò il teorema è dimostrato nel caso Γ chiusa.

Supponiamo ora che Γ sia una curva aperta, e che P_0 sia un estremo di Γ : ovviamente basta stabilire la tesi per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $P_0 \in A_0(w) - B(w)$, supponendo, come già detto, che sia $0 < \nu(P_0, w) < +\infty$. Osserviamo che se esiste un tale w che sia elemento di $\mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma)$, posto $\nu(P_0, w) = \nu$ si ha $w \in \mathfrak{R}_0(P_0, 1 + \nu, \Gamma)$: ne segue per (4.3) che risulta $m(P_0, f) = 1 + \nu$

R. Fiorenza: Su alcune nozioni relative alle curve di R^k

$\forall f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, e quindi l'asserto. Perciò possiamo supporre che per ogni $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ tale che $P_0 \in A_0(w) - B(w)$ non sia $w \in \mathfrak{R}'_0(P_0, \Gamma)$, cioè w non appartenga ad $\mathfrak{R}'(\Gamma)$.

Fissati $f, g \in \mathfrak{R}(\Gamma) - \mathfrak{R}'(\Gamma)$ tali che:

$$P_0 \in A_0(f) - B(f), \quad P_0 \in A_0(g) - B(g) \quad , \quad 0 < \nu(P_0, f) < +\infty, 0 < \nu(P_0, g) < +\infty,$$

e posto $\nu(P_0, f) = \nu, \nu(P_0, g) = \mu$, si tratta dunque di far vedere, stante l'arbitrarietà di f e g , che risulta $\mu \leq \nu$.

Orbene, a tale conclusione si perviene con lo stesso procedimento seguito nel caso Γ chiusa; l'unica modifica da apportare è all'inizio, quando si utilizza (5.6), giacché in tale proposizione, nel caso di una curva aperta, interviene una sola delle due curve che abbiamo indicato con α_0 e β_0 . Nel caso nostro interviene solo α_0 , in quanto abbiamo supposto $P_0 \in A_0(f) - B(f)$ e non $P_0 \in B_0(f) - A(f)$; di conseguenza non bisognerà distinguere le eventualità $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$, $f \notin \mathfrak{R}''(\Gamma)$, e il ragionamento fatto nella prima delle due è valido anche nella seconda. ■

(6.3) DEF. Una curva Γ si dice *semplice* quando è priva di punti multipli. Una curva che non è semplice si dice *intrecciata*.

Osserviamo che:

(6.4). Ogni curva intrecciata contiene almeno una curva semplice e chiusa.

Il teorema che segue caratterizza le rappresentazioni parametriche delle curve semplici.

(6.5) TEOR. Si supponga l'esistenza di una rappresentazione parametrica f della curva Γ che abbia la seguente proprietà: la restrizione di f all'intervallo $]a_f, b_f[$ è invertibile, e la sua inversa è continua in ogni punto di $f(]a_f, b_f[)$ che non sia pseudo-estremo di Γ .

Allora Γ è una curva semplice.

Viceversa, se Γ è una curva semplice, tutte le rappresentazioni parametriche di Γ hanno la predetta proprietà.

DIM. Diciamo g la restrizione di f all'intervallo $I =]a_f, b_f[$. Procedendo per assurdo, ammettiamo che esista un punto multiplo di Γ , diciamolo P_0 , sicché per (6.2) risulta $m(P_0, f) \geq 2$. Se $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$ si ha $\nu(P_0, f) = m(P_0, f) \geq 2$, e quindi g non è invertibile, in contrasto con l'ipotesi. Nel caso che P_0 appartenga ad $A(f) \cup B(f)$, ad es. $P_0 \in A(f) = A(g)$, siccome P_0 non è pseudo-estremo si ha $A(f) = A_0(f)$ e quindi $m(P_0, f) = 1 + \nu(P_0, f)$; pertanto risulta $\nu(P_0, f) \geq 1$, e quindi $P_0 \in g(I)$: ne segue per (2.2) che l'inversa di g non è continua in P_0 , il che contraddice l'ipotesi.

Viceversa, supposto che Γ sia semplice, con riferimento ad una fissata rappresentazione parametrica f di Γ diciamo g la restrizione all'interno dell'intervallo base, e diciamo $I =]a, b[$ tale interno. Procedendo per assurdo, ammettiamo che g o non sia invertibile, oppure sia invertibile ma la sua inversa sia discontinua in almeno un punto non pseudo-estremo di Γ .

Se g non è invertibile, esistono due punti distinti t', t'' di I tali che $g(t') = g(t'')$, e quindi posto $P_0 = f(t')$ si ha $\nu(P_0, g) \geq 2$: assurdo in quanto Γ è per ipotesi priva di punti multipli.

Supponiamo allora g invertibile, e l'inversa non continua in un punto $P_0 = g(t_0)$, non pseudo-estremo di Γ : per (2.2) si ha dunque $P_0 \in A(g) \cup B(g)$. Se ad es. $P_0 \in A(g)$, la funzione g deve essere convergente nel punto a , altrimenti P_0 sarebbe pseudo-estremo di Γ , e perciò si ha $m(P_0, f) = 1 + \nu(P_0, f) \geq 2$, in contrasto con l'ipotesi Γ semplice. ■

Per (6.5) e (2.2) è evidente che gli archi semplici sono le curve semplici aperte dotate di due estremi. L'unione di due archi semplici aventi in comune solo un punto P_0 , estremo di entrambi, è ovviamente un arco semplice *passante per* P_0 , ossia un arco semplice al quale P_0 è interno.

L'osservazione seguente evidenzia una interessante proprietà dei punti multipli di una curva; la successiva, che è analoga, si riferisce ad un punto semplice.

(6.6). *Il punto P_0 della curva Γ , multiplo di ordine m , non sia di accumulazione per l'insieme dei punti multipli di Γ .*

Se P_0 è interno a Γ , allora esistono m archi semplici contenuti in Γ , passanti per P_0 ed aventi in comune a due a due solo il punto P_0 .

Se P_0 è un estremo di Γ , allora esistono m archi semplici contenuti in Γ , uno con un estremo in P_0 e gli altri passanti per P_0 , aventi in comune a due a due solo il punto P_0 .

Detta C l'unione degli m archi semplici, esiste un intorno J di P_0 tale che $\Gamma \cap J \subseteq C$.

(6.7). *Il punto P_0 della curva Γ sia semplice, e non sia di accumulazione per l'insieme dei punti multipli di Γ .*

Se P_0 è interno a Γ [è un estremo di Γ], allora esiste un arco semplice $\gamma_0 \subseteq \Gamma$ passante per P_0 [con un estremo in P_0], ed esiste un intorno J di P_0 tale che $\Gamma \cap J \subseteq \gamma_0$.

7. Dimostrazione dei lemmi

DIM. (2.1). Con riferimento ad es. all'insieme $B(f)$, sia $\{Q_n\}$ una successione convergente di punti dell'insieme e sia P_0 il suo limite; si può supporre, senza ledere la generalità, che per ogni $n \in N$ risulti $|Q_n - P_0| < 1/2n$. Per ogni $n \in N$, essendo Q_n valore di aderenza di f nel punto b_f , esiste una successione $(t_{n,k})_{k \in N}$ di punti di $(a_f, b_f) - \{b_f\}$ tendente a b_f e tale che $f(t_{n,k}) \rightarrow Q_n$ per $k \rightarrow \infty$.

È ovvio che si può costruire induttivamente una successione strettamente crescente $\{k_n\}$ di interi positivi tale che qualunque sia $n \in N$, posto $t_{n,k_n} = \tau_n$, si abbia in primo luogo $|\tau_n - b_f| < 1/n$ se $b_f < +\infty$, $\tau_n > n$ se $b_f = +\infty$, in secondo luogo $|f(\tau_n) - Q_n| < 1/2n$ e quindi anche $|f(\tau_n) - P_0| < 1/n$. Si ha allora $\tau_n \rightarrow b_f$, $f(\tau_n) \rightarrow P_0$, e quindi $P_0 \in B(f)$. Pertanto $B(f)$ è un insieme chiuso.

Supposto che $B(f)$ abbia almeno due elementi, diciamoli Q e Q' , dimostriamo che ciascuno punto di $B(f)$, ad es. Q , è di accumulazione per $B(f)$.

Sia $Q = \lim f(t_n)$ con $t_n \rightarrow b_f$, $Q' = \lim f(t'_n)$ con $t'_n \rightarrow b_f$ ($t_n, t'_n \neq b_f$), e sia $|Q - Q'| = \sigma > 0$. Possiamo ovviamente supporre che risulti:

$$|Q' - f(t_n)| > \sigma/2 \quad \forall n \in N. \quad (1)$$

Fissati due interi positivi h ed n , con $h > 2/\sigma$, consideriamo l'insieme non vuoto:

$$T_{n,h} = \{b \in]t_n, b_f[\mid |f(t) - f(t_n)| \leq 1/h \quad \forall t \in [t_n, b]\}$$

e poniamo $\sup T_{n,h} = b_{n,h} \leq b_f$. Proviamo che risulta $b_{n,h} < b_f$, sicché $b_{n,h} \in T_{n,h}$.

Se fosse $b_{n,h} = b_f$, e quindi:

$$|f(t) - f(t_n)| \leq 1/h \quad \forall t \in [t_n, b_f[,$$

siccome $t'_k \rightarrow b_f$ per $k \rightarrow \infty$, esisterebbe $k_n \in \mathbb{N}$ tale da risultare $|f(t'_k) - f(t_n)| \leq 1/h \forall k > k_n$. Ne seguirebbe $|Q' - f(t_n)| \leq 1/h < \sigma/2$ in contrasto con la (1).

Posto $|f(b_{n,h}) - f(t_n)| = \alpha_{n,h}$ risulta $\alpha_{n,h} \leq 1/h$: proviamo che più precisamente si ha $\alpha_{n,h} = 1/h$. Per assurdo ammesso che sia $\alpha_{n,h} < 1/h$, diciamo $\delta_{n,h}$ un numero positivo minore di b_f tale che, per ogni $t \in [b_{n,h}, b_{n,h} + \delta_{n,h}]$, si abbia $|f(t) - f(b_{n,h})| < 1/h - \alpha_{n,h}$ e quindi $|f(t) - f(t_n)| \leq 1/h$. Ne segue che il punto $b_{n,h} + \delta_{n,h}$ appartiene all'insieme $T_{n,h}$, in contrasto con la definizione di $b_{n,h}$.

Essendo $|f(b_{n,h})| \leq 1/h + |f(t_n)|$, per ogni fissato h la successione $(f(b_{n,h}))_{n \in \mathbb{N}}$ è limitata e quindi se ne può estrarre una convergente: diciamola $(f(b_{r_n,h}))_{n \in \mathbb{N}}$, e diciamo Q_h il suo limite. Dalla relazione $|f(b_{r_n,h}) - f(t_{r_n})| = \alpha_{r_n,h} = 1/h$ consegue $|Q_h - Q| = 1/h$, e quindi $Q_h \neq Q$ nonché $Q_h \rightarrow Q$ per $h \rightarrow \infty$; d'altra parte, poiché $b_{r_n,h} \in]t_{r_n}, b_f[$ e $t_{r_n} \rightarrow b_f$, per ogni fissato h risulta $b_{r_n,h} \rightarrow b_f$ per $n \rightarrow \infty$ e perciò $Q_h \in B(f)$. Pertanto Q è punto di accumulazione per l'insieme $B(f)$.

DIM. (2.2). Posto $(a, b) = I$ e detto t_0 un punto di I , supponiamo f^{-1} continua nel punto $P_0 = f(t_0)$. Esaminando dapprima il caso I aperto ammettiamo che sia $P_0 \in A(f) \cup B(f)$, ad es. $P_0 \in A(f)$: esiste dunque una successione $\{t_n\}$ di punti di I tale che $t_n \rightarrow a, f(t_n) \rightarrow P_0$. Posto $P_n = f(t_n)$ si ha allora $f^{-1}(P_n) \rightarrow a, P_n \rightarrow P_0$ e quindi $f^{-1}(P_0) = a$, donde $t_0 = a$: assurdo perché $a \notin I$. Nel caso I semiaperto si procede analogamente.

Viceversa, esaminando in primo luogo il caso I aperto, supponiamo che sia $P_0 = f(t_0) \notin A(f) \cup B(f)$. Procedendo per assurdo, ammettiamo che f^{-1} non sia continua in P_0 , cioè che esista un intorno J di t_0 tale che, per ogni $n \in \mathbb{N}$, esiste $P_n \in f(I)$ per il quale si ha: $|P_n - P_0| < 1/n, f^{-1}(P_n) \notin J$. Posto $f^{-1}(P_n) = t_n$, la successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: sia $\tau_0 = \lim t_n$. Siccome $f(t_n) = P_n \rightarrow P_0$, non può essere τ_0 estremo di I , altrimenti sarebbe $P_0 \in A(f) \cup B(f)$ in contrasto con l'ipotesi: dunque risulta $\tau_0 \in I$ e quindi $f(t_0) = P_0 = \lim f(t_n) = f(\tau_0)$. Essendo f invertibile ne segue $t_0 = \tau_0$, quindi $t_n \rightarrow t_0$ in contrasto col fatto che $t_n = f^{-1}(P_n) \notin J \forall n \in \mathbb{N}$.

Nel caso I semiaperto, ad es. a sinistra, supposto $P_0 \notin A(f)$ col discorso precedente si perviene ad un punto $\tau_0 \neq a$, quindi si ha ancora $\tau_0 \in I$: ciò conduce come prima nell'assurdo.

DIM. (2.3). Sia $\{P_n\}$ una successione di punti di Γ tendente a P_0 , e sia $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Posto $P_n = f(t_n) \forall n \in \mathbb{N}$, la successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta. Il punto $t_0 = \lim t_n$ è interno ad (a_f, b_f) , altrimenti sarebbe $P_0 \in A(f) \cup B(f)$ in contrasto con l'ipotesi: pertanto $P_0 = \lim f(t_n) = f(t_0)$, donde $P_0 \in \Gamma$.

Per dimostrare la seconda asserzione dell'enunciato procediamo per assurdo, ammettendo che sia $v(P_0, f) = +\infty$. Esiste allora una successione invertibile di punti di (a_f, b_f) , diciamola $\{t_n\}$, tale che $f(t_n) = P_0 \forall n \in \mathbb{N}$. Supposta $\{t_n\}$ regolare, dato che si può sostituire con una estratta, sia $t_0 = \lim t_n$. Non può essere t_0 interno ad (a_f, b_f) , perché $M(f)$ non ha punti di accumulazione interni ad (a_f, b_f) : sia ad es. $t_0 = a_f$. Dunque $P_0 \in A(f)$, sicché $f \notin \mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma)$. D'altra parte, siccome a_f è di accumulazione per $M(f)$ in quanto $t_n \rightarrow a_f$, si ha $f \notin \mathfrak{R}'(\Gamma)$; ne segue che $f \notin \mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma)$: ciò è banale nel caso $f \notin \mathfrak{R}''(\Gamma)$, mentre nel caso $f \in \mathfrak{R}''(\Gamma)$ si deduce dal fatto che $P_0 \in A(f)$. Ma si ha pure $f \notin \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma)$, in quanto $f \notin \mathfrak{R}'(\Gamma)$, e pertanto, in contrasto con l'ipotesi, f non appartiene ad alcuno degli insiemi $\mathfrak{R}_i^0(P_0, \Gamma)$ con $i = 0, 1, 2$.

DIM. (2.4). Per l'ipotesi esiste $g \in \mathfrak{R}(\gamma)$ convergente negli estremi dell'intervallo base a limiti distinti, e invertibile con inversa continua. Detto f un arbitrario elemento di $\mathfrak{R}(\gamma)$,

dimostriamo dapprima che è invertibile la restrizione di f all'intervallo aperto $]a_f, b_f[$.

Per assurdo esistano due punti distinti t_1, t_2 di $]a_f, b_f[$ tali che $f(t_1) = f(t_2)$. Detto I un intervallo compatto contenuto in $]a_f, b_f[$ al quale t_1 e t_2 siano interni, l'insieme non vuoto $I \cap M(f)$ è finito; è possibile allora scegliere un numero $\delta > 0$ in modo che gli intervalli $I_r = [t_r - \delta, t_r + \delta]$, $r = 1, 2$ non solo siano disgiunti e contenuti in I , ma siano anche tali da risultare $I_r \cap M(f) = \{t_r\}$: di conseguenza le restrizioni f_1, f_2 di f ad I_1, I_2 sono funzioni invertibili, e i rispettivi codomini γ_1, γ_2 sono due curve contenute in γ aventi in comune solo il punto $P_0 = f_1(t_1) = f_2(t_2)$. Siccome per ogni $r \in \{1, 2\}$ la funzione $\varphi_r = g^{-1} \circ f_r$ definita nell'intervallo I_r è strettamente monotona in quanto continua e invertibile, il punto $u_0 = g^{-1}(P_0) = \varphi_r(t_r)$ è interno al codominio J_r di φ_r : dunque l'intervallo aperto $\overset{\circ}{J}_1 \cap \overset{\circ}{J}_2$ è non vuoto. Se allora v_0 è un punto di tale intervallo diverso da u_0 , sicché il punto $Q_0 = g(v_0)$ è diverso da P_0 , per ogni $r \in \{1, 2\}$ esiste $\tau_r \in I_r$ tale $v_0 = \varphi_r(\tau_r)$, quindi tale che $Q_0 = g(\varphi_r(\tau_r)) = f_r(\tau_r)$: pertanto si ha $Q_0 \in \gamma_1 \cap \gamma_2 - \{P_0\}$. Ma ciò è assurdo, essendo $\gamma_1 \cap \gamma_2 = \{P_0\}$.

Dunque la restrizione f_0 di f ad $]a_f, b_f[$ è invertibile.

Essendo la funzione $\varphi = g^{-1} \circ f_0$ strettamente monotona, in quanto continua e invertibile, i limiti a', b' di φ negli estremi di (a_f, b_f) sono distinti; l'uguaglianza $f_0 = g \circ \varphi$ comporta, per le ipotesi poste su g , che f_0 è convergente nei predetti estremi, e che i relativi limiti, ossia i limiti di g in a' e b' , sono distinti.

Dunque la funzione f è convergente in a_f e in b_f a limiti distinti, diciamoli rispettivamente P' e P'' .

Osserviamo ora che, essendo il codominio di φ incluso in $]a_g, b_g[$, detta g_0 la restrizione di g ad $]a_g, b_g[$, per ogni $t \in]a_f, b_f[$ il punto $g(\varphi(t)) = f_0(t)$ appartiene al codominio di g_0 , ossia all'insieme di definizioni di g_0^{-1} . Siccome g_0^{-1} è continua, posto $A(g) = A_0(g) = \{Q'\}$ e $B(g) = B_0(g) = \{Q''\}$, poiché $A(g_0) \cup B(g_0) = \{Q', Q''\}$ per (1.2) si ha:

$$f(t) = f_0(t) \notin \{Q', Q''\} \quad \forall t \in]a_f, b_f[. \quad (1)$$

In base alla (1) dimostriamo che risulta:

$$\{P', P''\} = \{Q', Q''\}. \quad (2)$$

Sia $\{u_n\}$ una successione di punti di (a_g, b_g) tendente ad a_g , e per ogni $n \in N$ sia $t_n \in (a_f, b_f)$ tale che:

$$g(u_n) = f(t_n). \quad (3)$$

La successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: posto $t_0 = \lim t_n$, il punto t_0 è un estremo di (a_f, b_f) , altrimenti dalla (3) seguirebbe $f(t_0) \in A(g)$ e quindi $f(t_0) = Q'$ in contrasto con la (1). Pertanto $\lim f(t_n)$ è un elemento di $A(f) \cup B(f) = \{P', P''\}$: sia ad esempio $\lim f(t_n) = P'$. Siccome $\lim g(u_n) = Q'$, per la (3) si ha $P' = Q'$. Analogamente, detta $\{v_n\}$ una successione di punti di (a_g, b_g) tendente a b_g , sicché $\lim g(v_n) = Q''$, si costruisce una successione $\{\tau_n\}$ di punti di (a_f, b_f) tale che $g(v_n) = f(\tau_n)$ e $\lim f(\tau_n) \in \{P', P''\}$. Non può essere $\lim f(\tau_n) = P'$, altrimenti si avrebbe $P' = Q''$ e quindi l'assurdo $Q' = Q''$: pertanto si ha $\lim f(\tau_n) = P''$ e quindi $P'' = Q''$. La (2) è così acquisita.

Da (1) e (2) consegue:

$$f(t) \notin \{P', P''\} \quad \forall t \in]a_f, b_f[\quad (4)$$

e ciò, essendo $\{P', P''\} = A(f) \cup B(f) = A(f_0) \cup B(f_0)$, per (2.2) implica che f_0^{-1} è continua. Se (a_f, b_f) è aperto, resta provato che f è un omeomorfismo.

Se (a_g, b_g) è semiaperto, ad es. a destra, siccome f_0 è invertibile e per la (4) $f(t) \neq f(a_f) \forall t \in]a_f, b_f[$, è chiaro che f è invertibile; la continuità dell'inversa di f segue poi da (2.2), in quanto per ogni $t \in]a_f, b_f[$ si ha $f(t) \notin B(f) = \{P''\}$: ciò per $t \neq a_f$ segue da (4), e per $t = a_f$ segue dal fatto che $f(a_f) = P' \neq P''$.

Per verificare che f è un omeomorfismo anche nel caso (a_f, b_f) compatto, basta constatare che anche in tal caso la f è invertibile: ma ciò discende dall'invertibilità di f_0 , dal fatto che $f(a_f) = P' \neq P'' = f(b_f)$, e dalle relazioni, conseguenza della (4), $f(t) \neq f(a_f)$, $f(t) \neq f(b_f) \forall t \in]a_f, b_f[$.

In virtù della (4) i punti interni a γ sono i corrispondenti dei punti interni ad (a_f, b_f) . Dalla (4) consegue poi che se (a_f, b_f) è aperto, i punti P' e P'' limiti di f in a_f e b_f non appartengono a γ , e da quanto si è detto nel caso (a_f, b_f) semiaperto consegue che in tal caso uno solo dei punti P', P'' appartiene a γ : pertanto se γ è un arco semplice, qualunque sia $f \in \mathfrak{R}(\gamma)$ l'intervallo (a_f, b_f) è necessariamente compatto.

DIM. (2.5). Siano $f \in \mathfrak{R}(\gamma)$, $f_1 \in \mathfrak{R}(\gamma_1)$, $f_2 \in \mathfrak{R}(\gamma_2)$, e per semplicità diciamo $[a, b]$, $[a_1, b_1]$, $[a_2, b_2]$ i rispettivi intervalli base, che sono compatti per (2.4). Per fissare le idee, sia $f(a) = f_1(a_1) = f_2(a_2) = P_0$.

Per $i \in \{1, 2\}$, essendo $\gamma_i \subseteq \gamma$ ha senso la funzione $\varphi_i = f^{-1} \circ f_i$, definita nell'intervallo $[a_i, b_i]$, a valori in $[a, b]$, continua e invertibile. Essendo φ_i strettamente monotona, il suo codominio $\varphi_i([a_i, b_i])$ è l'intervallo chiuso di estremi $\varphi_i(a_i) = f^{-1}(P_0) = a$ e $\varphi_i(b_i)$, ossia, posto $a'_i = \varphi_i(b_i)$, è l'intervallo $[a, a'_i]$. Essendo $f_i = f_0 \circ \varphi_i$, e quindi:

$$\gamma_i = f_i([a_i, b_i]) = f(\varphi_i([a_i, b_i])) = f([a, a'_i]),$$

se ad es. $a'_1 \leq a'_2$ si ha $\gamma_1 = f([a, a'_1]) \subseteq f([a, a'_2]) = \gamma_2$, donde $\gamma_1 \subseteq \gamma_2$.

DIM. (2.6). Sia γ un ciclo semplice, unione degli archi semplici γ_1, γ_2 aventi in comune soltanto gli estremi P e Q . Tenuto conto di (2.4), siano $f_1 \in \mathfrak{R}(\gamma_1)$ e $f_2 \in \mathfrak{R}(\gamma_2)$, di intervalli base rispettivi $[0, 1]$ e $[1, 2]$ e tali che $f_1(1) = f_2(1) = Q$. Un elemento di $\mathfrak{R}(\Gamma)$ è la funzione f definita in $[0, 2]$ le cui restrizioni a $[0, 1]$ e $[1, 2]$ sono f_1, f_2 : ovviamente f è invertibile in $[0, 2]$ e converge in 0 e in 2 allo stesso limite P .

Viceversa se una curva γ ammette una rappresentazione parametrica f che converge negli estremi dell'intervallo base allo stesso limite P_0 , corrispondente ad es. di a_f , e se f è invertibile in $]a_f, b_f[$, scelto un punto $c \in]a_f, b_f[$ le curve $\gamma_1 = f([a_f, c])$, $\gamma_2 = f([c, b_f]) \cup \{P_0\}$ sono archi semplici aventi in comune soltanto gli estremi e risulta $\gamma = \gamma_1 \cup \gamma_2$.

DIM. (3.1). Indicheremo con g la restrizione di f ad I , e porremo $I = (\alpha, \beta)$.

Supponiamo che la curva $\gamma_0 = f(I)$ sia una linea Γ -semplice, sicché, essendo $g \in \mathfrak{R}(\gamma_0)$, per (2.4) la funzione g è invertibile con inversa continua. Preliminarmente mostriamo che risulta:

$$f(\overset{\circ}{I}) \cap A(g) = \emptyset, \quad f(\overset{\circ}{I}) \cap B(g) = \emptyset. \quad (1)$$

Negando la (1), esiste $t_0 \in \dot{I}$ tale che ad esempio si abbia $f(t_0) = P_0 \in A(g)$: se $\alpha \in I$, essendo $A(g) = \{g(\alpha)\}$ si ha $g(t_0) = f(t_0) = g(\alpha)$, in contrasto con l'invertibilità di g ; se $\alpha \notin I$, sicché I è aperto o semiaperto a sinistra, per (2.2) si ha l'assurdo che g^{-1} non è continua in P_0 .

Acquisita la (1), per dimostrare che è soddisfatta la condizione c_1 dell'enunciato supponiamo (a_f, b_f) non compatto e neghiamo l'asserto: se (a_f, b_f) è semiaperto a sinistra [a destra], esiste $t_0 \in \dot{I}$ tale che $f(t_0) \in A(f)$ [$f(t_0) \in B(f)$]; se (a_f, b_f) è aperto, esiste $t_0 \in \dot{I}$ tale che $f(t_0) \in A(f) \cup B(f)$. Ad esempio, posto $f(t_0) = P_0$, sia:

$$P_0 \in A(f). \quad (2)$$

Se $\alpha = a_f$ si ha $A(f) = A(g)$, e la (2) contraddice la (1). Supposto $\alpha > a_f$, per la (2) esiste una successione $\{t_n\}$ di punti di $]a_f, \alpha[$ tendente ad a_f tale che $P_n = f(t_n) \rightarrow P_0$; per ogni $n \in N$, essendo f continua in t_n , siccome $M(f)$ è privo di punti di accumulazione interni ad (a_f, b_f) esiste $t'_n \in]a_f, t_n[- M(f)$ tale che $|f(t'_n) - f(t_n)| < 1/n$. Posto $P'_n = f(t'_n)$ si ha allora $P'_n \in \Gamma - \gamma_0 \forall n \in N$ e $P'_n \rightarrow P_0$: siccome $t'_n \rightarrow a_f$ ne segue che il punto P_0 , interno a γ_0 in quanto $P_0 \notin A(g) \cup B(g)$ per la (1), è aderente all'insieme $\Gamma - \gamma_0$. Ma ciò è assurdo perché γ_0 è una linea Γ -semplice.

Dimostriamo ora che è soddisfatta la condizione c_2 dell'enunciato. La funzione g , essendo elemento di $\mathfrak{R}(\gamma_0)$, per (2.4) è convergente negli estremi di I a limiti distinti: di conseguenza anche f gode di tale proprietà. Per dimostrare che $\dot{I} \cap M(f) = \emptyset$, procedendo per assurdo ammettiamo che esista un punto $\tau_0 \in \dot{I} \cap M(f)$, sicché esiste $\tau'_0 \in (a_f, b_f) - \{\tau_0\}$ tale che $f(\tau'_0) = f(\tau_0)$. Per l'invertibilità di g non può essere $\tau'_0 \in I$ e quindi deve essere $\tau'_0 \in [a_f, \alpha] \cup]\beta, b_f]$. Supposto ad esempio $\tau'_0 \in [a_f, \alpha]$, se risulta $a_f = \alpha$ e quindi $A(f) = A(g)$, essendo $\tau'_0 = a_f$ si ha $f(\tau'_0) \in A(f) = A(g)$: ma ciò, dato che $f(\tau'_0) = f(\tau_0) \in f(\dot{I})$, è in contrasto con la (1). Se risulta $a_f < \alpha$, esiste una successione $\{t_n\}$ tendente a τ'_0 di punti di $(a_f, b_f) - I$ distinti da τ'_0 : ovviamente è possibile scegliere tale successione in modo che per ogni $n \in N$ si abbia $t_n \notin M(f)$, sicché per ogni $n \in N$ il punto $P_n = f(t_n)$ appartiene a $\Gamma - \gamma_0$. Posto $Q_0 = f(\tau'_0) = f(\tau_0)$, poiché $P_n \rightarrow Q_0$ ne segue che il punto Q_0 interno a γ_0 è aderente a $\Gamma - \gamma_0$: ma ciò è assurdo in quanto γ_0 è una linea Γ -semplice.

Viceversa, supposto che siano soddisfatte le condizioni c_1 e c_2 , proviamo che la curva $\gamma_0 = f(I)$ è una linea Γ -semplice.

Per la c_2 è chiaro che la funzione g è invertibile. L'inversa di g è continua se I è compatto; per dimostrare la continuità di g^{-1} nel caso I aperto, per (2.2) si tratta di far vedere che risulta:

$$g(I) \cap A(g) = \emptyset, \quad g(I) \cap B(g) = \emptyset. \quad (3)$$

Dimostriamo ad es. la prima delle (3), che si può scrivere, essendo I aperto:

$$g(\dot{I}) \cap A(g) = \emptyset. \quad (4)$$

Qualora abbia senso $f(\alpha)$, se esistesse $t_0 \in \dot{I}$ tale che $g(t_0) \in A(g)$, ossia tale che $f(t_0) = f(\alpha)$, essendo $t_0 \neq \alpha$ si avrebbe $\dot{I} \cap M(f) \neq \emptyset$ in contrasto con la condizione c_2 . Qualora $f(\alpha)$ non abbia senso, cioè se $\alpha = a_f \notin (a_f, b_f)$, risulta $A(f) = A(g)$ e l'intervallo (a_f, b_f) è aperto o semiaperto a sinistra: la (4) consegue allora dalla condizione c_1 .

Per dimostrare la continuità di g^{-1} nel caso I semiaperto, ad es. a sinistra, per (2.2) si tratta di far vedere che sussiste la prima delle (3), cioè che vale la (4) ed inoltre si ha:

$$g(\beta) \notin A(g). \quad (5)$$

La (4) è già acquisita. Quanto alla (5), detto Q il limite nel punto α di f , e quindi di g , sicché $A(g) = \{Q\}$, basta osservare che per la condizione c_2 si ha $f(\beta) \neq Q$, ossia $g(\beta) \neq Q$.

In definitiva abbiamo acquisito che g è un omeomorfismo, e quindi, tenuto conto della condizione c_2 , che γ_0 è una linea semplice. Se γ_0 non fosse Γ -semplice, esisterebbe almeno un punto $Q_0 = g(\tau_0)$, interno a γ_0 , aderente a $\Gamma - \gamma_0$: mostriamo che in tale ipotesi si perviene ad un assurdo. Dunque esiste una successione $\{t_n\}$ di punti di (a_f, b_f) tale che $f(t_n) \in \Gamma - \gamma_0 \forall n \in N$ e $f(t_n) \rightarrow Q_0$; la $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: essendo τ_0 interno ad I e $t_n \notin I \forall n \in N$, posto $t_0 = \lim t_n$ si ha $t_0 \neq \tau_0$. Orbene, se t_0 è interno ad (a_f, b_f) si ha $f(t_0) = \lim f(t_n) = Q_0 = f(\tau_0)$, sicché $\tau_0 \in \overset{\circ}{I} \cap M(f)$ in contrasto con la condizione c_2 ; se t_0 è un estremo di (a_f, b_f) , ad es. $t_0 = a_f$, da $t_n \rightarrow a_f$ e $f(t_n) \rightarrow Q_0$ segue $Q_0 \in A(f)$. Tale conclusione, se (a_f, b_f) non è compatto contraddice la condizione c_1 , in quanto $Q_0 = g(\tau_0) \in f(\overset{\circ}{I})$; se (a_f, b_f) è compatto, implica $f(a_f) = f(\tau_0)$ e quindi $\tau_0 \in \overset{\circ}{I} \cap M(f)$, assurdo per la c_2 .

DIM. (3.2). Scelto un elemento w di $\mathfrak{R}(\gamma)$ e detta g la restrizione di f ad I , ha senso la funzione $\varphi = w^{-1} \circ g$, il cui codominio è un intervallo $J \subseteq (a_w, b_w)$: siccome $w(J) = w(\varphi(I)) = g(I) = \gamma'$, la restrizione w_0 di w a J appartiene ad $\mathfrak{R}(\gamma')$. Per (2.4) la w è un omeomorfismo, ed è convergente negli estremi di J a limiti distinti: allora anche w_0 è un omeomorfismo, ed è convergente negli estremi di J a limiti distinti. Pertanto γ' è una linea Γ -semplice.

Siccome anche g è un elemento di $\mathfrak{R}(\gamma')$, per (2.4) anche g è un omeomorfismo e perciò φ è strettamente monotona: ne segue che φ trasforma punti interni ad I in punti interni a J . Ancora per (2.4) ciascun punto P_0 interno a γ' è l'immagine mediante g di un punto t_0 interno ad I , sicché $\varphi(t_0)$ è interno a J : poiché $\overset{\circ}{J} \subseteq]a_w, b_w[$, il punto P_0 , corrispondente mediante w di $\varphi(t_0)$, è dunque interno a γ .

Supposto che γ sia una linea Γ -semplice, mostriamo che anche γ' è una linea Γ -semplice. Negando tale asserzione, esistono P_0 interno a γ' e una successione $\{P_n\}$ di punti di $\Gamma - \gamma'$ tali che $P_n \rightarrow P_0$. Ovviamente dalla $\{P_n\}$ si può estrarre una successione di punti di γ : infatti se esistesse $n_0 \in N$ tale che $P_n \in \Gamma - \gamma \forall n > n_0$, si avrebbe $P_0 \in \overline{\Gamma - \gamma}$, assurdo perché P_0 è interno a γ e γ è una linea Γ -semplice. Possiamo dunque supporre che $P_n \in \gamma \forall n \in N$, e quindi si ha $P_n \in \gamma - \gamma' \forall n \in N$.

Scelto un elemento w di $\mathfrak{R}(\gamma)$, come si è visto all'inizio esiste un intervallo $J \subseteq (a_w, b_w)$ tale che $\gamma' = w(J)$, sicché $P_0 = w(u_0)$ con $u_0 \in \overset{\circ}{J}$, e per ogni $n \in N$ esiste $u_n \in (a_w, b_w) - J$ tale che $P_n = w(u_n)$; la successione $\{u_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: posto $v_0 = \lim u_n$, si ha $v_0 \neq u_0$.

Se $v_0 \in (a_w, b_w)$ si ha $w(u_0) = \lim w(u_n) = \lim P_n = P_0 = w(u_0)$, il che è assurdo per l'invertibilità di w . Se v_0 è un estremo dell'intervallo (a_w, b_w) non appartenente ad esso, ad es. $v_0 = a_f$, l'intervallo è aperto o semiaperto a sinistra: utilizzando (3.1) con $f = w$ ed $I = (a_w, b_w)$, tenuto conto che γ è una linea Γ -semplice si deduce che l'immagine mediante w dell'intervallo $]a_w, b_w[$ è disgiunta da $A(w)$, in contrasto col fatto che il punto P_0 , elemento della predetta immagine in quanto uguale a $w(u_0)$, appartiene ad $A(w)$ perché $P_0 = \lim w(u_n)$ e $\lim u_n = v_0 = a_f$.

DIM. (3.3). Scegliamo un numero positivo δ in modo che ciascuno degli intervalli $[\tau_0 - \delta, \tau_0[$, $]\tau_0, \tau_0 + \delta]$ sia contenuto in $]a_w, b_w]$ e disgiunto da $M(w)$.

Nel caso $P_0 \notin A(w) \cup B(w)$, tenuto conto della continuità di w è possibile scegliere δ anche in modo che le immagini mediante w di $]\tau_0 - \delta, \tau_0[$ e $]\tau_0, \tau_0 + \delta[$ siano disgiunte dagli insiemi $A(w), B(w)$, in quanto per (2.1) tali insiemi sono chiusi. Ma ciò è possibile anche negli altri casi previsti nell'enunciato: se ad es. $P_0 \in A_0(w) - B(w)$, l'insieme $A(w)$ è costituito dal solo punto P_0 , che non appartiene alle immagini dei due intervalli perché questi sono disgiunti da $M(w)$; tale circostanza, se $P_0 \in A_0(w) \cap B_0(w)$, si presenta sia per $A(w)$ che per $B(w)$.

Le curve $w[\tau_0 - \delta, \tau_0]$ e $w([\tau_0, \tau_0 + \delta])$ sono archi Γ -semplici per (3.1), hanno un estremo in P_0 , ed hanno in comune solo il punto P_0 .

DIM. (3.4). Ammettiamo che le inclusioni $\gamma_0 \in \gamma^*$, $\gamma_0 \subseteq \Gamma - \gamma^*$ siano entrambe false. Esistono allora $\alpha, \beta \in]a_0, b_0[$ tali che $f(\alpha) \notin \gamma^*$, $f(\beta) \in \gamma^*$. Poiché l'insieme:

$$T = \{t \in]a_f, b_f[/ f(t) \notin \gamma^*\}$$

è aperto in quanto l'arco semplice γ^* per (2.4) è un insieme chiuso, essendo $\alpha \in T \cap]a_0, b_0[$ esistono due punti $t', t'' \in]a_0, b_0[$ tali che $t' < \alpha < t''$, $[t', t''] \subset T$. Posto:

$$\xi_0 = \inf\{\xi \in]a_0, \alpha[/ [\xi, \alpha] \subset T\}, \quad \eta_0 = \sup\{\eta \in]\alpha, b_0[/ [\alpha, \eta] \subset T\}, \quad (1)$$

risulta $]\xi_0, \eta_0[\subseteq T \cap]a_0, b_0[$, e l'intervallo a primo membro non coincide con $]a_0, b_0[$ perché il punto β di $]a_0, b_0[$ non appartiene a T . Sia ad es. $\xi_0 \neq a_0$: allora il punto $P_0 = f(\xi_0)$ appartiene alla curva γ_0 , e quindi per l'ipotesi non è estremo di γ^* . Mostriamo che $P_0 \in \gamma^*$, e quindi che P_0 è interno a γ^* . Infatti per ogni $\xi \in]a_0, \xi_0[$ non risulta $[\xi, \alpha] \subset T$, sicché esiste $\xi' \in]\xi, \alpha[$ tale che $f(\xi') \in \gamma^*$; più precisamente ξ' appartiene a $[\xi, \xi_0]$ in quanto $]\xi_0, \alpha[\subset T$. Ne consegue che esiste una successione $\{\tau_n\}$ di punti di $]a_0, \xi_0[$ tendente a ξ_0 tale che $f(\tau_n) \in \gamma^* \forall n \in \mathbb{N}$: siccome $f(\tau_n) \rightarrow P_0$ e γ^* è un insieme chiuso, se ne deduce che $P_0 \in \gamma^*$.

D'altra parte, per la prima delle (1), qualunque sia $n \in \mathbb{N}$ esiste $\xi_n \in]\xi_0, \xi_0 + 1/n[$ tale che $\xi_n < \alpha$ e $[\xi_n, \alpha] \subset T$: dunque per ogni $n \in \mathbb{N}$ il punto $P_n = f(\xi_n)$ appartiene a $\Gamma - \gamma^*$, e si ha $P_n \rightarrow P_0$. Pertanto il punto P_0 interno a γ^* è aderente a $\Gamma - \gamma^*$, il che è assurdo in quanto γ^* è un arco Γ -semplice.

Supponiamo ora che f sia convergente in a_0 e in b_0 allo stesso limite, e diciamo f_0 la restrizione di f ad $]a_0, b_0[$, sicché $f_0 \in \mathfrak{R}(\gamma_0)$. Se fosse $\gamma_0 \subseteq \gamma^*$, per (3.2) la curva γ_0 sarebbe una linea semplice, il che è assurdo in quanto i limiti di f_0 in a_0 e b_0 non sono distinti. In virtù di quanto già acquisito, non essendo $\gamma_0 \subseteq \gamma^*$ risulta $\gamma_0 \subseteq \Gamma - \gamma^*$.

DIM. (3.5). Supposto ad es. che t_0 sia l'estremo sinistro di I , proveremo che esistono $\tau \in \overset{\circ}{I}$ ed $r \in \{1, \dots, p\}$ tali da risultare:

$$f(]t_0, \tau[) \subseteq \gamma_r - \{P_0\}. \quad (1)$$

Detti Q_1, \dots, Q_p gli estremi diversi da P_0 rispettivamente degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_p$, sia ρ un numero positivo minore delle distanze $|Q_1 - P_0|, \dots, |Q_p - P_0|$, e sia t_1 un punto interno ad I tale da risultare $|f(t) - P_0| < \rho \forall t \in [t_0, t_1]$. Per l'ipotesi posta su $f(I)$ si ha:

$$f([t_0, t_1]) \subseteq \bigcup_{i=1}^p \gamma_i - \{Q_1, \dots, Q_p\}. \quad (2)$$

Preliminarmente dimostriamo che l'insieme:

$$T = \{t \in]t_0, t_1[/ f(t) = P_0\}$$

è vuoto o finito. Ciò è ovvio se t_0 è interno ad (a_f, b_f) , dato che $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Supposto allora $t_0 = a_f$, per assurdo ammettiamo che T sia infinito, e rappresentiamo T mediante una successione $\{\xi_n\}$ strettamente decrescente, il cui limite è necessariamente a_f : pertanto l'intervallo $]a_f, \xi_1]$, incluso in $]t_0, t_1[$, è l'unione per $n \in N$ degli intervalli $] \xi_{n+1}, \xi_n]$, nei cui estremi la f assume il valore P_0 e nei cui punti interni la f non assume il valore P_0 né assume, per la (2), alcuno dei valori Q_1, \dots, Q_p . Qualunque sia $n \in N$, essendo $f(\xi_{n+1}) = f(\xi_n)$, per (3.4) la curva $f(] \xi_{n+1}, \xi_n])$ è contenuta in $\Gamma - \gamma_i \forall i \in \{1, \dots, p\}$, e quindi è contenuta in $\Gamma - C$, essendo C l'unione degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_p$. Si ha dunque:

$$f(]a_f, \xi_1]) - \{P_0\} = \bigsqcup_{n \in N} f(] \xi_{n+1}, \xi_n]) \subseteq \Gamma - C,$$

e tale relazione è assurda, perché l'insieme a primo membro è contenuto in $f(I)$, e quindi per l'ipotesi è contenuto in C .

Essendo T vuoto o finito, esiste un punto $\tau \in]t_0, t_1[$ tale che $f(t) \neq P_0 \forall t \in]t_0, \tau[$. Pertanto qualunque sia $i \in \{1, \dots, p\}$ alla curva $\gamma_0 = f(]t_0, \tau])$ non appartengono gli estremi di γ_i : per (3.4) si ha allora o $\gamma_0 \subseteq \gamma_i$ o $\gamma_0 \subseteq \Gamma - \gamma_i$. Ovviamente esiste $r \in \{1, \dots, p\}$ tale che per $i = r$ sussiste la prima delle precedenti inclusioni: infatti se per ogni i valesse la seconda, si avrebbe $\gamma_0 \subseteq \Gamma - C$ in contrasto col fatto che $\gamma_0 \subseteq f(I) \subseteq C$. Siccome $P_0 \notin \gamma_0$, il predetto r e il punto τ sono tali da verificare la (1).

DIM. (3.6). Supposto ad es. $I =]a_f, a_0]$, ammettiamo che esista un arco Γ -semplice γ^* , con un estremo in P_0 , tale che sia $\gamma^* - \{P_0\} \subseteq f(]a_f, a_0])$; se t_1 è un punto di $]a_f, a_0]$, posto $\gamma_1 = f(]a_f, t_1])$ si ha allora:

$$\gamma^* - \{P_0\} \subseteq \gamma_1 \cup f(]t_1, a_0]). \quad (1)$$

Detto Q_0 l'estremo di γ^* diverso da P_0 , fissiamo t_1 in modo che si abbia $|f(t) - P_0| < |P_0 - Q_0| \forall t \in]a_f, t_1[$, sicché alla curva γ_1 non appartengono gli estremi di γ^* . Per (3.4) risulta allora $\gamma_1 \subseteq \gamma^*$ oppure $\gamma_1 \subseteq \Gamma - \gamma^*$: la prima inclusione non può sussistere, altrimenti per (3.2) γ_1 sarebbe un arco Γ semplice e quindi per (3.1) sarebbe $]a_f, t_1[\cap M(f) = \emptyset$ in contrasto con l'ipotesi; pertanto si ha $\gamma_1 \subseteq \Gamma - \gamma^*$ e dalla (1) consegue:

$$\gamma^* - \{P_0\} \subseteq f(]t_1, a_0]).$$

Ne segue che se $\{P_n\}$ è una successione di punti di $\gamma^* - \{P_0\}$ tendente a P_0 , per ogni $n \in N$ esiste $\tau_n \in]t_1, a_0]$ tale che $P_n = f(\tau_n)$; la successione $\{\tau_n\}$ si può supporre convergente, dato che può essere sostituita con una estratta, sicché per il suo limite τ_0 si ha $f(\tau_0) = P_0$ e $\tau_0 \in]t_1, a_0] \subseteq I$; ma ciò contraddice l'ipotesi che P_0 non appartiene ad $f(I)$.

La seconda affermazione dell'enunciato si dimostra analogamente, scegliendo anche un opportuno punto $t_2 \in]b_0, b_f[$.

DIM. (4.1). Supposto ad es. $t_0 \neq b_g$, proviamo intanto che esiste $\delta > 0$ tale che la curva $g(]t_0, t_0 + \delta])$ sia contenuta nell'insieme C unione degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_h$. Ammesso che tale

asserzione sia falsa e fissata una successione infinitesima $\{\delta_n\}$ di numeri positivi minori di $b_g - t_0$, per ogni $n \in N$ esiste allora un punto $t_n \in [t_0, t_0 + \delta_n]$ tale che $g(t_n) \in \Gamma - C$: poiché $t_n \rightarrow t_0$ si ha $g(t_n) \rightarrow P_0$ e quindi P_0 è aderente a $\Gamma - C$, in contrasto con l'ipotesi $P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_h)$.

Dunque per un opportuno $\delta > 0$ si ha $g([t_0, t_0 + \delta]) \subseteq C$, e quindi per (3.5) esistono $r \in \{1, \dots, h\}$ e un numero positivo $\delta_r \leq \delta$ tale che la curva $\gamma'_r = g([t_0, t_0 + \delta_r])$ sia contenuta in γ_r . Dopo ciò la 1 è acquisita, dato che per (3.2) γ'_r è un arco Γ -semplice.

Passiamo ora a dimostrare la 2, ad es. nel caso $P_0 \in B(g)$. Per l'ipotesi $v(P_0, g) < +\infty$ esiste $b_0 \in]a_g, b_g[$ tale che:

$$g(t) \neq P_0 \quad \forall t \in [b_0, b_g[, \quad (1)$$

ed essendo $P_0 \in B(g)$ esiste una successione $\{t_n\}$ di punti di (a_g, b_g) tale che:

$$\lim t_n = b_g, \quad \lim g(t_n) = P_0. \quad (2)$$

Supporremo $t_n > b_0 \forall n \in N$. Detta C l'unione delle linee $\gamma_1, \dots, \gamma_h$, dalla successione $\{t_n\}$ se ne può estrarre una, che denotiamo con lo stesso simbolo, tale che $g(t_n) \in C \quad \forall n \in N$: infatti se esistesse n_0 tale che $g(t_n) \in \Gamma - C$ per ogni $n > n_0$, il punto P_0 sarebbe aderente a $\Gamma - C$ contro l'ipotesi $P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_h)$. Detto poi N_i l'insieme degli $n \in N$ tali che $g(t_n) \in \gamma_i$, poiché l'unione per $i = 1, \dots, h$ di tali insiemi è N esiste $r \in \{1, \dots, h\}$ tale che N_r è infinito; perciò dalla successione $\{t_n\}$ se ne può estrarre una, che denotiamo con lo stesso simbolo, tale da risultare:

$$g(t_n) \in \gamma_r - \{P_0\} \quad \forall n \in N. \quad (3)$$

Detto Q_r l'estremo diverso da P_0 dell'arco γ_r [dell'arco $\gamma_r \cup \{P_0\}$] nel caso $P_0 \in \bar{\Gamma} - \Gamma$, per ogni $c \in [b_0, b_g[$ poniamo:

$$T(c) =]c, b_g[\cap \{t \in (a_g, b_g) / g(t) = Q_r\}.$$

Ciò premesso, proveremo che esiste un punto $c_r \in]a_g, b_g[$ tale che la curva $\gamma'_r = g([c_r, b_g])$ sia contenuta in γ_r : ne seguirà l'asserto, in quanto per (3.2) si avrà che γ'_r è una linea Γ -semplice, e quindi per (2.4), siccome la restrizione di g all'intervallo $[c_r, b_g]$ è elemento di $\mathfrak{R}(\gamma'_r)$, si avrà che g è convergente in b_g .

Posto $c_0 = t_1$ si ha per la (3):

$$g(c_0) \in \gamma_r - \{P_0\} \quad (4)$$

ed inoltre, come andiamo a dimostrare, l'insieme $T(c_0)$ è vuoto o finito.

Procedendo per assurdo, ammettiamo che $T(c_0)$ sia infinito: essendo $T(c_0) \subseteq M(g)$, l'estremo b_g è l'unico punto di accumulazione per $T(c_0)$ e perciò è possibile rappresentare $T(c_0)$ mediante una successione $\{b_n\}$ strettamente crescente che tende a b_g . Poniamo quindi:

$$\Gamma'_n = g(]b_n, b_{n+1}[), \quad \Gamma''_n = g(]b_n, b_{n+1}[) = \Gamma'_n \cup Q_r \quad \forall n \in N.$$

Per ogni $n \in N$, poiché alla curva Γ'_n non appartengono gli estremi P_0 e Q_r dell'arco γ_r [dell'arco $\gamma_r \cup \{P_0\}$] nel caso $P_0 \in \bar{\Gamma} - \Gamma$ e risulta $g(b_n) = g(b_{n+1})$, per (3.4) si ha $\Gamma'_n \subseteq \Gamma - \gamma_r$

e quindi $\Gamma_n'' \cap \gamma_r = \{Q_r\}$. Tenuto conto che l'unione per $n \in N$ delle curve Γ_n'' è la curva $g(]b_1, b_g[)$, si ha allora:

$$\gamma_r \cap g(]b_1, b_g[) = \bigcup_{n \in N} (\gamma_r \cap \Gamma_n'') = \{Q_r\}. \quad (5)$$

D'altra parte, tenuto conto della (3), per la (2) esiste n_0 tale che per $n > n_0$ il punto $g(t_n)$ appartiene all'insieme a primo membro della (5), e quindi per la (5) coincide con Q_r : poiché tale conclusione è in contrasto con la seconda delle (2), resta acquisito che l'insieme $T(c_0)$, se non è vuoto, è finito. Peraltro se non è vuoto $T(c_0)$, posto $c'_0 = \max T(c_0)$ è vuoto l'insieme $T(c'_0)$, e la (4) sussiste anche con c'_0 in luogo di c_0 in quanto $c'_0 \in T(c_0)$ e $Q_r \in \gamma_r - \{P_0\}$.

Abbiamo così stabilito che esiste un punto $c_r \in (a_g, b_g)$ tale da risultare:

$$g(c_r) \in \gamma_r, \quad T(c_r) = \emptyset. \quad (6)$$

Orbene, mostriamo che la curva $\gamma'_r = g(]c_r, b_g[)$ è contenuta in γ_r . A tale scopo osserviamo che la curva $\gamma''_r = g(]c_r, b_g[)$ non è contenuta in $\Gamma - \gamma_r$, in quanto per la (3) e la prima delle (2) esistono punti di essa appartenenti a γ_r : di conseguenza per (3.4), siccome Q_r non appartiene a γ''_r in quanto $T(c_r) = \emptyset$, e non vi appartiene P_0 per la (1), necessariamente si ha $\gamma''_r \subseteq \gamma_r$; da notare che nel caso $P_0 \in \bar{\Gamma} - \Gamma$ per applicare (3.4) occorre far riferimento all'arco Γ -semplice $\gamma_r \cup \{P_0\}$ anziché a γ_r . Per la prima delle (6) anche γ'_r è contenuta in γ_r , e ciò prova l'asserto.

DIM. (4.2). Siano $\gamma_1, \dots, \gamma_h$ archi Γ -semplici tali che $P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_h)$. In primo luogo introduciamo una notazione che ci sarà utile nel ragionamento.

Supposto $\nu(P_0, g) \neq 0$, fissiamo un intero positivo $k \leq \nu(P_0, g)$ ed un sottoinsieme T' , costituito da k elementi, dell'insieme $T = \{t \in]a_g, b_g[/ g(t) = P_0\}$. In virtù di (4.1), per ogni $t_0 \in T'$ esistono due intervalli compatti contenuti in $]a_g, b_g[$, contigui con elemento di separazione t_0 , ciascuno dei quali ha per immagine mediante g un arco Γ -semplice contenuto in uno degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_h$. Si ottengono così $2k$ intervalli le cui ampiezze si possono scegliere, tenuto conto di (3.2), in modo che essi abbiano in comune a due a due al più l'estremo elemento di T' , ed inoltre a ciascuno di essi non appartengano punti di $M(g)$ diversi dall'estremo elemento di T' . Di conseguenza gli archi Γ -semplici $\gamma'_1, \dots, \gamma'_{2k}$ immagini mediante g dei $2k$ intervalli hanno in comune a due a due solo il punto P_0 , estremo di ciascuno di essi.

Nel caso $i = 1$, se $\nu(P_0, g) < +\infty$ esiste poi per (4.1) una linea Γ -semplice γ' , anch'essa contenuta in uno degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_h$, immagine mediante g di un intervallo semiaperto, contenuto in $]a_g, b_g[$, il cui estremo non appartenente è a_g oppure b_g . Notiamo che $\gamma' \cup \{P_0\}$ è un arco Γ -semplice con un estremo in P_0 ; tenuto conto di (3.2) e ricordando (3.1), ovviamente si può supporre che γ' non abbia punti comuni con $\gamma'_1, \dots, \gamma'_k$. Nel caso $i = 2$, se $\nu(P_0, g) < +\infty$ esistono due linee Γ -semplici γ', γ'' del tipo predetto, prive di punti comuni. Per univormità di notazioni, porremo $\gamma' = \gamma'_{2k+1}, \gamma'' = \gamma'_{2k+2}$.

In definitiva se $\nu(P_0, g) \neq 0$, qualunque sia l'intero positivo $k \leq \nu(P_0, g)$ esistono i predetti archi $\gamma'_1, \dots, \gamma'_{2k}$, e se $\nu(P_0, g) < +\infty$ esistono per $i = 1$ la linea γ' , per $i = 2$ le linee γ', γ'' . Orbene, per esprimere in forma sintetica l'esistenza delle linee in questione, e il fatto che esse hanno le proprietà testè precisate, useremo la notazione:

$$P_0 = E'(\gamma'_1, \dots, \gamma'_p)$$

con $p = 2k$ oppure con $p = 2k + i$ ($i = 1, 2$). Qualora sia $\nu(P_0, g) = 0$, necessariamente si ha $i = 1$ oppure $i = 2$: perciò la precedente notazione sarà adoperata anche per $p = i$, ossia per $p = 2k + i$ con $k = 0$.

Ciò premesso, dimostriamo dapprima che $\nu(P_0, g) < +\infty$. Proveremo che, detto k il più piccolo intero maggiore di $h/2$, risulta $\nu(P_0, g) \leq k-1$: procedendo per assurdo, ammettiamo che sia $\nu(P_0, g) \geq k$. Si ha $P_0 = E'(\gamma'_1, \dots, \gamma'_{2k})$: siccome ciascuno degli archi $\gamma'_1, \dots, \gamma'_{2k}$ è contenuto in uno degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_h$, e risulta $2k > h$, necessariamente almeno due dei primi archi, diciamoli γ'_r e γ'_s , sono contenuti in un medesimo arco γ_j : in virtù di (3.5), uno degli archi γ'_r, γ'_s è contenuto nell'altro, il che è assurdo essendo $\gamma'_r \cap \gamma'_s = \{P_0\}$.

Posto $\nu(P_0, g) = \nu$ ed $h_i = 2\nu + i$, utilizziamo ora il fatto che $P_0 = E'(\gamma'_1, \dots, \gamma'_{h_i})$. Non può accadere che per $r \neq s$ le linee γ'_r, γ'_s siano contenute in un medesimo arco γ_j : ciò si deduce con dianzi da (3.5), tenendo presente che se ad es. γ'_r non è un arco, tale è la curva $\gamma'_r \cup \{P_0\}$. Dunque risulta $h_i \leq h$.

Per dimostrare che $h_i = h$ ammettiamo, procedendo per assurdo, che sia $h_i < h$ e utilizziamo nuovamente il fatto che $P_0 = E'(\gamma'_1, \dots, \gamma'_{h_i})$: supponiamo ad es. che sia $\gamma'_1 \subseteq \gamma_1, \dots, \gamma'_{h_i} \subseteq \gamma_{h_i}$. Per $i = 0$ poniamo $T_i = T$; per $i = 1$, se ad es. $P_0 \in A(g) - B(g)$, denotiamo con T_i l'insieme $T \cup \{a_g\}$; infine per $i = 2$ poniamo $T_i = T \cup \{a_g, b_g\}$.

Fissato un intero j tale che $h_i < j \leq h$, consideriamo una successione $\{P_n\}$ di punti di $\gamma_j - \{P_0\}$ tendente a P_0 . Posto $P_n = g(t_n) \forall n \in N$, la successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: detto t_0 il suo limite, mostriamo che si ha $t_0 \in T_i$. Siccome $t_n \rightarrow t_0$ e $g(t_n) \rightarrow P_0$, il punto P_0 è valore di aderenza di $g(t)$ per $t \rightarrow t_0$: se $i = 0$, essendo $P_0 \notin A(g) \cup B(g)$ risulta t_0 interno all'intervallo (a_g, b_g) e quindi $P_0 = g(t_0)$, sicché $t_0 \in T$; se $i = 1$, avendo supposto $P_0 \in A(g) - B(g)$ non può essere $t_0 = b_g$, e quindi $t_0 \in T_1$; infine se $i = 2$, essendo $P_0 \in A(g) \cap B(g)$ è chiaro che $t_0 \in T_2$. Poiché ciascun elemento di T_i è estremo di almeno uno degli intervalli le cui immagini mediante g sono le linee $\gamma'_1, \dots, \gamma'_{h_i}$, essendo $\lim t_n = t_0 \in T_i$ esiste una successione estratta della $\{t_n\}$, diciamola $\{\tau_n\}$, i cui punti appartengano ad uno di tali intervalli; la $\{\tau_n\}$ si può supporre invertibile, dato che può essere sostituita con una estratta. Esiste dunque $r \in \{1, \dots, h_i\}$, quindi $r \neq j$, tale che per ogni $n \in N$ si ha $g(\tau_n) \in \gamma'_r - \{P_0\} \subseteq \gamma_r - \{P_0\}$: poiché si ha pure $g(\tau_n) \in \gamma_j \forall n \in N$, esistono infiniti punti dell'insieme $\gamma_r \cap \gamma_j - \{P_0\}$, il che è assurdo in quanto $\gamma_r \cap \gamma_j = \{P_0\}$.

DIM. (4.3). In via preliminare, fissato $i \in \{0, 1, 2\}$ e supposto $\mathfrak{R}_i^0(P_0, \Gamma) \neq \emptyset$, diciamo f un elemento di $\mathfrak{R}_i^0(P_0, \Gamma)$, sicché per (2.3) risulta $\nu(P_0, f) < +\infty$; se $i = 1$, per fissare le idee supporremo $f \in \mathfrak{R}'(\Gamma)$, $P_0 \in A_0(f) - B(f)$. Posto $\nu(P_0, f) = \nu$ e $i + 2\nu = h_i$, notiamo che $h_i \neq 0$, in quanto per $i = 0$ si ha $\nu \neq 0$, e se $\nu = 0$ non può essere $i = 0$ altrimenti P_0 non sarebbe aderente a Γ . Ci proponiamo di far vedere che risulta $P_0 \in \tilde{\Gamma}(h_i)$, e a tale scopo diciamo T l'insieme costituito dai punti $t \in]a_f, b_f[$ tali che $f(t) = P_0$.

Nel caso $i = 0$, per (3.3) esistono 2ν archi Γ -semplici con un estremo in P_0 , immagini mediante f di intervalli compatti contenuti in $]a_f, b_f[$, che danno luogo a ν coppie di intervalli contigui con l'elemento di separazione appartenente a T .

Nel caso $i = 1$, mostriamo che esiste una linea Γ -semplice γ' , arco Γ -semplice se $P_0 \in \Gamma$, tale che $\gamma' - \{P_0\}$ sia del tipo $f(]a_f, a_0])$, sicché la curva $\gamma' \cup \{P_0\}$ è un arco Γ -semplice con un estremo in P_0 . Ciò si deduce da (3.1) sulla base delle considerazioni che seguono. Essendo $f \in \mathfrak{R}'(\Gamma)$ e $\nu < +\infty$, esiste $a_0 \in]a_f, b_f[$ tale che all'intervallo $I =]a_f, a_0]$ non appartengano

punti di $M(f) \cup T$; scegliamo a_0 in modo che la curva $f(I)$, disgiunta da $A(f)$ in quanto $A(f) = A_0(f) = \{P_0\}$, sia disgiunta anche da $B(f)$ che è un insieme chiuso per (2.1). Orbene, la precedente asserzione è provata ponendo $\gamma' = f(I)$ se $P_0 \notin \Gamma$, $\gamma' = f(I) \cup \{P_0\}$ se $P_0 \in \Gamma$. Nel caso in esame, se $\nu \neq 0$ esistono inoltre 2ν archi Γ -semplici dello stesso tipo di quelli considerati nel caso $i = 0$.

Nel caso $i = 2$ esistono una linea Γ -semplice γ' come nel caso $i = 1$, nonché una linea Γ -semplice γ'' , anch'essa arco Γ -semplice se $P_0 \in \Gamma$, tale che $\gamma'' - \{P_0\}$ sia del tipo $f([b_0, b_f])$. Se $\nu \neq 0$ esistono inoltre 2ν archi Γ -semplici come nel caso $i = 0$.

In definitiva, qualunque sia il fissato $i \in \{0, 1, 2\}$ esistono h_i linee Γ -semplici:

$$\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{h_i} \quad (1)$$

soddisfacenti alle condizioni dianzi precisate. Tenuto conto di (3.1), possiamo supporre che le (1) abbiano in comune a due a due al più il punto P_0 . Siccome $P_0 \notin \Gamma \Rightarrow \nu = 0 \Rightarrow i \neq 0$, e quindi $P_0 \notin \Gamma \Rightarrow h_i = i \in \{1, 2\}$, se risulta $h_i > 2$ si ha necessariamente $P_0 \in \Gamma$ e perciò le linee (1) per $h_i > 2$ sono tutte archi Γ -semplici.

In virtù di tali conclusioni la proprietà:

$$P_0 = E(\gamma_1, \dots, \gamma_{h_i}), \quad (2)$$

e quindi la relazione $P_0 \in \tilde{\Gamma}(h_i)$, sarà acquisita se dimostriamo che, detta C l'unione delle linee (1), il punto P_0 non è aderente all'insieme $\Gamma - C$.

Procedendo per assurdo, ammettiamo che esista una successione $\{P_n\}$ di punti di $\Gamma - C$ tendente a P_0 , e poniamo $P_n = f(t_n) \forall n \in N$; la successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: diciamo t_0 il suo limite. Notiamo che $f(t_n) \neq P_0 \forall n \in N$: ciò è banale se $P_0 \notin \Gamma$, e se $P_0 \in \Gamma$ segue dal fatto che $f(t_n) \notin C$.

Se $i = 2$ si ha $t_0 \in T \cup \{a_f, b_f\}$; se $i = 1$, siccome $P_0 \in A_0(f) - B(f)$ non può essere $t_0 = b_f$ e quindi $t_0 \in T \cup \{a_f\}$; infine se $i = 0$, poiché $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$ si ha necessariamente $t_0 \in T$. Dunque per almeno una delle linee (1), diciamola γ_r , accade che $\gamma_r - \{P_0\}$ è l'immagine mediante f di un intervallo con un estremo in t_0 , diciamolo I_r . Se t_0 è un estremo di (a_f, b_f) , poiché $t_n \rightarrow t_0$ esiste n_0 tale che $f(t_n) \in \gamma_r - \{P_0\} \subseteq C \forall n > n_0$, il che è assurdo in quanto $f(t_n) \in \Gamma - C \forall n \in N$; tale considerazione non è valida se t_0 è interno ad (a_f, b_f) , perché può accadere, pur essendo $t_n \rightarrow t_0$, che per ogni $n \in N$ il punto t_n non appartenga ad I_r : ma in tal caso t_n appartiene all'intervallo contiguo ad I_r la cui immagine è una delle linee (1), ad es. γ_s , e ciò conduce come prima all'assurdo.

Posto $m(P_0, f) = m$, se $i = 1$ si ha $P_0 \in A_0(f)$ e quindi $2\nu = 2m - 2$, sicché $h_i = 1 + 2\nu = 2m - 1$; se $i = 0$ oppure $i = 2$, analogamente si deduce che $h_i = 2m$. Pertanto da quanto testè acquisito consegue che:

$$f \in \mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma) \Rightarrow m(P_0, f) = m < +\infty \text{ e } P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m - 1) \quad (3)$$

$$f \in \mathfrak{R}_0^0(P_0, \Gamma) \cup \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma) \Rightarrow m(P_0, f) = m < +\infty \text{ e } P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m). \quad (4)$$

Vogliamo ora far vedere che qualunque sia $m \in N$ sussistono le implicazioni:

$$P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m - 1) \Rightarrow \mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma) = \mathfrak{R}(\Gamma) \quad (5)$$

$$P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m) \Rightarrow \mathfrak{R}_0^0(P_0, \Gamma) \cup \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma) = \mathfrak{R}(\Gamma). \quad (6)$$

Sia g un elemento qualunque di $\mathfrak{R}(\Gamma)$. Se $P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m - 1)$ si ha necessariamente $g \in \mathfrak{R}_1(P_0, \Gamma)$: infatti non può essere $g \in \mathfrak{R}_i(P_0, \Gamma)$ con $i = 0$ o con $i = 2$, in quanto per tali valori di i l'intero $2\nu(P_0, g) + i$ è pari, mentre per (4.2) tale intero è uguale a $2m - 1$. Tenuto conto della definizione di $\mathfrak{R}_1(P_0, \Gamma)$, supponiamo ad es. $P_0 \in A(g) \cup B(g)$: essendo per (4.2) $\nu(P_0, g) < +\infty$, ne segue per (4.1) che g è convergente in a_g , e che esiste un punto c interno ad (a_g, b_g) tale che la curva $g(a_g, c)$ è una linea Γ -semplice; se ne deduce per (3.1) che a_g non è di accumulazione per $M(g)$, e che pertanto $g \in \mathfrak{R}'(\Gamma)$. Siccome $g \in \mathfrak{R}'(\Gamma)$ e $P_0 \in A_0(g) - B(g)$, si conclude che $g \in \mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma)$ e la (5) è acquisita. Se $P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m)$ si ha $g \in \mathfrak{R}_i(P_0, \Gamma)$ con $i = 0$ o con $i = 2$, giacché per (4.2) l'intero $2\nu(P_0, g) + i$ deve essere pari. Dopo ciò si perviene alla (6) con ragionamento analogo a quello seguito per la (5).

Orbene, da (3) e (5) [da (4) e (6)] consegue subito che se il primo [il secondo] degli insiemi che figurano nell'enunciato non è vuoto, tale insieme coincide con $\mathfrak{R}(\Gamma)$.

Supponiamo infine non vuoto l'insieme $\mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$ e diciamo f un suo elemento, sicché $m(P_0, f) = m$ ed esiste $i \in \{0, 1, 2\}$ tale che $f \in \mathfrak{R}_i^0(P_0, \Gamma)$. Si tratta di far vedere che qualunque $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$ è elemento di $\mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$.

Se $i = 1$, essendo $\mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma) = \mathfrak{R}(\Gamma)$ si ha $g \in \mathfrak{R}_1^0(P_0, \Gamma)$ e quindi, utilizzando la (3) per le funzioni f e g si deduce, essendo $m(P_0, f) = m$ e ponendo $m(P_0, g) = m'$, che risulta $P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m - 1)$ e $P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m' - 1)$. Per (4.2) ne segue $m' = m$ e pertanto $g \in \mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$.

Se $i = 0$ oppure $i = 2$ la f appartiene al secondo degli insiemi dell'enunciato, e quindi a tale insieme appartiene anche g . Utilizzando la (4) per le funzioni f e g si deduce, essendo $m(P_0, f) = m$ e ponendo $m(P_0, g) = m'$, che risulta $P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m)$ e $P_0 \in \tilde{\Gamma}(2m')$, da cui segue $m = m'$ e $g \in \mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$.

DIM. (4.4). Dimostreremo il teorema nel caso che P_0 appartenga ad uno degli insiemi $A_0(f) - B(f)$, $A_0(f) \cap B_0(f)$: nell'altro caso basta scambiare i ruoli degli insiemi $A(f)$, $B(f)$. Posto $T = \{t \in]a_f, b_f[/ f(t) = P_0\}$, indicheremo con M_0 l'insieme $M(f) - T$; per ogni $Y \subseteq R$ indicheremo poi con $D(Y)$ il derivato di Y in \bar{R} : perciò all'insieme $D(Y)$ possono appartenere anche $-\infty, +\infty$.

Preliminarmente dimostriamo che:

$$\begin{aligned} P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f) \\ a_f \in D(M_0) \quad [b_f \in D(M_0)] \quad \implies \quad P_0 \in A(g) \cup B(g) \quad \forall g \in \mathfrak{R}(\Gamma), \end{aligned} \quad (1)$$

ad esempio nel caso $a_f \in D(M_0)$.

Fissata una successione strettamente decrescente $\{\tau_n\}$ di punti di M_0 , sicché $\tau_n \rightarrow a_f$, e posto $f(\tau_n) = P_n$, sicché $P_n \rightarrow P_0$, si ha $P_n \neq P_0 \forall n \in N$: perciò possiamo supporre che la successione $\{P_n\}$ sia invertibile. Dall'ipotesi: $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$ consegue che $A(f) \cup B(f) = \{P_0\}$, e quindi per ogni $n \in N$ si ha $P_n \notin A(f) \cup B(f)$, ossia $f \in \mathfrak{R}_0^0(P_n, \Gamma)$: per (2.3) risulta allora $\nu(P_n, f) < +\infty$; d'altra parte, posto $\nu(P_n, f) = m_n$, sicché $m(P_n, f) = m_n$, si ha $m_n \geq 2$: infatti, essendo $\tau_n \in M(f)$ esiste $\tau'_n \in (a_f, b_f) - \{\tau_n\}$ tale che $f(\tau'_n) = f(\tau_n) = P_n$, e τ'_n non può essere estremo di (a_f, b_f) , altrimenti si avrebbe $P_n \in A(f) = A_0(f) = \{P_0\}$ in contrasto con $P_n \neq P_0$.

Consideriamo ora una qualunque $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$. Fissato n , essendo $f \in \mathfrak{R}_0^0(P_n, \Gamma)$ ed $m(P_n, f) = m_n$, la f appartiene all'insieme $\mathfrak{R}_0(P_n, m_n, \Gamma)$ e quindi, per (4.3), a tale insieme appartiene

anche g ; ciò significa che risulta $m(P_n, g) = m_n$ ed esiste $i \in \{0, 1, 2\}$ tale che $g \in \mathfrak{R}_1^0(P_n, \Gamma)$. Ancora per (4.3) deve essere $i = 0$ oppure $i = 2$: ma la g può appartenere ad $\mathfrak{R}_2^0(P_n, \Gamma)$ al più per un valore di n , in quanto l'insieme $A_0(g) \cap B_0(g)$ ha al più un elemento e la successione $\{P_n\}$ è invertibile. Pertanto non si lede la generalità supponendo che sia $g \in \mathfrak{R}_0^0(P_n, \Gamma) \forall n \in N$, sicché per ogni $n \in N$ si ha $v(P_n, g) = m(P_n, g) = m_n$.

Sia $u_n \in (a_g, b_g)$ tale che $g(u_n) = P_n$: risulta $u_n \in M(g)$ in quanto $m_n \geq 2$. La successione $\{u_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta, e siccome essa è invertibile essendo tale la $\{P_n\}$, il suo limite u_0 è di accumulazione per $M(g)$. Ciò comporta che u_0 è necessariamente un estremo dell'intervallo (a_g, b_g) , dato che $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$: essendo $u_n \rightarrow u_0$ e $g(u_n) \rightarrow P_0$, il punto P_0 è dunque valore di aderenza di g in uno dei punti a_g, b_g . Pertanto la (1) è acquisita.

Se all'ipotesi $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$ subentra $P_0 \in A_0(f) - B(f)$ il precedente ragionamento è ancora valido: basta osservare che, essendo $B(f)$ chiuso per (2.1), esiste n_0 tale che $P_n \notin \{P_0\} \cup B(f) = A(f) \cup B(f) \forall n > n_0$, e quindi la proprietà $f \in \mathfrak{R}_0^0(P_n, f)$ si verifica per ogni $n > n_0$.

Dunque abbiamo dimostrato l'asserto nell'ipotesi supplementare che almeno uno degli estremi di (a_f, b_f) sia di accumulazione per M_0 ; qualora nessuno dei due sia tale, essendo per ipotesi infinito l'insieme $M(f) = M_0 \cup T$ almeno uno degli estremi di (a_f, b_f) deve essere di accumulazione per T . Resta allora da stabilire la tesi in ciascuna delle seguenti eventualità:

$$a_f \in D(T) - D(M_0), \quad b_f \in D(T) - D(M_0). \quad (2)$$

Esaminiamo dapprima il caso $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$, nel quale basta considerare una sola di tali eventualità: la dimostrazione nell'altra si ottiene scambiando i ruoli di a_f e b_f . Supponiamo ad esempio che si verifichi la prima delle (2).

Scelto un punto $a \in]a_f, b_f[$ tale che $]a_f, a[\cap M_0 = \emptyset$, rappresentiamo l'insieme infinito $]a_f, a[\cap T$ mediante una successione $\{a_n\}$ strettamente decrescente (che tende ad a_f). Siccome $M(f) = M_0 \cup T$, per ogni $n \in N$ si ha:

$$]a_{n+1}, a_n[\cap M(f) = \emptyset \quad (3)$$

e quindi, essendo $f(a_{n+1}) = f(a_n) = P_0$, per (2.6) la curva $\gamma_n = f([a_{n+1}, a_n])$ è un ciclo semplice passante per P_0 ; in virtù della (3), per $i \neq j$ risulta $\gamma_i \cap \gamma_j = \{P_0\}$. Fissata $i \in N$, diciamo $\{t_n\}$ una successione di punti di $]a_{i+1}, a_i[$ strettamente crescente e tendente ad a_f , sicché, posto $P_n = f(t_n)$, la successione $\{P_n\}$ di punti di $\gamma_i - \{P_0\}$ converge a P_0 .

Consideriamo ora una qualunque $g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, e supponiamo che sia $P_n = g(u_n) \forall n \in N$. Dalla successione $\{u_n\}$, che non è definitivamente costante in quanto $P_n \rightarrow P_0$ e $P_n \neq P_0$, si può estrarre una successione strettamente monotona, ad es. strettamente crescente, che denotiamo con lo stesso simbolo: se il limite η_i è estremo di (a_g, b_g) , si ha $P_0 \in A(g) \cup B(g)$ e perciò la g in questione verifica la tesi del teorema; supponiamo allora che, per la considerata g , qualunque sia $i \in N$ si pervenga col precedente discorso ad un punto η_i interno ad (a_g, b_g) . Ne segue che:

$$\eta_i \in T' = \{u \in (a_g, b_g) / g(u) = P_0\} \quad \forall i \in N. \quad (4)$$

Scelto $k_i \in N$ tale che $]u_{k_i}, \eta_i[\cap M(g) = \emptyset$ e posto $Q_i = g(u_{k_i}) = f(t_{k_i}) \neq P_0$, consideriamo la curva $\gamma_i' = f([t_{k_i}, a_i])$, che è un arco semplice di estremi Q_i e P_0 , contenuto nel ciclo γ_i per

la scelta della successione $\{t_n\}$. L'ipotesi $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$ consente di applicare (3.1) alla curva γ'_i , perché se (a_f, b_f) non è compatto le condizioni occorrenti per (3.1):

$$f(]t_k, a_i]) \cap A(f) = \emptyset, \quad f(]t_k, a_i]) \cap B(f) = \emptyset \quad (5)$$

sono entrambe soddisfatte in quanto $A(f) = B(f) = \{P_0\}$. Dunque γ'_i è un arco Γ -sempllice.

Siccome per la scelta di k_i gli estremi di γ'_i non appartengono alla curva $g(]u_k, \eta_i])$, e si ha $g(u_{k_i}) = Q_i \in \gamma'_i, g(\eta_i) = P_0 \in \gamma'_i$, per (3.4) sussiste una delle inclusioni:

$$g(]u_k, \eta_i]) \subseteq \gamma'_i, \quad g(]u_k, \eta_i]) \subseteq \Gamma - \gamma'_i. \quad (6)$$

La seconda delle (6) non può verificarsi, perché all'intervallo $]u_k, \eta_i]$ appartengono tutti i punti u_n con $n > k_i$, per i quali si ha $g(u_n) = P_n = f(t_n) \in \gamma'_i$, in quanto $t_n \in]t_k, a_i]$. Dunque risulta $g(]u_k, \eta_i]) \subseteq \gamma'_i \subseteq \gamma_i$.

Abbiamo così stabilito che qualunque sia $i \in N$ esistono un punto $\eta_i \in]a_g, b_g]$ e un intervallo compatto $I_i \subset]a_g, b_g]$, con un estremo in η_i , in modo che risulti $g(I_i) = P_0, g(I_i) \subset \gamma_i$. Essendo $\gamma_i \cap \gamma_j = \{P_0\}$ per $i \neq j$, ovviamente il codominio della successione $\{\eta_i\}$ è infinito, e quindi è infinito l'insieme T' considerato in (4). Poiché $T' \subseteq M(g)$, T' non può avere punti di accumulazione interni ad (a_g, b_g) , e dopo ciò è evidente che $P_0 \in A(g) \cup B(g)$.

L'asserto risulta così dimostrato in ciascuna delle eventualità (2), relativamente al caso $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$. Per quanto riguarda il caso $P_0 \in A_0(f) - B(f)$, la seconda delle (2) non può verificarsi e quindi si tratta di stabilire la tesi solo nella prima delle eventualità (2). A tale scopo osserviamo che nel ragionamento testè concluso l'ipotesi posta su P_0 è intervenuta solo per assicurare la validità delle (5). Nel caso $P_0 \in A_0(f) - B(f)$ il punto $a \in]a_f, b_f]$ scelto all'inizio del ragionamento si può scegliere in modo che si abbia anche $f(]a_f, a]) \cap B(f) = \emptyset$, perché in a_f la funzione f converge a $P_0 \notin B(f)$ e l'insieme $B(f)$ è chiuso per (2.1): dopo ciò la seconda delle (5) è ancora soddisfatta, mentre la prima è banalmente verificata in quanto $A(f) = A_0(f) = \{P_0\}$. Con la variante precisata il precedente ragionamento è allora valido anche nel caso in esame, è pertanto il teorema è dimostrato.

DIM. (4.5). Posto $S_2^0(P_0, \Gamma) = \{f \in \mathfrak{R}(\Gamma) / P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)\}$ e $\Sigma = S_2^0(P_0, \Gamma) \cup \mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma)$, sia $f \in \Sigma$: si tratta di far vedere che $g \in \Sigma \quad \forall g \in \mathfrak{R}(\Gamma)$.

Se $f \in \mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma)$, per (4.3) si ha $g \in \mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma) \cup \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma) \subseteq \mathfrak{R}_0(P_0, \Gamma) \cup S_2^0(P_0, \Gamma) = \Sigma$, e quindi $g \in \Sigma$.

Se $f \in S_2^0(P_0, \Gamma)$ ed inoltre l'insieme $M(f)$ è vuoto o finito, sicché $f \in \mathfrak{R}'(\Gamma) \cap \mathfrak{R}''(\Gamma)$, si ha $f \in \mathfrak{R}_2^0(P_0, \Gamma)$ e da (4.3) segue $g \in \Sigma$.

Supponiamo dunque $f \in S_2^0(P_0, \Gamma)$ ed $M(f)$ infinito, sicché per (4.4) si ha:

$$P_0 \in A(g) \cup B(g). \quad (1)$$

Mostriamo intanto che $A(g) = A_0(g) = \{P_0\}$: a tale scopo basta far vedere che se Q è un punto di $A(g)$, necessariamente si ha $Q = P_0$. Procedendo per assurdo, ammettiamo che sia $Q \neq P_0$: siccome $A(f) = A_0(f) = \{P_0\}$ e $B(f) = B_0(f) = \{P_0\}$ in quanto $f \in S_2^0(P_0, \Gamma)$, si ha $Q \notin A(f) \cup B(f)$ e quindi $f \in \mathfrak{R}_0(Q, \Gamma)$. Per (4.3) ne segue, risultando $g \notin \mathfrak{R}_0^0(Q, \Gamma)$, che si ha $g \in \mathfrak{R}_2^0(Q, \Gamma)$: allora Q è l'unico valore di aderenza di g in ciascuno dei punti a_g, b_g , e quindi per la (1) si ha $Q = P_0$ in contrasto con l'ipotesi posta.

Con lo stesso ragionamento si prova che risulta anche $B(g) = B_0(g) = \{P_0\}$, e quindi si ha $A_0(g) = B_0(g) = \{P_0\}$, ossia $g \in S_2^0(P_0, \Gamma)$: pertanto $g \in \Sigma$.

DIM. (5.6). Esaminando dapprima il caso della curva chiusa, diciamo τ_1, \dots, τ_ν le soluzioni interne ad (a_f, b_f) dell'equazione $f(t) = P_0$, e supponiamo ad es. che τ_1 sia la minima e τ_ν sia la massima.

Scegliamo un punto $a_0 \in]a_f, \tau_1[$ e un punto $b_0 \in]\tau_\nu, b_f[$, poniamo $\gamma_0 = f(]a_f, a_0]) \cup \{P_0\}$ e $\gamma'_0 = f(]b_0, b_f]) \cup \{P_0\}$. Ovviamente γ_0 e γ'_0 sono curve dotate di rappresentazioni parametriche, e siccome $f(a_0) \neq P_0 \in A_0(f)$, $f(b_0) \neq P_0 \in B_0(f)$, le due curve sono aperte e P_0 è un estremo di esse. Inoltre si ha $\gamma_0 - \{P_0\} = f(]a_f, a_0])$, $\gamma'_0 - \{P_0\} = f(]b_0, b_f])$ in quanto P_0 non appartiene alle immagini dei due intervalli semiaperti.

Per ogni $r \in \{1, \dots, \nu\}$ consideriamo poi due archi Γ -semplici con un estremo in P_0 , esistenti per (3.3), che siano immagini mediante f di due intervalli contigui I_r, J_r con un estremo in τ_r . Utilizzando (3.2), è possibile scegliere gli intervalli $I_1, \dots, I_\nu, J_1, \dots, J_\nu$ in modo che siano a due a due disgiunti, e ciascuno sia disgiunto da $]a_f, a_0]$, da $]b_0, b_f]$ e dall'insieme $M(f)$.

Detto C l'insieme unione delle curve γ_0, γ'_0 e dei 2ν archi Γ -semplici testè costruiti, proviamo che il punto P_0 non è aderente a $\Gamma - C$, e dopo ciò ovviamente saranno soddisfatte le condizioni dell'enunciato.

Procedendo per assurdo, ammettiamo che esista una successione $\{P_n\}$ di punti di $\Gamma - C$ tendente a P_0 , e poniamo $P_n = f(t_n) \forall n \in N$. La successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: sia t_0 il suo limite. Si ha $t_n \in]a_0, b_0[\forall n \in N$, in quanto $P_n \notin \gamma_0$, $P_n \notin \gamma'_0$, e quindi t_0 è interno ad (a_f, b_f) : ne consegue che $f(t_0) = P_0$ e quindi che t_0 coincide con uno dei punti τ_1, \dots, τ_ν , ad es. con τ_i . Dunque $t_n \rightarrow \tau_i$, e quindi esiste n_0 tale che per $n > n_0$ risulti $P_n \in C$: ma ciò è assurdo.

Nel caso della curva aperta si procede analogamente, considerando una sola delle curve γ_0, γ'_0 : occorre però osservare che nel primo [nel secondo] dei due casi previsti nell'enunciato, il motivo per cui il limite t_0 della successione $\{t_n\}$ è diverso da b_f [da a_f] è che il punto P_0 non appartiene per ipotesi a $B(f)$ [ad $A(f)$].

DIM. (5.7). Nel caso Γ aperta supporremo che sia $P_0 \in A_0(f) - B(f)$, giacché se $P_0 \in B_0(f) - A(f)$ si procede analogamente. Poniamo $m(P_0, f) = m$, e fissiamo $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$.

Se Γ è aperta e se $f \in \mathfrak{R}'(\Gamma)$, risulta $f \in \mathfrak{R}'_1(P_0, \Gamma)$ e quindi f è elemento dell'insieme $\mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$: di conseguenza per (4.3) a tale insieme appartiene anche w , e perciò si ha $m(P_0, w) = m = m(P_0, f)$: dunque se Γ è aperta occorre stabilire la tesi nel caso $f \notin \mathfrak{R}'(\Gamma)$. Analogamente, se Γ è chiusa, qualora sia $f \in \mathfrak{R}'(\Gamma) \cap \mathfrak{R}''(\Gamma)$ risulta $f \in \mathfrak{R}''_2(P_0, \Gamma)$ e quindi ancora $f \in \mathfrak{R}_0(P_0, m, \Gamma)$, da cui come prima segue l'asserto: dunque se Γ è chiusa occorre stabilire la tesi nel caso che ad almeno uno degli insiemi $\mathfrak{R}'(\Gamma)$, $\mathfrak{R}''(\Gamma)$, ad es. al primo, f non appartenga.

Pertanto d'ora in avanti supporremo in ogni caso che a_f sia di accumulazione per $M(f)$.

Supposto $m = 1$, ossia $\nu(P_0, f) = 0$, al fine di dimostrare che $\nu(P_0, w) = 0$ ammettiamo, procedendo per assurdo, che esista $u_0 \in]a_w, b_w[$ tale che $w(u_0) = P_0$.

Con riferimento al caso Γ chiusa, consideriamo allora due archi Γ -semplici γ_1, γ_2 con un estremo in P_0 tali che $\gamma_1 \cap \gamma_2 = \{P_0\}$, esistenti per (3.3), e diciamone rispettivamente Q_1, Q_2

l'estremo diverso da P_0 . Osserviamo che l'insieme

$$T_1 = \{t \in]a_f, b_f[/ f(t) = Q_1 \circ f(t) = Q_2\} \quad (1)$$

è dotato di massimo: infatti in caso contrario esisterebbe una successione strettamente crescente $\{t_n\}$ di punti di T_1 tale che per ogni $n \in N$ si abbia ad es. $f(t_n) = Q_1$; ne seguirebbe $t_n \in M(f) \forall n \in N$, quindi $t_n \rightarrow b_f$, sicché Q_1 coinciderebbe con P_0 , e ciò è assurdo. Posto $b = \max T_1$, tenuto conto dell'ipotesi $v(P_0, f) = 0$ alla curva $\gamma = f(]b, b_f[)$ non appartengono gli estremi di γ_1 , né gli estremi di γ_2 : di conseguenza per (3.4) vale una delle inclusioni $\gamma \subseteq \gamma_1$, $\gamma \subseteq \Gamma - \gamma_1$, nonché una delle inclusioni $\gamma \subseteq \gamma_2$, $\gamma \subseteq \Gamma - \gamma_2$. Siccome non può essere simultaneamente $\gamma \subseteq \gamma_1$, $\gamma \subseteq \gamma_2$ in quanto $\gamma_1 \cap \gamma_2 = \{P_0\}$, la curva γ è contenuta in almeno uno degli insiemi $\Gamma - \gamma_1$, $\Gamma - \gamma_2$; sia ad esempio:

$$f(]b, b_f[) \subseteq \Gamma - \gamma_1. \quad (2)$$

Consideriamo quindi l'insieme:

$$T_2 = \{t \in]a_f, b_f[/ f(t) = Q_1\}, \quad (3)$$

che è dotato di minimo, e poniamo $a = \min T_2$. Poiché alla curva $f(]a_f, a[)$ non appartengono gli estremi di γ_1 , per (3.4) tale curva è contenuta o in γ_1 o in $\Gamma - \gamma_1$; ma non può essere la predetta curva contenuta in γ_1 , altrimenti per (3.2) essa sarebbe una linea Γ -semplice e per (3.1) si avrebbe $]a_f, a[\cap M(f) = \emptyset$, in contrasto con l'ipotesi che a_f è di accumulazione per $M(f)$. Si ha dunque:

$$f(]a_f, a[) \subseteq \Gamma - \gamma_1. \quad (5)$$

Orbene, sia $\{P_n\}$ una successione di punti di $\gamma_1 - \{P_0\}$ tendente a P_0 , e sia $P_n = f(\xi_n)$, sicché per (2) e (4) risulta $\xi_n \in [a, b] \quad \forall n \in N$; la successione $\{\xi_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: sia ξ_0 il suo limite. Essendo ξ_0 interno ad (a_f, b_f) risulta $f(\xi_0) = P_0$, e ciò contraddice l'ipotesi $v(P_0, f) = 0$.

Nel caso Γ aperta consideriamo uno solo degli archi γ_1, γ_2 , ad es. γ_1 di estremi P_0 e Q_1 , e quindi consideriamo l'insieme (3). Procedendo come poc'anzi, scegliendo ad arbitrio $a \in]a_f, b_f[$ qualora sia $T_2 = \emptyset$, si perviene alla (4), dalla quale, considerata anche qui la successione $\{P_n\}$, si deduce che $\xi_n \geq a \quad \forall n \in N$, e quindi $\xi_0 \neq a_f$; ma si ha pure $\xi_0 \neq b_f$, altrimenti P_0 sarebbe un valore di aderenza di f nell'estremo b_f , in contrasto con l'ipotesi $P_0 \in A_0(f) - B(f)$. Essendo ξ_0 interno ad (a_f, b_f) , si ottiene l'assurdo come prima.

Passiamo ora a dimostrare che $m(P_0, w) < +\infty$: dopo quanto già acquisito possiamo supporre $v(P_0, f) > 0$.

Esaminando dapprima il caso Γ chiusa, osserviamo che se $P_0 \notin A(w) \cup B(w)$ non può essere $v(P_0, w) = +\infty$, altrimenti l'insieme $M(w)$ avrebbe almeno un punto di accumulazione interno ad (a_w, b_w) . Pertanto si tratta di far vedere che $v(P_0, w) < +\infty$ nell'ipotesi che sia, tenuto conto di (5.2) $A_0(w) = B_0(w) = \{P_0\}$.

Posto $v(P_0, f) = v$, siano τ_1, \dots, τ_v le soluzioni dell'equazione $f(t) = P_0$ interne ad (a_f, b_f) . Utilizzando (5.6) consideriamo $2v + 2$ curve aperte $\gamma_0, \gamma'_0, \gamma_1, \dots, \gamma_{2v}$ con un estremo in P_0 tali che, detta C l'unione di esse, P_0 non sia aderente all'insieme $\Gamma - C$; $\gamma_0 - \{P_0\}$ e $\gamma'_0 - \{P_0\}$ siano curve rispettivamente del tipo $f(]a_f, a_0[)$, $f(]b_0, b_f[)$ con $a_0 < b_0$,

e le curve $\gamma_1, \dots, \gamma_{2\nu}$, ciascuna delle quali è l'immagine mediante f di un intervallo compatto con un estremo in uno dei punti $\tau_1, \dots, \tau_{2\nu}$, siano archi Γ -semplici aventi in comune, a due a due e con ciascuna delle curve γ_0, γ'_0 , solo il punto P_0 . Per ogni $i \in \{1, \dots, 2\nu\}$ diciamo E_i l'estremo di γ_i diverso da P_0 ; osserviamo che l'insieme U_i dei punti $u \in (a_w, b_w)$ tali che $w(u) = E_i$ è dotato di minimo: ciò si verifica con un discorso analogo a quello effettuato per l'insieme (1).

Mostriamo che è possibile scegliere un punto $\alpha \in]a_w, b_w[$, che per ogni $i \in \{1, \dots, 2\nu\}$ sia minore di $\min U_i$, in modo che si abbia:

$$w(]a_w, \alpha]) \subseteq C. \quad (5)$$

A tale scopo, fissata una successione $\{\alpha_n\}$ di punti di $]a_w, b_w[$ tendente ad a_w , ammettiamo che qualunque sia $n \in \mathbb{N}$ la curva $w(]a_w, \alpha_n])$ non sia contenuta in C : allora esiste $v_n \in]a_w, \alpha_n[$ tale che $w(v_n) \in \Gamma - C$. Siccome $v_n \rightarrow a_w$ e $A_0(w) = \{P_0\}$, si ha $w(v_n) \rightarrow P_0$ e quindi l'assurdo che P_0 è aderente a $\Gamma - C$.

Orbene, fissato α nel modo anzidetto, ci proponiamo di far vedere che nell'intervallo $]a_w, \alpha]$ esiste al più una soluzione dell'equazione $w(u) = P_0$.

Procedendo per assurdo, ammettiamo che esistano $u_0, v_0 \in]a_w, \alpha]$, $u_0 < v_0$, tali che $w(u_0) = w(v_0) = P_0$; possiamo supporre che P_0 non appartenga alla curva $w(]u_0, v_0])$, dato che l'insieme $M(w)$ non ha punti di accumulazione interni ad (a_w, b_w) . Per ogni $i \in \{1, \dots, 2\nu\}$, siccome alla predetta curva non appartiene l'altro estremo E_i dell'arco γ_i e si ha $w(u_0) = w(v_0)$, per (3.4) la curva in questione è contenuta in $\Gamma - \gamma_i$, e quindi per la (5) è contenuta in $C - \gamma_i$. Poiché l'intersezione degli insiemi $C - \gamma_i$ per $i = 1, \dots, 2\nu$ è l'insieme $\gamma_0 \cup \gamma'_0 - \{P_0\}$, si ha dunque:

$$w(]u_0, v_0]) \subseteq \gamma_0 \cup \gamma'_0 - \{P_0\}. \quad (6)$$

Consideriamo ora due archi Γ -semplici γ'_1, γ'_2 con un estremo in P_0 , esistenti per (3.3), che siano rispettivamente l'immagine mediante w di intervalli del tipo $[u_0, u_0 + \delta]$, $[v_0 - \delta, v_0]$, e siano tali da risultare $\gamma'_1 \cap \gamma'_2 = \{P_0\}$, il che si ottiene in base a (3.2). Essendo $\gamma'_1 \cup \gamma'_2 - \{P_0\} \subseteq w(]u_0, v_0])$, per la (6) si ha:

$$\gamma'_1 \cup \gamma'_2 - \{P_0\} \subseteq \gamma_0 \cup \gamma'_0 - \{P_0\}. \quad (7)$$

Detti rispettivamente Q_1, Q_2 gli estremi diversi da P_0 degli archi γ'_1, γ'_2 , consideriamo ora l'insieme (1). Il ragionamento svolto a partire dall'insieme (1), con γ'_1, γ'_2 rispettivamente in luogo di γ_1, γ_2 , è valido anche qui se si sostituisce b con $b' = \max\{b, b_0\}$ e successivamente a con $a' = \min\{a, a_0\}$: infatti all'ipotesi $v(P_0, f) = 0$, ora non verificata, subentra il fatto che P_0 non appartiene alle curve $f(]a_f, a_0]) = \gamma_0 - \{P_0\}$, $f(]b_0, b_f]) = \gamma'_0 - \{P_0\}$. Nel corso del predetto ragionamento si sceglie opportunamente uno degli archi γ'_1, γ'_2 , ad esempio il primo, e si perviene ad una successione $\{\xi_n\}$ di punti di $]a_f, b_f[$, nonché ad un punto $\xi_0 \in]a_f, b_f[$, soddisfacenti alle seguenti condizioni:

$$\xi_n \rightarrow \xi_0, \quad f(\xi_0) = P_0, \quad f(\xi_n) \in \gamma'_1 - \{P_0\} \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (8)$$

Per la seconda delle (8) il punto ξ_0 deve coincidere con uno dei punti $\tau_1, \dots, \tau_{2\nu}$, ad es. con τ_1 , e d'altra parte due degli archi $\gamma_1, \dots, \gamma_{2\nu}$, ad es. γ_1 e γ_2 , sono immagini di due intervalli

contigui **con** elemento di separazione τ_1 : siccome $\xi_n \rightarrow \tau_1$ per la prima delle (8), ne segue che per **infiniti** n il punto $f(\xi_n)$ appartiene ad es. a $\gamma_1 - \{P_0\}$. Ma per la terza delle (8) e per la (7) il **punto** $f(\xi_n)$ appartiene, qualunque sia $n \in N$, all'insieme $\gamma_0 \cup \gamma'_0 - \{P_0\}$, donde l'assurdo **perché** $\gamma_1 \cap \gamma_0 = \{P_0\}$ e $\gamma_1 \cap \gamma'_0 = \{P_0\}$.

Abbiamo **così** stabilito che per un opportuno $\alpha \in]a_w, b_w[$, nell'intervallo $]a_w, \alpha[$ esiste al più una **soluzione** dell'equazione $w(u) = P_0$; analogamente si prova che, per un opportuno $\beta \in]a_w, b_w[$, $\beta > \alpha$, nell'intervallo $] \beta, b_w[$ esiste al più una soluzione della predetta equazione. Siccome **questa** non può avere infinite soluzioni nell'intervallo $[\alpha, \beta]$ in quanto $w \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, si conclude **che** $\nu(P_0, w) < +\infty$, e pertanto il teorema è dimostrato nel caso Γ chiusa.

Nell'**ipotesi** Γ aperta, ovviamente non si lede la generalità, tenuto conto di (5.5), supponendo che sia $P_0 \in A_0(w) - B(w)$.

Qualunque sia $\alpha \in]a_w, b_w[$ esistono al più un numero finito di punti dell'intervallo $[\alpha, b_w[$ che siano **soluzioni** dell'equazione $w(u) = P_0$: in caso contrario, siccome tali punti appartengono ad $M(w)$, l'insieme di essi avrebbe come punto di accumulazione b_w ; esisterebbe allora una **successione** di punti di $[\alpha, b_w[$ tendente a b_w ai quali corrisponde P_0 , in contrasto con l'ipotesi **che** $P_0 \notin B(w)$.

Orbene, **come** vedremo, per un opportuno $\alpha \in]a_w, b_w[$ esiste nell'intervallo $]a_w, \alpha[$ al più una **soluzione** dell'equazione $w(u) = P_0$: ne seguirà che $\nu(P_0, w) < +\infty$, e quindi l'asserto.

La **precedente** asserzione si dimostra con un procedimento del tutto analogo a quello seguito nel caso Γ **chiusa**: ci limitiamo perciò a segnalare le differenze tra i due. Utilizzando (5.6), senza **considerare** la curva γ'_0 , si perviene alla scelta di un punto α soddisfacente ad opportune condizioni, **tra** le quali la (5). Procedendo quindi per assurdo, in luogo della (6) si prova che $w(]u_0, v_0]) \subseteq \gamma_0 - \{P_0\}$. Nel successivo ragionamento si considera uno solo degli archi γ'_1, γ'_2 , ad **esempio** γ'_1 , e si deduce, in luogo della (7), che risulta $\gamma'_1 - \{P_0\} \subseteq \gamma_0 - \{P_0\}$. Indi si **osserva** che l'insieme (3), se non è vuoto, è dotato di minimo, e si sceglie $a \in]a_f, a_0[$ se $T_2 = \emptyset$, con **la** condizione $a < \min T_2$ se $T_2 \neq \emptyset$; si deduce poi che risulta $f(]a_f, a]) \subseteq \Gamma - \gamma'_1$. Detta $\{P_n\}$ **una** successione di punti di $\gamma'_1 - \{P_0\}$ tendente a P_0 e posto $P_n = f(\xi_n)$, sicché $\xi_n \geq a \forall n \in N$, è lecito supporre $\{\xi_n\}$ regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: il limite ξ_0 è **diverso** da a_f , ma d'altra parte si ha pure $\xi_0 \neq b_f$ altrimenti P_0 sarebbe un valore di aderenza **di** f in b_f , in contrasto con l'ipotesi $P_0 \in A_0(f) - B(f)$. Si perviene così alle (8), e da queste **con** un discorso analogo si ottiene l'assurdo.

DIM. (6.4). Detta Γ una curva intrecciata e fissata $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, poniamo:

$$M_0(f) = \{t \in]a_f, b_f[/ \exists t' \in]a_f, b_f[-\{t\} : f(t') = f(t)\}.$$

Esaminando **dapprima** il caso $M_0(f) = \emptyset$, sia P_0 un punto multiplo di Γ . Ovviamente deve essere $P_0 \in A_0(f) \cup B_0(f)$ e $\nu(P_0, f) = 1$, sicché esiste in $]a_f, b_f[$ un unico punto t_0 tale che $P_0 = f(t_0)$. **Se** ad es. $P_0 \in A_0(f)$, la curva $f(]a_f, t_0])$ è chiusa e priva di punti multipli, e l'asserto è **provato**.

Nel caso $M_0(f) \neq \emptyset$, esistono almeno due punti t', t'' interni ad (a_f, b_f) . $t' < t''$, tali che $f(t') = f(t'')$. Detta Γ_1 la curva chiusa $f([t', t''])$, se Γ_1 è semplice l'asserto è dimostrato. Se Γ_1 non è **semplice**, esistono almeno due punti t'_1, t''_1 di $[t', t'']$, $t'_1 < t''_1$, dei quali almeno uno è interno **a** $[t', t'']$, tali che $f(t'_1) = f(t''_1)$; occorre notare che risulta $\text{card}[t'_1, t''_1] \cap M_0(f) < \text{card}[t', t''] \cap M_0(f)$. Detta Γ_2 la curva chiusa $f([t'_1, t''_1])$, se Γ_2 è semplice l'asserto è

dimostrato. Se Γ_2 non è semplice, iterando il ragionamento si perviene all'asserto, in quanto si ha $\text{card}[f', f''] \cap M_0(f) < +\infty$ perché $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$.

DIM. (6.6), (6.7). Fissiamo $f \in \mathfrak{R}(\Gamma)$, ed esaminiamo dapprima il caso $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$. Dette τ_1, \dots, τ_m le soluzioni dell'equazione $f(t) = P_0$, necessariamente interne ad (a_f, b_f) , per (3.3) esistono m coppie di intervalli contenuti in (a_f, b_f) , contigui con elemento di separazione rispettivamente τ_1, \dots, τ_m , le cui immagini sono archi Γ semplici con un estremo in P_0 . Tali intervalli, tenuto conto di (3.2), si possono scegliere in modo che le loro immagini abbiano in comune a due a due solo il punto P_0 . Siccome l'unione di due qualunque dei predetti archi è ovviamente un arco semplice passante per P_0 e contenuto in Γ , nel caso in esame, in cui P_0 è interno a Γ , resta da far vedere che esiste un intorno J di P_0 tale che $\Gamma \cap J \subseteq C$, essendo C l'unione degli m archi semplici passanti per P_0 . Per assurdo ammettiamo che esista una successione $\{P_n\}$ tendente a P_0 di punti di $\Gamma - C$, e poniamo $P_n = f(t_n) \forall n \in \mathbb{N}$. La successione $\{t_n\}$ si può supporre regolare, dato che può essere sostituita con una estratta: sia t_0 il suo limite, che è interno ad (a_f, b_f) in quanto $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$. Essendo $f(t_0) = P_0$, necessariamente t_0 coincide con uno dei punti τ_1, \dots, τ_m , ad es. con τ_i . Dunque $t_n \rightarrow \tau_i$, e quindi esiste n_0 tale che per $n > n_0$ risulti $P_n \in C$, il che è assurdo.

Supponiamo ora che sia $P_0 \in A(f) \cup B(f)$, ad es. $P_0 \in A(f)$. Poiché P_0 non è pseudo-estremo di Γ , in quanto punto multiplo di Γ , necessariamente $A(f) = A_0(f)$. Allora o risulta $P_0 \in A_0(f) - B(f)$, o risulta $P_0 \in A_0(f) \cap B(f)$ e quindi $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$: nel primo caso P_0 è estremo di Γ , nel secondo caso la curva è chiusa e P_0 è interno a Γ . Dopo ciò l'asserto consegue da (5.6), tenuto conto delle osservazioni che seguono.

In primo luogo, essendo per definizione $m(P_0, f) = 1 + \nu(P_0, f)$, si ha $\nu = \nu(P_0, f) = m - 1 > 0$.

Siccome P_0 non è di accumulazione per l'insieme dei punti multipli di Γ , ed è il limite di f in a_f , esiste $a_1 \in]a_f, b_f[$ tale che $]a_f, a_1[\cap M(f) = \emptyset$: se allora il punto a_0 menzionato in (5.6) si sceglie minore di a_1 , per (3.1) la curva $f(]a_f, a_0])$ è una linea semplice, e quindi la curva $\gamma_0 = f(]a_f, a_0]) \cup \{P_0\}$ è un arco semplice. Pertanto se P_0 è estremo di Γ gli archi con un estremo in P_0 menzionati in (5.6) sono $2\nu + 1$, dei quali 2ν danno luogo ad $m - 1$ archi semplici passanti per P_0 . Se invece $P_0 \in A_0(f) \cap B_0(f)$, anche la curva γ'_0 menzionata in (5.6) si può scegliere in modo che sia un arco semplice, sicché $\gamma_0 \cup \gamma'_0$ è un arco semplice passante per P_0 : dunque gli archi semplici di (5.6) con un estremo in P_0 sono $2\nu + 2 = 2m$, e danno luogo ad m archi semplici passanti per P_0 .

Dimostriamo ora il teor. (6.7). Se $P_0 \notin A(f) \cup B(f)$ vale il ragionamento fatto per (6.6) con $m = 1$. Se $P_0 \in A(f) \cup B(f)$ non si può applicare (5.6) in quanto $\nu(P_0, f) = m - 1 = 0$: peraltro si perviene all'asserto ripetendo il ragionamento di (5.6), nonché le osservazioni fatte poc'anzi per (6.6), senza considerare i 2ν archi Γ -semplici costruiti utilizzando le soluzioni interne ad (a_f, b_f) dell'equazione $f(t) = P_0$, soluzioni che ora non esistono.

8. Bibliografia

- [1] Luigi Amerio (1974) - *Analisi Matematica*, vol. I - Tamburini Editore, Milano.
- [2] T.M. Apostol (1969) - *Calcolo*, vol. III - Boringhieri, Torino.
- [3] Bacciotti-Ricci (1991) - *Lezioni di Analisi Matematica 2*, Levrotto e Bella.
- [4] Federico Cafiero (1968) - *Lezioni di Analisi Matematica*, vol. II, Liguori.

- [5] **Claudio** Citrini (1992) - *Analisi Matematica 2*, Bollati Boringhieri, Torino.
- [6] **Nicola Fedele** (1995) - *Corso di Analisi Matematica*, vol. II Parte prima, Liguori.
- [7] **Fiorenza**-Greco (1993) - *Lezioni di Analisi Matematica*, vol. II, Liguori.
- [8] **W. Fleming** (1976) - *Functions of several variables*, Springer.
- [9] **Fusco**-**Marcellini**-Sbordone (1996) - *Analisi Matematica due*, Liguori.
- [10] **Ghizzetti**-Rosati (1996) - *Analisi Matematica*, vol. I, Veschi, Roma.
- [11] **Gianni Gilardi** (1992) - *Analisi due*, Mc Graw-Hill.
- [12] **C.D. Pagani**-S. Salsa (1994) - *Analisi Matematica*, vol. 2, Masson, Milano.
- [13] **Picone**-**Fichera** (1972) - *Corso di Analisi Matematica*, vol. I, Veschi, Roma.
- [14] **W. Rudin** (1991) - *Principi di Analisi Matematica*, Mc Graw-Hill.
- [15] **G. Scorza** Dragoni (1967) - *Elementi di Analisi Matematica*, Cedam.

Produzione di aggregati artificiali per calcestruzzi cementizi

Nota di Giuseppe Frigione¹

Presentata dal socio Ordinario Riccardo Sersale
(Adunanza del 1 marzo 1997)

Key words: aggregate, fly ash, blastfurnace slag, phosphorus slag, concrete.

Abstract - A procedure for manufacturing concrete aggregates, through agglomeration of Portland cement and industrial by-products, has been developed. Aggregates prepared using fly ash appear to be suitable for lightweight concrete, whereas those prepared by using blastfurnace or phosphorus granulated slag are more suitable for high strength concrete manufacture.

Riassunto - È stata sviluppata una tecnologia per produrre aggregati per calcestruzzi mediante agglomerazione di miscele di cemento Portland e sottoprodotti industriali. Gli aggregati ottenuti utilizzando cenere leggera di carbone risultano essere impiegabili per la preparazione di calcestruzzi leggeri mentre quelli prodotti utilizzando loppe granulate d'altoforno o di forno a fosforo sono impiegabili nella confezione di calcestruzzi ad elevata resistenza meccanica.

1 - INTRODUZIONE

Le fonti di materiali idonei alla preparazione di aggregati per calcestruzzi cementizi diventano sempre di più difficile reperimento in molti Paesi, quali ad esempio l'Arabia Saudita, l'Olanda ed anche in alcune regioni italiane come la Toscana. Non bisogna inoltre trascurare che l'attuale tendenza ecologica, intesa a limitare l'impiego di materie prime naturali, porta a considerare con grande interesse aggregati alternativi a quelli naturali.

Si è studiata pertanto la possibilità di utilizzare alcuni sottoprodotti industriali, reperibili in abbondanza ed il cui smaltimento non è sempre

¹ Università degli Studi della Calabria, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali, 87030 Rende, Cosenza (Italy).

economico, per la preparazione di aggregati artificiali, da usare in sostituzione di quelli tradizionali nella preparazione del calcestruzzo.

In passato sono state messe a punto tecnologie per la produzione di aggregati artificiali partendo essenzialmente da cenere di carbone (fly ash) ed utilizzando agglomerazione per pressatura¹. La presente ricerca si propone di apportare un contributo alla conoscenza dell'agglomerazione ottenibile mediante disco granulatore ed utilizzando anche altri sottoprodotti industriali, quali la loppa d'altoforno e le scorie dei forni per la produzione del fosforo².

La formatura per granulazione permette di produrre aggregati con impianti molto semplici e poco costosi. Inoltre, si ottengono aggregati di forma sferica, che conferiscono al calcestruzzo una migliore lavorabilità.

2 - PARTE SPERIMENTALE

Materiali

Gli aggregati sono stati prodotti tramite agglomerazione su piatto granulatore di miscele contenenti in diverse percentuali:

fly ash + cemento
loppa granulata d'altoforno + cemento
scoria di forno a fosforo granulata in acqua + cemento

Il fly ash è stato utilizzato tal quale, mentre la loppa d'altoforno e la scoria di fosforo, dopo la granulazione in acqua, sono state essiccate e macinate. Il valore dell'indice di attività idraulica, misurato su malta standard, utilizzando una miscela loppa d'altoforno (o scoria fosforo): cemento Portland (50:50) è risultato, a 28 giorni, per la loppa 91% e per la scoria 87%. Per la cenere l'indice, determinato su malta cenere: cemento Portland (30:70), è risultato 80%. Il cemento, (CE I 42,5), presentava in malta standard, dopo 28 giorni di stagionatura in acqua, una resistenza a compressione di 49 MPa.

Le caratteristiche chimiche e di finezza dei materiali utilizzati sono riportate in Tabella 1 e Tabella 2, rispettivamente.

Condizioni operative

Il piatto granulatore impiegato ha un diametro di 800 mm ed una profondità di 120 mm. I parametri operativi sono stati:

Tabella 1 - Caratteristiche chimiche dei materiali adoperati

%	Cenere volante	Loppa Altoforno	Scoria Fosforo	CE I 42,5
p.p.c.	6,2	0,6	0,7	0,8
SiO ₂	46,8	35,8	40,2	20,7
Fe ₂ O ₃	3,7	1,6	0,2	2,4
Mn ₃ O ₄		0,5		0,2
Al ₂ O ₃	37,1	11,9	5,1	6,0
CaO	4,3	40,2	50,8	64,4
MgO	1,2	6,4	0,1	1,3
S		1,3		3,0
Na ₂ O	0,2	0,7	0,2	0,1
K ₂ O	0,5	0,6	0,4	0,8
P			1,9	

Tabella 2 - Caratteristiche di finezza dei materiali adoperati

	Cenere volante	Loppa Altoforno	Scoria Fosforo	CE I 42,5
Passante a 500 µm	98			
Passante a 200 µm	94			
Passante a 100 µm	86			
Passante a 80 µm	78			
Passante a 63 µm	70			
Passante a 44 µm	63			
Passante a 32 µm	55			
Passante a 22 µm	45			
Passante a 11 µm	27			
Passante a 6 µm	3			
Superficie Specifica Blaine m ² /kg		350	346	402

- inclinazione ϕ del piatto, rispetto alla verticale: 45 °
- ritmo R di granulazione 32 rotazioni per minuto (rpm).
- tempo di granulazione, intervallo di tempo che la particella solida, dal momento in cui è miscelata con l'acqua, impiega a granulare³, 5-6 minuti.
- tempo di emissione, intervallo di tempo che la particella solida, dal momento in cui è miscelata con l'acqua, impiega ad uscire dal granulatore³, 11-12 minuti.

Gli aggregati prodotti sono stati stagionati in ambiente con U.R. > 95% per 21 giorni e poi per successivi 7 giorni all'aria. Gli aggregati all'uscita dal granulatore presentano basse resistenze. Esistono pertanto difficoltà ad operare una vagliatura, in quanto essa tende a romperne una parte. Per tale motivo si è reso necessario attuare questa fase di lavoro dopo che si è completata la maturazione degli aggregati stessi. Questi sono stati separati nelle frazioni

24 - 17 mm

17 - 10 mm

10 - 5 mm.

Per ogni sottoprodotto impiegato, sono state preparate diverse miscele "generatrici" nelle quali variava, come illustrato nella Tabella 3, il contenuto di cemento.

Tabella 3 - Composizione delle miscele a base fly ash.

Miscela N°	Fly ash (%)	Loppa d'altoforno (%)	Scoria fosforo (%)	Cemento (%)	Acqua / Cemento + Sottoprodotto
1	95			5	0,40
2	90			10	0,40
3	85			15	0,40
4	80			20	0,40
5		95		5	0,17
6		85		15	0,17
7			95	5	0,17
8			85	15	0,17

Nella nodulazione, gli aggregati a base loppa d'altoforno e scoria di fosforo hanno assorbito, per la loro formazione, una quantità di acqua minore rispetto a quella assorbita dagli aggregati a base fly ash. Probabilmente per questo motivo questi ultimi presentavano, all'uscita dal granulatore, una resistenza più bassa.

In tutte le prove effettuate sono state assunte, quale termine di paragone, uguali frazioni granulometriche di ghiaia, provenienti dal bacino del fiume Crati, località Moccone (Cs) ed aggregati di argilla espansa reperiti in commercio (ARES).

Prove

Gli aggregati prodotti sono stati caratterizzati mediante le seguenti prove:

- massa volumica apparente (rapporto tra la massa del campione di aggregato che riempie un recipiente cilindrico ed il volume del recipiente stesso). La determinazione è stata effettuata secondo la Norma UNI 8520 Parte 6^a. Poiché la massa volumica apparente aumenta al diminuire delle dimensioni dell'aggregato, essa è stata determinata separatamente sulle tre frazioni prodotte;

- massa volumica dell'aggregato saturo a superficie asciutta (rapporto tra la massa del campione, essiccato all'aria ed avente i pori aperti saturi d'acqua, ed il suo volume). La determinazione è stata effettuata secondo la Norma UNI 8520 Parte 16^a.

Inoltre, al fine di verificare la resistenza meccanica degli aggregati prodotti e la loro pratica utilizzazione, sono stati confezionati con essi, e con i due aggregati di riferimento, calcestruzzi il cui l'assortimento dei componenti è riportato in Tabella 4. In tutti i calcestruzzi le frazioni di aggregati inferiori a 5 mm erano costituite da sabbia proveniente dal fiume Crati, località Moccone.

Tutte le miscele di calcestruzzo allo stato fresco presentavano una consistenza pari ad uno slump di 10 ± 1 cm.

Per ogni tipo di aggregato sono stati confezionati quattro provini $15 \times 15 \times 15$ sui quali, dopo 28 giorni di stagionatura ad umido (U.R. > 95%), è stata determinata la resistenza a compressione e la massa volumica relativa.

Tabella 4 - Mix design del calcestruzzo

Componenti		Quantità
<i>Aggregati</i>	24 > Ø > 17 (mm)	17,3 % in volume
	17 > Ø > 10 (mm)	14,5 % in volume
	10 > Ø > 5 (mm)	18,5 % in volume
	5 > Ø > 2,5 (mm)	17,3 % in volume
	2,5 > Ø > 0,4 (mm)	20,2 % in volume
	0,4 > Ø	12,2 % in volume
<i>Cemento</i>	CE I 42,5	360 kg/m ³
<i>Acqua</i>	a/c = 0,50	180 l/m ³
<i>Additivo Superfluidificante</i>	Daracem 180 (Grace)	5 kg/m ³

3 - RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Tabella 5 sono riportati i valori della massa volumica apparente degli aggregati prodotti, nonché dei due aggregati di confronto, ghiaia di fiume ed argilla espansa.

Si osserva che all'aumentare delle percentuali di cemento nelle miscele generatrici degli aggregati a base fly ash si ottengono valori di massa volumica apparente leggermente crescenti. Ciò non accade per gli aggregati prodotti con loppa d'altoforno e scoria di fosforo, avendo la loppa e la scoria pesi specifici e morfologia molto simili al cemento.

Confrontando i valori della massa volumica apparente degli aggregati artificiali con quelli degli aggregati di riferimento, si osserva che gli aggregati confezionati con fly ash presentano valori più bassi (meno della metà) rispetto a quelli riscontrati per la ghiaia, anche se più elevati rispetto ai valori riscontrati per l'argilla espansa. Gli aggregati prodotti con la loppa e la scoria di fosforo presentano valori intermedi. Un andamento analogo si osserva per quanto attiene i valori della massa volumica dell'aggregato saturo a superficie asciutta. Si nota, inoltre, che l'aumento della percentuale di cemento nelle miscele generatrici non produce apprezzabili variazioni.

La Tabella 6 riporta i valori medi della resistenza a compressione, determinata sui calcestruzzi. L'esame pone in luce che:

Tabella 5 - Valori della massa volumica apparente e della massa volumica dell'aggregato saturo a superficie asciutta.

Aggregato prodotto con miscela	massa volumica apparente $24 > \emptyset > 17$ (kg/m ³)	massa volumica apparente $17 > \emptyset > 10$ (kg/m ³)	massa volumica apparente $10 > \emptyset > 5$ (kg/m ³)	massa volumica aggregato saturo a superficie asciutta (kg/m ³)
1	694	735	795	1.655
2	734	743	802	1.665
3	744	772	817	1.770
4	758	806	836	1.655
5	1.114	1.159	1.240	2.070
6	1.165	1.283	1.245	2.075
7	1.102	1.166	1.197	2.010
8	1.128	1.216	1.248	2.080
Ghiaia di fiume	1.500	1.534	1.554	2.550
Argilla espansa	403	414	443	750

- tutti gli aggregati artificiali ed in particolare quelli a base fly ash, presentano valori di resistenza che crescono all'aumentare delle percentuali di cemento nelle miscele generatrici, mentre i valori delle masse volumiche non subiscono variazioni di rilievo.

- i calcestruzzi confezionati con gli aggregati a base fly ash presentano valori di massa volumica relativa più bassi, rispetto a quelli riscontrati nei calcestruzzi con gli aggregati di loppa o di scoria di fosforo, mentre, rispetto ai calcestruzzi confezionati con argilla espansa, i valori ottenuti sono leggermente superiori;

- i valori di resistenza a compressione, ottenuti sui calcestruzzi confezionati con gli aggregati a base fly ash, rispetto a quelli confezionati con argilla espansa, sono simili per aggiunte di cemento pari al 5 e 10 per cento; sono invece maggiori allorchè le percentuali di cemento utilizzate superano il 10 per cento;

Tabella 6 - Valori di resistenza a compressione, massa volumica relativa e resistenza specifica dei calcestruzzi confezionati con i diversi aggregati.

Aggregati prodotti con miscela	Massa volumica relativa del calcestruzzo	Resistenza a compressione (MPa)	Resistenza specifica (MPa)
1	2,12	22,2	10,5
2	2,12	23,2	10,9
3	2,14	34,8	16,3
4	2,15	36,4	16,9
5	2,27	49,1	21,6
6	2,27	52,0	22,9
7	2,26	42,9	19,0
8	2,28	45,6	20,0
Ghiaia di fiume	2,44	51,0	20,9
Argilla espansa	2,00	29,2	14,6

- i calcestruzzi confezionati con gli aggregati a base loppa d'altoforno presentano valori di resistenza a compressione praticamente uguali a quelli riscontrati nei calcestruzzi confezionati con ghiaia di fiume, mentre i valori di massa volumica specifica sono minori: ne deriva che la resistenza specifica è notevolmente più elevata;

- i calcestruzzi confezionati con gli aggregati da scoria di fosforo presentano valori di resistenza a compressione solo leggermente inferiori a quelli confezionati con aggregati di loppa d'altoforno.

4 - CONCLUSIONI

L'insieme delle risultanze sperimentali consente di affermare che è possibile preparare aggregati artificiali utilizzando fly ash, loppa d'altoforno granulata, o scorie granulate provenienti dai forni per la produzione del fosforo.

Utilizzando la loppa d'altoforno o le scorie di forno a fosforo si ottengono aggregati che consentono di confezionare calcestruzzi ad alta resistenza, paragonabili ai calcestruzzi confezionati con buoni inerti naturali. Un pregio di questi calcestruzzi è la loro massa volumica che, pur non raggiungendo quella dei calcestruzzi leggeri prodotti con argilla espansa, è pur sempre di oltre 150 kg/m^3 inferiore a quello dei calcestruzzi confezionati con inerti naturali: ciò comporta evidenti vantaggi economici. Nel bilancio energetico bisogna comunque considerare che, sia la loppa d'altoforno, che la scoria di fosforo, devono essere temprate in acqua, essiccate e macinate.

L'utilizzo della cenere leggera di carbone permette di ottenere aggregati e quindi calcestruzzi notevolmente più leggeri, benché non si raggiunga la massa volumica dei calcestruzzi confezionati con argilla espansa. Questi ultimi calcestruzzi, a parità di altre condizioni, presentano però resistenze meccaniche inferiori. Gli aggregati prodotti con fly ash presentano inoltre l'evidente vantaggio di utilizzare un sottoprodotto che non deve essere "lavorato", potendosi utilizzare la cenere di carbone così come viene raccolta nelle tramogge dei precipitatori elettrostatici delle centrali termoelettriche.

5 - RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Neumann-Venevere P. (1991) *An Artificial Concrete Aggregate Made from Coal Combustion Ashes*. Cement and Concrete Research, **21**, 262-268.
2. Frigione G. (1988) *Procedimento per la produzione di cementi ad altissima resistenza chimica e basso calore di idratazione ed elevata resistenza meccanica finale*. Brevetto N° 480 11A88 del 24 Maggio 1988.
3. Hwang C.L., Lin R.Y., Hsu K.M., and Chan J.F. (1993) *Granulation of fly ash lightweight aggregate and accelerated curing technology*. Am. Concr. Inst. , SP - 132, 419-38.

LE ORIGINI DELLA CHIMICA BIOLOGICA IN ITALIA

Nota di Massimo Libonati¹
Presentata dal socio Giuseppe D'Alessio
(Adunanza del 5 Aprile 1997)

Key words: Chimica fisiologica, Chimica biologica, Biochimica

Abstract - A brief history of the origins of Biological Chemistry in Italy is presented. Italian scholars of the very early beginning (XIV century) up to the XIX century, who can be considered as primitive biochemical researchers, have been recollected and listed. The work of Italian pioneers in Physiological Chemistry (later called Biological Chemistry or Biochemistry) has been then remembered, and the role and the impact of the Neapolitan School of Physiology during the first 30-40 years of this century in founding and developing Biochemistry in Italy has been described and pointed out.

Riassunto - Si presenta una breve storia delle origini della Chimica Biologica in Italia. Dopo un 'excursus' sui primi studiosi italiani (dal XIV al XIX secolo) cui si possa far risalire una pur primitiva ricerca di carattere biochimico, si considera il lavoro svolto da pionieri italiani nel campo della Chimica Fisiologica per fondare questa nuova disciplina nel nostro paese e si sottolineano il ruolo e l'impatto che durante i primi 30-40 anni di questo secolo la Scuola fisiologica napoletana ha avuto nel determinare l'affermazione e lo sviluppo della Biochimica in Italia.

La Biochimica ha in Italia origini piuttosto recenti. Certamente piu' recenti di quelle della Biochimica francese, tedesca o inglese. Nonostante le antiche e gloriose tradizioni culturali e artistiche italiane (basti pensare alla grandezza e originalita' della Biologia Italiana del '600 e del '700), nel secolo scorso il nostro Paese e' stato caratterizzato da un non facilmente giustificabile ritardo nello sviluppo della ricerca biologica, che puo' comunque essere in parte attribuito al generico prevalere in Italia della cultura umanistica su quella biologica. Gli appassionati e i cultori di Scienze biologiche dal '300-'400 (con l'eccezione del XVII e XVIII secolo) in poi, ivi compreso Leonardo da Vinci, che pero' si definiva, con una punta di autocritica giustificatoria, "omo senza lettere" appaiono isolati pionieri.

Tuttavia, la mediocrita' scientifica italiana del secolo scorso riguarda soprattutto la Biologia, perche' la Fisica, la Matematica, la Chimica hanno ottime e antiche tradizioni nel nostro Paese.

¹ Istituto di Chimica Biologica, Facolta' di Medicina e Chirurgia, Universita' di Verona.

L'occasione di ricordare e commemorare un brillante ricercatore recentemente scomparso, il Prof. Ottavio Fasano, ha dato lo spunto per tracciare un profilo, certamente incompleto e approssimativo, delle origini e dello sviluppo delle Scienze Biochimiche in Italia fino ai primi anni '50. Cio' perche' un' esauriente panoramica della situazione attuale della Biochimica Italiana gia' esiste e si deve ai Professori Vincenzo Bocchini e Sergio Papa (1).

La Chimica Biologica, almeno come Scienza ufficiale e Disciplina "accademica", ha dunque origini recenti e il suo sviluppo non e' stato facile. Basti considerare che essa rimase disciplina "facoltativa" nelle Facolta' mediche fino al 1954 e vi divenne obbligatoria, come dice Amiconi (2), non per ragioni culturali, ma di politica internazionale.

Cio' non deve far pensare tuttavia, come gia' accennato, che cultori isolati di una Scienza che con i criteri odierni potrebbe definirsi paleobiochimica siano mancati nel nostro Paese nei secoli passati. A cominciare da un Barnaba De Rialini, da Reggio, del quale rimane un Trattato, il "De Natura et Qualitatis Alimentorum" nientemeno che del 1338. Studiosi successivi al De Rialini furono, fra gli altri, Ermolao Barbari (1453-1493) che scrisse "De sanguine eiusque sero": Angelo Sala (1576-1637) che chiarifico' e raffino' soluzioni zuccherine con la calce; Fabrizio Bartoletti, bolognese (1576-1630), che scopri il lattoso (galactum Bartoleti). E poi gli studiosi del '600 e '700: Lorenzo Bellini (1643-1703), che scrisse un opuscolo sull'urina, definito da Berzelius un capolavoro per l'epoca in cui fu composto; Vincenzo Menghini (1705-1759), che identifico' il ferro negli eritrociti; Ludovico Barbieri da Imola e G.F. Cigna (1734-1790), che studiarono l'ossigenazione del sangue; Valentino Brugnattelli, C. Lodovico Morozzo; G. Francesco Burzio, Adamo Fabroni, che studio' il processo della vinificazione, meritandosi gli elogi di Pasteur; e tanti altri ancora: A. Bassi, F. Marabelli, M.F. Buniva, Professore di Chimica a Torino, che nel 1800 scopri' l'allantoina nel liquido amniotico della mucca; D.L. Morichini (1773-1836), che scopri' il Fluoro nei denti ecc. Bartolomeo Bizio vicentino (1791-1862), che scopri' il Rame in vari molluschi e altri organismi, studio' il "nero" di seppia, riscopri' la "porpora" degli antichi (3) e fece importanti osservazioni di tensione superficiale. Poi, nell' '800, Raffaele Piria (1814-1865), Fausto Sestini, Felice Fontana, Gioacchino Taddei, che completo' la scoperta del glutine fatta dal Beccari. E, ancora, Francesco Selmi (1817-1881), al cui nome e' legata la scoperta dello stato colloidale della materia con le ricerche sulle "pseudosoluzioni" incominciate nel 1844, assai prima, dunque, di quelle fatte da T. Graham; A. Piutti, C. Ulpiani, G. Ciamician, A. Angeli. Un posto a se' merita Batolomeo Beccari, nato a Bologna nel 1682: di lui rimangono varie opere, il "De frumento" e il "De lacte", lezioni raccolte in forma di monografia col titolo "Prolegomena

Institutionum Medicarum Bartolomaei Beccari Bononiensis"; uno scritto intitolato "De longis jeunis dissertatio" (Tomo II degli Atti dell'Accademia di Bologna -1745, p. I, p. 221), che puo' essere considerato il piu' antico trattato scientifico sul digiuno. Per le sue opere B. Beccari va considerato il fondatore di quella parte della Chimica Fisiologica che tratta degli alimenti e della nutrizione.

Ma ora, tornando a tempi piu' vicini ai nostri, bisogna prima di tutto intendersi sulle origini e sullo sviluppo che la Chimica Biologica ha avuto in ogni Paese, non soltanto in Italia. Ovunque nel mondo la Chimica Biologica o Biochimica ebbe origine in seno alla Fisiologia, per fusione -come dice Ghiretti (4, 5)- di essa con la Chimica Organica. Cio' ebbe luogo nel periodo in cui la Fisiologia da descrittiva divenne causale. Infatti, nel passato in genere e nel secolo scorso in particolare, la Fisiologia dette dei fenomeni vitali degli organismi, animali o vegetali, delle funzioni fisiologiche dei loro tessuti ed organi, come dell'organismo intero nell'ambiente in cui vive, descrizioni essenzialmente morfologiche. Ma quando la Fisiologia incomincio' a diventare Scienza, passando, cioe', dalla semplice descrizione degli eventi biologici alla identificazione delle cause di essi, non pote' fare a meno di applicare metodi e principi delle altre due Scienze fondamentali, la Chimica, in particolare la Chimica Organica, e la Fisica, e di giovare del metodo matematico. Finche', ancora, la Fisiologia rimase una sorta di sorella minore dell'Anatomia, e cioe' descrizione "de uso partium", di quelle parti del corpo che l'Anatomia grossolanamente o minutamente descriveva, essa stessa non godette di alcuna autonomia nella ricerca come nell'insegnamento. Solo con Alberto di Haller e col nostro immortale Lazzaro Spallanzani (per citare solo due nomi illustri) fu coltivata come disciplina a se', indipendente dall'Anatomia. Tuttavia, ancora per diversi decenni essa rimase descrittiva. Fece, poi, con i Fisiologi della seconda meta' dell'800 e dei primi due decenni del '900 (Johannes Muller e Karl Ludwig, Claude Bernard, Pfluger, Foster, Gaskell, Langley, Mosso, Luciani, Fano ed altri) passi giganteschi; ma sempre, salvo qualche eccezione, entro i limiti della descrizione dei fenomeni osservati.

Con chi dunque si svilupparano nel mondo concetti, idee e metodi cui possa riallacciarsi la nascita della moderna Biochimica? Dobbiamo giungere alla fine del XVII e XVIII secolo per incontrare le due grandi figure di John Mayow e di Lavoisier, i quali con le loro ricerche sulla chimica della respirazione anticiparono l'estensione, sperimentalmente fatta poi dal Rubner e da altri fisiologi, all'organismo animale della prima Legge della Termodinamica. Altri illustri Chimico-Fisiologi furono: Conradi, che nel 1775 estrasse il colesterolo dai calcoli biliari; Scheele, che nel 1776 scopri' l'acido urico nei calcoli urinari e nel 1783 ottenne il glicerolo da vari grassi animali; Berzelius, che nel 1837 fornì la formula bruta del glucosio e nel 1843 preparo' la Biliverdina; ecc.

Ma il vero fondatore della Chimica fisiologica fu Justus von Liebig, perché con lui ebbe inizio, intorno al 1840, quello sviluppo sistematico di essa cui contribuirono Scienziati di ogni Paese.

Elencarne qui i nomi sarebbe una lunga fatica (basti, per es., rammentare in Francia Dumas e Boussingault). Si può dire di sicuro, tuttavia, che a questo sviluppo nella seconda metà dell'800 contribuirono ben pochi Italiani. Fino agli inizi del '900 in realtà non sono esistite, in Italia, una Scuola biochimica né una Ricerca biochimica.

D'altra parte, nonostante che all'Estero, più particolarmente in Germania, siano sorte le prime grandi Scuole di Chimica fisiologica, non si creda che anche dal punto di vista "accademico" ivi le cose fossero facili. Uno dei primi, se non il primo a segnalare la necessità di dividere l'insegnamento della Fisiologia - e con l'insegnamento anche il laboratorio, il personale, la dotazione ecc. - in uno di Fisiologia fisica e uno di Fisiologia chimica (o Chimica Fisiologica) fu Knoop in Germania nel 1925! E nello stesso senso si espressero due autorevolissimi Scienziati, premi Nobel, Sir Francis Gowland Hopkins e Archibald Vivien Hill in Inghilterra. L'anno seguente, sempre in Germania, Ackermann insistette sulla necessità urgente di creare due distinte Cattedre di ruolo per la Fisiologia e per la Chimica fisiologica. Al tempo in cui scriveva Ackermann (1926), soltanto in poche Università tedesche la Chimica Fisiologica era separata dalla Fisiologia: a Francoforte erano Bethe il Fisiologo ed Emden il Biochimico; a Lipsia, Goetz il Fisiologo e Hoppe-Seyler il Biochimico; a Strasburgo, Ewald il Fisiologo, Hofmeister il Biochimico; ecc.

Ma, per tornare alle cose italiane, il ritardo nello sviluppo di una vera coscienza biochimica non significa che qualche incarico d'insegnamento di una Chimica fisiologica non fosse dato qua o là. Per es., come riferisce Gino Amiconi (2), a un Giorgio Roster fu nel 1878 affidato l'insegnamento di una Chimica fisiologica e patologica e alcuni anni più tardi, nel 1881 e nel 1883, Giuseppe Colasanti e Pasquale Malerba, rispettivamente a Roma e a Napoli, ebbero incarichi d'insegnamento di Chimica fisiologica. Il nome di tali insegnamenti supera, tuttavia, il valore intrinseco di essi. In realtà, lo spessore scientifico degli insegnanti e della stessa materia insegnata erano molto lontani dal significato e dal valore che noi oggi possiamo attribuire a un insegnamento del genere. Basti pensare, come riferisce sempre Amiconi (2), che nel 1890 Roster e Colasanti passarono ad insegnare, rispettivamente, Igiene e Materia Medica e Farmacologia Sperimentale, proprio per l'insufficiente prestigio che poteva venire loro da una pressoché ignota e certamente ignorata e trascurata Chimica fisiologica. A Napoli, negli anni successivi, su proposta del Fisiologo, Prof. Giuseppe Albini, l'incarico fu trasformato in Cattedra, così che Malerba ne poté diventare titolare nel 1898; e fu lui, pare, il primo professore ufficiale di Chimica Fisiologica in Italia.

Questi, con l'Amiconi (2), sono gli inizi della storia "accademica" della Chimica Fisiologica in Italia. Ma quali sono quelli della sua storia "culturale", scientifica? Perché si sa bene che l'insegnamento accademico, ex cathedra, di una qualsivoglia disciplina non significa che, per ciò stesso, tale disciplina debba necessariamente assumere un proporzionato "spessore" scientifico. E, a questo proposito, è veramente peculiare che nella recente breve storia della Biochimica in Italia, scritta da Gino Amiconi(2), ricca per altro di tante notizie inedite e di tanti particolari interessanti, sia totalmente ignorato il determinante impulso culturale e di ricerca, prima che d'insegnamento accademico, che alla Chimica Fisiologica, ben lontana ancora dalla dizione moderna di Chimica Biologica, fu dato da Filippo Bottazzi, Fisiologo a Napoli a partire dal 1905. Perché, se vogliamo ben vedere l'origine reale, lo studio, l'amore per questa branca della Scienza che tanta importanza ha raggiunto ai nostri giorni, e la convinzione dell'assoluta necessità ch'essa dovesse avere adeguato sviluppo in Italia e dignità pari a quella della Fisiologia; se vogliamo ben vedere la solerte, continua opera di sollecitazione e di convincimento in questo senso, espressa con scritti e discorsi e rivolta alla comunità scientifica e ai Ministri della P.I. di quei tempi (e che ebbe spesso come risultato la critica di chi vedeva in ciò l'eventuale pericolo della riduzione dei posti di ruolo assegnabili alle specialità cliniche), allora non possiamo prescindere dal nome di Filippo Bottazzi. Il resto sarebbe, ed è, pura cronaca burocratico-amministrativa. Nel parlare di queste cose e nel ricordarle, dobbiamo infatti guardare a quel che avvenne nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della Facoltà medica napoletana dal 1905 in poi, per effetto propulsore del Prof. Bottazzi prima e poi del Prof. Quagliariello.

Filippo Bottazzi fu chiamato con voto unanime della Facoltà di Medicina di Napoli da Genova (dove egli aveva coperto la Cattedra di Fisiologia, vinta nel Concorso del 1902) proprio per la "novità" di una parte del suo lavoro e quindi del suo insegnamento di Fisiologo. Infatti, già quando divenne Assistente del Prof. Giulio Fano a Firenze, nel 1894, poco dopo la laurea, egli manifestò il suo interesse per ricerche di Chimica Fisica applicata alla Biologia, cioè, per le fondamenta della Chimica Biologica, che egli coltivò poi sempre accanto a ricerche di Fisiologia classica. In quegli anni, in tante estati di lavoro trascorse alla Stazione Zoologica di Napoli, egli formulò, per esempio, la legge ormai classica della omeosmoticità e pecilosmoticità degli animali acquatici (6, 7), che si affianca a quella degli animali omeo- ed etero- o pecilotermi. Tali e tante altre ricerche di chimico-fisica biologica e la competenza nella materia, riconosciutagli dalla comunità scientifica internazionale, lo portarono a scrivere il ben noto -primo, e per molti anni unico- trattato di Chimica Fisiologica, in 2 volumi, edito dalla Soc. Editrice Libreria di Milano nel 1898, quando l'autore aveva appena 30 anni, e tradotto

in tedesco dal Prof. Hans Boruttau nel 1901 per l'eccellenza e la modernità della trattazione. Eccellenza e modernità, che valsero all'opera entusiastiche recensioni comparse in vari Giornali scientifici, fra i quali "Nature" nel suo Vol. 59 del 1898. Questa "Chimica Fisiologica" dunque, e i successivi "Elementi di Chimica-Fisica", pure editi dall Soc. Ed. Libr. di Milano, comparsi nel 1906, costituirono il fondamento teorico dello studio e della ricerca in Chimica Fisiologica in Italia e anche fuori d'Italia per molti anni. Per le stesse ragioni negli anni successivi egli fu invitato a scrivere monografie nelle più importanti opere internazionali di Fisiologia e Chimica fisiologica (8, 9, 10, 11). Ma Bottazzi studiò intensamente anche i sistemi colloidali liquidi e solidi degli organismi viventi (12), a volte in polemica con Ostwald, e raggiungendo risultati che fra l'altro condussero Ostwald a chiamare eucolloidi le proteine in soluzione molecolare, come tali esplicanti azione batotona; risultati, ancora, che valsero poi al Bottazzi l'invito a scrivere alcuni capitoli nel "Colloid Chemistry" (13, 14)

Il laboratorio di Fisiologia Sperimentale della Facoltà Medica di Napoli divenne una fucina di lavoro della moderna Chimica-fisiologica; tanto, che ben a ragione il Prof. Francesco Ghiretti, Fisiologo generale e ora Professore Emerito dell'Università di Padova, e biografo del Bottazzi, considera questi il fondatore della prima Scuola di Chimica fisiologica italiana (4, 5). Vale la pena di ricordare qui che l'incarico dell'insegnamento della Chimica Fisiologica, dopo la morte di Malerba nel 1917, fu tenuto prima dal Bottazzi, poi dal Quagliariello. E una importante schiera di Allievi si sviluppò in questa Scuola: tralasciando i fisiologi classici, vanno ricordati i Dott.ri Buglia (prematamente scomparso), D'Agostino, Costantino e altri, ma soprattutto Gaetano Quagliariello; questi furono i primi Chimico-fisiologi formati nell'Istituto di Fisiologia sperimentale di Napoli.

Gaetano Quagliariello fu il più instancabile e fedele collaboratore di Bottazzi. Ne fu l'allievo prediletto e più amato, quello che ereditò il compito di promuovere lo sviluppo della Chimica Biologica italiana. Egli vinse un concorso di Fisiologia nel 1924 a Catania, ma dopo 2 anni fu chiamato a ricoprire la Cattedra di Chimica Biologica, che la Facoltà medica di Napoli aveva nel frattempo potuto istituire; e in tale occasione fu inaugurato quello che si può ritenere essere stato il primo Istituto di Chimica Biologica in Italia. Esso fu ottenuto per divisione dell'originario Istituto di Fisiologia in due parti comunicanti fra loro; una di esse divenne appunto l'Istituto di Chimica Biologica. Del resto, la stessa Cattedra di Fisiologia era già stata precedentemente scissa in una di Fisiologia fisica e una di Fisiologia chimica. Tra i numerosi e pregevolissimi lavori del Quagliariello, vanno ricordati quelli sull'uso del metodo elettrometrico per lo studio della reazione dei liquidi

organici (15, 16); ma in particolare uno, pubblicato nel 1912 nella "Nernst Festschrift Zeitung für Elektrochemie", sull'"Applicazione delle curve di forza neutralizzatrice alla determinazione della grandezza molecolare e delle costanti di dissociazione delle combinazioni chimiche in genere e delle proteine in ispecie" (17), che molti anni dopo fu da John Edsall citato come il primo importante lavoro sull'argomento, che aveva aperto una nuova strada nella ricerca. E come immaginare, fra l'altro, un titolo più biochimico di quello?

Ma ritorniamo ora alle vicende accademiche della Chimica Fisiologica in Italia. Nel 1903 una Cattedra di Chimica fisiologica fu istituita all'Università di Roma, ospitata nell'Istituto di Fisiologia e coperta da Domenico Lo Monaco, che poi divenne Professore di Fisiologia nel 1910. Altri corsi d'insegnamento furono affidati ad altri Professori di Fisiologia (cio' confermando, se bisogno ve ne sia, che la Chimica Biologica e' sorta, quale Chimica fisiologica, nel seno della Fisiologia classica): Grandis a Genova, Stefani a Padova, Marcacci a Pavia, e altri in altre sedi; ma senza lo sviluppo di ricerca e di Scuola che ha caratterizzato la Chimica fisiologica napoletana. Non si creda che, dicendo cio', si vogliano dimenticare risultati scientifici brillanti che in quell'epoca erano ottenuti in tante parti d'Italia. Per fare soltanto un esempio, ricordiamo la geniale intuizione (1914-1915) che l'arginasi e' presente nel fegato degli animali ureotelici; scoperta, che divenne poi la "legge dell'arginasi" e che si deve al fisiologo catanese Antonino Clementi.

Il Prof. Amiconi (2) riferisce di una Societa' Italiana di Chimica Biologica fondata nel 1913 per iniziativa di un patologo generale dell'Università di Modena, il prof. Eugenio Centanni. Ma gia' il titolo della rivista mensile della Societa', "Biochimica e Terapia Sperimentale", la dice lunga sulla confusione concettuale dell'epoca. Nel 1922 ne divenne Presidente il Prof. Amedeo Herlitzka, collega e grande amico di Bottazzi, che in seguito tanto fece anch'egli, come vedremo, per lo sviluppo della Chimica Biologica in Italia. Col tempo la Societa' via via decadde, fino a scomparire insieme con la sua rivista, che nel 1943 cesso' le pubblicazioni. Per la rinascita di una nuova Societa' Italiana di Biochimica bisognera' aspettare il 1951.

Nel frattempo, la Biochimica incomincio' a essere insegnata anche nelle Facolta' di Scienze; per esempio, a Bologna da Giacomo Ciamician, Professore di Chimica generale in quella Università. Fra il 1920 e il 1940, tuttavia, non più di 4 cattedre di Chimica Biologica furono istituite in Italia: oltre a Napoli e Roma, anche Padova e Torino furono le sedi nelle cui Facolta' mediche fu istituzionalizzato l'insegnamento della Chimica Biologica con la creazione delle relative Cattedre. A Torino la prima Cattedra di Chimica Biologica fu istituita nell'anno accademico 1936-37 sotto l'impulso e per opera del Fisiologo Prof. Amedeo Herlitzka, anche lui allievo di Giulio Fano e che gia' agli inizi del secolo aveva tenuto corsi liberi di Chimica fisiologica. Va

ricordato che la sede di Torino conservava già le tracce dell'amore per la Chimica fisiologica: Piero Giacosa, poi Professore di Farmacologia, aveva da giovane molto amato e coltivato la Chimica fisiologica, avendo anche trascorso del tempo nel laboratorio di Hoppe-Seyler in Germania (18). A ricoprire la Cattedra da Herlitzka istituita fu chiamato un giovane, valente professore, Francesco Paolo Mazza, nato nel 1905 e laureatosi in Chimica, allievo apprezzatissimo di Gaetano Quagliariello. Inutile sottolineare che con ciò si rivela l'influenza in quegli anni esercitata dalla Scuola di Napoli sullo sviluppo della Chimica fisiologica, ormai Chimica Biologica, anche in sedi diverse da quella napoletana; e, cioè, il ruolo propulsore che Napoli ha avuto nell'espansione e nell'affermazione della nuova disciplina.

Francesco Paolo Mazza era persona brillante, di ampia e varia cultura. Il vecchio e glorioso Professore Giuseppe Levi, pur così spesso severo e drastico nei suoi giudizi sulle persone, parlava entusiasticamente di Mazza, della sua vasta cultura e grande intelligenza, ricordando anche la sua conoscenza di ben 11 lingue, fra le quali l'ebraico. Purtroppo egli ebbe vita molto breve: si spense a meno di 40 anni, all'inizio del 1943, e le sue ricerche sul principio antipernicioso, che pur tanta risonanza ebbero nella comunità scientifica internazionale prima dell'inizio della seconda guerra mondiale, insieme con molte altre, non poterono avere seguito. Va anche ricordato che poco prima di morire egli riuscì a pubblicare il primo dei due volumi da lui previsti di un trattato di Chimica Biologica. Ne parla a lungo la Prof. Nora Bargoni in un suo pregevole articolo comparso di recente in "Biochimica in Italia" (18).

Una Cattedra di Chimica Biologica fu in quegli anni istituita a Padova e ricoperta nel 1931 da Achille Roncato, anch'egli originariamente Fisiologo e proveniente dall'Istituto di Fisiologia umana di Ferrara, dove aveva tenuto corsi di Chimica fisiologica.

In conclusione, nel 1940 i 4 Chimico-biologi ufficialmente in cattedra in Italia, tutti provenienti dalla Fisiologia, erano: a Napoli, Gaetano Quagliariello; a Roma, Giuseppe Amantea; a Padova Achille Roncato (cui poi seguì Noris Siliprandi, allievo di Rossi-Fanelli, che sviluppò la Scuola padovana); a Torino, F.P. Mazza. Amantea era un neurofisiologo di Messina, che tenne la Cattedra di Chimica biologica a Roma dopo la morte di Lo Monaco, avvenuta nel 1930. Da lui derivarono Alibrandi, Martino e Giovanni Aragona, che fu il primo Chimico biologo a Messina. Come a Catania, allievo di A. Clementi, Chimico biologo fu poi il Ricceri. Tuttavia, una osservazione merita di essere qui fatta: i primi biochimici italiani, titolari di una disciplina mal conosciuta dai più e non facilmente accettata, non ebbero generalmente vita facile. Spesso con grande difficoltà riuscirono a conquistarsi un po' di spazio nelle loro sedi (vedasi il caso, riferito dalla Prof. Bargoni, di Camillo Lenti, successore del Mazza a Torino (18)). Con l'eccezione della sede di Napoli;

cio' d'altra parte non deve sorprendere, visto che la Chimica fisiologica proprio a Napoli ha visto le sue piu' solide origini. In altre parole, a Gaetano Quagliariello furono garantite le piu' ampie facilitazioni logistiche ed economiche. Ma vita facile ebbe anche la Chimica Biologica a Torino, almeno all'inizio, nei due anni in cui era ancora presente il Prof. Herlitzka prima di dover riparare in Argentina per effetto delle leggi razziali del 1938. Anche Torino, pero', con Mazza e poi con Lenti, puo' essere considerata in fondo una propaggine di Napoli; e cio' mette ancora in evidenza il ruolo dominante che Napoli ebbe nello sviluppo iniziale della Chimica Biologica Italiana. E', questo, un merito della Scuola Fisiologica di Napoli che non andrebbe dimenticato nel considerare storicamente lo sviluppo della Chimica Biologica nel nostro Paese.

Durante la guerra, nel 1942, fu espletato un primo, concorso di Chimica Biologica: la "tema" dei vincitori comprendeva Alessandro Rossi (Fanelli) e Francesco Cedrangolo, i due primi allievi di Quagliariello; ma anche un nome nuovo, quello di Giovanni Moruzzi. Moruzzi, nato nel 1904, laureato prima in Chimica nel 1927 e poi in Medicina nel '39, aveva iniziato la sua carriera in qualita' di assistente del Professor Camis, Fisiologo a Parma. Mentre i due primi temati venivano da un Maestro ufficialmente Biochimico, nel caso di Moruzzi era rispettata la vecchia regola dell'origine fisiologica dei primi chimico-biologi. A Moruzzi, che lavoro' anche a Heidelberg nel laboratorio di Richard Kuhn, va il merito di aver fondato e sviluppato la Scuola biochimica bolognese. Alessandro Rossi Fanelli fu destinato a Pavia, che pero' pote' raggiungere solo nel 1945 a causa delle vicissitudini belliche; Francesco Cedrangolo a Perugia. Poi, nel 1949, per il trasferimento di Amantea alla Cattedra di Fisiologia, Rossi Fanelli fu chiamato a Roma: ed ebbe con lui inizio lo sviluppo della Scuola biochimica romana, mentre Cedrangolo era gia' ritornato a Napoli dopo la fine della guerra riunendosi al suo Maestro Quagliariello e insegnando Chimica in Facolta' di Medicina fino al 1954, quando subentro', quale chimico biologo, al Quagliariello che quell'anno ando' fuori ruolo. A Pavia, successore di Rossi Fanelli fu V. Zambotti. Nel 1950, anch'egli proveniente da una illustre Scuola di fisiologia, quella di Ugo Lombroso, ebbe a Genova la Cattedra di Chimica Biologica Arturo Bonsignore, al cui nome e' legata l'origine della Scuola biochimica genovese.

Questi nomi ci portano ormai ai tempi nostri, o perlomeno in tempi molto vicini agli attuali. Tempi che videro l'ulteriore espansione della Scuola napoletana, con Vincenzo Baccari a Firenze nel 1950, Alfredo Ruffo a Perugia nel 1954 ed Enzo Leone a Sassari nel 1959; e lo sviluppo di quella romana e di quella barese. A Bari, per l'appunto, il primo Istituto di Chimica Biologica ad apparire in una Facolta' di Scienze fu fondato, nel 1961, e poi rigogliosamente sviluppato, da Ernesto Quagliariello, figlio di un fratello di Gaetano Quagliariello. Ora noi parliamo di Scuola romana, distinta da quella

napoletana, e anche di Scuola barese, distinguibile dalle precedenti. Ma non si puo' dimenticare che questi grandi centri di cultura e ricerca biochimiche, e altre importanti propaggini di essi -si pensi a tante sedi dell'Italia centrale e meridionale- non sono che rami di un tronco unico: e tale tronco ha le sue radici nel vecchio Istituto di Fisiologia Sperimentale di Via S. Andrea delle Dame in Napoli. E si puo' a ragione aggiungere che gran parte della chioma ricca e verde dell'albero ormai rigoglioso della Biochimica Italiana e' stata alimentata da quelle radici napoletane. Non si puo' tracciare un profilo storico dello sviluppo della Biochimica in Italia limitandosi ad elencare nomi e sedi universitarie senza ricercare e rivelare le fondamenta spirituali, l'impulso del pensiero e della passione, della volonta' fattrice, che animarono i pionieri dell'affermazione della Biochimica quale moderna disciplina scientifica in Italia. E anche i giovani dei giorni nostri, lavorino essi a Roma, a Napoli, a Bari o in altre sedi, dovrebbero riconoscersi come derivanti da quell'unico crogiuolo di pensiero e di lavoro, che ebbe origine e sviluppo nel Laboratorio di Fisiologia e poi di Chimica Biologica della Facolta' medica napoletana nei primi 40 anni di questo secolo.

Non si ama una cosa se non la si conosce, e tanto piu' la si ama quanto piu' essa ci e' nota, diceva Leonardo da Vinci. Ebbene, siamo ormai nelle condizioni di poterci guardare indietro per conoscere, valorizzare e custodire il nostro passato. Spesso sembra che gli italiani siano refrattari al ricordo e alle tradizioni, e al rispetto di esse. Ed e', questo, un aspetto deteriore della nostra personalita'. Conoscere, ricordare, valorizzare il passato e' invece un degno atteggiamento dello spirito.

Queste brevi note sulle origini della Biochimica italiana sono state motivate dalla commemorazione del Prof. Ottavio Fasano, avvenuta a Valva -dove egli ebbe i natali- il 13 dicembre 1995. Ottavio Fasano e' un rappresentante di prima grandezza di una generazione di ricercatori italiani la cui maturazione scientifica s'e' sviluppata per buona parte nell'ambiente scientifico internazionale, dal quale hanno molto ricevuto, ma al quale hanno anche dati i frutti della loro intelligenza e dedizione al lavoro. Il suo successo di ricercatore puo' servire a sottolineare che l'ingegno italiano, se utilizzato in un contesto stimolante e favorente, non e' secondo a nessuno e che invece troppo spesso nel nostro Paese i giovani scienziati sono mortificati e limitati nel loro sviluppo dalle circostanze che non consentono loro di esprimere le potenziali capacita' di cui sono dotati. Ed e' penoso, oltre che monotono, constatare che in Italia le cose nei decenni non sono cambiate e non cambiano. La citazione letterale di un passo della commemorazione di Pasquale Malerba, fatta dal Bottazzi nel 1917 (19) e cioe' 80 anni fa, ne e' prova evidente. "D'ingegno eletto" -diceva del Malerba Bottazzi- "se non produsse nel campo della Scienza quanto

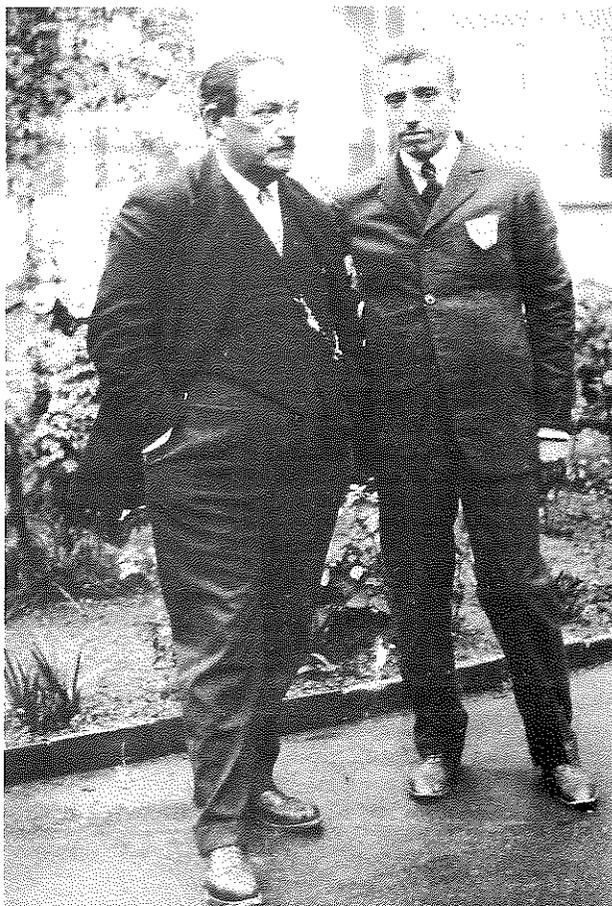
avrebbe potuto, cio' fu effetto non di incapacita' o di scarso amore per la ricerca scientifica, ma di una causa che mina alle radici la Scienza italiana. Tale causa e' la nostra poverta': poverta' dei singoli studiosi, che spesso, sotto il morso della necessita', sono costretti a trascurare la scienza per provvedere ai piu' urgenti bisogni della vita; poverta' dello Stato, che non puo' o non sa" - o non vuole, potrebbe aggiungersi oggi- "mettere gli operai del pensiero, ai quali ogni Nazione deve la sua grandezza presente e la sua fama nei secoli, al riparo dalle materiali esigenze della vita". Parole attualissime. Se a tali concetti si aggiungano, in parallelo, le croniche difficolta' dei finanziamenti per la ricerca, specie se di base, che ci assillano -inconcepibili in un Paese civile alle soglie del 2000- e la situazione di immobilita' in cui versa l'Universita' italiana, non possiamo che con grande apprensione considerare le sorti future della ricerca scientifica nel nostro Paese.

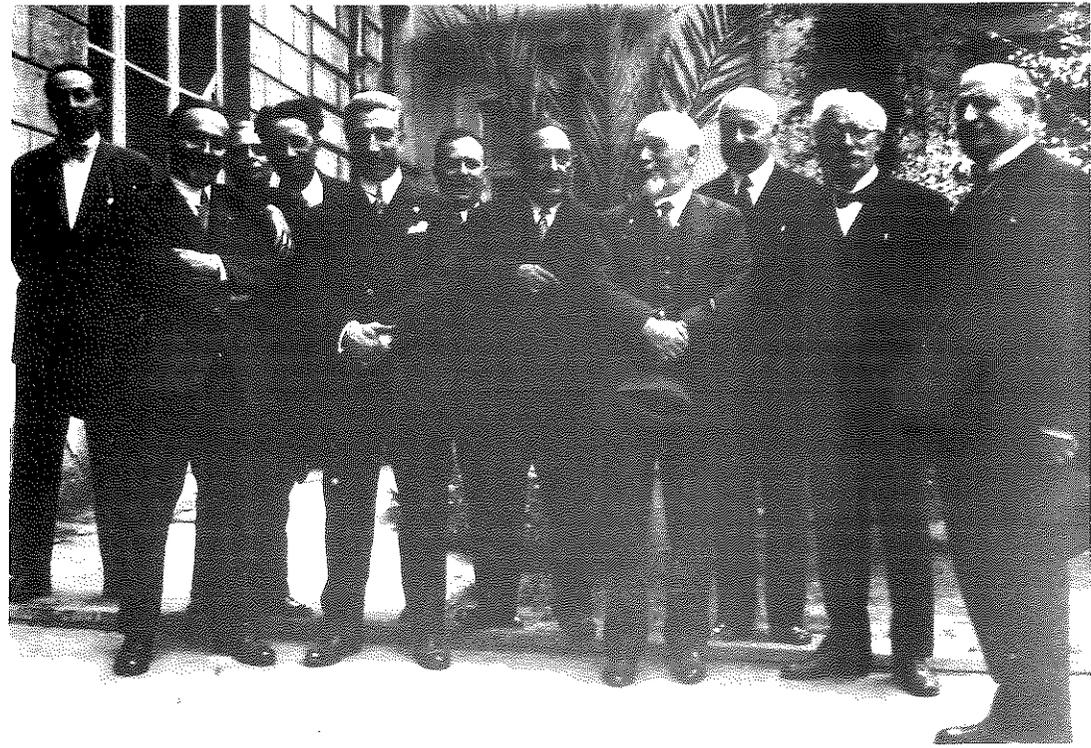
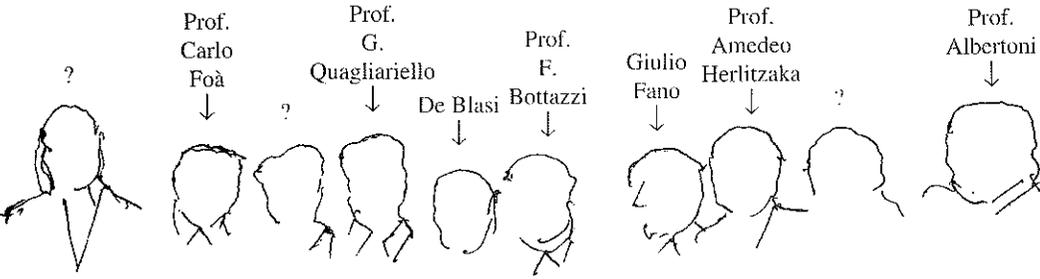
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Papa, S. and Bocchini, V. (1989) "*Biochemistry in Italy*" Trends Biochem. Sci. 14, 209-212
2. Amiconi, G. (1989) "*A brief history of Italian Biochemistry*" Memorie di Scienze Fisiche e Naturali, vol.107, Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Serie V, parte II, pag. 1-30
3. Fales, M., Longo, O. e Ghiretti, F. (1992-93) "*La porpora degli antichi e la sua riscoperta ad opera di Bartolomeo Bizio*" Atti Ist. Veneto di Scienze, Lettere ed Arti, Tomo 151, pagg. 825-886
4. Ghiretti F. (1983) "*Filippo Bottazzi e la Scuola napoletana di Chimica Biologica*" Rendiconti e Atti Accad. Sci. Med. Chir. di Napoli, CXXXVII, 328-355
5. Ghiretti, F. (1994) "*Filippo Bottazzi e le origini della Biochimica in Italia*" "Biochimica in Italia", Anno I, n.1, pag. 39-46
6. Bottazzi, Fil. (1907) "*Die Regulation des osmotischen Druckes im tierischen Organismus*", in: Physikalische Chemie und Medizin (Koranyi & Richter) Vol I, pp. 475-575, Thiemed Ed., Leipzig
7. Bottazzi, Fil. (1908) "*Osmotischer Druck und elektrische Leitfähigkeit der einzelligen, pflanzlichen und tierische Organismen*", Ergebnisse der Physiologie VII Jahrgang, p. 161
8. Bottazzi, Fil. (1911) "*Physikalische Chemie der Harns und der anderen Korperflüssigkeiten*" in: Neuberg's 'Der Harn usw. (Springer, J., Ed.) Berlin, pp.1396-1761
9. Bottazzi, Fil. (1911) "*Urinsekretion*" Ergebnisse der wissenschaftliche Medizin, Zweite Jahrgang, 341
10. Bottazzi, Fil. (1911) "*Das Cytoplasma und die Korpersafte*", in: Winterstein's Handbuch der vergleichenden Physiologie, Bd. 1 pp. 1-460, Jena
11. Bottazzi, Fil. (1922) "*Die zirkulierenden Flüssigkeiten: Blut und Lymphe. Haemolymphe*" in: Handbuch der vergleichenden Physiologie, Bd. 1, pp. 461-596
12. Bottazzi, Fil. (1912) "*Über eine genauere Definition der Kolloiden Systeme und über die Systematik der Kolloid im allgemein*", in: Kolloidchem. Beihefte, Bd III, pp.161-184
13. Bottazzi, Fil. (1927) "*The colloidal Systems of the living Organism*" in: Colloid Chemistry, Vol. 2.

M. Libonati: Le origini della chimica biologica in Italia

14. Bottazzi, Fil. (1927) "*On surface tension of protein solutions*", in "Colloid Chemistry", Vol. 2
15. Quagliariello, G. (1912) "*Die Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration waehrend der Hitzeoagulation der Proteine*" *Biochemische Zeitschrift*, 44, 11-21
16. Quagliariello, G. (1912) "*Uber die Hydroxylionenkonzentration des Blutes bei der Temperaturerholung nach dem Warmestich*", *Ibidem* 44
17. D'Agostino, E. e Quagliariello, G. (1912) "*Sull'applicazione delle curve di forza neutralizzatrice alla determinazione della grandezza molecolare e delle costanti di dissociazione delle combinazioni chimiche in genere, e delle proteine in ispecie*", *Nernst-Festschrift Zeitung fue Elektrochemie*, pp.27-40
18. Bargoni, N. (1995) "*Sullo sviluppo della Chimica Biologica a Torino*" *Biochimica in Italia*, Anno II, n.2, pag.93-102
19. Bottazzi, Fil. (1917) "*Pasquale Materba*" *Atti della Reale Accademia Medico-Chirurgica in Napoli*, Anno 71, n. 3, pp. XCV-CI





ELLIPTIC EQUATIONS
WITH RIGHT HAND SIDE
IN LOGARITHMIC ORLICZ SPACES

NOTA DI FLAVIA GIANNETTI
PRESENTATA DAL SOCIO CARLO SBORDONE

ADUNANZA DEL 10/5/1997

Riassunto. Utilizzando tecniche di dualità, si perviene ad un risultato di regolarità per la soluzione debole di un problema di Dirichlet con termine noto in $L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{1}{n}}$.

Summary Using duality techniques, we give a regularity result for the weak solution of a Dirichlet problem, with right hand side in $L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{1}{n}}$.

1. Introduction

In this paper we study the existence, uniqueness and regularity of solutions of the Dirichlet problem

$$(1.1) \quad \begin{cases} Lv = f & \text{on } \Omega \\ v = 0 & \text{on } \partial\Omega \end{cases}$$

where f belongs to the space $L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}$, $n \geq 3$. We will prove that problem (1.1) has a unique solution $v \in W_0^{1,1}$ such that

$$Dv \in L^{\frac{n}{n-1}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n-1}}$$

and

$$(1.2) \quad \|Dv\|_{L^{\frac{n}{n-1}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n-1}}} \leq k \|f\|_{L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}}$$

In [PS] it was considered the case $f \in L(\log L)^\alpha$. We use a duality technique introduced by G. Stampacchia which relies on some estimates for solutions of equations with right hand side in divergence form. In section 5 we also treat the case $n = 2$ and also consider the nonlinear case by mean of recent results by Murat ([Mu]) and by Sbordone ([Sb]).

2. Notation and properties of some function spaces

Let Ω be a measurable subset of \mathbb{R}^n , $n \geq 3$, and $|\Omega|$ be the Lebesgue measure of Ω . Given a real-valued measurable function f defined on Ω , we define the distribution function of f as follows

$$\mu(t) = |\{x \in \Omega : |f(x)| > t\}|$$

and the decreasing rearrangement of f as

$$(2.1) \quad f^*(s) = \inf\{t \geq 0 : \mu(t) < s\}.$$

The space $L^p(\log L)^\alpha(\log \log L)^\beta(\Omega)$ is the space of all functions f for which

$$(2.2) \quad \left[\int_{\Omega} f^p \log^\alpha(e+f) \log \log^\beta(2e+f) \right]^{\frac{1}{p}} < \infty$$

Let us remark that choosing $\beta = 0$ we have the Zygmund space $L^p(\log L)^\alpha(\Omega)$ consisting of all measurable functions g on Ω for which

$$(2.3) \quad \int_{\Omega} |g|^p \log^\alpha\left(e + \frac{|g|}{|g|_{\Omega}}\right) dx < \infty$$

where

$$|g|_{\Omega} = \int_{\Omega} |g| = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} |g|$$

If $\alpha \geq 0$, the function $\Phi : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^+$, defined by $\Phi(s) = s^p \log(e+s)^\alpha$ is a Young function and $L^p(\log L)^\alpha(\Omega)$ is the Orlicz space generate by th function Φ .

The Zygmund space $EXP_\beta(\Omega)$, ($\beta > 0$), consists of all measurable functions f on Ω such that

$$(2.4) \quad \|g\|_{EXP_\beta} = \inf \left\{ \lambda > 0 : \int_{\Omega} e^{\left(\frac{|g|}{\lambda}\right)^\beta} < 2 \right\} < \infty$$

EXP_β is the dual to $L(\log L)^{\frac{1}{\beta}}$, while $L(\log L)^{\frac{1}{\beta}}$ is the dual of the space exp_β , which is defined as the closure of L^∞ in EXP_β .

3. The right hand side in divergence form

Let us consider the elliptic equation

$$(3.1) \quad L\Phi = -div\psi$$

with $(\sum \psi_i^2)^{\frac{1}{2}} = |\psi| \in L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L$. We wish to prove the following :

Theorem 3.1 *There exists a unique solution $\Phi \in W_0^{1,1}(\Omega)$ of (3.1) such that*

$$(3.2) \quad \|\Phi\|_{\exp\left(\frac{L \frac{n}{n-1+\sigma}}{\log \frac{n-1}{L}}\right)} \leq c \|\psi\|_{L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L}$$

F. Giannetti: Elliptic equations with right hand side...

Proof. By Talenti's estimate ([GT]) we have

$$(3.3) \quad \Phi^*(s) \leq \frac{1}{nC_n^{\frac{1}{n}}} \int_s^{|\Omega|} g(r)r^{-1+\frac{1}{n}} dr$$

for $0 < s < |\Omega|$, where g is a measurable function on $(0, |\Omega|)$ such that

$$(3.4) \quad \int_0^s g^*(r)^2 dr \leq \int_0^s |\psi|^*(r)^2 dr, \quad s \in (0, |\Omega|)$$

Sobolev type inequality for functions $w \in W_0^{1,1}$ such that $Dw \in L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L$ reads as

$$(3.5) \quad \|w\|_{\exp \frac{n}{n-1+\sigma}} \leq C \|Dw\|_{L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L}$$

(see [Cia]).

From (3.3), using the above inequality we have

$$(3.6) \quad \|\Phi\|_{\exp \left(\frac{\frac{n}{n-1+\sigma}}{\log \frac{n-1}{L}} \right)} \leq c \|g\|_{L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L}$$

Inequality (3.4) implies

$$(3.7) \quad \|g^2\|_{L^{\frac{n}{2}} \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L} \leq \|\psi^2\|_{L^{\frac{n}{2}} \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L}$$

which clearly is equivalent to

$$(3.8) \quad \|g\|_{L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L} \leq \|f\|_{L^n \log^{-\sigma} L \log \log^{-\epsilon} L}$$

Therefore, the assertion holds.

4. The right hand side in Logarithmic Orlicz spaces

Let L be a linear operator on a bounded domain $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, $n \geq 3$:

$$(4.1) \quad L = - \sum_{i,j=1}^n D_i(a_{ij}(x)D_j)$$

uniformly elliptic, i.e.

$$(4.2) \quad \begin{cases} \lambda_0 |\xi|^2 \leq a_{i,j}(x) \xi_i \xi_j \leq \Lambda_0 |\xi|^2 \\ a_{i,j} = a_{j,i} \in L^\infty(\Omega) \end{cases}$$

Following [St] we give a definition of a weak solution v of the Dirichlet problem

$$(4.3) \quad \begin{cases} Lv = f & \text{on } \Omega \\ v = 0 & \text{on } \partial\Omega \end{cases}$$

where $f \in L^1(\Omega)$. A function $v \in H_0^{1,1}$ is said a weak solution of (4.3) if

$$(4.4) \quad \int_{\Omega} v L\phi dx = \int_{\Omega} f\phi dx$$

for any $\phi \in H_0^{1,2}(\Omega) \cap L^\infty(\Omega)$ such that $L\phi \in L^n(\Omega)$.

Theorem 4.1 *If $\epsilon \in \mathbb{R}$, $f \in L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}$ then, for the solution $v \in H_0^{1,1}$ of $Lv = f$, we have the following estimate*

$$(4.5) \quad \|Dv\|_{L^{\frac{n}{n-1}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n-1}}} \leq k \|f\|_{L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}}$$

Proof. Let ψ_i belong to $L^n(\log \log L)^{-\epsilon}$ and ϕ solve the problem

$$(4.6) \quad \begin{cases} -\sum_{i,j=1}^n D_i(a_{ij} D_j \Phi) = \text{div} \psi \\ \Phi \in H_0^{1,1}(\Omega) \end{cases}$$

Theorem (3.1) implies

$$(4.7) \quad \|\Phi\|_{\exp\left(\frac{L^{n'}}{\log^{\frac{\epsilon}{n-1}} L}\right)} \leq K \|\psi\|_{L^n \log \log^{-\epsilon} L}$$

We have

$$\begin{aligned} \left| \int_{\Omega} v \operatorname{div} \psi dx \right| &= \left| \int_{\Omega} v L \Phi dx \right| = \left| \int_{\Omega} f \phi dx \right| \leq \\ &\leq \|f\|_{L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}} \cdot \|\Phi\|_{\exp\left(\frac{L^{n'}}{\log^{\frac{n}{n-1}} L}\right)} \leq \\ &\leq K \|f\|_{L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}} \cdot \|\psi\|_{L^n(\log \log L)^{-\epsilon}} \end{aligned}$$

Since $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_n)$ is arbitrary, taking the supremum over all such ψ with

$$\|\psi\|_{L^n(\log \log L)^{-\epsilon}} \leq 1$$

we deduce the estimate

$$(4.8) \quad \|Dv\|_{L^{\frac{n}{n-1}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n-1}}} \leq K \|f\|_{L(\log L)^{1-\frac{1}{n}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n}}}$$

We have used that the dual of $L^n(\log \log L)^{-\epsilon}$ is the space $L^{\frac{n}{n-1}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{n-1}}$.

5. The nonlinear case for $n=2$

In this section we restrict ourselves to the case of a bounded regular domain $\Omega \subset \mathbb{R}^2$, but we prove regularity results for nonlinear operators

$$(5.1) \quad Lu = \operatorname{div} \mathcal{A}(x, Du)$$

where the mapping

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}(x, \xi) : \Omega \times \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$$

verifies the monotone type conditions

$$(5.2) \quad |\mathcal{A}(x, \xi) - \mathcal{A}(x, \eta)| \leq m |\xi - \eta|$$

$$(5.3) \quad m^{-1} |\xi - \eta|^2 \leq \langle \mathcal{A}(x, \xi) - \mathcal{A}(x, \eta), \xi - \eta \rangle$$

$$(5.4) \quad \mathcal{A}(x, 0) = 0$$

a.e. $x \in \Omega, \forall \xi, \eta \in \mathbb{R}^2$. We start with the following result from [S].

Theorem 5.1 *If $F_1, F_2 \in L^2(\log L)^{-\alpha}(\log \log L)^{-\epsilon}$, then each of the equations*

$$\operatorname{div} \mathcal{A}(x, Du_1) = \operatorname{div} F_1$$

$$\operatorname{div} \mathcal{A}(x, Du_2) = \operatorname{div} F_2$$

has unique solution $u_1, u_2 \in W_0^{1,1}$ such that

$$\|Du_1 - Du_2\|_{L^2(\log L)^{-\alpha}(\log \log L)^{-\epsilon}} \leq$$

(5.5)

$$\leq K \|F_1 - F_2\|_{L^2(\log L)^{-\alpha}(\log \log L)^{-\beta}}$$

Following [Mu] given $f_1, f_2 \in L^1$, we say that $v_1 \in \bigcap_{1 < p < n} W_0^{1,p}$ is a *transposition solution* of problem

$$\begin{cases} Lv_1 = f_1 & \text{on } \Omega \\ v_1 = 0 & \text{on } \partial\Omega \end{cases}$$

if for any $f_2 \in H^{-1}$ and for any $g \in W^{-1,q'}$ with $q' > 2$ we have

$$\langle v_1 - u_2, g \rangle_{W_0^{1,q}, W^{-1,q'}} = \int_{\Omega} f_1 v - \langle f_2, v \rangle_{H^{-1}, H_0^1}$$

where:

$$\begin{cases} Lu_2 = f_2 \in H^{-1} \\ u_2 \in W_0^{1,p} \end{cases}$$

$$(5.6) \quad \begin{cases} -\operatorname{div}({}^t M_{1,2} Dv) = g & \text{in } \mathcal{D}'(\Omega) \\ v \in H_0^1(\Omega) \end{cases}$$

F. Giannetti: Elliptic equations with right hand side...

the matrix $M_{1,2}$ being defined by the following procedure, starting from $Dv_1(x)$ and $Du_2(x)$.

For $\xi_1, \xi_2 \in \mathbb{R}^2$, let us set

$$(5.7) \quad M(x, \xi_1, \xi_2) = \int_0^1 \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi}(x, \xi_2 + t(\xi_1 - \xi_2)) dt$$

It is easy to check that $M \geq \alpha \mathcal{I}$, $\|M\| \leq \beta$, $\mathcal{A}(x, \xi_1) - \mathcal{A}(x, \xi_2) = M(x, \xi_1, \xi_2)(\xi_1 - \xi_2)$. Moreover we define

$$M_{1,2}(x) = M(x, Dv_1(x), Du_2(x))$$

where, for $f_2 \in H^{-1}$, u_2 solves

$$\begin{cases} -\operatorname{div} \mathcal{A}(x, Du_2) = f_2 & \text{in } \mathcal{D}'(\Omega) \\ u_2 \in W_0^{1,p} \end{cases}$$

Let us note that the solution v to (5.6) belongs to C^0 by De Giorgi's theorem. We have also

$$(5.8) \quad \langle f_1 - f_2, v \rangle_{H^{-1}, H_0^1} = \int_{\Omega} \langle \mathcal{A}(x, Dv_1) - \mathcal{A}(x, Du_2), Dv \rangle =$$

$$= \int_{\Omega} M_{1,2}(x)(Dv_1 - Du_2) Dv dx = \langle v_1 - u_2, g \rangle_{H_0^1, H^{-1}}$$

The existence and the uniqueness of transposition solutions is proved in [Mu].

Theorem 5.2 *Let f belong to $L(\log L)^{\frac{1}{2}}(\log \log L)^{\frac{1}{2}}(\Omega)$, $\epsilon \in \mathbb{R}$, Ω a bounded regular domain of \mathbb{R}^2 . Then the transposition solution v to the Dirichlet problem*

$$\begin{cases} \operatorname{div} \mathcal{A}(x, Du) = f & \text{in } \Omega \\ u = 0 & \text{on } \partial\Omega \end{cases}$$

satisfies the estimate

$$(5.9) \quad \|Dv\|_{L^2(\log \log L)^{\frac{1}{2}}} \leq K \|f\|_{L(\log L)^{\frac{1}{2}}(\log \log L)^{\frac{1}{2}}}$$

Proof. Let ψ belong to $L^2(\log \log L)^\epsilon$ and ϕ solve the problem

$$(5.10) \quad \operatorname{div}(M_1(x)D\psi) = \operatorname{div}\psi$$

where $M(x)$ is the matrix defined by (5.7) departing by $v_1 = v, \quad u_2 = 0 = f_2$.
By theorem (5.1) we know that

$$(5.11) \quad \|D\phi\|_{L^2(\log \log L)^{-\epsilon}} \leq c\|\psi\|_{L^2(\log \log L)^{-\epsilon}}$$

By the definition of transposition solution

$$\langle v, \operatorname{div}\psi \rangle = \int_{\Omega} f_1 \psi dx$$

so we have by Hölder inequalities in Orlicz spaces

$$\langle v, \operatorname{div}\psi \rangle \leq \|f\|_{L(\log L)^{\frac{1}{2}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{2}}} \|\Phi\|_{\exp \frac{L^2}{(\log L)^\epsilon}}$$

Using Sobolev type imbedding ([Ci])

$$\|\psi\|_{\exp \frac{L^2}{(\log L)^\epsilon}} \leq S \|D\Phi\|_{L^2(\log \log L)^{-\epsilon}}$$

we deduce by (5.11) and the preceding inequalities

$$(5.12) \quad \langle v, \operatorname{div}\psi \rangle \leq c \cdot S \|f\|_{L(\log L)^{\frac{1}{2}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{2}}} \|\psi\|_{L^2(\log \log L)^{-\epsilon}}$$

As in previous section, since $\psi = (\psi_1, \psi_2)$ is arbitrary, taking the supremum over all such ψ with

$$\|\psi\|_{L^2(\log \log L)^{-\epsilon}} \leq 1$$

we arrive at the estimate

$$(5.13) \quad \|\psi\|_{L^2(\log \log L)^\epsilon} \leq K \|f\|_{L(\log L)^{\frac{1}{2}}(\log \log L)^{\frac{\epsilon}{2}}}$$

having used the fact that the dual of $L^2(\log \log L)^{-\epsilon}$ is $L^2(\log \log L)^\epsilon$.

References

- [AF] - A. ALBERICO - V. FERONE-*Regularity properties of solutions of elliptic equations in \mathbb{R}^2 in limit cases* -Preprint Dip. Mat. e Appl. "R. Caccioppoli" n.18 (1995).
- [AFT] - A. ALVINO - V. FERONE- G. TROMBETTI-*Moser-type inequalities in Lorentz spaces* -Potential Anal..
- [BeS] -C. BENNET - R. SHARPLEY-*Interpolation of Operators* -Acad. Press (1988)
- [BoMu] -L. BOCCARDO - F. MURAT-*A property of nonlinear elliptic equations when the right hand side is a measure* - Potential Anal.3 (1994), pp.257-263.
- [BrMe] -H. BREZIS - F. MERLE-*Uniform estimate and blow-up behavior for solutions of $-\Delta u = V(x)e^u$ in two dimensions* - Comm. in P.D.E.16 (1991), pp.1223-1253.
- [CL] -S. CHANILLO - Y. LI -*Continuity of solutions of uniformly elliptic equations in \mathbb{R}^2* - Manu.Math. 77 (1992), 4, pp.415-433.
- [C1] - A. CIANCHI-*A sharp embedding theorem for Orlicz Sobolev spaces* - Indiana Univ. Math. J. 45 (1996), pp. 36-65 - Addendum submitted.
- [C2] - A. CIANCHI-*Strong and weak type inequalities for some classical operators in Orlicz spaces* - preprint.
- [CS] - M. CAROZZA-C. SBORDONE-*The distance to L^∞ in some function spaces and applications*- Preprint Dip. Mat. e Appl. "R. Caccioppoli" n.44 (1995).
- [D] -T. DEL VECCHIO-*Nonlinear elliptic equations with measure data*- Potential Anal. (1995)
- [FLS] -N. FUSCO - P.L. LIONS - C. SBORDONE-*Sobolev imbeddings theorems in borderline cases* -Proc AMS (1995), to appear.
- [GT] -E. GIARRUSSO - G. TROMBETTI-*Estimates for solutions of elliptic equations in a limit case* - Bull. Austral. Math. Soc. 36 (1987), pp.425-434.

- [G] - L. GRECO - *A remark on the equality $\det Df = \text{Det} Df$* - Differential and integral equations **6**, 5 (1993) pp. 1089-1100.
- [GIS] - L. GRECO - T. IWANIEC - C. SBORDONE - *Variational integrals of nearly linear growth* - to appear.
- [KR] - M. A. KRANOSSEL'SKII - Y. B. RUTICKII - *Convex functions and Orlicz spaces* - Noordhoff, Groningen, (1961).
- [L] - V.A. LISKEVICH - *Some limit cases in estimates for solutions of second order elliptic equations* - Houston J. of Math. **19** (1993), pp.661-673.
- [M] - C. MIRANDA - *Partial differential equations of elliptic type* - Springer - Verlag (1970)
- [Mu] - F. MURAT - *Equations elliptiques non linéaires avec second membre L^1 or measure* - (Conference at Pont Mousson) (June 1994)
- [PS] - A. PASSARELLI DI NAPOLI - C. SBORDONE - *Elliptic equations with right hand side in $L \log L$* - Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli - vol. LXII (1995), pp. 301-314
- [RR] - M. M. RAO - Z. D. REN - *Theory of Orlicz spaces* - Marcel Dekker (1991).
- [S] - G. STAMPACCHIA - *Some limit cases of L^p - estimates for solutions of second order elliptic equations* - Comm. in P.D.E. **16** (1963), pp. 505-510 .
- [Sb] - C. SBORDONE - *Grand Sobolev spaces and their applications to variational problems*
- [St] - E. M. STEIN - *Note on the class $L \log L$* - Studia Math. **32** (1969), pp. 305-310.
- [Ta] - G. TALENTI - *Elliptic equations and rearrangements* - Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa (4) **3** (1976), pp.697-718.
- [To] - A. TORCHINSKY - *Real variable methods in harmonic analysis* - Academic Press, (1987)

La spettrometria di massa MALDI nello studio delle melanine

Nota di Antonio Malorni* e del Socio Rodolfo A. Nicolaus**

Adunanza del 7/6/97

Key words: Melanin, mass spectrometry, MALDI, electroactive polymers.

Riassunto

La spettrometria di massa MALDI potrebbe rappresentare un ottimo mezzo per lo studio delle melanine e della melanogenesi. Attualmente lo studio del pigmento naturale risulta confuso ed incerto per i metodi di purificazione e per la mancata identificazione e separazione del catione dall'anione (counteranion) o viceversa. Anche lo studio della melanogenesi, un eccezionale processo radicalico naturale, risulta poco soddisfacente per l'uso indiscriminato di ossidanti biologici (enzimi) e chimici e per la scarsa conoscenza della chimica delle melanine.

La spettrometria di massa Maldi indica per le melanine un peso molecolare medio piuttosto basso; anche questo dato deve essere rivisto sottoponendo all'analisi mediante spettrometria di massa MALDI campioni di melanina purificati. Un metodo di preparazione dei campioni viene presentato per la prima volta.

E' in corso uno studio per correlare i risultati della spettrometria di massa e la struttura della melanina, con la conducibilità elettrica.

Abstract

The application of MALDI-mass spectrometry to the study of melanin, a promising tool for the pigment's structure, has given until now some conflicting results. Method of synthesis and purification are important elements for comparable results. Example to obtain correct samples for MALDI investigation and for conductivity determination is given.

Degradation polycarboxylic acids obtained from DHI-melanin are closely related to soluble sepiomelaninic acids previously described.

Lavoro dedicato da R.A. Nicolaus al Prof. Mario Piattelli in occasione del suo 70° compleanno.

* Centro Internazionale di Servizi di Spettrometria di Massa del CNR, Napoli e Istituto per la Chimica di Molecole di Interesse Biologico del CNR, I-80072 Arco Felice (NA).

** Accademia Pontaniana, Via Mezzocannone 8, I-80134 Napoli

** Private address: Rampe Brancaccio 9, I- 80132 Napoli.

Premessa

Fra i pigmenti naturali le melanine (1-2-3) occupano una posizione unica per la loro diffusione per le proprietà fisiche, biologiche e chimiche. Le proprietà fisiche più rilevanti sono la conducibilità elettrica in semiconduttori amorfi (7), l'esibizione del fenomeno "threshold switching", l'esistenza di "planar stacks of monomers units", l'assorbimento di ultrasuoni nella regione di 1 MHz, il colore attribuibile più che a transizioni orbitaliche a transizioni elettroniche in materiali a banda, la capacità di formare "charge transfer complex". In campo biologico è da rilevare che nei mammiferi la melanogenesi è l'unico processo radicalico non enzimatico prodotto *in vivo*. In campo strutturistico-chimico la ricerca mal condotta ha dato risultati scarsi e confusi (2) (3).

Una nuova tecnica di ionizzazione (MALDI), resasi disponibile recentemente e che ha esteso il campo di indagine della spettrometria di massa (MS) anche allo studio dei polimeri sintetici e naturali ad alto peso molecolare, potrebbe essere applicata al problema alla struttura delle melanine.

La MS, come è noto, studia specie ioniche in fase gassosa. Campioni in fase condensata possono essere facilmente studiati se per normale riscaldamento fino a 250-300°C producono nella camera di ionizzazione una significativa pressione di vapore in modo da permettere una ionizzazione, ad esempio, per urto elettronico delle molecole gassose neutre dell'analita. Gli ioni prodotti in questo modo nella sorgente ionica possono essere analizzati con opportuni analizzatori di massa di vario tipo (magnetici, quadrupolari, etc.). Le melanine, però, come la maggior parte delle molecole biologiche, subiscono in queste condizioni di riscaldamento termico una decomposizione molto prima di poter fornire una significativa pressione di vapore. In questi casi il campione può essere rapidamente riscaldato mediante l'uso di un laser. Infatti, un campione in fase solida, irradiato ad una lunghezza d'onda in cui assorbe, viene rapidamente riscaldato, vaporizza e ionizza prima di poter decomporre. Mediante questo metodo molecole di oltre 3 kDa possono essere ionizzate per desorbimento laser (laser desorption ionization, LDI) ed analizzate con una frammentazione minima mediante un analizzatore a tempo di volo (time-of-flight, TOF). Infatti, il desorbimento laser è una tecnica pulsata e, quindi, l'analizzatore deve essere in grado di misurare tutte le masse simultaneamente da un singolo evento di ionizzazione.

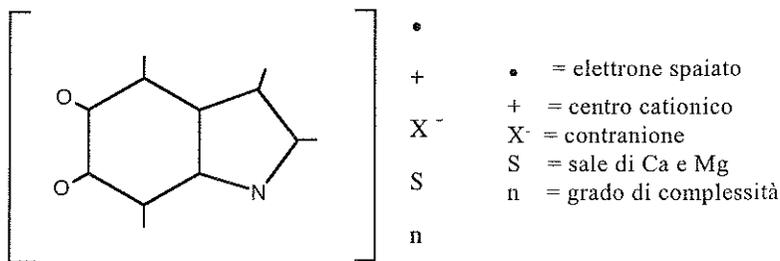
Una importante innovazione nella LDI è stata dovuta all'introduzione di matrici (matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI) (17). L'impiego di una matrice (acido nicotinico; acido 2,5-diidrossibenzoico; acido sinapico; α -ciano-4-idrossicinnamico, etc.) in rapporto molare tra 100:1 e 50.000:1 comporta l'assorbimento dell'energia della radiazione laser da parte della matrice stessa ed il suo trasferimento all'analita in maniera da generare ioni gassosi con un contenuto di energia interna molto più basso di quello dei corrispondenti ioni ottenuti senza matrice. Nelle condizioni MALDI, perciò, si ottengono per ogni analita soltanto ioni molecolari protonati che non subiscono alcuna frammentazione; ciò comporta il beneficio di poter analizzare in linea di principio direttamente mediante TOF anche miscele di composti di peso molecolare superiore a 100 kDa (18). In pratica sia la bassa risoluzione dell'analizzatore TOF, sia lo slargamento dei picchi dovuto alla formazione di addotti con la matrice comporta qualche limitazione a tale applicazione. Malgrado ciò una delle più interessanti applicazioni della MALDI-TOF-MS consiste nella determinazione di sequenze peptidiche effettuando spettri di miscele che si ottengono sottoponendo campioni di singoli peptidi alla degradazione di Edman. In queste condizioni da ciascun peptide si ottiene una miscela di peptidi di cui ciascuno è più corto di un altro di un solo amminoacido. Sottoponendo tale miscela all'analisi mediante MALDI-TOF-MS si ottiene uno spettro di massa con tanti segnali quanti sono i peptidi che compongono la miscela, ciascuno separato dal suo contiguo dalla massa del corrispondente amminoacido in sequenza. Poiché lo spettro di massa che si ottiene in queste condizioni presenta una scala (ladder) di picchi da cui si può ricostruire la sequenza peptidica il metodo è stato battezzato come "ladder sequencing".

MALDI-MS E MELANINE

La tecnica MALDI é stata applicata di recente allo studio delle melanine ed alla melanogenesi (5) (*). I risultati ottenuti confermano in parte quanto già noto (b). Una serie di prodotti di pirolisi: toluene, etilbenzene, fenolo, cresolo, metilindolo, metilpirrolo, indolina, vengono ottenuti dal nero di triptofano (c) ossidato con acido performico (5c). Con metodi analoghi si ottengono prodotti non descritti prima applicando la tecnica PY-GC-MS alla sepiomelanina, alla melanina dei capelli, alla serotonina-melanina, alla triptamina-melanina, alla tirosina-melanina (5m). Le melanine vengono preparate per azione della tirosinasi (d) o altri ossidanti enzimatici e chimici (b).

Risultati di notevole interesse sono stati ottenuti mediante MALDI-MS (5a) nello studio della melanina da 5,6-diossindolo (DHI) e della melanina da 5,6-diossindolo-2-carbossilico (DHICA): la melanina sarebbe da una miscela di oligomeri e di poliacidi pirrolici (e) a basso peso molecolare (500-1500 Da). Questa sorprendente conclusione (5a) urta contro la struttura a bande delle melanine (f) (4) ed é in disaccordo con le proprietà chimiche e fisiche delle melanine. Lo studio della melanogenesi da dopamina (5n) mostra, analizzando la miscela mediante MALDI-MS con prelievi a tempi successivi, che la melanina é formata da unità indoliche integre non da poliacidi pirrolici (5a). Di recente (4) è stata proposta per la sepiomelanina una DHI-melanina, la formula A. Nella formula cetoplasmatica non è indicato il numero di elettroni spaiati, il numero di centri cationici ed il corrispondente contranione. La formula è tipica di polimeri elettroattivi amorfi. L'eventuale presenza di prodotti di degradazione pirrolici (6) non è segnalata nella formula.

Uno studio esteso (5i) a melanine naturali e biosintetiche (e) porta alla conclusione



Formula A

(*) I maggiori e fondamentali risultati sono stati ottenuti a Padova dalla Scuola di L. Musajo.

(b) I risultati ottenuti da campioni preparati in condizioni tanto diverse fra di loro rende difficile l'esame critico. Nella tavola V viene proposto un metodo di preparazione dei campioni.

(c) Studiato mediante PY-GC-MS (pyrolysis-gaschromatography-mass spectrometry)

(d) Un enzima che non esercita nessuna azione sul DHI e sul DHICA ed é quindi un elemento che complica la reazione.

(e) Formati per fissione dell'anello benzenoide come previsto da A. Angeli (1).

(f) Quali sono le rese in melanina, che si possono immaginare molto basse, non sono indicate da (5a).

(g) L'uso di questo termine assai mal definito ha prodotto e produce incertezza.

che tutte le melanine sono formate da gruppi di oligomeri aventi peso molecolare oscillante tra 500 e 30.000. Lo studio è in pratica in accordo con quanto già noto (2) mentre il fatto che le melanine siano prodotti a basso peso molecolare ci rende perplessi.

Nell'area della neuromelanina ed in particolare sulla serotonin-melanina è di rilievo lo studio effettuato mediante MALDI-MS (5d) su diverse melanine ottenute dalla serotonina usando la polifenolossidasi da *Psalliotia campestris*, polifenolossidasi della patata, tirosinasi della *Sepia officinalis* o tirosinasi Sigma (h). La serotonina trattata con la polifenolossidasi produce una melanina (i) a peso molecolare variabile fra 2008 e 13000 Da mentre quella ottenuta per azione della tirosinasi da fungo peso molecolari fra 1505 e 9000 Da.

La spettrometria di massa MALDI è stata usata con successo per la prima volta da (5i) per studiare la sepiomelanina. I pesi molecolari trovati oscillano fra 1000 e 100.000 Da per diverse melanine esaminate (Tavola I).

Tavola I presa da (5i)	
Sepiomelanina	Masse molecolari Da
Purificato a caldo (2)	2000
Purificato a freddo (2)	2000, 5000, 10.000, 20.000, 35.000
Prodotto SIGMA	5000, 10.000, 15.000

Un quadro tipico della tirosina-melanina dà specie come 1700 Da, 7400 Da, 9800 Da, 13000 Da, 18000 Da, 49000 Da: pesi molecolari molto diversi da quelli prima conosciuti. I dati raccolti dimostrano (5i) che le melanine sono costituite da specie non omogenee (2) sia per caratteristiche di peso molecolare sia per specie chimiche diverse. In futuro sembra chiaro che le melanine debbano essere studiate separando la fase cationica dalla anionica, le frazioni a basso peso molecolare, da quelle ad alto peso molecolare gli oligomeri dai prodotti di fissione (Tavola II), i prodotti di fissione dagli acidi pirrolici 3, 4, 5.

Sembra che la melanogenesi, un tipico processo radicalico che produce una serie di oligomeri, è fortemente influenzata dal tipo di enzima che si usa, dal pH, dalla concentrazione del substrato, dalla luce, dalla durata della reazione, dalla quantità di O₂ o di altri agenti ossidanti (l). Pertanto le melanine sintetiche e biosintetiche non possono essere utilizzate come modelli nello studio delle melanine naturali come avviene generalmente. Per di più lo studio mediante MALDI-MS permette di stabilire interessanti regole (5i). Mentre la presenza della tirosinasi produce miscele di oligomeri a peso molecolare relativamente alto, la presenza di polifenolossidasi produce oligomeri a peso molecolare relativamente più bassi. Perciò le polifenolossidasi e le perossidasi sono responsabili della fissione dell'anello benzenoide delle melanine (m).

Campioni di sepiomelanina ottenuti dalla stessa fonte ma purificati in modo diverso sono stati studiati mediante MALDI-MS (5i). La distribuzione degli oligomeri è chiaramente differente fra la sepiomelanina purificata a caldo o a freddo. La purificazione a caldo produce oltre la perdita di CO₂ la scomparsa degli oligomeri ad altro peso molecolare. Differenti sono anche i risultati ottenuti con i campioni SIGMA per i quali non conosciamo le modalità di preparazione e di

(h) Quale sia la differenza fra le tirosinasi di diverse origine non si è mai chiarito.

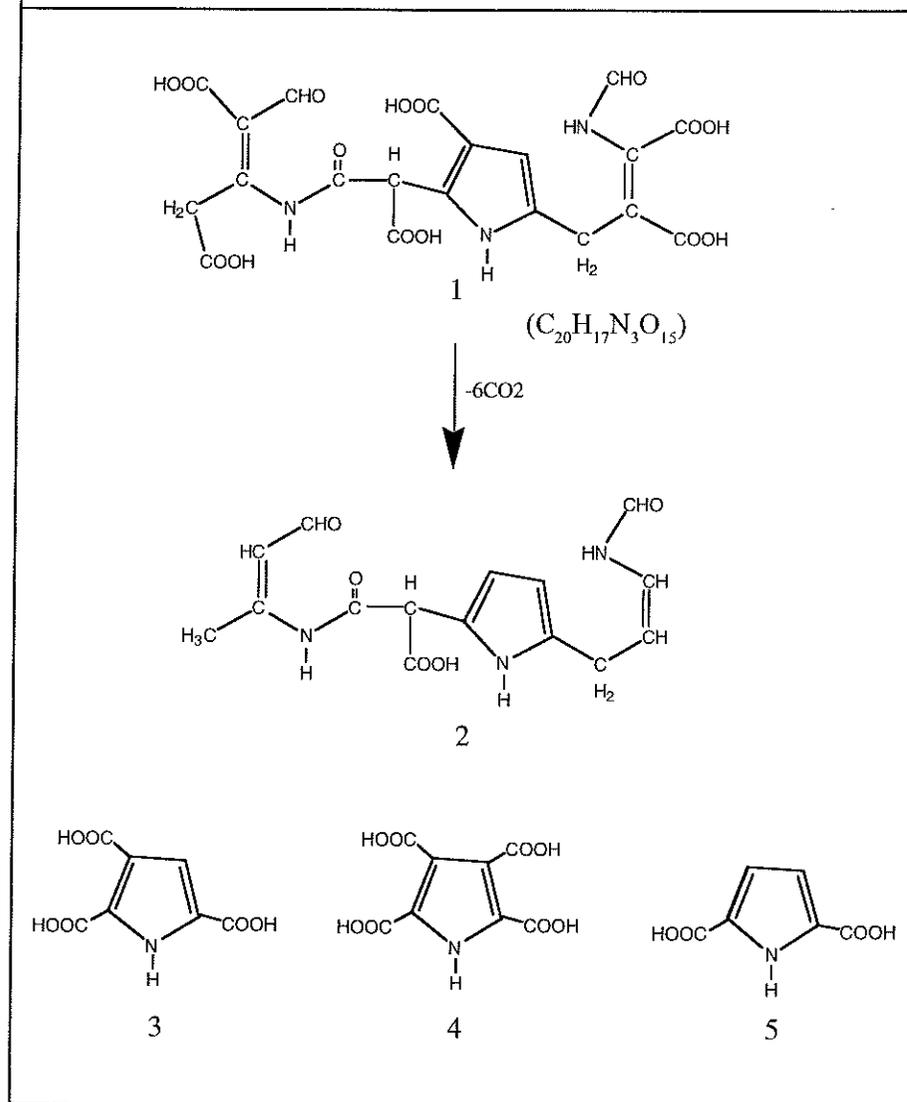
(i) Probabilmente una miscela di prodotti di degradazione e di oligomeri.

(l) la melanogenesi è un processo che può avvenire anche in assenza di ossigeno.

(m) il metodo con il quale questi catalizzatori agiscono e quale è il loro prodotto finale chimicamente definibile è un mistero della biologia moderna.

Tavola II

Gli acidi sepiomelanici (16): probabili precursori degli acidi pirrolici.



purificazione. Nella tavola V è suggerito un metodo per l'ottenimento di melanine naturali (sepiomelanine) per lo studio mediante MALDI-MS e le misure di conducibilità elettrica (4).

La serotonin-melanina prodotta con l'enzima della *Sepia officinalis* mostra all'analisi mediante MALDI-MS una miscela di oligomeri varianti fra 1936 a 18000 Da; una dopa-melanina mostra una miscela di prodotti ed oligomeri variante fra 1709 e 17874 Da.

Campioni estratti da capelli biondi, rossi, bruni, neri sono stati studiati mediante MALDI-

MS (5f). I risultati in Tavola III mostrano che esiste una relazione fra colore e peso molecolare e cioè i capelli neri hanno pigmenti più polimerizzati o a più alto peso molecolare dei biondi.

Tavola III	
Colore capelli	Masse Molecolari
Biondi	300-600
Rossi	842-5000
Bruni	3000-5000
Neri	11000-25000

MALDI-MS E MELANOGENESI

Lo studio della melanogenesi, in presenza di tirosinasi da fungo, del 4-ossindolo e 5-ossindolo produce degli oligomeri nei quali il precursore è conservato (5g) a differenza di quanto è stato osservato nel caso del 5,6-diossindolo (5a).

La melanogenesi da dopamina in presenza di tirosinasi è stata studiata (5h) mediante EI e FAB/CA-MS (electron ionization, fast atom bombardment-collisional activation) ed ha, per la prima volta, condotto ad individuare i primi stadi della melanogenesi (^o): dopamina o chinone, leucodopaminocromo, aminocromo, semichinone. La spettrometria di massa MALDI evidenzia la presenza di oligomeri. In seguito lo studio (5n) (5a) della melanogenesi della dopamina (^o) con perossidasi/H₂O₂ in tampone di fosfato sodico mediante MALDI-TOF-MS ha rivelato la presenza di unità indoliche intatte fino ad un numero di 11 unità 5,6-diossindoliche (5o).

Lo stesso studio è stato esteso alla melanogenesi del DHI (5a), ultimo precursore isolato chimicamente nel corso della melanogenesi (2) della tirosina. Ossidandolo l'indolo con perossidasi/H₂O₂, tirosinasi da fungo catalasi, ossidoreduttasi/H₂O₂, sodio periodato, ferricianuro di potassio, (^o) (^e) (^o). Ogni melanina produce spettri di massa di specie ioniche con pesi compresi tra 500 e 1500 Da, le quali a differenza di quanto asserito da (5n) nessuno corrisponde ad oligomeri intatti di DHI. L'analisi dei pesi molecolari e le differenze di masse forniscono la prova che sono presenti in quantità significativa (^o) prodotti poliacetossilici che provengono dalla fissione delle unità indoliche come era già stato previsto (1) (2) (4) (16) (^o). Tipiche unità di fissione 1, 2 ed i loro dati analitici paragonati a quelli ottenibile dalle melanine naturali sono riportati nelle Tavole II e IV.

La Tavola IV mostra i valori delle analisi elementari di una tipica melanina naturale, la

(^o) Nelle condizioni sperimentali descritte da (5h)

(^e) Questo melanogeno "dovrebbe" portare ad una melanina più semplice di quella da DOPA in quanto dovrebbe essere eguale al DHI-nero. In effetti è stato dimostrato che il nero di dopamina o di DOPA contiene diverse unità non ciclizzate (11)

(^o) Questo cocktail di agenti ossidanti che spesso non hanno nulla a che fare con la melanogenesi naturale produce un quadro confuso circa la struttura della melanina.

(^o) Le reazioni sono state condotte in bagno termostato a 25°C. Cosa succede a 30°C ed a temperatura non costante fra 20°C e 30°C non si sa.

(^o) Interessanti sarebbero le misure di conducibilità effettuati su campioni così diversi fra di loro.

(^o) Indeterminato.

(^o) Questi acidi somigliano molto ai sepiomelanici (16).

sepiomelanina, identica alla DHI melanina (12), paragonati a quelle relative ad alcuni prodotti di degradazione trovati da (5a) (16) e dei loro corrispondenti prodotti di decarbossilazione.

Tavola IV				
Sepiomelanina and DHI-melanina				
	C%	H%	N%	Cl%
Sepiomelanina (6) (bollita 24h con HCl)	59.9	3.6	6.7	3.2
Sepiomelanina (decarbossilata)	61.9	3.5	9.5	4.0
Sepiomelanina (12)	54.3	2.9	8.7	
Sepiomelanina (13)	53.6	2.7	7.5	
DHI calc.	66.2	2.0	9.6	
DHI-melanina (10)	55.2	3.3	8.5	
Struttura 1	46.6	3.1	7.8	
Struttura 2	44.5	6.2	15.3	
Acidi sepiomelanici (16) e acidi DHI melanici (5a)				
	C%	H%	N%	Ba%
$C_{20}H_{17}N_3O_{15}$	44.5	3.1	7.8	
$C_{20}H_{11}N_3O_{15}Ba_3$	25.2	1.1	4.4	43.2
Sali di Bario di acidi sepiomelanici (16)	22.6	2.1	4.4	43.6
	22.4	1.8	3.98	41.6

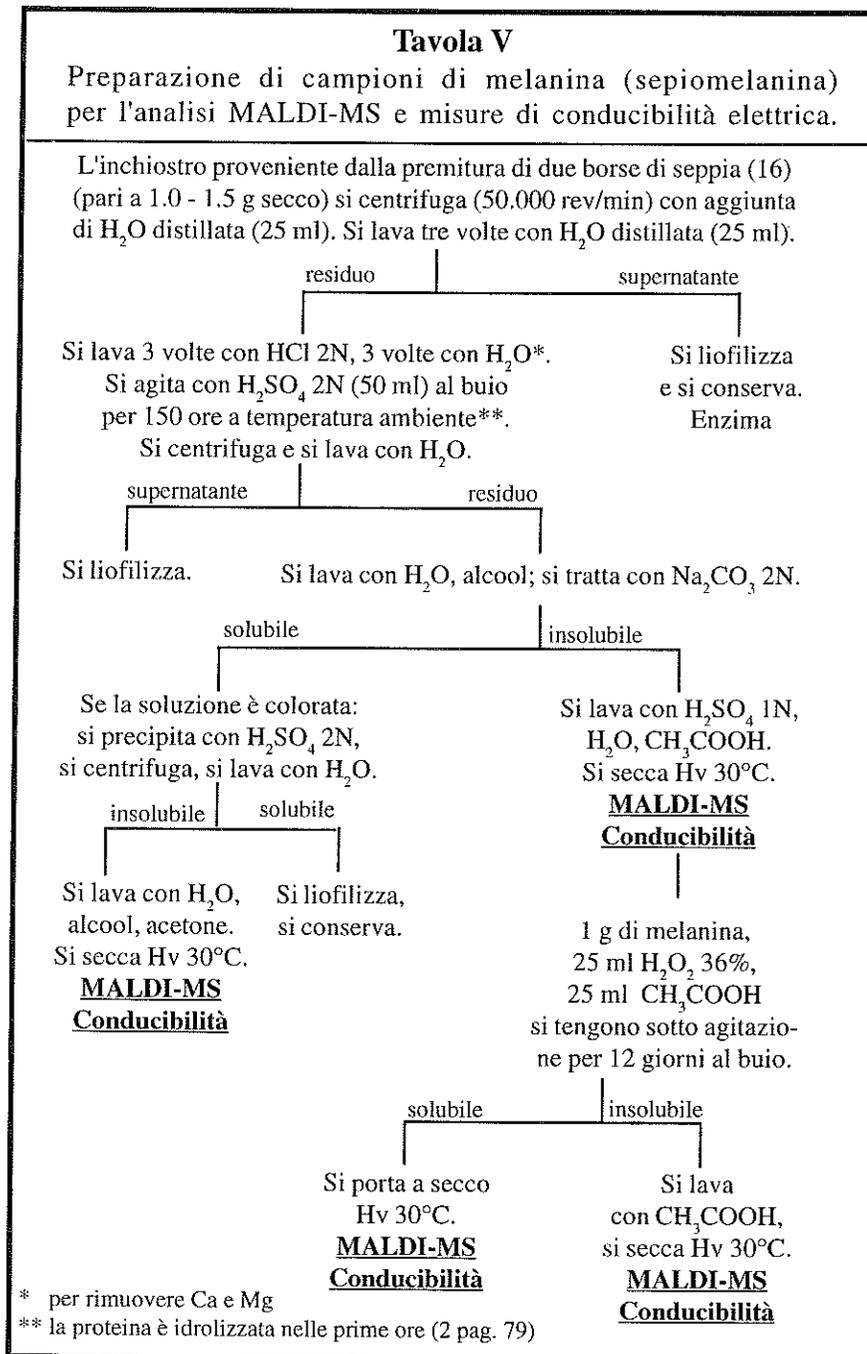
L'esame comparato potrebbe forse essere utile per comprendere i valori delle analisi elementari sempre oscillanti e non riproducibili (*) presentati dalle melanine naturali (°). I risultati ottenuti hanno un qualche interesse per la spiegazione di come si possa giungere agli acidi pirrolici 3, 4, 5.

L'acido 4, forse il frammento più interessanti della degradazione ossidativa delle melanine naturali è considerato da alcuni autori come un artefatto (14) (15) (°).

(*) Salvo quelli presentati da (12)

(°) Ci sembra veramente strana l'assunzione che le variazioni analitiche siano dovute a molecole di H_2O "fortemente" legate al pigmento (3) (10).

(°) Fra i poliacidi descritti da (5a) non vi è alcun precursore dell'acido pirroltetracarbossilico 4.



I poliacidi, furono già da tempo ottenuti per blanda ossidazione della sepiomelanina e chiamati acidi sepiomelanici (16). Gli acidi sepiomelanici si possono purificare sotto forma di sali di bario; reagiscono con la 2,4-dinitrofenilidrazina mostrando così la presenza di funzioni carboniliche.

Sempre applicando la spettrometria di massa MALDI è stata studiata nel tempo la melanogenesi della 5,6-idrossitriptamina (5b) in presenza di corrente di ossigeno e di tirosinasi da fungo. Vengono trovate per la prima volta tutta una serie di oligomeri con pesi molecolari fra 383 a 1710 Da con l'unità più grande corrispondente ad un nonamero del precursore. I dati ottenuti con MALDI-MS presentano poi un quadro simile a quello ottenuto per altre melanine e cioè il fenomeno della degradazione ossidativa dell'anello benzenoide. Questa reazione avviene cioè dopo un certo tempo in ciò indicando che la degradazione segue la polimerizzazione. Sono in corso studi per stabilire se il fenomeno avviene anche in Natura. È interessante notare che un processo ossidativo non è necessario per la formazione di oligomeri (5b).

La melanogenesi dell'isomero 5,7-diidrossitriptamina (DHT) è alquanto diversa (5e) per un diverso comportamento del 5,7-DHT alla ossidazione.

Bibliografia

1. Quilico, A. 1937 "I pigmenti neri animali e vegetali" Ed. Fusi, Pavia.
2. Nicolaus, R.A., 1968 "Melanins" Herrman, Paris; 1962 "Biogenesis of Melanins" Rassegna di Medicina Sperimentale, Anno IX, Suppl. I, Idelson, Napoli.
3. Prota, G. 1992 "Melanins and Melanogenesis" AP, San Diego.
4. Nicolaus, B.J.R., Nicolaus, R.A., 1997 "Speculating on the Band Colours in Nature", Atti Accademia Pontaniana vol. xlv, 365; Nicolaus, R.A., Scherillo, G., 1995 Vol. XLIV, 265; Nicolaus, R.A., Scherillo, G., 357; Nicolaus, R.A., 362; Nicolaus, B.J.R., Nicolaus, R.A., da pubblicare.
5. a. Napolitano, A. Pezzella, A., Prota, G., Seraglia, R., Traldi, P., 1996, Rapid Comm. Mass Spectrom. 10 204; 10 468; b. Allegri, G., Bertazzo, A., Costa, C., Seraglia, R., Traldi, P., 1996, Rapid Comm. Mass Spectrom. 10 419; c. Allegri, G., Biasolo, M., Frison, G., Pelli, B., Traldi, P., 1988, Biomed. Environ. Mass Spectrom. 15, 353; d. Bertazzo, A., Biasolo, M., Costa, C., Allegri, G., Elli, G., Seraglia, R., Traldi, P., 1994, Biol. Mass Spectrom. 23 391; e. Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Favretto, D., Traldi, P., 1996, Rapid Comm. Mass Spectrom. 10 1299; f. Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., 1995, Eur. Mass Spectrom. 1 305; g. Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., Catinella, S., Traldi, P., 1991, J. Heterocyclic Chem. 28 2021; h. Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., Toffano, G., Curcuruto, O., Traldi, P., 1992, Pigment cell Research 5 122; i. Seraglia, R., Traldi, P., Elli, G., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., 1993, Biol. Mass Spectrom. 22 687; j. Vekey, K., Tomas, J., Somogyi, A., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., 1992, Org. Mass Spectrom. 27 1216; m. Vas, G., Vekey, K., Cziza, G., Thomas, J., Favretto, D., Traldi, P., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., 1993, Rapid Comm. Mass Spectrom. 7 870; n. Kroesche, C., Peter, M.G., 1996, Tetrahedron. 52 3947; o. Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., 1995, Rapid Comm. Mass Spectrom. 9 634;
6. Piattelli, M., Fattorusso, E., Magno, S., Nicolaus, R.A., 1962, Tetrahedron 18 941; 1963, 19,

A. Merloni et al.: La spettrometria di massa Maldi...

2061; 1964, 20, 1163;

7. Strzelecka, T., 1982, *Physiol. Chem. Phys.* 14 219; 14, 223; 14 233;

8. Gardini, G.P., Berlin, A., 1991, *Chim. Ind.* 73 764;

9. Napolitano, A., Pezzella, A., d'Ischia, M., Prota, G., 1996, *Tetrahedron* 52 8775.

10. Beer, R.J.S., Broadhurst, J., Robertson, A., 1954, *J. Chem. Soc.* 1947;

11. Swan, G.A., Wagsgott, A. 1970, *J. Chem. Soc.* 1409; 1974, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* XXXI, 522-582, Springer Verlag, Wien;

12. Prota, G., Ortonne, J.P., Voulot, C., Khatchadourian, G. Nardi, G., Palumbo, A., 1981, *Comp. Biochem. Physiol.* 68B 415; 1994, *Biochem. J.*, 299 839; 1981 *Pigment Cell* 1981, Tokyo Press ed. M. Seiji.

13. Benathan, M., 1980, "Contribution à l'analyse quantitative des melanines Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne.

14. Prota, G., 1995, *Progres. Chem. Org. Nat. Prod.* 64 112 Springer Verlag, Wien.

15. Ito, S., Fujita, K. 1985, *Anal. Biochem.* 144 527.

16. Panizzi, L., Nicolaus, R., 1952, *Gazz. Chim. Ital.*, 82, 435.

17. Karas, M., Bachmann, D., Bahr, U., Hillecamp, F., 1987, *Int. J. Mass spectrom. Ion Proc.* 78 53.

18. Chait, B.T., Wang, R., Beavis, R.C., Kent, S.B.H., 1993 *Science* 262 89.

19. Kroesche, C., Peter, M. G., 1996, *Tetraedron* 52 3947.

20. Piattelli, M., Fattorusso, E., Magno, S., 1962, *Rend. Acc. Sci., Fis. Mat. Vol. XXIX*, Ed. Giannini, Napoli.

21. Seiji, M., Fitzpatrick, T.B., Simpson, R.T., Birbeck, M.S.C., 1963 *Nature* 197, 1082.

Ringraziamenti

Si ringrazia la Sig.ra Emiliana Mignoli, Centro Internazionale di Spettrometria di Massa del C.N.R. di Napoli, per l'assistenza tecnica prestata e la Dr.ssa B. Nicolaus per i proficui scambi di idee.

THE COHOMOLOGY OF GENERALIZED STIEFEL MANIFOLDS

Nota di Sandro Buoncristiano e A. Barbara Veit *

Presentata dal socio Sandro Buoncristiano
(Adunanza del 7 giugno 1997)

AMS Classification: 55 R 10, 55 R 20, 55 T 10.

Abstract. A natural generalization of complex Stiefel manifolds is considered, and its cohomology is computed in many cases. A connection with local aspects of Schubert varieties in the grassmannian case is sketched at the end.

Riassunto. Si considera una generalizzazione naturale delle varietà di Stiefel complesse e se ne calcola la coomologia intera in molti casi. Infine si accenna al legame con la coomologia locale delle varietà di Schubert nel caso grassmanniano.

Introduction

In this paper we compute the cohomology of various matrix spaces characterized by fixing the ranks of a certain number of columns. Specifically, if $\mathcal{M}^k(n, m)$ is the space of complex matrices of rank k with n columns and m rows, we fix partitions $\underline{k} = (k_1, \dots, k_s)$ and $\underline{n} = (n_1, \dots, n_s)$ of k and n , and we consider the subspace $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ of $\mathcal{M}^k(n, m)$ consisting of those matrices, whose first n_1 columns have rank k_1 , the first $n_1 + n_2$ columns have rank $k_1 + k_2$, and so on. For obvious reasons we refer to $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ as a generalized Stiefel manifold. Note that $\mathcal{M}^k(n, m)$ itself is such a manifold, which has already been studied by Mukherjee and Guha in [M-G].

The plan of the paper is as follows. In Section 1 we recall the cohomology ring of $\mathcal{M}^k(n, m)$. Indeed, for $n \leq m$, this space is a cohomologically trivial fibre bundle with basis the Grassmannian manifold $G_k(n)$ of k -planes in \mathbb{C}^n and fibre the Stiefel manifold $V_k(m)$ of k -frames in \mathbb{C}^m .

* Members of GNSAGA(CNR), and partially supported by MURST
Address: Dipartimento di Matematica · Università di Roma Tor Vergata
I 00133 Roma · Italy

In Section 2 we start analyzing generalized Stiefel manifolds. Via orthogonalization we observe that, up to a homotopy, the size of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ may be reduced considerably. In this way we obtain a nicer model to work with; it has, for instance, the advantage of being topologically invariant under permutations of the pairs (k_i, n_i) .

We then establish various bundle structures on $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$, the main one being the fibration π_{row} :

$$V_k(m) \hookrightarrow \mathcal{M}^k(\underline{n}, m) \xrightarrow{\text{row space}} G_{k_1}(n_1) \times \dots \times G_{k_s}(n_s).$$

Associated with those bundle structures, there are spectral sequences which often collapse, as it is proved in Section 3. We thus are able to give sufficient conditions on the integers n_i that allow an explicit calculation of the integral cohomology of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ (cf. Corollary 3.4). They may be summarized as follows: if some of the n_i 's are $\geq m$, while the sum of the remaining ones is $\leq m$, then $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ has the same cohomology as a specific product of Flag and Stiefel manifolds. Sometimes even the multiplicative structures coincide. When $n \leq m$, this specializes to Theorem 3.1, much easier to prove, which states that π_{row} is cohomologically trivial.

In Sections 4 and 5 we use classical deep results of Borel's about the cohomology of the quotient of two compact connected Lie groups having the same rank in order to analyze carefully the spectral sequence of the fibration π_{row} . We find that when $n > m$, it does never collapse, and we describe explicitly the image of the transgression. Using the latter, we improve Corollary 3.4 by weakening the conditions that allow to compute the cohomology of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ (cf. Corollary 5.3).

Finally, in Section 6 we explain the connection between $H^*\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ and local cohomology of Schubert varieties, a subject that partly motivated our study of generalized Stiefel manifolds.

In the appendix we develop in detail some interesting cases of generalized Stiefel manifolds that are not covered by Corollary 5.3.

Occasionally, the paper is notation intensive, since we deal throughout with matrices having their n columns subdivided into s groups according to some partition of n as $n_1 + \dots + n_s$. To improve readability, one may safely restrict everywhere to the case $s = 2$: it provides a faithful picture of what happens in the general case.

Preliminaries

Unless otherwise specified, we work with integral cohomology.

We say the space X is torsion free if so is H^*X . For two topological spaces X and Y we write

- $X \approx Y$, if H^*X and H^*Y are isomorphic as graded rings, and
- $X \equiv Y$, if H^*X and H^*Y are isomorphic as graded abelian groups.

We list some terminology and facts on fibre bundles that we shall use in the sequel. As usual E denotes the total space, B the base space, F the fibre, and we write π for the projection. The corresponding spectral sequence is denoted by (E_r, d_r) . We assume throughout F to be path connected and B to be simply connected.

- 0.1:** If either B or F is torsion free, then the E_2 -term of the spectral sequence associated with π is isomorphic to $H^*B \otimes H^*F$ as a bigraded ring (cf. [Borel 2], 13.3).
- 0.2:** The rank of H^pE agrees with that of $E_\infty^p := \bigoplus_{i+j=p} E_\infty^{i,j}$ for all p , and if E_∞ is torsion free, then so is E .

There are two standard criteria for the collapsing of the spectral sequence of π . The first one is based on the Leray-Hirsch theorem: if $E_2 \cong H^*B \otimes H^*F$, then $d_r = 0$ for all $r \geq 2$, if and only if $F \hookrightarrow E$ induces an epimorphism in cohomology (cf. [Borel 2]). So the following condition is sufficient for the collapsing of the spectral sequence:

- 0.3:** Either B or F is torsion free, and for some space X there is a map $E \xrightarrow{f} X$ such that the composite $F \hookrightarrow E \xrightarrow{f} X$ induces an epimorphism in cohomology.

If both B and F are torsion free, then according to 0.1 and 0.2, one clearly has $E \equiv B \times F$ if the spectral sequence collapses. The converse gives a second criterion for the collapsing of the spectral sequence:

- 0.4:** Both H^*F and H^*B are torsion free and of finite type, and the rank of H^pE agrees with that of $H^p(B \times F)$ for all p .

Indeed, the hypotheses ensure $E_2 \cong H^*B \otimes H^*F$. Thus if some d_r were $\neq 0$, we would have $d_r(x) \neq 0$ for some $x \in E_r^{0,q}$; but then necessarily $\text{rk } E_{r+1}^{0,q} < \text{rk } E_2^{0,q}$.

- 0.5:** Suppose both H^*B and H^*F are torsion free and of finite type, and the spectral sequence of π collapses. Suppose moreover H^*F is free as a graded commutative ring. Then π is cohomologically trivial, i.e., $E \approx B \times F$.

Notation. We write $G_k(n)$ for the Grassmannian manifold of k -planes of \mathbb{C}^n , $V_k^o(m)$ for the space of orthonormal k -frames of \mathbb{C}^m , and $V_k(m)$ for the space of arbitrary k -frames of \mathbb{C}^m .

1. The cohomology of the space of rank k matrices

We denote by $\mathcal{M}^k(n, m)$ the space of complex matrices of rank k having n columns and m rows. It is fibred over $G_k(n)$: given $M \in \mathcal{M}^k(n, m)$, let $V = \pi(M)$ be the row space of M , and take any basis $B \in \mathcal{M}^k(n, k)$ of V . Then M writes uniquely as $A \cdot B$ for some $A \in V_k(m)$. And as A runs through $V_k(m)$, $A \cdot B$ varies in $\pi^{-1}(V)$. Moreover, if we choose an open $\mathcal{O} \subset G_k(n)$ around $\pi(M)$ where the projection $V_k(n) \rightarrow G_k(n)$ admits a local section, we have a canonical choice of the basis B for any $V \in \mathcal{O}$, hence a homeomorphism between $\pi^{-1}(\mathcal{O})$ and $\mathcal{O} \times V_k(m)$. Leaving some details to the reader, we thus find $\mathcal{M}^k(n, m)$ to be a fibre bundle over $G_k(n)$ with fibre $V_k(m)$. Similar considerations apply when projecting the matrices onto their column spaces.

1.1 Theorem. $\mathcal{M}^k(n, m)$ is fibred over $G_k(n)$ with fibre $V_k(m)$, and over $G_k(m)$ with fibre $V_k(n)$. In both cases the generators of the cohomology ring of the fibre are transgressive in the corresponding spectral sequence. If $n \leq m$, the spectral sequence associated with the projection onto $G_k(n)$ collapses, hence this fibration is cohomologically trivial, and

$$\mathcal{M}^k(n, m) \approx G_k(n) \times V_k(m).$$

Proof. The proof is essentially based on the fact that (a) $H^*V_k(m)$ has a system of generators that are universally transgressive, and (b) if $n \leq m$, then the projection onto $G_k(n)$ admits a cross section. The details are carried out in [M-G] for the case of matrices with real coefficients and using \mathbb{Z}_2 cohomology. That approach is readily adapted to the present situation. •

2. Generalized Stiefel manifolds

In this paper we investigate those subspaces of $\mathcal{M}^k(n, m)$ that arise when one restricts to matrices having a given rank in a certain number of columns (or rows). Specifically, we fix a partition $\underline{k} = (k_1, \dots, k_s)$ of k and a partition $\underline{n} = (n_1, \dots, n_s)$ of n , and we consider the space $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ of those matrices, whose first n_1 columns have rank k_1 , the first $n_1 + n_2$ columns

have rank $k_1 + k_2$, and so on: the first $n_1 + \dots + n_i$ columns are required to have rank $k_1 + \dots + k_i$ for all $i = 1, \dots, s$. Of course we assume $k_i \leq n_i$.

Since, clearly, the space $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ agrees with the Stiefel manifold $V_k(m)$ when $n_i = k_i = 1$ for all i , we call any space of type $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ a *generalized Stiefel manifold*.

2.1 Orthogonalization. Once a partition \underline{n} of n is fixed, it is convenient to write a matrix M with n columns as (M_1, M_2, \dots, M_s) , where M_1 consists of the first n_1 columns of M , M_2 of the next n_2 ones, and so on.

Proposition. *The generalized Stiefel manifold $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ has its subspace*

$$\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)^\circ := \{ (M_1, \dots, M_s) \mid M_i \in \mathcal{M}^{k_i}(n_i, m) \text{ for each } i, \text{ and } \\ \text{the } M_i \text{ have their column spaces mutually orthogonal} \}$$

as a deformation retract.

Proof. Consider first the case $s = 2$: if $\text{span } M_1$ has dimension k_1 , then clearly $(M_1, M_2) \in \mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ if and only if the orthogonal complement of $\text{span } M_1$ in $\text{span}(M_1, M_2)$ has dimension k_2 . So if we project each column of M_2 onto $(\text{span } M_1)^\perp$, we obtain a matrix of rank exactly k_2 . And since vectors deform continuously into their images under this projection, $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ retracts onto its subspace where M_1 and M_2 have their column spaces mutually orthogonal. By an induction on s we thus obtain the proof in the general case. •

Remark. There is an immediate corollary to the proposition:

The homotopy type of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ is invariant under a permutation of the pairs (k_i, n_i) .

2.2 Bundle structures. Being interested mainly in the cohomology of generalized Stiefel manifolds, we shall henceforth identify $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ with $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)^\circ$, but we keep writing $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ rather than $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)^\circ$. The (new) space $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ carries several fibre bundle structures, as the following examples show.

• π_{row} : One projects onto the row-spaces of the M_i , i.e. one maps $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ onto the product of the various $G_{k_i}(n_i)$. In order to find the fibre of π_{row} , we subdivide the k columns of a matrix in $V_k(m)$ into s groups according to \underline{k} , so that any $A \in V_k(m)$ writes as (A_1, \dots, A_s) . The fibre of π_{row} over the point $(\mathbf{C}^{k_1}, \dots, \mathbf{C}^{k_s})$, say, then is readily identified with the space of all $A \in V_k(m)$ such that the A_i are mutually orthogonal. The homotopy fibre thus is $V_k(m)$.

• π_I : Given $I \subset \{1, \dots, s\}$, one projects (M_1, \dots, M_s) onto the family $(M_i)_{i \in I}$. When writing \hat{I} for the complement of I in $\{1, \dots, s\}$, this projection amounts to forgetting the M_j with $j \in \hat{I}$. The basis of π_I is $\mathcal{M}^{\underline{k}(I)}(\underline{n}(I), m)$ with $(\underline{k}(I), \underline{n}(I))$ denoting $(\underline{k}, \underline{n})$ when the (k_j, n_j) with $j \notin I$ are omitted. The fibre is $\mathcal{M}^{\underline{k}(\hat{I})}(\underline{n}(\hat{I}), m - \sum_{i \in I} k_i)$.

• π_{col} : This time we project onto the column-spaces of the M_i ; more precisely, we associate with $(M_1, \dots, M_s) \in \mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ the sequence $\text{span}(M_1) \subset \text{span}(M_1, M_2) \subset \dots \subset \text{span}(M_1, \dots, M_s)$. So the basis is the flag manifold

$$Flag(\underline{k}, \mathbb{C}^m) = \{V^1 \subset \dots \subset V^s \mid V^i \in G_{k_1 + \dots + k_i}(\mathbb{C}^m) \text{ for each } i\},$$

while the fibre is the product of the $V_{k_i}(n_i)$.

As an example for all, we prove π_I to be a fibre bundle. Let us restrict to $s = 2$ for simplicity, and let $I = \{1\}$. Fix some $\sigma \subset \{1, \dots, m\}$ of cardinality k_1 , and work over the set \mathcal{O} of matrices $A \in \mathcal{M}^{k_1}(n_1, m)$ such that the rows of A indexed by elements of σ are linearly independent. There will be no loss if $\sigma = \{1, \dots, k_1\}$ is assumed. With respect to the projection $\mathbb{C}^m \xrightarrow{p} \mathbb{C}^{k_1}$ one then finds: $A \in \mathcal{O}$ iff $p(A)$ has rank k_1 , hence p restricts to an isomorphism on $V := \text{span } A$. Thus $(b^1, \dots, b^{k_1}) := (p|_V)^{-1}(e^1, \dots, e^{k_1})$ is a basis of V , and it extends to a basis A^+ of \mathbb{C}^m if the remaining unit vectors e^{k_1+1}, \dots, e^m are added. Via Gram-Schmidt orthogonalization A^+ transforms into a unitary matrix, whose last $m - k_1$ columns form a basis \tilde{A} of V^\perp . And the correspondence $A \mapsto \tilde{A}$ is continuous, because so is $V \mapsto (b^1, \dots, b^{k_1})$.

Now, letting $A_0 \in \mathcal{O}$ be the matrix that has e^1, \dots, e^{k_1} in the first columns and zeros elsewhere, there is an obvious identification of $\pi_1^{-1}(A_0)$ with $\mathcal{M}^{k_1}(n_1, m - k_1)$. An easy check then shows that the correspondence $(A, B) \mapsto (A, \tilde{A} \cdot B)$ maps $\mathcal{O} \times \pi_1^{-1}(A_0)$ homeomorphically onto $\pi_1^{-1}(\mathcal{O})$.

2.3 Proposition. *If $k < \max(n, m)$, and $k_i > 0$ for all i , then $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is simply connected.*

Proof. Note that anyway $k \leq m$ (otherwise $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is empty). We thus distinguish two cases.

– $m > k$: The fibre bundle π_{row} has as its basis a product of grassmannians and homotopy fibre $V_k(m)$. So if $m > k$, both its fibre and its basis are simply connected, hence so is the total space.

– $m = k$: Then $k < n$ according to the assumption on k . We prove the claim by induction on s : if $s = 1$, the space $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ agrees with

$V_k(n)$, hence it is simply connected since $k < n$. If $s > 1$, then $n_i > k_i$ for some i (otherwise $k = n$), and in view of 2.1 there is no loss if we assume $n_1 > k_1$. Consider the fibration $\pi_{\hat{1}}$ ("forget M_1 "): its fibre is $\mathcal{M}^{k_1}(n_1, k_1) = V_{k_1}(n_1)$, which is simply connected since $k_1 < n_1$; and so is the basis $\mathcal{M}^{k(\hat{1})}(\underline{n}(\hat{1}), k)$, for the matrices in the latter space are subdivided into $s-1$ groups, they have k rows and global rank $k - k_1$; therefore the inductive hypothesis applies, and the proposition follows (here the assumption $k_1 > 0$ is necessary in case $n - n_1 = k - k_1$). •

Note. If $k_i = 0$ for all i in some $I \subset \{1, \dots, s\}$, then there is an obvious identification of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ with $\mathcal{M}^{k(\hat{I})}(\underline{n}(\hat{I}), m)$.

3. Collapsing spectral sequences

3.1 Theorem. *If $n \leq m$, the spectral sequence of the fibre bundle π_{row} collapses, hence the fibration is cohomologically trivial, and one has*

$$\mathcal{M}^k(\underline{n}, m) \approx \left(G_{k_1}(n_1) \times \dots \times G_{k_s}(n_s) \right) \times V_k(m).$$

Proof. As we saw in section 1, the spectral sequence of the projection π_{row} of $\mathcal{M}^k(n, m)$ onto $G_k(n)$ collapses when $n \leq m$. This means that the inclusion of the fibre $V_k(m)$ induces an epimorphism in cohomology. Since this inclusion factors through $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$, our claim holds in view of (0.3) and (0.5). •

3.2 Lemma. *Let $s = 2$, and consider the map π that associates with a matrix $M = (M_1, M_2)$ in $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ the pair $(M_1, \text{span } M_2)$.*

(i) π turns $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ into a fibre bundle with basis

$$B = \{ (M, V) \mid M \in \mathcal{M}^{k_1}(n_1, m), V \in G_{k_2}(m), \text{ and } V \perp \text{span } M \},$$

having homotopy fibre $V_{k_2}(n_2)$ and structural group $U(k_2)$.

(ii) B has the same cohomology groups as $\mathcal{M}^{k_1}(n_1, m) \times G_{k_2}(m - k_1)$.

(iii) The spectral sequence of π collapses for large n_2 .

Proof. (i) is easy. To prove (ii), note that B in turn is a fibre bundle over $\mathcal{M}^{k_1}(n_1, m)$ with homotopy fibre $G_{k_2}(m - k_1)$ (the argument follows the lines of the analysis of π_1 we made above). So the spectral sequence of B has non-trivial rows only in even dimensions. And if $n_1 \geq m$, the first non-zero column in odd position appears in dimension $N := 2(n_1 - k_1) + 1$. Thus if N exceeds the dimension of the fibre, the spectral sequence certainly

collapses. Now, when n_1 varies, the fibre remains constant, and its inclusion in B for large n_1 factors through that for smaller ones. So an application of 0.3 concludes the proof of (ii).

(iii) Since π has $U(k_2)$ as a structural group, the fact that $H^*V_{k_2}(n_2)$ admits a system g_1, \dots, g_{k_2} of universally transgressive generators implies that the g_r are transgressive in the spectral sequence of π . On the other hand, the cohomology of $V_{k_2}(n_2)$ starts in dimension $p_0 := 2(n_2 - k_2) + 1$, so the transgression sends the g_r onto elements of H^*B that live in dimensions $\geq p_0 + 1$. By increasing n_2 if necessary, we thus obtain a trivial transgression. •

3.3 Theorem. *Let \underline{n} be a partition of n such that $n_i \geq m$ for some fixed i , and let $\hat{i} := \{1, \dots, s\} - \{i\}$. If $\mathcal{M}^{k(\hat{i})}(\underline{n}(\hat{i}), m)$ is torsion free, then the spectral sequence of the fibre bundle $\pi_{\hat{i}}$ ("forget M_i ") collapses, hence*

$$\mathcal{M}^k(\underline{n}, m) \equiv \mathcal{M}^{k(\hat{i})}(\underline{n}(\hat{i}), m) \times \mathcal{M}^{k_i}(n_i, m - \sum_{j \neq i} k_j).$$

Proof. Take first the case $s = 2$ and $i = 1$; so $\pi_{\hat{i}} = \pi_2$, and we assume $n_1 \geq m$. By 0.3 it will be enough consider large n_2 , since the fibre of π_2 does not depend on n_2 . And for n_2 sufficiently large, lemma 3.2 implies $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m) \approx B \times V_{k_2}(n_2) \equiv \mathcal{M}^{k_1}(n_1, m) \times G_{k_2}(m - k_1) \times V_{k_2}(n_2)$. The assumption $n_1 \geq m$ thus yields

$$\mathcal{M}^k(\underline{n}, m) \equiv G_{k_1}(m) \times V_{k_1}(n_1) \times G_{k_2}(m - k_1) \times V_{k_2}(n_2). \quad (1)$$

On the other hand, in view of 0.4 it suffices to prove that the Betti numbers of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ equal those of $\mathcal{M}^{k_2}(n_2, m) \times \mathcal{M}^{k_1}(n_1, m - k_2)$. When $n_2 \geq m$, this means that the Betti numbers of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ agree with those of

$$G_{k_2}(m) \times V_{k_2}(n_2) \times G_{k_1}(m - k_2) \times V_{k_1}(n_1).$$

Visibly this product has the same Betti numbers as the right-hand side of (1) as soon as

$$G_{k_2}(m) \times G_{k_1}(m - k_2) \equiv G_{k_1}(m) \times G_{k_2}(m - k_1). \quad (2)$$

But (2) is fairly obvious: consider the space Z of pairs (V, W) with $V \in G_{k_1}(m)$ and $W \in G_{k_2}(m)$ such that $V + W$ has dimension $k_1 + k_2$. It is fibred over $G_{k_1}(m)$ with fibre $G_{k_2}(m - k_1)$. The associated spectral sequence collapses, for both fibre and basis have only even cohomology. So the Betti numbers of Z agree with those of the right-hand side of (2).

Those numbers agree as well with the Betti numbers of the left-hand side of (2): project Z onto $G_{k_2}(m)$, and argue mutatis mutandis.

Thus having established the theorem when $s=2$ and $i=1$, the general case is readily settled. We may of course assume $i=1$, since the cohomology of $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is invariant under a permutation of the i . Now, if $s > 2$, let $\underline{k}^* := (k_1, \sum_{j>1} k_j)$ and $\underline{n}^* := (n_1, \sum_{j>1} n_j)$. Then with $\mathcal{M}^{\underline{k}^*}(\underline{n}^*, m)$ we are in the case $s = 2$, where we know the inclusion of the fibre of π_2 induces an epimorphism in cohomology. And since $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is a subspace of $\mathcal{M}^{\underline{k}^*}(\underline{n}^*, m)$, we conclude by using 0.3 again. •

3.4 Corollary. *Given a partition $\underline{n} = (n_i)_{i=1, \dots, s}$ of n , let I be the set of i such that $n_i < m$.*

- (i) *If I is empty, i.e., $n_i \geq m$ for all i , then the fibre bundle structure π_{col} on $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$, given by the projection onto the flag of the column spaces, is cohomologically trivial, hence*

$$\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m) \approx Flag(\underline{k}, \mathbb{C}^m) \times \prod_{i=1}^s V_{k_i}(n_i).$$

- (ii) *If I is not empty, and $\sum_{i \in I} n_i \leq m$, then the fibre bundle π_I has both its basis and its fibre torsion free, and its spectral sequence collapses. As a consequence $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is torsion free, and its Poincaré polynomial agrees with that of*

$$\left[\prod_{i \in I} G_{k_i}(n_i) \times V_p(m) \right] \times \left[Flag(\underline{k}(\hat{I}), \mathbb{C}^{m-p}) \times \prod_{i \notin I} V_{k_i}(n_i) \right],$$

where $p = \sum_{i \in I} k_i$, and \hat{I} is the complement of I .

Proof. (i) is proved by induction on s . When $s = 1$, the result follows from Theorem 1.1. When $s > 1$, we use theorem 3.3 with $i = s$, and we write B for the basis of π_s . By the inductive hypothesis B is torsion free, and

$$P_t(B) = P_t[Flag(\underline{k}(\hat{s}), \mathbb{C}^m) \times \prod_{j<s} V_{k_j}(n_j)],$$

where $P_t(-)$ denotes the Poincaré polynomial of a space. So 3.3 applies and yields

$$P_t(\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)) = P_t(B) \cdot P_t\left(G_{k_s}(m - \sum_{j<s} k_j) \times V_{k_s}(n_s)\right). \quad (3)$$

The argument we used above for proving (2) shows that $Flag(\underline{k}, \mathbf{C}^m)$ and $Flag(\underline{k}(\hat{s}), \mathbf{C}^m) \times G_{k_s}(m - \sum_{j < s} k_j)$ have the same Poincaré polynomials. The right-hand side of (3) thus agrees with P_i (basis of $\pi_{col} \times$ fibre of π_{col}). So the spectral sequence of π_{col} collapses by 0.4, and we conclude by 0.5.

The first statement of (ii) now follows, for the assumptions imply that 3.1 applies to the basis of π_I , and item (i) applies to its fibre. To prove that the spectral sequence of π_I collapses, we use an induction on the cardinality p of \hat{I} : when $p = 0$, there is nothing to prove. For the inductive step, one takes an element $j \in \hat{I}$ and decomposes π_I as $\pi_{I \cup \{j\}}$ followed by π_j . When using the inductive hypothesis in combination with 3.3, and arguing as for (i), one then finds that 0.4 applies again and completes the induction. •

4. The transgression of π_{row}

We now proceed to analyzing carefully the spectral sequence of the fibration π_{row} in case $n > m$. We shall find that it does never collapse. However, we describe explicitly what is hit by the generators of $H^*V_k(m)$. In section 5 and in the appendix we give various applications of these results.

4.1 Recalling some properties of $H^*V_k(m)$.

We fix once and for all a system of generators g_1, \dots, g_k of $H^*V_k(m)$ as follows. First of all we identify $V_k(m)$ with $V_k^o(m)$ via orthogonalization. Next we fix for each p a generator x_p of $H^{2p-1}(S^{2p-1})$, and we define $g_1 := x_m$ if $k = 1$. When $k > 1$, we use the fact that the projection $\pi: V_k^o(m) \rightarrow V_{k-1}^o(m)$ (forget the last vector in each frame) turns $V_k^o(m)$ into a cohomologically trivial fibre bundle with fibre $V_1^o(m - k + 1) = S^{2(m-k)+1}$. So having defined the generators $\bar{g}_1, \dots, \bar{g}_{k-1}$ of $H^*V_{k-1}^o(m)$, we let $g_r := \pi^*(\bar{g}_{r-1})$ when $r > 1$, and we define g_1 to be the element of $H^{2(m-k)+1}V_k^o(m)$ that goes to x_{m-k+1} under i^* , i being the inclusion of the fibre over the $(k-1)$ -frame that consists of the last $k-1$ unit vectors of \mathbf{C}^m (this makes sense, since i^* is an epimorphism, and both $V_k^o(m)$ and $S^{2(m-k)+1}$ have $H^{2(m-k)+1} = \mathbf{Z}$). In the sequel we shall refer to g_r as the r -th generator of $H^*V_k(m)$.

Lemma. *Let j be the inclusion $V_k(m) \hookrightarrow V_k(m+r)$ given by $A \mapsto \begin{pmatrix} A \\ 0 \end{pmatrix}$. Under j^* the first generator of $H^*V_k(m+r)$ goes to $\pm g_{r+1} \in H^*V_k(m)$.*

Proof. j is homotopy equivalent with $\pi: V_k^o(m) \rightarrow V_{k-r}^o(m)$ (forget the last r columns) followed by $\bar{j}: V_{k-r}^o(m) \rightarrow V_k^o(m+r)$ (add the last r unit

vectors of \mathbf{C}^{m+r}): given $A \in V_k^o(m)$, let A_1 consist of its first $k-r$ columns and A_2 of the remaining ones, and define the required homotopy by

$$\phi(t, A) := \begin{pmatrix} A_1 & \sqrt{1-t^2}A_2 \\ 0 & t \cdot U_r \end{pmatrix}, \quad U_r \text{ being the } r \times r \text{ unit matrix.}$$

Now, to perform π amounts to forgetting repeatedly the last vector in each frame. So if g is the first generator of $H^*V_{k-r}^o(m)$, the definition of g_{r+1} entails that it is the image of g under π^* . To prove that \tilde{j}^* maps the first generator \bar{g} of $H^*V_k^o(m+r)$ onto $\pm g$, let i be the inclusion of $S^{2(m-k+r)+1}$ in $V_{k-r}^o(m)$ that defines g . Then, up to a permutation ρ of the columns of $V_k^o(m+r)$, the composite $\tilde{j}_\circ i$ agrees with the inclusion of $S^{2(m-k+r)+1}$ in $V_k^o(m+r)$ that defines \bar{g} . But ρ is an isomorphism of $V_k^o(m+r)$, and since $H^{2(m+r-k)+1}V_k^o(m+r)$ is freely generated by \bar{g} , we have $\rho^*(\bar{g}) = \pm \bar{g}$. •

4.2 Recalling some properties of $H^*G_k(n)$.

Notation. Given a set of variables x_1, \dots, x_n , we let $\Sigma(x_1, \dots, x_n)$ be the graded ring of symmetric polynomials in $\mathbf{Z}[x_1, \dots, x_n]$, and we write $\sigma_p(n)$ for the p -th elementary symmetric polynomial on x_1, \dots, x_n . Obviously $\sigma_p(n) = 0$ when $p > n$, and $\sigma_0(n) = 1$. We shall have to deal with various subrings of $\Sigma(x_1, \dots, x_n)$ that occur, when $\{1, \dots, n\}$ is partitioned into subsets. Given $I \subset \{1, \dots, n\}$, we use $\Sigma(I)$ as a shorthand for $\Sigma(x_i \mid i \in I)$, and we denote the elementary symmetric polynomials in $\Sigma(I)$ by $\sigma_p(I)$. In the special case where I is an interval $[a, b] = \{i \mid a \leq i \leq b\}$, we write $\Sigma(a, b)$ for $\Sigma(I)$ and $\sigma_p(a, b)$ for $\sigma_p(I)$. •

It is well known that the cohomology ring of the classifying space $BU(k)$ of $U(k)$ is an isomorphic copy of $\Sigma(1, k)$. On the other hand, $H^*G_k(n)$ is an isomorphic copy of the quotient of $\Sigma(1, k) \otimes \Sigma(k+1, n)$ with respect to the ideal $\Sigma^+(n)$ generated by $\sigma_1(n), \dots, \sigma_n(n)$, the variables x_i being taken with degree 2. This identification has the following properties:

- P1: it is natural both with respect to the inclusions $G_k(n) \hookrightarrow G_k(n+r)$ and with respect to those of type $G_k(n) \hookrightarrow G_{k+r}(n+r)$;
- P2: the characteristic morphism $\chi: G_k(n) \rightarrow BU(k)$ of the fibre bundle $V_k(n) \rightarrow G_k(n)$ induces an epimorphism in cohomology, and χ^* maps the generators $\sigma_p(1, k)$ of $H^*BU(k)$ onto their equivalence classes with respect to $\Sigma^+(n)$;
- P3: the characteristic morphism $\chi_\perp: G_k(n) \cong G_{n-k}(n) \rightarrow BU(n-k)$ of the fibre bundle $V_{n-k}(n) \rightarrow G_{n-k}(n)$ induces an epimorphism, too, and χ_\perp^* maps the generators $\sigma_q(k+1, n)$ of $H^*BU(n-k)$ onto their equivalence classes with respect to $\Sigma^+(n)$.

For a better understanding of what follows, we describe explicitly the identification of $H^*G_k(n)$ in case $k = 1$, i.e., for (a copy of) the projective space \mathbf{CP}^{n-1} . Given a set $S \subset \{1, \dots, N\}$ of cardinality n , fix some $i \in S$, and write J for $S - \{i\}$. In order to present $H^*\mathbf{CP}^{n-1}$ as the quotient of $\Sigma(x_i) \otimes \Sigma(J) = \mathbf{Z}[x_i] \otimes \Sigma(J)$ with respect to $\Sigma^+(S)$, note that

$$\sigma_1(S) = x_i + \sigma_1(J), \quad \text{and} \quad \sigma_q(S) = x_i \cdot \sigma_{q-1}(J) + \sigma_q(J) \text{ when } q > 1.$$

So an induction on q yields

$$\sigma_q(J) \equiv (-x_i)^q \text{ modulo } \Sigma^+(S) \tag{4}$$

for all q . Since $\sigma_n(J) = 0$, we have moreover $x_i^n \equiv 0$. We thus end up with the usual presentation of $H^*\mathbf{CP}^{n-1}$ as $\mathbf{Z}[x_i]/x_i^n$.

Notation. Given a partition $\underline{I} = (I_1, \dots, I_s)$ of $I \subset \{1, \dots, n\}$ into subsets I_i , inside $\mathbf{Z}[x_1, \dots, x_n]$ the elementary $\sigma_p(I)$ agrees with the sum over all products $\sigma_{p_1}(I_1) \cdots \sigma_{p_s}(I_s)$ such that $p = p_1 + \dots + p_s$. We write $\sigma_p(\underline{I})$ for this sum viewed as an element of $\Sigma(I_1) \otimes \cdots \otimes \Sigma(I_s)$. Note that inside $\Sigma(I)$ this decomposition of $\sigma_p(I)$ does not make sense, for the $\sigma_i(I_i)$ do not live in $\Sigma(I)$ (unless $I_i = I$ for some i).

Lemma. *Given a pair $(\underline{k}, \underline{n}) = (k_i, n_i)_{i=1, \dots, s}$ of ordered partitions of k and n respectively, let $\underline{I} := (I_1, \dots, I_s)$ be the partition of $[1, k]$ according to the k_i , and let $\underline{J} := (J_1, \dots, J_s)$ be the partition of $[k+1, n]$ according to the $(n_i - k_i)$. Then the inclusion*

$$\varphi: G_{k_1}(n_1) \times \cdots \times G_{k_s}(n_s) \longrightarrow G_k(n)$$

induces in cohomology the map that sends

- *the equivalence class of $\sigma_p(1, k)$ with respect to $\Sigma^+(n)$ onto that of $\sigma_p(\underline{I})$ with respect to the ideal generated by $\bigcup_i \Sigma^+(I_i \cup J_i)$, and*
- *the equivalence class of $\sigma_q(k+1, n)$ with respect to $\Sigma^+(n)$ onto that of $\sigma_q(\underline{J})$ with respect to the ideal generated by $\bigcup_i \Sigma^+(I_i \cup J_i)$.*

Proof. Let $E \longrightarrow BU(k) = E/U(k)$ be the universal bundle for $U(k)$. Given a closed connected subgroup G of $U(k)$, one obtains a universal bundle for G letting $BG = E/G$, hence a fibre bundle $\pi_G: BG \longrightarrow BU(k)$ with fibre $U(k)/G$. In particular if $G = \prod_i U(k_i)$, where the k_i stem from a partition of k , then G and $U(k)$ have a maximal torus in common. In that case, when identifying $H^*BU(k)$ with $\Sigma(1, k)$ and the $H^*BU(k_i)$ with $\Sigma(I_i)$ — where the I_i are as stated above — π_G^* maps the elementary $\sigma_p(1, k)$ onto $\sigma_p(\underline{I})$ (cf. [Borel 1]). The first statement now follows at once

from (P2) together with the fact that φ is covered by the bundle map $\prod_i V_{k_i}(n_i) \hookrightarrow V_k(n)$, hence the square

$$\begin{array}{ccc} \prod_i G_{k_i}(n_i) & \xrightarrow{\varphi} & G_k(n) \\ \downarrow \prod \chi_i & & \downarrow \chi \\ \prod_i BU(k_i) & \xrightarrow{\pi_\sigma} & BU(k) \end{array}$$

commutes. To prove the second statement, replace $G_k(n)$ by $G_{n-k}(n)$ and $G_{k_i}(n_i)$ by $G_{n_i-k_i}(n_i)$. These changes do not affect φ^* . Then repeat the previous argument by exchanging everywhere k against $n-k$, and use (P3) instead of (P2). •

4.3 The transgression in case $s = 1$.

Lemma. *If $n > m$, the fibration $\pi_{row}: \mathcal{M}^k(n, m) \rightarrow G_k(n)$ has the following properties:*

- (i) *For $r = 1, \dots, k$, the transgression sends the r -th generator of $H^*V_k(m)$ onto the equivalence class of $\pm\sigma_{m+r-k}(k+1, n)$ with respect to $\Sigma^+(n)$.*
- (ii) *The first generator of $H^*V_k(m)$ has a non-trivial transgression.*

Proof. Item(i) follows for any r , provided it holds for $r = 1$. Indeed, at the level of fibres, the inclusion $\mathcal{M}^k(n, m) \hookrightarrow \mathcal{M}^k(n, m+r)$ induces the map j we considered in the lemma of 4.1, so it sends the first generator of $H^*V_k(m+r)$ onto $\pm g_{r+1} \in H^*V_k(m)$. For $r > 1$, the claim thus follows by the naturality of transgressions.

To prove (i) in case $r = 1$, recall that when $n = m$, the transgression is trivial in view of theorem 1.1. On the other hand, when $n > m$, the inclusion $\mathcal{M}^k(m, m) \hookrightarrow \mathcal{M}^k(n, m)$ is a bundle map that covers the inclusion $i: G_k(m) \hookrightarrow G_k(n)$ among the bases. This means that the element hit by g_1 in the spectral sequence of π_{row} must lie in the kernel of i^* . But i^* is induced by the map $\Sigma(1, k) \otimes \Sigma(k+1, n) \rightarrow \Sigma(1, k) \otimes \Sigma(k+1, m)$ that shows up when x_{m+1}, \dots, x_n are set to zero, i.e., the elementary $\sigma_q(x_{k+1}, \dots, x_n)$ go to zero when $q \geq q_0$, where $q_0 := m-k+1$. The dimension we are interested in is $2q_0$, so there the kernel is the group generated by the equivalence class of $\sigma_{q_0}(k+1, n)$ with respect to $\Sigma^+(n)$ — henceforth denoted by $[\sigma]$. Thus $d_{2q_0}(g_1) = z \cdot [\sigma]$ for some integer z .

Now, by 1.1 we have $\mathcal{M}^k(n, m) \approx G_k(m) \times V_k(n)$ when $n > m$, hence (a) $H^{2q_0-1}\mathcal{M}^k(n, m) = 0$, and (b) $\mathcal{M}^k(n, m)$ is torsion free. Moreover

$E_2 = E_{2q_0} \cong H^*G_k(n) \otimes H^*V_k(m)$ in the spectral sequence of π_{row} . So if g_1 had a trivial transgression, it would survive to E_∞ , contradicting (a). As a consequence (ii) holds, and $z \neq 0$. Next suppose we had $z = \pm p$ for some $p > 1$. Then $[\sigma]$ would survive to E_∞ as a torsion element in row 0, yielding a contradiction with (b); indeed, for any fibre bundle $\pi: E \rightarrow B$ the 0-row of E_∞ is an isomorphic copy of the image of π^* in H^*E (cf. [Borel 1]). So z turns out to be a unit, i.e., $d_{2q_0}(g_1) = \pm[\sigma]$, and (i) is proved. •

4.4 Theorem. *The spectral sequence of the fibre bundle π_{row} on $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ has the following properties.*

- (i) *The generators $(g_r)_{r=1, \dots, k}$ of $H^*V_k(m)$ are transgressive.*
- (ii) *If $n > m$, the transgression sends g_r to the equivalence class of $\pm\sigma_{m+r-k}(\underline{J})$, where \underline{J} is the partition of $[k+1, n]$ according to $n-k = (n_1 - k_1) + \dots + (n_s - k_s)$.*
- (iii) *If $n > m$, the first generator of $H^*V_k(m)$ has a non-trivial transgression (unless $k_i = 0$ for some i), hence*

$$H^{2(m-k)+1}\mathcal{M}^k(\underline{n}, m) = 0.$$

- (iv) *If k' is such that some $I \subset \{1, \dots, s\}$ satisfies $\sum_{i \in I} k_i \geq k'$ and $\sum_{i \in I} n_i \leq m$, then the last k' generators of $H^*V_k(m)$ have trivial transgressions.*

Proof. The inclusion of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ in $\mathcal{M}^k(n, m)$ is a map of fibre bundles with respect to the fibrations π_{row} on $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ and $\mathcal{M}^k(n, m)$ respectively, and at the level of fibres it induces the identity in cohomology. So the fact that the d_r commute with maps induced by bundle maps implies (i) in view of 1.1 and (ii) in view of 4.2 and 4.3.

(iii) According to (ii), this item amounts to saying that, when $n > m$, the equivalence class of $\sigma_{m+1-k}(\underline{J})$ is non-zero in the cohomology ring of $G_{k_1}(n_1) \times \dots \times G_{k_s}(n_s)$. Consider first the case where $n = m + 1$. Then $m + 1 - k = n - k$, so there is a unique partition of $m + 1 - k$ as $q_1 + \dots + q_s$ with $q_i \leq n_i - k_i$ for all i , namely that where $q_i = n_i - k_i$ for each i . As a consequence, if $\underline{J} = (J_1, \dots, J_s)$, then $\sigma_{m+1-k}(\underline{J}) = \sigma_{n-k}(\underline{J})$ is the product of the $\sigma_{n_i-k_i}(J_i)$. Since tensoring torsion free rings does not produce new zero-divisors, we need only check that $\sigma_{n_i-k_i}(J_i)$ never lies in $\Sigma^+(n_i)$ (unless $k_i = 0$), i.e., $\sigma_{n-k}(J)$ does not lie in $\Sigma^+(n)$ unless $k = 0$. But this is precisely what item (ii) of 4.3 says in case $n = m + 1$.

Thus having established (iii) when $n = m + 1$, we proceed by induction on $n - m$: given any partition $n = n_1 + \dots + n_s$ with $n_i \geq k_i$ and $n - m > 1$, there must be an i such that $n_i > k_i$. So letting $n'_j := n_j$ when $j \neq i$ and $n'_i := n_i - 1$, we obtain a partition \underline{n}' of $n - 1$ and a bundle map

$\mathcal{M}^k(\underline{n}', m) \hookrightarrow \mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ which shows that if g_1 had a trivial transgression with $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$, the naturality of the d_r would yield a trivial transgression with $\mathcal{M}^k(\underline{n}', m)$, contradicting the inductive hypothesis.

(iv) Note that for any $I \subset \{1, \dots, s\}$, the projection π_I is a bundle map with respect to the fibrations π_{row} on $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ and $\mathcal{M}^{k(I)}(\underline{n}(I), m)$ respectively. And at the level of fibres, π_I is the map π we considered in the proof of 4.1 (up to homotopy, and up to a permutation of the columns in $V_k(m)$). So if $\sum_{i \in I} k_i = k - r$, say, then (up to the sign) π_I^* sends the generators of $H^*V_{k-r}(m)$ onto the last $k - r$ generators of $H^*V_k(m)$. But $\sum_{i \in I} n_i \leq m$ implies by 3.1 that the generators of $H^*V_{k-r}(m)$ have trivial transgressions in the spectral sequence of π_{row} on $\mathcal{M}^{k(I)}(\underline{n}(I), m)$. We thus conclude by using again the naturality of the d_r . •

4.5 Example. We compute the transgression when \underline{k} partitions k as $1 + \dots + 1$, so the basis of π_{row} is a product of projective spaces. For a given partition of n as $n_1 + \dots + n_s$, let $\underline{J} = (J_1, \dots, J_s)$ be the partition of $[k+1, n]$ according to the $n_i - 1$. Then inside $\Sigma(n_1 - 1) \otimes \dots \otimes \Sigma(n_s - 1)$ the elementary $\sigma_q(k+1, n)$ write as the sum over all products of type $\sigma_{q_1}(J_1) \dots \sigma_{q_s}(J_s)$ such that $q = \sum q_i$, and in view of 4.4 we must find the equivalence classes of this kind of sums with respect to the ideal generated by $\bigcup_i \Sigma^+(S_i)$, where $S_i := \{i\} \cup J_i$. Formula (4) yields $\sigma_{q_i}(J_i) = (-x_i)^{q_i}$ modulo $\Sigma(S_i)$, hence

$$\varphi^*([\sigma_q(k+1, n)]) = (-1)^q \sum_{q_1 + \dots + q_s = q} x_1^{q_1} \dots x_s^{q_s} \text{ modulo } \bigcup_i \Sigma^+(S_i).$$

So (up to the sign), in the spectral sequence of π_{row} the r -th generator of $H^*V_k(m)$ hits the element of $H^*(\prod_i \mathbb{C}P^{n_i-1})$ represented by

$$\sum_{q_1 + \dots + q_s = m - k + r} x_1^{q_1} \dots x_s^{q_s}.$$

5. Using the transgression

When computing the cohomology of a generalized Stiefel manifold from the spectral sequence (E_r, d_r) of the fibration π_{row} , we shall take vantage of the following construction. Suppose you know the last generator g_k of $H^*V_k(m)$ has a trivial transgression. Define a spectral sequence $(\tilde{E}_r, \tilde{d}_r)$ letting $\tilde{E}_2 = H^*(\prod G_{k_i}(n_i)) \otimes H^*V_{k-1}(m-1)$ and $\tilde{d}_r(x) = d_r(x)$ for all

r and x . This definition makes sense when $r = 2$, for \tilde{E}_2 is a subring of E_2 . More precisely, since $H^*V_k(m)$ is the (graded commutative) ring $H^*(V_{k-1}(m-1))[g_k]$ one obtains from $H^*V_{k-1}(m-1)$ when freely adding a generator g_k in dimension $2m-1$, we have $E_2 = \tilde{E}_2[g_k]$. By induction on r , one then checks easily that $E_r = \tilde{E}_r[g_k]$ for all r , thus proving for once the definition of the \tilde{d}_r to be correct. One finds moreover $E_\infty = \tilde{E}_\infty[g_k]$. So an iteration of the construction of \tilde{E} yields:

5.1 Lemma. *Suppose the last k' generators of $H^*V_k(m)$ have trivial transgressions in the spectral sequence (E_r, d_r) of $\pi_{r \circ \omega}$. Then*

$$E_\infty = \tilde{E}_\infty \otimes H^*V_{k'}(m), \quad \text{where}$$

$$\tilde{E}_2 = H^*\left(\prod_{i=1}^s G_{k_i}(n_i)\right) \otimes H^*V_{k-k'}(m-k'), \quad \text{and} \quad \tilde{d}_r = d_r|_{\tilde{E}_r} \quad \text{for all } r.$$

5.2 Theorem. *If $n_i = k_i$, then the fibre bundle π_i — obtained by projecting the matrix $(M_1, \dots, M_s) \in \mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ onto M_i — has a collapsing spectral sequence whenever its fibre is torsion free, hence*

$$\mathcal{M}^k(\underline{n}, m) \equiv V_{k_i}(m) \times \mathcal{M}^{k(i)}(\underline{n}(i), m - k_i).$$

Proof. Write F for the fibre of π_i and X for the total space, and consider both for F and X the fibration $\pi_{r \circ \omega}$: the inclusion j of F in X induces a bundle map, so the comparison theorem for spectral sequences applies. Now,

- at the level of the bases, j induces an isomorphism in cohomology, for when $k_i = n_i$, the factor $H^*G_{k_i}(n_i)$ in the cohomology of the basis of X disappears, and it is missing anyway in the cohomology of the basis of F ;

- the restriction of j to the fibres is the inclusion $V_{k-k_i}(m-k_i) \hookrightarrow V_k(m)$ that translates into killing the last k_i generators of $H^*V_k(m)$; since as a graded ring, $H^*V_k(m)$ is obtainable from $H^*V_{k-k_i}(m-k_i)$ by freely adding those generators, j thus induces a split epimorphism in the cohomology of the fibres.

On the other hand, the last k_i generators of $H^*V_k(m)$ have trivial transgressions in the spectral sequence of X in view of item (iv) of 4.4: $n_i = k_i$ clearly implies $n_i \leq m$. So $E_\infty(X) = E_\infty(F) \otimes H^*V_{k_i}(m)$ by lemma 5.1. As a consequence the Poincaré polynomial of X agrees with that of $F \times V_{k_i}(m)$, and an application of 0.4 now concludes the proof. •

The previous theorem enables us to improve item (ii) of 3.4 in the following sense: Letting q be the sum over all k_i such that $k_i = n_i$, we may replace the set $I = \{i \mid n_i < m\}$ we considered in 3.4 by the (possibly smaller) set of all i such that $n_i = k_i$ or $n_i < m - q$. The condition $\sum_{i \in I} n_i \leq m$ involved in 3.4 (ii) thus becomes weaker. Indeed,

5.3 Corollary. *Given a pair $(\underline{k}, \underline{n}) = (k_i, n_i)_{i=1, \dots, s}$ of partitions of k and n respectively, denote by q the sum over all k_i such that $n_i = k_i$, and let $I := \{i \mid n_i = k_i \text{ or } n_i < m - q\}$. If $\sum_{i \in I} n_i \leq m$, then the fibre bundle π_I has both its basis and its fibre torsion free, and its spectral sequence collapses. As a consequence $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is torsion free, and its Poincaré polynomial agrees with that of*

$$\left[\prod_{i \in I} G_{k_i}(n_i) \times V_p(m) \right] \times \left[\text{Flag}(\underline{k}(\hat{I}), \mathbb{C}^{m-p}) \times \prod_{i \notin I} V_{k_i}(n_i) \right],$$

where \hat{I} is the complement of I and $p = \sum_{i \in I} k_i$.

Proof. Let I, p and q be as stated, assume $\sum_{i \in I} n_i \leq m$, and consider π_I : its basis B_I is torsion free by 3.1, and so is its fibre F_I by 3.4 (i). So according to 0.4 the spectral sequence of π_I collapses and proves $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ to be torsion free if and only if the Poincaré polynomial of $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ agrees with that of $B_I \times F_I$, i.e., it is as stated.

To compute $P_t(\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m))$ we use π_J , where $J := \{i \mid n_i = k_i\}$. The basis is $V_q(m)$ up to homotopy. As for the fibre $F_J = \mathcal{M}^{\underline{k}(J)}(\underline{n}(\hat{J}), m - q)$, note that, obviously, $\sum_{i \in I} n_i \leq m$ is equivalent to $\sum_{i \in I_0} n_i \leq m - q$, where $I_0 = I \cap \hat{J}$ is the set of $i \in \hat{J}$ such that $n_i < m - q$. So 3.4 (ii) applies to F_J with I_0 instead of I . When writing B_0 for the basis of $\pi_{I_0}|F_J$ and F_0 for its fibre, we thus find $F_J \cong B_0 \times F_0$, hence

$$\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m) \cong V_q(m) \times B_0 \times F_0 \tag{*}$$

by an iteration of 5.2. Moreover, letting $p_0 := \sum_{i \in I_0} k_i$, we obtain

$$B_0 \cong \prod_{i \in I_0} G_{k_i}(n_i) \times V_{p_0}(m - q).$$

Now, of course $I = J \cup I_0$, and $p = p_0 + q$. And since $k_i = n_i$ when $i \in J$, we have $\prod_{i \in I} G_{k_i}(n_i) \cong \prod_{i \in I_0} G_{k_i}(n_i)$. Also, $V_{p_0+q}(m) \approx V_q(m) \times V_{p_0}(m - q)$. Thus $V_q(m) \times B_0 \cong B_I$. On the other hand, π_I and $\pi_{I_0}|F_J$ clearly have the same fibre, i.e., $F_0 = F_I$. The claim thus follows from (*). •

6. Connections with the local cohomology of Schubert varieties

Generalized Stiefel manifolds occur within the study of the local geometry of Schubert varieties. We devote this section to sketching the precise connection.

Let W be a complex vector space of dimension p , and let $q \leq p$. Given a partition $\underline{p} = (p_j)_{j=1, \dots, t}$ of p , define a stratification of the grassmannian manifold $G_q(W)$ as follows: fix a flag

$$F = (F^1 \subset F^2 \subset \dots \subset F^{t-1} \subset F^t = W)$$

of linear subspaces of W such that for all j , the dimension of F^j is $p^j := p_1 + \dots + p_j$. Let P be the parabolic subgroup of $GL(W)$ that stabilizes the flag F , and consider the decomposition of $G_p(W)$ under the action of P : any P -orbit is of type

$$\Omega = \overline{\Omega(q)} = \{ V \in G_p(W) \mid \dim V \cap F^j = q^j \text{ for all } j = 1, \dots, t \},$$

where $\underline{q} = (q_1, \dots, q_t)$ is a partition of q such that $q_j \leq p_j$ for all j , and $q^j := q_1 + \dots + q_j$. The closure of each orbit is a Schubert variety of $G_p(W)$, and any Schubert variety of $G_p(W)$ is the closure of a P -orbit for some P .

Now fix a partition \underline{q}^* , and let $\Omega^* := \overline{\Omega(\underline{q}^*)}$. The Schubert variety $\overline{\Omega^*}$ then is the union of all $\overline{\Omega(\underline{q})}$ such that $q^j \geq (q^*)^j$ for all j . Generalized Stiefel manifolds show up, when one considers a particular type of \underline{q} with $\overline{\Omega(\underline{q})} \subset \overline{\Omega^*}$, namely those such that for some j_1, j_2 with $0 \leq j_1 < j_2 \leq t$ one has:

- (a) $q_j = q_j^*$ when $j \leq j_1$ or $j > j_2$,
- (b) $q_j = p_j$ for all j with $j_1 < j < j_2$, and $q_{j_2} = 0$.

Indeed, in the presence of (a) and (b), let $n := p_{j_1+1} + \dots + p_{j_2-1}$ and $k := n - (q_{j_1+1}^* + \dots + q_{j_2-1}^*)$. So with $s := j_2 - j_1 - 1$, the $(n_i := p_{j_1+i})_{i=1, \dots, s}$ form a partition \underline{n} of n , and the $(k_i := p_{j_1+i} - q_{j_1+i}^*)_{i=1, \dots, s}$ form a partition \underline{k} of k . Finally, let $m := p_{j_2}$, and

$$\mathcal{L}^{\leq} := \text{closure of } \mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m) \cap \mathcal{M} \text{ in } \mathcal{M},$$

where \mathcal{M} is the space of complex $m \times n$ matrices having norm 1, and $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ is as in the original definition we gave in the first lines of section 2. Then (cf. section 1 of [B-V]), each $y \in \overline{\Omega(\underline{q})}$ has an open neighborhood \mathcal{O} in $\overline{\Omega^*}$ such that \mathcal{O} is homeomorphic to the cone over a suspension of \mathcal{L}^{\leq} . Moreover,

Proposition. *If q satisfies (a) and (b), let $\Omega_0 := \Omega(q)$. Define $\underline{k}, \underline{n}$ and m as above, and consider the subspace $Y := \Omega_0 \cup \Omega^*$ of the Schubert variety $\overline{\Omega^*}$. For any $y \in \Omega_0$, there is an isomorphism*

$$H^r(Y, Y - y) \cong H^{r - \dim \Omega_0} \mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m).$$

Proof. We sketch the argument and refer to section 1 of [B-V] for details. Proposition 1.2 of that paper implies that \mathcal{L}^\leq is the transverse link of Ω_0 in $\overline{\Omega^*}$ at the point y . Now, \mathcal{L}^\leq is in turn stratified via its intersections with the strata of $\overline{\Omega^*}$, and its intersection with Ω^* turns out to be the transverse link of y in Y . But the latter intersection is visibly $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m) \cap \mathcal{M}$ which is a deformation retract of $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$. The result now follows straightforwardly by usual excision and suspension isomorphisms. •

Appendix

We use the transgression of π_{row} to compute the cohomology groups of some generalized Stiefel manifolds that are not covered by Corollary 5.3.

A1. A first series of examples

We give a complete solution in case $s = 2$ and $k_1 = k_2 = 1$. Then 5.3 applies unless

$$1 < n_1 < m \quad \text{and} \quad 1 < n_2 < m, \quad \text{but } n = n_1 + n_2 > m. \quad (5)$$

When assuming (5), the transgression of g_2 is trivial in view of item (iv) of 4.4, and in view of lemma 5.1 we have $E_\infty = \tilde{E}_\infty \otimes H^* S^{2m-1}$, where \tilde{E}_2 has $H^* S^{2m-3}$ on the vertical axis and $H^*(G_1(n_1) \times G_1(n_2))$ on the horizontal axis. So \tilde{E}_2 has only two non-trivial rows: the 0-row and row $2m - 3$. Thus $\tilde{d}_r = 0$ except for $r = 2(m - 1)$, hence $\tilde{E}_\infty = \tilde{E}_{2m-1}$. Note that in \tilde{E}_∞ , the cocycles in row $2m - 3$ automatically form free groups. So $\mathcal{M}^{\underline{k}}(\underline{n}, m)$ will be torsion free in this case, provided so is the quotient of $H^*(G_1(n_1) \times G_1(n_2))$ with respect to the ideal generated by $\tilde{d}_{2(m-1)}(g_1)$.

Using 4.5 and writing x for x_1 and y for x_2 , we find that $\tilde{d}_{2(m-1)}(g_1)$ agrees (up to the sign) with

$$\sum_{r_1+r_2=m-1} x^{r_1} \cdot y^{r_2} \equiv x^{n_1-1} y^{m-n_1} + x^{n_1-2} y^{m-n_1+1} + \dots + x^{m-n_2} y^{n_2-1}.$$

Now, for each d , there is a basis of $H^{2d}(G_1(n_1) \times G_1(n_2))$ that consists of the (non-zero) equivalence classes of $x^\alpha \cdot y^{d-\alpha}$ as α varies from 0 to d . A

straightforward computation shows that for fixed d , any $x^\alpha y^{d-\alpha} \cdot g_1$ hits the sum of the elements of that basis in dimension d . So the quotient turns out to be free, and we obtain:

When $s = 2$, $k_1 = k_2 = 1$ and (5) holds, then $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ is torsion free, and its Poincaré polynomial agrees with

$$\left[P_t(\mathbf{CP}^{n_1-1} \times \mathbf{CP}^{n_2-1} \times S^{2m-3}) - t^{2m-3} \cdot \frac{1-t^{2(n-m)}}{1-t} \right] \cdot (1+t^{2m-1}).$$

Note that similar arguments apply and prove $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ to be torsion free in several other cases, for instance, when $s = 2$ and $\min(k_1, k_2) = 1$, or when s and k are arbitrary, but $n = m + 1$. The point is that, in all these examples, only the first generator of $H^*V_k(m)$ has a non-trivial transgression.

A2. A second series of examples

We let again $k_i = 1$ for all s , but now we allow s to vary arbitrarily. To make things easy, we let $n_i = 2$ for all s , hence $n = 2s$ and $k = s$. Again we concentrate on cases not covered by 5.3, so we assume $m < 2s$. The basis of π_{row} now is an s -fold product of projective lines, and its cohomology ring is isomorphic to

$$B := \mathbf{Z}[x_1, \dots, x_s] / (x_1^2, \dots, x_s^2).$$

For each $d = 1, \dots, s$ let B^d be the submodule of B containing the elements of degree $2d$, and let \mathcal{P}_d consist of all subsets of $\{1, \dots, s\}$ with cardinality d . Clearly, B^d has a basis made up from the equivalence classes of all monomials of type $m_I := \prod_{i \in I} x_i$, where $I \in \mathcal{P}_d$, and computations in B follow the rule

$$m_{I_1} \cdot m_{I_2} = \begin{cases} 0 & \text{if } I_1 \cap I_2 \neq \emptyset, \text{ and} \\ m_{I_1 \cup I_2} & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (6)$$

Now, inside $\mathbf{Z}[x_1, \dots, x_s]$, the sum of all m_I with $I \in \mathcal{P}_d$ is nothing but the d -th elementary symmetric polynomial σ_d . So when using 4.5, we find that (up to the sign), the transgression sends the r -th generator of $H^*V_k(m)$ onto

$$\sum_{q_1 + \dots + q_s = m-k+r} x_1^{q_1} \cdots x_s^{q_s} \equiv \sum_{I \in \mathcal{P}_{m-k+r}} m_I = \sigma_{m-k+r}.$$

The following relation in B helps analyzing the spectral sequence of π_{row} further:

$$\text{if } J \in \mathcal{P}_c, \quad \text{then} \quad \sigma_p \cdot \sigma_q(J) = \sum_{\gamma=q}^c \binom{\gamma}{q} S_\gamma, \quad (7)$$

S_γ being the sum of all m_I such that $I \in \mathcal{P}_{p+q}$ and $I \cap J$ has cardinality γ . Indeed, when computing $\sigma_p \cdot \sigma_q(J)$ according to (6), a fixed m_I occurs as $m_{I_1} \cdot m_{I_2}$ once for each partition of I as $I_1 \cup I_2$ with $I_2 \in \mathcal{P}_q(J)$. So (7) holds because the number of such partitions agrees with the cardinality of $\mathcal{P}_q(I \cap J)$.

When applying (7) with $J = \{1, \dots, s\}$, the cardinality of $I \cap J$ is $p+q$ for any $I \in \mathcal{P}_{p+q}$, hence $S_\gamma = 0$ when $\gamma \neq p+q$, while $S_{p+q} = \sigma_{p+q}$. So

$$\sigma_p \cdot \sigma_q = \binom{p+q}{q} \sigma_{p+q}. \quad (8)$$

Letting $p = p_0 := m - s + 1$, this implies that σ_{p_0+q} is a torsion element in B/σ_{p_0} for all $q > 0$. In other words,

*for each $r > 1$, the transgression of the r -th generator of $H^*V_k(m)$ is a torsion element in the quotient of B with respect to the transgression of g_1 .*

So if we pass to cohomology with coefficients in \mathbb{Q} , only g_1 has a non-trivial transgression. Together with 5.1 this implies that the Poincaré polynomial of $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ is

$$P_t(E_\infty) \cdot \prod_{r=2}^s (1 + t^{2(m-s+r)-1}),$$

E_∞ being the limit of a spectral sequence, where E_2 has only two non-trivial rows: in positions 0 and $2p_0 - 1$, and both rows carry a copy of the ring $A := \mathbb{Q}[x_1, \dots, x_s]/x_1^2, \dots, x_s^2$. Moreover, letting $\varphi_d: A^{d-p_0} \rightarrow A^d$ be the map $a \mapsto a \cdot \sigma_{p_0}$, we clearly have

$$\dim E_\infty^q = \begin{cases} \dim E_2^q & \text{if } q = 2d \text{ for some } d < p_0, \text{ or} \\ & q = 2d - 1 \text{ for some } d > s, \\ \binom{s}{d} - \dim(\text{im } \varphi_d) & \text{if } q = 2d \text{ for some } d \text{ with } p_0 \leq d \leq s, \\ \dim(\ker \varphi_d) & \text{if } q = 2d - 1 \text{ for some } d \text{ with } p_0 \leq d \leq s. \end{cases}$$

Claim: φ_d is a monomorphism for all d such that $2d < s + p_0$, and it is an epimorphism for all d such that $2d \geq s + p_0$.

Proof. We observe that in B , for any fixed $I_0 \in \mathcal{P}_d$, one has

$$m_{I_0} = \sigma_d - \sigma_{d-1} \cdot \sigma_1(\hat{I}_0) + \sigma_{d-2} \cdot \sigma_2(\hat{I}_0) - \cdots + (-1)^c \sigma_{d-c} \cdot \sigma_c(\hat{I}_0), \quad (9)$$

where $c := s - d$. Indeed, m_{I_0} agrees with $\sigma_d - S$, where S is the sum of all m_I such that $I \in \mathcal{P}_d$, and at least one x_i with $i \notin I_0$ occurs in m_I , i.e., $I \cap \hat{I}_0 \neq \emptyset$. So if we write J for \hat{I}_0 and use the notation of (7), we may express S as $S_1 + S_2 + \cdots + S_c$. Then (9) becomes

$$S_1 + \cdots + S_c = \sigma_{d-1} \cdot \sigma_1(J) - \sigma_{d-2} \cdot \sigma_2(J) + \cdots + (-1)^{c-1} \sigma_{d-c} \cdot \sigma_c(J). \quad (10)$$

When applying (7) to each addend of the right-hand side of (10), the coefficient of S_γ turns out to be $\binom{\gamma}{1} - \binom{\gamma}{2} + \cdots \pm \binom{\gamma}{\gamma}$; but the latter equals 1, for it is the result of expanding $1 = 1 - (1-1)^\gamma$ according to the binomial formula. This proves (10), hence (9).

Now, when reading (8) in A , it says that σ_{p_0+q} belongs to the ideal $\langle \sigma_{p_0} \rangle$ generated by σ_{p_0} in A as soon as $q \geq 0$. On the other hand, (9) says that A^d is contained in $\langle \sigma_d, \sigma_{d-1}, \dots, \sigma_{d-c} \rangle$. So φ_d is an epimorphism when $d - c \geq p_0$. Since $c = s - d$, this proves the second part of the claim.

To prove the first part, assume $2d < s + p_0$, and let $C = (c_J^I)$ be the matrix that describes φ_d , i.e., c_J^I is the coefficient of m_J in $\varphi_d(m_I)$. Then (6) yields $c_J^I = 1$ if $I \subset J$, and $c_J^I = 0$ otherwise. Therefore C is equivalent to the transpose of the matrix that describes $\varphi_{s-(d-p_0)}$, because $I \mapsto \hat{I}$ and $J \mapsto \hat{J}$ are bijections that invert inclusions. But $2d < s + p_0$ implies $2(s - d + p_0) > s + p_0$, hence $\varphi_{s-(d-p_0)}$ is an epimorphism. So φ_d is a monomorphism. •

Since $p_0 = m - s + 1$, the greatest d such that $2d < p_0 + s$ equals $\lfloor \frac{m}{2} \rfloor$. An easy computation then finally shows that the Poincaré polynomial of $\mathcal{M}^{\pm}(\underline{n}, m)$ is

$$\left(\sum_{d=0}^{\lfloor \frac{m}{2} \rfloor} \left[\binom{s}{d} - \binom{s}{m-d+1} \right] \cdot [t^{2d} + t^{2(m-d)+1}] \right) \cdot \prod_{r=2}^s (1 + t^{2(m-s+r)+1}).$$

This polynomial determines the additive cohomology of $\mathcal{M}^{\pm}(\underline{n}, m)$ up to torsion. Now, coming back to cohomology with integer coefficients, it is not difficult to see that there is no torsion in the 0-row of E_∞ , i.e., the quotient of $\mathbf{Z}[x_1, \dots, x_s] / x_1^2, \dots, x_s^2$ with respect to $\langle \sigma_{p_0}, \sigma_{p_0+1}, \dots, \sigma_s \rangle$ is always torsion free. However, except for some special cases (e.g. when $m \geq 2s - 2$), the spectral sequence of π_{row} has torsion elements that survive to E_∞ .

Consider simply the case where $s = m = 3$, hence our $\mathcal{M}^k(\underline{n}, m)$ is a subspace of the ordinary Stiefel manifold $V_3(6)$, and the fibre of π_{row} is $U(3)$. Since the last generator of $H^*U(3)$ has a trivial transgression (cf. item (iv) of 4.4), the limit of the spectral sequence is isomorphic to $\tilde{E}_\infty \otimes H^*(S^5)$, where $\tilde{E}_2 \cong H^*[\mathbb{C}P^1 \times \mathbb{C}P^1 \times \mathbb{C}P^1] \otimes H^*U(2)$ lives on columns 0,2,4,6 and on rows 0,1,3,4. We shall see that in \tilde{E}_3 , there is a \mathbb{Z}_2 in column 4 of row 3 — so, visibly, this torsion group survives to E_∞ .

In order to detect that \mathbb{Z}_2 -term of \tilde{E}_3 , consider the maps φ_d (restricted to B^d) we defined above. Since the first generator of $H^*U(3)$ lives in dimension 1, its transgression is σ_1 , i.e., $p_0 = 1$ in the present case. And as we saw in the above proof, when $d = 2$, the matrix $C = (c_j^I)$ that describes

φ_d is equivalent to $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$, so its determinant is ± 2 (since we work

over \mathbb{Z} now). This means precisely that in dimension 4, the quotient of $\mathbb{Z}[x_1, x_2, x_3]/x_1^2, x_2^2, x_3^2$ with respect to $\langle \sigma_1 \rangle$ is isomorphic to \mathbb{Z}_2 , and that was the claim.

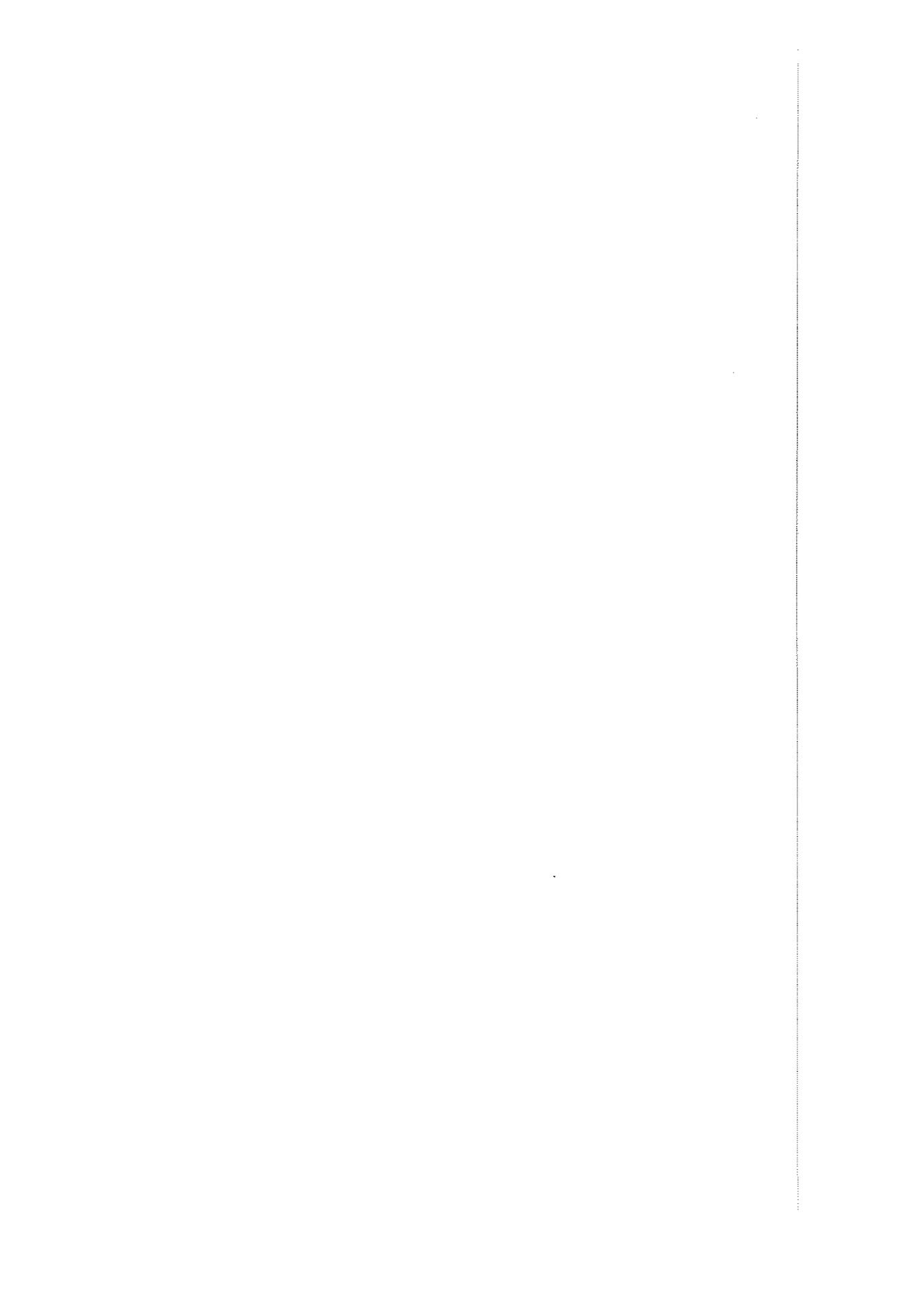
*

To find torsion in the spectral sequence of a fibre bundle does not mean that the total space has torsion. Indeed, we did not find torsion in any of the cases we succeeded in computing (and in those computations we went quite a lot beyond the results we report here). For example, in the case of the subspace of $V_3(6)$ we just examined, consider the fibration $\pi_{\{1,2\}}$. The fibre is $\mathcal{M}^1(2, 1) \approx S^3$, so it is torsion free; and so is the basis, for it is one of the spaces we dealt with in our first series of examples. We know the Poincaré polynomial of the total space, and it shows that 0.4 applies. So the spectral sequence of $\pi_{\{1,2\}}$ collapses and proves our space to be torsion free. It would be extremely interesting to know whether the absence of torsion holds generally. We formulate the following conjecture:

Any generalized Stiefel manifold is torsion free.

References

- [Borel 1] A. Borel, *Sur la cohomologie des espaces fibrés principaux et des espaces homogènes de groupes de Lie compacts*, Ann. of Math. (2) 57 (1953), 115-207.
- [Borel 2] A. Borel, *Topics in the Homology Theory of Fibre Bundles*, Lecture Notes in Mathematics 36, Springer Verlag 1967.
- [B-V] S. Buoncrisiano and A. B. Veit, *The intrinsic Stratification of a Schubert Variety*, Advances in Math. 91 (1992), 1-26.
- [M-G] A. Mukherjee and S. Guha, *On Generalized Stiefel Manifolds*, Indian J. pure appl. Math., 17 (1986), 890-894.



**LA DEGENERAZIONE ASINTOTICA DEGLI AUTOVALORI PER UNA
CLASSE DI OPERATORI DI FOKKER-PLANCK UNIDIMENSIONALI
CON POTENZIALI CON UN NUMERO FINITO DI MINIMI**

Nota di Carla Lodovici

Presentata dal Socio Carlo Sbordone

Adunanza del 7 giugno 1997

Riassunto. Sia $f(x) \in C^5(\mathfrak{R})$, una funzione con n minimi e sia $L_\varepsilon(u) = \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right)$ il corrispondente operatore di Fokker Planck. Si studia lo spettro di L_ε al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$. Si dimostra che al limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ lo spettro di L_ε degenera nello spettro di $2n - 1$ oscillatori armonici.

Abstract. Let $f(x) \in C^5(\mathfrak{R})$, be a function with n minima, and let $L_\varepsilon(u) = \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right)$ be the corresponding Fokker Planck operator. We study the spectrum of L_ε to the limit as $\varepsilon \rightarrow 0$. We show that to the limit as $\varepsilon \rightarrow 0$ the spectrum of L_ε degenerates into the spectrum of $2n - 1$ harmonic oscillators.

Introduzione.

In vari campi della matematica applicata è utile studiare il fenomeno della degenerazione

asintotica degli autovalori dovuta ad una perturbazione singolare.

In questo articolo viene preso in considerazione il problema dello studio dello spettro di un operatore di Fokker-Planck

$$L_\varepsilon(u) = \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right) \quad (0.1)$$

al tendere di ε a zero.

Questo problema è stato affrontato da vari autori tra cui [ACZ], [Is] e [IM]. In particolare in [ACZ] si prova che se la funzione f che compare in (0.1) è un polinomio di quarto grado con due minimi tale che $\lim_{|x| \rightarrow \infty} f(x) = +\infty$ lo spettro di L_ε degenera nello spettro di tre oscillatori armonici. Il metodo quìseguito è quello di ricondurre il problema agli autovalori relativo all'operatore L_ε , attraverso un opportuno cambiamento di variabili, ad un problema agli autovalori per un operatore di Schroedinger:

$$N_\varepsilon = \left(-\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V_\varepsilon(y) \quad (0.2)$$

ove

$$V_\varepsilon(y) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{f' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right)}{\varepsilon} \right]^2 - f'' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right\}, y \in \mathfrak{R}. \quad (0.3)$$

Dall'osservazione che, al tendere di ε a zero, la V_ε approssima i potenziali di tre oscillatori armonici indipendenti nasce l'idea che anche gli autovalori del problema $N_\varepsilon v = -\lambda v$ possano approssimare quelli dei problemi che da esso derivano sostituendo V_ε con i potenziali dei tre oscillatori.

È così che si introducono e vengono studiate due hamiltoniane approssimanti, di una delle quali sono noti esplicitamente gli autovalori e le autofunzioni. Mediante l'utilizzo di alcune stime di base si stabiliscono poi delle relazioni tra il risolvente di N_ε e quello delle hamiltoniane approssimanti.

Si prova infine che, nello spettro di N_ε , l'autovalore nullo ha molteplicità asintotica uguale a due e si stabiliscono le relazioni che determinano la molteplicità asintotica degli altri autovalori che può variare da uno a tre.

In questo lavoro vengono generalizzati i risultati di [ACZ] nel caso in cui la funzione f abbia \bar{n} minimi, abbia derivata quarta limitata e sia tale che $\lim_{|x| \rightarrow \infty} f(x) = +\infty$. In questo caso, quando ε tende a zero, gli autovalori di N_ε approssimano quelli relativi a $2\bar{n} - 1$ oscillatori armonici indipendenti.

Analizzando il comportamento asintotico degli autovalori di N_ε , attraverso le relazioni che determinano la molteplicità asintotica, si vede che, quando $\varepsilon \rightarrow 0$, nello spettro di N_ε l'autovalore nullo ha una molteplicità asintotica uguale a \bar{n} . Gli altri autovalori non nulli possono avere una molteplicità asintotica fino a $2\bar{n} - 1$, a seconda che i numeri $\frac{c_i}{c_j}$ siano razionali o no, dove $c_i = -\frac{f''(M_i)}{2}$ oppure $c_i = -\frac{f''(m_i)}{2}$, e M_i è un massimo della f , m_i un minimo.

§1. Dall'equazione di Fokker-Planck all'equazione di Schrodinger.

Per $\varepsilon \in \mathfrak{R}, \varepsilon \neq 0$, consideriamo il problema agli autovalori

$$L_\varepsilon(u) = \lambda u \quad , \lambda \in \mathcal{C} \quad (1.1)$$

dove $L_\varepsilon(\cdot)$ è l'operatore di Fokker-Planck dato da

$$L_\varepsilon(u) = \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial f}{\partial x} \right) \right) \quad (1.2)$$

e f è una funzione continua, due volte derivabile, con continuità in \mathfrak{R} . Consideriamo il seguente cambiamento di variabili:

$$y = \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} x \quad (1.3)$$

$$v(y) = c_\varepsilon^{-1/2} e^{\frac{1}{2} f_\varepsilon(y)} \cdot u \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) \quad (1.4)$$

dove c_ε è una costante di normalizzazione e

$$f_\varepsilon(y) = \frac{2}{\varepsilon^2} f \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) \quad (1.5)$$

Il problema (1.1) si trasforma in:

$$N_\varepsilon v = -\lambda v \quad , \lambda \in \mathcal{C} \quad (1.6)$$

ove

$$N_\varepsilon = \left(-\frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V_\varepsilon(y) \quad (1.7)$$

con

$$V_\varepsilon(y) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{df_\varepsilon}{dy} \right)^2 - \frac{d^2 f_\varepsilon}{dy^2} \right) \quad (1.8)$$

L'operatore (1.7) è un'Hamiltoniana di Schrodinger.

Si verifica che

$$v_0(y) = c_\varepsilon^{1/2} e^{\frac{1}{2} f_\varepsilon(y)} \quad (1.9)$$

è una soluzione di (1.6) quando $\lambda = 0$. In corrispondenza otteniamo

$$u_0(x) = c_\varepsilon e^{-\frac{3}{\varepsilon^2} f(x)} \quad (1.10)$$

che è una soluzione di (1.1) quando $\lambda = 0$.

Interpretando $u_0(x)$ come una densità di probabilità di una variabile casuale, assumiamo

$$\int_{\mathfrak{R}} e^{-\frac{3}{\varepsilon^2} f(x)} dx < +\infty \quad \forall \varepsilon \neq 0. \quad (1.11)$$

Scegliamo

$$c_\varepsilon = \left(\int_{\mathfrak{R}} e^{-\frac{3}{\varepsilon^2} f(x)} dx \right)^{-1} \quad (1.12)$$

cosicchè

$$\int_{\mathfrak{R}} u_0(x) dx = 1. \quad (1.13)$$

La condizione (1.11) significa che $u_0(x) \in L^2(\mathfrak{R})$ da cui segue $v_0(y) \in L^2(\mathfrak{R})$ cosicchè risulterà naturale studiare lo spettro di N_ε in $L^2(\mathfrak{R})$.

§2. Principali proprietà dell'operatore N_ε .

Supponiamo che la funzione reale $f(x)$ che compare in (1.2) verifichi le seguenti ipotesi:

$$(2.1) \quad f(x) \in C^5(\mathfrak{R}) \text{ e } f''(x) = O(x^{-2})$$

(2.2) la $f(x)$ abbia soltanto un numero finito \bar{n} di minimi

$$(2.3) \quad \exists m, M \in \mathfrak{R}^+ \text{ tali che } m < f^{(iv)}(x) < M \quad \forall x \in \mathfrak{R}.$$

Possiamo supporre, senza ledere la generalità, che uno dei massimi o dei minimi cada nello 0, e supponiamo che risulti $f'''(0) = 0$.

Dalla (2.3) integrando successivamente si ha:

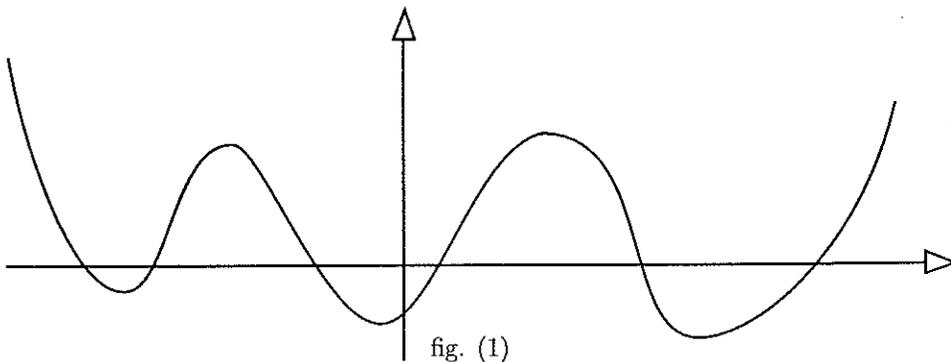
$$mx < f'''(x) < Mx \tag{2.4}$$

$$\frac{mx^2}{2} + f''(0) < f''(x) < \frac{Mx^2}{2} + f''(0) \tag{2.5}$$

$$\frac{mx^3}{6} + f''(0)x < f'(x) < \frac{Mx^3}{6} + f''(0)x \tag{2.6}$$

$$\frac{mx^4}{24} + f''(0)\frac{x^2}{2} + f(0) < f(x) < \frac{Mx^4}{24} + f''(0)\frac{x^2}{2} + f(0) \tag{2.7}$$

Da queste ipotesi discende immediatamente che $\lim_{|x| \rightarrow +\infty} f(x) = +\infty$. Indichiamo con m_i i punti di minimo della funzione f , con M_j i punti di massimo e con ξ_i i punti di flesso. La funzione $f(x)$ ha un grafico del tipo:



Dalla (1.8), tenendo presenti la (1.5) e la (1.3) si ha:

$$V_\varepsilon(y) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{f' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right)}{\varepsilon} \right]^2 - f'' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right\}, y \in \mathfrak{R}. \tag{2.8}$$

Sussiste il seguente

Teorema 2.1. Sotto le ipotesi (2.1), (2.2), (2.3) per la f , il potenziale V_ϵ è inferiormente limitato indipendentemente da ϵ .

Utilizzando le (2.5) e (2.6) si ha:

$$V_\epsilon(y) \geq y^6 \frac{m^2 \epsilon^4}{576} + y^4 \frac{\epsilon^2 m f''(0)}{24} + y^2 \left[\frac{(f''(0))^2}{4} - \frac{M \epsilon^2}{8} \right] - \frac{f''(0)}{2} = P(y)$$

$P(y)$ è un polinomio di 6° grado tale che $\lim_{|y| \rightarrow +\infty} P(y) = +\infty$. Esiste allora un $\bar{y} > 0$ tale che $p(y) > 0, \forall |y| > \bar{y}, \forall \epsilon \geq \bar{\epsilon}$. Pertanto P come funzione di ϵ e di y è continua in ogni rettangolo del tipo $[-\bar{y}, \bar{y}] \times [0, \bar{\epsilon}]$ e quindi ammette minimo assoluto. Da ciò segue che $V_\epsilon(y)$ è limitato inferiormente, indipendentemente da ϵ . Risulta

$$V'_\epsilon(y) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{2}}{\epsilon} f' \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) f'' \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) - \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} f''' \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right] \quad (2.9)$$

$$V''_\epsilon(y) = \frac{1}{2} \left\{ \left[f'' \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right]^2 + f' \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) f''' \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) - \frac{\epsilon^2}{2} f^{iv} \left(\frac{\epsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right\} \quad (2.10)$$

Posto $\eta_i = \frac{\sqrt{2}}{\epsilon} \xi_i, Y_i = \frac{\sqrt{2}}{\epsilon} M_i, y_i = \frac{\sqrt{2}}{\epsilon} m_i$ e possiamo ricavare la seguente tabella:

y	$V_\epsilon(y)$	$V'_\epsilon(y)$	$V''_\epsilon(y)$
Y_i	$-\frac{f''(M_i)}{2}$	$-\frac{\epsilon}{2\sqrt{2}} f'''(M_i)$	$\frac{1}{2} \left[(f''(M_i))^2 - \frac{\epsilon^2}{2} f^{iv}(M_i) \right]$
η_i	$\frac{1}{2\epsilon^2} [f'(\xi_i)]^2$	$-\frac{\epsilon}{2\sqrt{2}} f'''(\xi_i)$	$\frac{1}{2} \left[f'(\xi_i) f'''(\xi_i) - \frac{\epsilon^2}{2} f^{iv}(\xi_i) \right]$
y_i	$-\frac{f''(m_i)}{2}$	$-\frac{\epsilon}{2\sqrt{2}} f'''(m_i)$	$\frac{1}{2} \left[f''(m_i)^2 - \frac{\epsilon^2}{2} f^{iv}(m_i) \right]$
η_{i+1}	$\frac{1}{2\epsilon^2} [f'(\xi_{i+1})]^2 > 0$	$-\frac{\epsilon}{2\sqrt{2}} f'''(\xi_{i+1})$	$\frac{1}{2} \left[f'(\xi_{i+1}) f'''(\xi_{i+1}) - \frac{\epsilon^2}{2} f^{iv}(\xi_{i+1}) \right]$
y_{i+1}	$-\frac{f''(m_{i+1})}{2} < 0$	$-\frac{\epsilon}{2\sqrt{2}} f'''(m_{i+1})$	$\frac{1}{2} \left[(f''(m_{i+1}))^2 - \frac{\epsilon^2}{2} f^{iv}(m_{i+1}) \right]$

Risulta inoltre

$$\begin{aligned} \frac{y^5 m^2 \varepsilon^4}{48} + \frac{7}{24} \varepsilon^2 f''(0) y^3 + \left[\frac{(f''(0))^2}{2} - \frac{\varepsilon^2}{4} M \right] y < V'_\varepsilon(y) < \\ < \frac{y^5 M^2 \varepsilon^4}{48} + \frac{7}{24} \varepsilon^2 f''(0) y^3 + \left[\frac{(f''(0))^2}{2} - \frac{\varepsilon^2}{4} m \right] y \end{aligned} \quad (2.11)$$

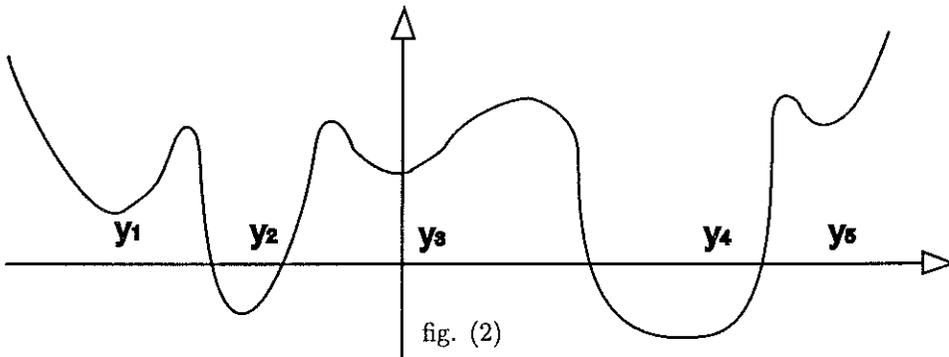
Tenendo presente la tabella e la (2.11) discende

Teorema 2.2. Sotto le ipotesi (2.1), (2.2) e (2.3) per la f si prova che:

$$\lim_{|y| \rightarrow +\infty} V_\varepsilon(y) = +\infty$$

La funzione $V_\varepsilon(y)$ per $\varepsilon < \bar{\varepsilon}$, con $\bar{\varepsilon}$ opportunamente scelto, ha $2\bar{n} - 1$ punti \bar{y}_i di minimo, con la proprietà che $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \bar{y}_i = y_i$ o $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \bar{y}_i = Y_i$.

Pertanto il grafico di $V_\varepsilon(y)$ risulta essere del tipo



Detto $L_0 : D(L_0) \subset L^2(\mathfrak{R}) \rightarrow L^2(\mathfrak{R})$ l'estensione autoaggiunta di $\frac{-\partial^2}{\partial y^2}$ ove $D(L_0) = H^2(\mathfrak{R})$ è l'insieme delle funzioni che ammettono derivata prima e seconda nel senso delle distribuzioni in $L^2(\mathfrak{R})$, si prova che:

Teorema 2.3. Per ogni $\varepsilon \in \mathfrak{R}$, $\varepsilon \neq 0$, sia $N_\varepsilon = \frac{-\partial^2}{\partial y^2} + V_\varepsilon(y)$ ove $V_\varepsilon(y)$ è data dalla (1.8).

Risulta:

a) N_ε è essenzialmente autoaggiunto su $C_0^\infty(\mathfrak{R})$ ed è autoaggiunto su $D(L_0) \cap D(V_\varepsilon)$ essendo

$$D(V_\varepsilon) = \{ \varphi \in L^2(\mathfrak{R}) : V_\varepsilon \varphi \in L^2(\mathfrak{R}) \} \quad (2.13)$$

b) N_ε ha risolvente compatto.

Dimostrazione: Per provare che N_ε è essenzialmente autoaggiunto è sufficiente tener presente che $V_\varepsilon \in L^2_{Loc}(\mathfrak{R})$ ed è limitato inferiormente e utilizzare il teorema X29 di [RS], Vol II pag. 185. La sua estensione autoaggiunta è definita su $D(L_0) \cap D(V_\varepsilon)$.

La b) discende dal teorema XIII pag. 249 di [RS] Vol. IV tenendo presente che $V_\varepsilon \in L^2_{Loc}(\mathfrak{R})$ è inferiormente limitato ed è tale che $\lim_{|y| \rightarrow +\infty} V_\varepsilon(y) = +\infty$

Dal teorema 2.2 e dalla tabella si ricava che $V_\varepsilon(y)$ per $\varepsilon \rightarrow 0$ approssima una funzione $V(y)$ data dalla "somma" di $2\bar{n} - 1$ potenziali armonici V_i, V_j dati dall'equazione

$$V_i(y) = \frac{f''^2(M_i)}{4} (y - Y_i)^2 - \frac{f''(M_i)}{2} \quad (2.14)$$

e dall'equazione

$$V_j(y) = \frac{f''^2(m_j)}{4} (y - y_j)^2 - \frac{f''(m_j)}{2} \quad (2.15)$$

Se ora consideriamo i seguenti problemi agli autovalori

$$-\frac{d^2v}{dy^2} + V_i(y)v = -\lambda v \quad (2.16)$$

$$-\frac{d^2v}{dy^2} + V_j(y)v = -\lambda v \quad (2.17)$$

è noto (cfr. [ACZ]) che i rispettivi autovalori sono dati dalle seguenti espressioni:

$$-\lambda_n^{(i)} = (2n + 1) \frac{|f''(M_i)|}{2} - \frac{f''(M_i)}{2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

$$-\lambda_n^{(j)} = (2n + 1) \frac{f''(m_j)}{2} - \frac{f''(m_j)}{2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

Proveremo in seguito che gli autovalori di $N_{(\varepsilon)}$ approssimano al tendere di ε a zero (2.18) e (2.19).

§3. Le Hamiltoniane approssimanti.

Per semplicità di notazione indichiamo con $y_i, i = 1, 2, \dots, 2\bar{n} - 1$, sia i punti di minimo che di massimo della funzione f e poniamo $c_i = -V_\varepsilon(y_i)$.

Per ogni $y_i, i = 2, 3, \dots, 2\bar{n} - 2$ indichiamo con $\bar{\eta}_{i-1}(\varepsilon), i = 2, \dots, 2\bar{n} - 3$ il punto di flesso della f per cui $\bar{\eta}_{i-1} \in (y_i, y_{i+1})$ e $(\bar{\eta}_{i-1} - y_i) = \min(y_i - \eta_{i-1}, \eta_i - y_i)$.

Detti

$$\begin{aligned} A_+ &= \{y \in \mathfrak{R} : y > \bar{\eta}_{2\bar{n}-3}\} \\ A_i &= \{y \in \mathfrak{R} : 2y_i - \bar{\eta}_{i-1} < y < \bar{\eta}_{i-1}\} \quad , i = 2, 3, \dots, 2\bar{n} - 2 \\ A_- &= \{y \in \mathfrak{R} : y < 2y_2 - \bar{\eta}_1\} \end{aligned} \quad (3.1)$$

poniamo

$$V_{2\varepsilon}(y) = \begin{cases} \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{4} \left[y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3} - (y_{2\bar{n}-1} - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2 \frac{1}{y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3}} \right]^2 - c_{2\bar{n}-1} & \text{se } y \in A_+ \\ \frac{c_i^2}{\beta_i^2} \tan^2 \frac{\pi(y-y_i)}{2(\bar{\eta}_{i-1}-y_i)} - c_i & \text{se } y \in A_i \\ \frac{c_1^2}{4} \left[y - (2y_2 - \bar{\eta}_1) - [y_1 - (2y_2 - \bar{\eta}_1)]^2 \frac{1}{y - (2y_2 - \bar{\eta}_1)} \right]^2 - c_1 & \text{se } y \in A_- \end{cases} \quad (3.2)$$

dove $\beta_i = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\bar{\eta}_{i-1} - y_i}$. Ricordando che $y_i, \bar{\eta}_i$ dipendono da ε osserviamo che il grafico di $V_{2\varepsilon}$, rappresentato in figura (3), ha come asintoti verticali le rette $y = 2y_i - \bar{\eta}_{i-1}$ e $y = \bar{\eta}_i$, inoltre per $\varepsilon \rightarrow 0$ approssima il grafico di V_ε rappresentato in figura (2). Facendo il limite per $\varepsilon \rightarrow 0$ della $V_{2\varepsilon}$ nei vari domini di definizione si può vedere che essa approssima asintoticamente i potenziali dei $2\bar{n} - 1$ oscillatori armonici definiti in (2.16) e (2.17).

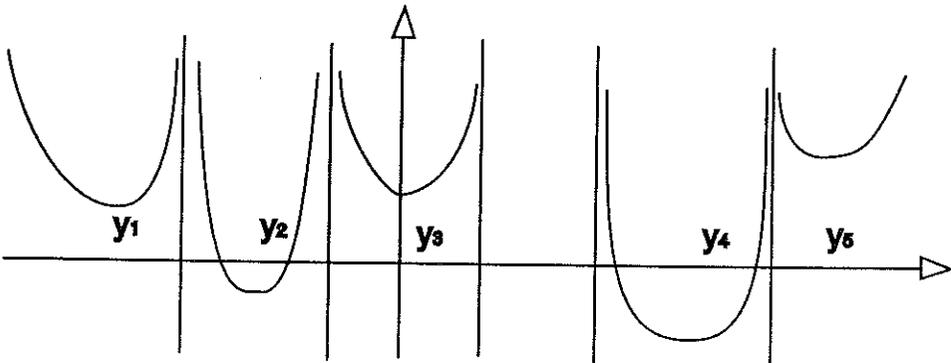


fig. (3)

Siano $\mu_i(\varepsilon), i = 1, 2, \dots, 2\bar{n} - 1$ appartenenti a \mathfrak{R}^+ dello stesso ordine per $\varepsilon \rightarrow 0$, tali

che gli intervalli così definiti

$$J_i^{(\varepsilon)} = \{y \in \mathbb{R} : y_{i-1} + \mu_{i-1}(\varepsilon) < y < y_i - \mu_i(\varepsilon)\}$$

siano non sovrappontesi e tali che

$$2y_i - \bar{\eta}_{i-1} \in J_{i-1}^{(\varepsilon)}, \bar{\eta}_i \in J_i^{(\varepsilon)} \quad (3.3)$$

$$V_{2\varepsilon}(y_i + \mu_i(\varepsilon)) = V_{2\varepsilon}(y_{i+1} - \mu_{i+1}(\varepsilon)) \quad (3.4)$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} V_{2\varepsilon}(y_i \pm \mu_i(\varepsilon)) = \infty \quad (3.5)$$

Osserviamo che a causa della simmetria di $V_{2\varepsilon}$ in A_i si ha:

$$V_{2\varepsilon}(y_i - \mu_i(\varepsilon)) = V_{2\varepsilon}(y_i + \mu_i(\varepsilon))$$

Indichiamo con $V_{1\varepsilon}(y)$ la funzione così definita:

$$V_{1\varepsilon}(y) = \begin{cases} V_{2\varepsilon}(y) & \text{se } y \notin \cup J_i^{(\varepsilon)} \\ V_{2\varepsilon}(y_i + \mu_i(\varepsilon)) & \text{se } y \in J_i^{(\varepsilon)} \end{cases} \quad (3.6)$$

il cui grafico è dato da

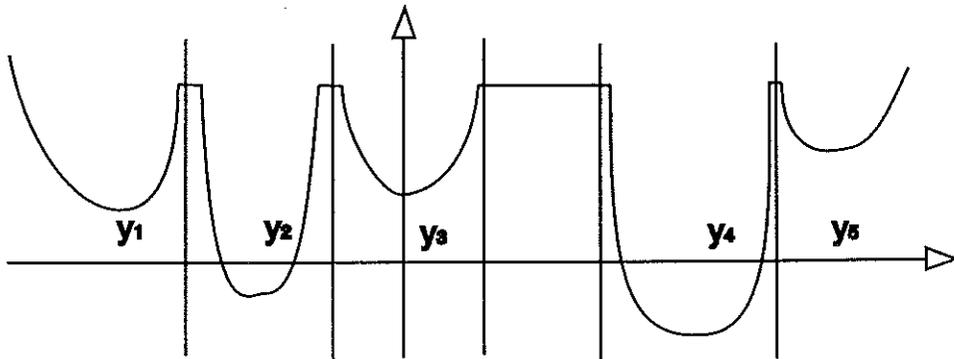


fig. (4)

Anche $V_{1\varepsilon}(y)$ è un'approssimazione asintotica, per $\varepsilon \rightarrow 0$ di $V_\varepsilon(y)$. Posto $I = \cup_{i=3}^{2\bar{n}-3} [\bar{\eta}_{i-1}, 2y_{i+1} - \bar{\eta}_i] \cup \{\bar{\eta}_1, \bar{\eta}_{2\bar{n}-3}\}$ e detti

$$N_\varepsilon^{(2)} = -\frac{d^2}{dy^2} + V_{2\varepsilon}(y), \quad y \in \mathbb{R} - I$$

$$N_\varepsilon^{(1)} = -\frac{d^2}{dy^2} + V_{1\varepsilon}(y), \quad y \in \mathfrak{R}$$

dove $C_0^\infty(\mathfrak{R} - I)$ è l'insieme delle funzioni che sono C^∞ , a supporto compatto e valgono zero nei punti $2y_{i-1} - \bar{\eta}_i$ e $\bar{\eta}_i$ sussistono i seguenti teoremi.

Teorema 3.1 $N_\varepsilon^{(2)}$ è un operatore essenzialmente autoaggiunto su $C_0^\infty(\mathfrak{R} - I)$.

La dimostrazione segue dall'appendice 2, pag. 549 di [Is].

Teorema 3.2 $N_\varepsilon^{(1)}$ è un operatore essenzialmente autoaggiunto su C_0^∞ .

La dimostrazione segue dal Teorema 10.23 pag. 315 di [We].

§4. Gli autovalori e le autofunzioni dell'operatore $N_\varepsilon^{(2)}$.

È noto (cfr. [Zi]) che il problema agli autovalori relativo all'operatore

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m^2 x^2}{2} + \frac{g}{x^2}$$

ammette i seguenti autovalori:

$$\lambda_n = m(2n + a + 1) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1)$$

con $a = \frac{1}{2} \sqrt{1 + 8g}$

In corrispondenza agli autovalori (4.1) si ottengono le autofunzioni

$$\psi_n(x) = C_n (mx^2)^{\frac{(2a+1)}{4}} \cdot e^{-\frac{m}{2}x^2} \cdot L_n^a(mx^2) \quad (4.2)$$

ove C_n sono costanti di normalizzazione e $L_n^a(mx^2)$ i polinomi di Laguerre. Si può verificare anche che, se $g \geq 0$, sono anche autofunzioni relative agli stessi autovalori le funzioni

$$\varphi_n(x) = \theta(x) \psi_n(x) - \theta(-x) \psi_n(x) \quad (4.3)$$

ove $\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \frac{1}{2} & x = 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$. Risulta inoltre che $\{\varphi_n(x)\}$ e $\{\psi_n(x)\}$ sono un sistema ortogonale completo su $L^2(\mathfrak{R})$.

Sussiste il seguente

Teorema 4.1

Dato il problema agli autovalori:

$$N_\varepsilon^{(2)}(v) = \lambda v \quad \text{se} \quad v(y) \in L^2(\mathfrak{R}) .$$

Si prova che:

1)

$$N_\varepsilon^{(2)}(v) = \lambda v \tag{4.4}$$

se $y \in A_+$ e $v \in L^2(A_+)$ ha per autovalori:

$$\begin{aligned} \lambda_{n\varepsilon}^+ &= c_{2\bar{n}-1} \left(2n + 1 + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4c_{2\bar{n}-1}^2}{\varepsilon^4} (m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^4} \right) + \\ &- c_{2\bar{n}-1} - \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{\varepsilon^2} (m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^2 \end{aligned} \tag{4.5}$$

e per autofunzioni:

$$\begin{aligned} \Phi_{n\varepsilon}^+ &= c_{n\varepsilon} \left[\frac{c_{2\bar{n}-1}}{2} (y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2 \right] \left\{ \left[\sqrt{1 + c_{2\bar{n}-1}^2 (y_{2\bar{n}-1} - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2 + 1} \right] / 4 \right\} . \\ &e^{\left[-\frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{4} (y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2 \right]} L_n^a \left(\frac{c_{2\bar{n}-1}}{2} (y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2 \right) \end{aligned} \tag{4.6}$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ e $c_{n\varepsilon}$ costanti.

2)

$$N_\varepsilon^{(2)}(v) = \lambda v \tag{4.7}$$

se $y \in A_-$ e $v \in L^2(A_-)$ ha per autovalori:

$$\begin{aligned} \lambda_{n\varepsilon}^- &= c_1 \left(2n + 1 + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{1 + \frac{4c_1^2}{\varepsilon^4} [m_1 - (2M_1 - \bar{\xi}_1)]^4} \right) + \\ &- \frac{c_1^2}{\varepsilon^2} [m_1 - (2M_1 - \bar{\xi}_1)]^2 - c_1 \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \tag{4.8}$$

e per autofunzioni:

$$\begin{aligned} \Phi_{n\varepsilon}^- &= c_{n\varepsilon} \frac{c_1}{2} [y - (2y_2 - \bar{\eta}_1)]^2 \left\{ \left[\sqrt{1 + \frac{4c_1^2}{\varepsilon^4} [m_1 - (2M_1 - \bar{\xi}_1)]^2 + 1} \right] / 4 \right\} \\ &e^{-\frac{\varepsilon_1}{4} [y - (2y_2 - \bar{\eta}_1)]^2} L_n^a \left(\frac{c_1}{2} [y - (2y_2 - \bar{\eta}_1)]^2 \right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ e $c_{n\varepsilon}$ costanti.

3)

$$N_\varepsilon^{(2)}(v) = \lambda v \quad (4.10)$$

se $y \in A_i$ e $v \in L^2(A_i)$ ha per autovalori:

$$\lambda_{n\varepsilon}^i = \bar{\beta}_i^2 [n^2 + \delta(2n + 1)] - c_i \quad (4.11)$$

e per autofunzioni:

$$\Phi_{n\varepsilon}^i = \begin{cases} \cos \delta (\bar{\beta}_i(y - y_i)) F \left(\delta + \frac{n}{2}, -\frac{n}{2}, \frac{1}{2}, \sin^2 (\bar{\beta}_i(y - y_i)) \right) & \text{se } n \text{ pari} \\ \cos \delta (\bar{\beta}_i(y - y_i)) \sin \delta (\bar{\beta}_i(y - y_i)) \cdot \\ F \left(\delta + \frac{n+1}{2}, -\frac{n-1}{2}, \frac{3}{2}, \sin^2 (\bar{\beta}_i(y - y_i)) \right) & \text{se } n \text{ dispari} \end{cases} \quad (4.12)$$

a)

Per provare le (4.5) e (4.6) riconduciamo il problema agli autovalori:

$$-\frac{d^2 v}{dy^2} + \left\{ \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{4} \left[y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3} - \frac{(y_{2\bar{n}-1} - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2}{y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3}} \right]^2 - c_{2\bar{n}-1} \right\} v = \lambda v$$

ad un problema del tipo $\tilde{H}u = \lambda u$.

Consideriamo il cambio di variabili $x = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y$ e poniamo $\bar{\xi}_i = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} \bar{\eta}_i$.

Pertanto $N_\varepsilon^{(2)}$ diviene:

$$\begin{aligned} N_\varepsilon^{(2)} v &= -\frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2 v}{dx^2} + \\ &+ \left\{ \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{4} \left[\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3}) - \left(\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} \right)^2 \frac{(m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^2}{\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon} (x - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})} \right]^2 - c_{2\bar{n}-1} \right\} v = \\ &= \lambda v \end{aligned}$$

C. Lodovici: La degenerazione asintotica...

Facendo la traslazione $X = \frac{1}{\varepsilon} (x - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})$ si ottiene:

$$N_{\varepsilon}^{(2)} v = -\frac{1}{2} \frac{d^2 v}{dX^2} + \left\{ \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{2} \left[X^2 + \frac{1}{\varepsilon^4} \frac{(m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^4}{X^2} - \frac{2(m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^2}{\varepsilon^2} \right] + c_{2\bar{n}-1} \right\} (v)$$

se poniamo

$$m = c_{2\bar{n}-1}, \quad g = \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{2\varepsilon^4} (m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^4 \quad \text{e} \quad \rho = -c_{2\bar{n}-1} \left(1 + \frac{c_{2\bar{n}-1}}{\varepsilon^2} (m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^2 \right)$$

l'operatore $N_{\varepsilon}^{(2)}$ si trasforma in un operatore del tipo di

$$H = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\lambda^2}{2} + \frac{g}{x^2} + \rho$$

Usando la relazione $a = \frac{1}{2} \sqrt{1 + 4 \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{\varepsilon^4} (m_{\bar{n}} - \bar{\xi}_{2\bar{n}-3})^4}$, sostituendo nella (4.1) e (4.2), otteniamo le (4.5) e le (4.6).

b)

La dimostrazione di (4.8) e (4.9) è analoga alla dimostrazione del caso a), ponendo c_1 al posto di $c_{2\bar{n}-1}$, $2y_2 - \bar{\eta}_1$ al posto di $\bar{\eta}_{2\bar{n}-3}$ e y_1 al posto di $y_{2\bar{n}-1}$.

c)

Le relazioni (4.11) e (4.12) si ottengono da analoghi risultati in [ACZ], in cui si pongano

$$V_0 = \frac{c_i^2}{\beta_i^2}; \quad \beta = \bar{\beta}_i; \quad y = y - y_i$$

ed in cui $\delta > 1$ è dato dalla seguente equazione

$$\frac{c_i^2}{\beta_i^2} = \bar{\beta}_i^2 \delta (\delta - 1), \quad \delta > 1.$$

Gi autovalori $\lambda_{n\varepsilon}^i$ hanno molteplicità 1, mentre i $\lambda_{n\varepsilon}^{\pm}$ hanno molteplicità 2 e, quando $\varepsilon \rightarrow 0$, approssimano gli autovalori degli tre oscillatori armonici di (2.14), (2.15) infatti dal Teorema 4.1 discende il seguente

Corollario 4.2 Quando $\varepsilon \rightarrow 0$ gli autovalori relativi all'operatore $N_\varepsilon^{(2)}$ diventano

$$-\lambda_{n\varepsilon}^+ = c_{2\bar{n}-1}(2n+1) - c_{2\bar{n}-1} + O(\varepsilon^2) \quad n = 0, 1, \dots \quad (4.13)$$

$$-\lambda_{n\varepsilon}^- = c_1(2n+1) - c_1 + O(\varepsilon^2) \quad n = 0, 1, \dots \quad (4.14)$$

$$-\lambda_{n\varepsilon}^i = |c_i|(2n+1) - c_i + O(\varepsilon^2) \quad n = 0, 1, \dots \quad i = 2, 3, \dots, 2\bar{n}-2 \quad (4.15)$$

§5. Alcune stime di base

Teorema 5.1 Esistono due costanti reali $z_o > 0$ ed $\varepsilon_o > 0$ tale che per $z > z_o$ e $0 < \varepsilon < \varepsilon_o$ sia ha:

$$(N_\varepsilon + z)^2 \geq V_\varepsilon^2 \quad \text{su} \quad C_0^\infty(\mathfrak{R}) \times C_0^\infty(\mathfrak{R}) \quad (5.1)$$

$$(N_\varepsilon^{(1)} + z)^2 \geq \hat{\beta}V_{1\varepsilon}^2 \quad \text{su} \quad C_0^\infty(\mathfrak{R}) \times C_0^\infty(\mathfrak{R}) \quad (5.2)$$

$$(N_\varepsilon^{(2)} + z)^2 \geq \hat{\beta}V_{2\varepsilon}^2 \quad \text{su} \quad C_0^\infty(\mathfrak{R}-I) \times C_0^\infty(\mathfrak{R}-I) \quad (5.3)$$

dove $0 < \hat{\beta} < 1$.

Dimostrazione: Posto $p = i \frac{d}{dy}$, per le forme su $C_0^\infty(\mathfrak{R})$ si ha

$$\begin{aligned} (N_\varepsilon + z)^2 &= (p^2 + V_\varepsilon + z)^2 = (p^2 + V_\varepsilon + z) \left(-\frac{d^2}{dy^2} + V_\varepsilon + z \right) = \\ &= p^4 + V_\varepsilon^2 + 2zV_\varepsilon + z^2 - V_\varepsilon'' + 2p(V_\varepsilon + z)p \end{aligned}$$

Inoltre considerato che $p^4 \geq 0$ e che, essendo V_ε inferiormente limitato,

$p(V_\varepsilon + z)p \geq 0$ per z abbastanza grande, otteniamo:

$$(N_\varepsilon + z)^2 - V_\varepsilon^2 \geq 2zV_\varepsilon + z^2 - V_\varepsilon''$$

Per provare la 5.1 è sufficiente provare che quest'ultima quantità è positiva. Utilizzando le ipotesi 2.4, 2.5 e 2.6 possiamo scrivere

$$F(y) = 2zV_\varepsilon + z^2 - V_\varepsilon'' = z^2 + z \left\{ \left[\frac{f' \left(\frac{\varepsilon}{v_2} y \right)}{\varepsilon} \right]^2 - f'' \left(\frac{\varepsilon}{v_2} y \right) \right\} +$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \left\{ \left[f'' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right]^2 + f' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) f''' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) - \frac{\varepsilon^2}{2} f^{iv} \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) \right\} \geq \\
 & \geq z^2 + z \left\{ \frac{m^2 \varepsilon^4 y^6}{288} + [f''(0)]^2 \frac{y^2}{2} + \frac{m \varepsilon^2 y^4}{12} f''(0) - \frac{M \varepsilon^2 y^2}{4} - f''(0) \right\} + \\
 & - \frac{M^2 \varepsilon^4 y^4}{32} - \frac{1}{2} [f''(0)]^2 - \frac{M \varepsilon^2 y^2}{4} f''(0) + \frac{m \varepsilon^2}{4} - \frac{1}{2} f' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right) f''' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right)
 \end{aligned}$$

Osserviamo che se $y > 0$, l'ultimo addendo si può minorare con

$$\frac{1}{2} M \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \left[\frac{M}{6} \frac{\varepsilon^3}{2\sqrt{2}} y^3 + f''(0) \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right]$$

mentre se $y < 0$ si può minorare con

$$\frac{1}{2} m \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \left[\frac{m}{6} \frac{\varepsilon^3}{2\sqrt{2}} y^3 + f''(0) \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} y \right]$$

Supponiamo che sia $y > 0$ (nel caso $y < 0$ si procede in maniera analoga) risulta

$$\begin{aligned}
 F(y) & \geq z^2 + z \frac{m^2 \varepsilon^4 y^6}{288} + z [f''(0)]^2 \frac{y^2}{2} + z \frac{m \varepsilon^2 y^4}{12} f''(0) - z \frac{M \varepsilon^2 y^2}{4} - z f''(0) + \\
 & - \frac{M^2 \varepsilon^4 y^4}{32} - \frac{1}{2} [f''(0)]^2 - \frac{M \varepsilon^2 y^2}{4} f''(0) + \frac{m \varepsilon^2}{4} - \frac{m^2}{48} \varepsilon^4 y^4 - \frac{M}{4} f''(0) \varepsilon^2 y^2 = \\
 & = P(y^2)
 \end{aligned}$$

Poniamo $t = y^2$, si ha

$$F(y) \geq P(t) = t (At^2 - Bt + C) + D$$

dove

$$\begin{aligned}
 A & = \frac{m^2 \varepsilon^4}{288} \\
 B & = \frac{5M^2 \varepsilon^4}{96} - \frac{m \varepsilon^2}{12} f''(0) z \\
 C & = \frac{z}{2} [f''(0)]^2 - \frac{M}{4} f''(0) \varepsilon^2 - z \frac{M \varepsilon^2}{4} \\
 D & = z^2 f''(0) z + \frac{m \varepsilon^2}{4} - \frac{1}{2} [f''(0)]^2
 \end{aligned}$$

Scegliendo in maniera opportuna z_0 e ε_0 si può fare in modo che A , B , C e D risultino tutti positivi per $z > z_0$ e $\varepsilon < \varepsilon_0$. Consideriamo la parabola $At^2 - Bt + C$, essa ha

un minimo per $t_0 = \frac{B}{A}$ e vale $\frac{4AC-B^2}{4A}$ che risulta essere negativo per $z > z_0$. Inoltre l'equazione $At^2 - Bt + C$ ha per $z > z_0$ due radici reali t_1, t_2 con

$$0 < t_1 < t_2 < \frac{B}{A}$$

Pertanto, per ogni $t \geq 0$ si ha

$$P(t) \geq \frac{B}{A} (At_0 - Bt_0 + C) + D$$

E quest'ultima espressione può essere resa positiva per $z > z_0$ e $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$. Le 5.2 e 5.3 si ottengono con un procedimento analogo a quello seguito in [ACZ] per ottenere le relazioni 4.2 e 4.3.

Sia \hat{c} una costante reale positiva tale che

$$\hat{V}_\varepsilon = V_\varepsilon + \hat{c} \quad e \quad (V_\varepsilon + \hat{c})^2 \geq V_\varepsilon^2 \quad (5.4)$$

$$\hat{V}_{1\varepsilon} = V_{1\varepsilon} + \hat{c} \quad e \quad (V_{1\varepsilon} + \hat{c})^2 \geq V_{1\varepsilon}^2 \quad (5.5)$$

$$\hat{V}_{2\varepsilon} = V_{2\varepsilon} + \hat{c} \quad e \quad (V_{2\varepsilon} + \hat{c})^2 \geq V_{2\varepsilon}^2 \quad (5.6)$$

Definiamo i seguenti operatori

$$\hat{N}_\varepsilon = \frac{d^2}{dy^2} + \hat{V}_\varepsilon = N_\varepsilon + \hat{c} \quad (5.7)$$

$$\hat{N}_\varepsilon^{(1)} = \frac{d^2}{dy^2} + \hat{V}_{1\varepsilon} = N_\varepsilon^{(1)} + \hat{c} \quad (5.8)$$

$$\hat{N}_\varepsilon^{(2)} = \frac{d^2}{dy^2} + \hat{V}_{2\varepsilon} = N_\varepsilon^{(2)} + \hat{c} \quad (5.9)$$

Possiamo allora enunciare il seguente

Teorema 5.2 Esistono due costanti reali $z_0 > 0$ ed $\varepsilon_0 > 0$ tale che per $z > z_0$ e $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ si ha:

$$\left(\hat{N}_\varepsilon + z \right)^2 \geq \hat{V}_\varepsilon^2 \quad su \quad C_0^\infty(\mathfrak{R}) \times C_0^\infty(\mathfrak{R}) \quad (5.10)$$

$$\left(\hat{N}_\varepsilon^{(1)} + z \right)^2 \geq \hat{\beta} \hat{V}_{1\varepsilon}^2 \quad su \quad C_0^\infty(\mathfrak{R}) \times C_0^\infty(\mathfrak{R}) \quad (5.11)$$

$$\left(\hat{N}_\varepsilon^{(2)} + z\right)^2 \geq \hat{\beta} \hat{V}_{2\varepsilon}^2 \quad \text{su } C_0^\infty(\mathfrak{R} - I) \times C_0^\infty(\mathfrak{R} - I) \quad (5.12)$$

dove $0 < \hat{\beta} < 1$.

Le dimostrazioni di 5.10, 5.11 e 5.12 seguono dal teorema 5.1 tenendo conto che $\hat{V}_\varepsilon'' = V_\varepsilon''$, $\hat{V}_\varepsilon^2 \geq V_\varepsilon^2$ e $\hat{c} > 0$ e da considerazioni analoghe per $\hat{V}_{1\varepsilon}$, $V_{1\varepsilon}$, $\hat{V}_{2\varepsilon}$, $V_{2\varepsilon}$.

Teorema 5.3 Esistono due costanti reali $z_o > 0$ ed $\varepsilon_o > 0$ tale che per $z > z_o$ e $0 < \varepsilon < \varepsilon_o$ si ha:

$$\left\| \left(\hat{N}_\varepsilon + z\right)^{-1} \psi \right\| \leq \left\| \hat{V}_\varepsilon^{-1} \psi \right\| \quad \forall \psi \in L^2(\mathfrak{R}) \quad (5.13)$$

$$\left\| \left(\hat{N}_\varepsilon^{(1)} + z\right)^{-1} \psi \right\| \leq \frac{1}{\hat{\beta}^{\frac{1}{2}}} \left\| \hat{V}_{1\varepsilon}^{-1} \psi \right\| \quad \forall \psi \in L^2(\mathfrak{R}) \quad (5.14)$$

$$\left\| \left(\hat{N}_\varepsilon^{(2)} + z\right)^{-1} \psi \right\| \leq \frac{1}{\hat{\beta}^{\frac{1}{2}}} \left\| \hat{V}_{2\varepsilon}^{-1} \psi \right\| \quad \forall \psi \in L^2(\mathfrak{R} - I) \quad (5.15)$$

dove $0 < \hat{\beta} < 1$.

Gli operatori $\hat{N}_\varepsilon + z$ e \hat{V}_ε sono entrambi autoaggiunti e limitati inferiormente, inoltre verificano la relazione

$$\hat{N}_\varepsilon + z \geq \hat{V}_\varepsilon$$

quindi utilizzando la condizione necessaria del Teorema 2.21, pag. 330 di [Ka] si ottiene la relazione (5.13). Per la dimostrazione di (5.14) e (5.15) si procede in modo analogo.

Indichiamo con P_1 la proiezione nel sottospazio delle funzioni di $L^2(\mathfrak{R})$ che hanno supporto in $\cup J_i^{(\varepsilon)}$. Allora P_1 può essere pensato come l'operatore moltiplicativo dato dalla $\chi_{\cup J_i^{(\varepsilon)}}$. Indichiamo con \bar{P}_1 la proiezione nel sottospazio delle funzioni di $L^2(\mathfrak{R})$ che hanno supporto in $\cup J_i - I$. Indichiamo con P_2 la proiezione nel sottospazio delle funzioni di $L^2(\mathfrak{R})$ che hanno supporto in $\mathfrak{R} - U^{(\varepsilon)}$ dove

$$U^{(\varepsilon)} = \cup \{y : |y - y_i| < \mu_i(\varepsilon)\}$$

Scegliamo ora

$$\mu_1(\varepsilon) = \varepsilon^{-\delta_1} \quad \text{con } 0 < \delta_1 < \frac{1}{3}$$

allora $\mu_i(\varepsilon)$, $i = 2, 3, \dots, 2\bar{n} - 1$, risultano determinati dalle equazioni (3.3), (3.4) e (3.5).

Teorema 5.4 Per $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ valgono le seguenti relazioni

$$\left\| \left(\hat{V}_{2\varepsilon} - \hat{V}_{1\varepsilon} \right) (I - P_1) \right\| = 0 \tag{5.16}$$

$$\left\| \hat{V}_{2\varepsilon}^{-1} \left(\hat{V}_{2\varepsilon} - \hat{V}_{1\varepsilon} \right) \bar{P}_1 \right\| \leq \text{cost} \tag{5.17}$$

$$\left\| \hat{V}_{1\varepsilon}^{-1} P_1 \right\| \leq \text{cost} \varepsilon^{2\delta_1} \tag{5.18}$$

$$\left\| \left(\hat{V}_\varepsilon - \hat{V}_{1\varepsilon} \right) (I - P_2) \right\| \leq \text{cost} \varepsilon^{1-3\delta_1} \tag{5.19}$$

$$\left\| \hat{V}_\varepsilon^{-1} \left(\hat{V}_\varepsilon - \hat{V}_{1\varepsilon} \right) P_2 \right\| \leq \text{cost} \tag{5.20}$$

$$\left\| \hat{V}_{1\varepsilon}^{-1} P_2 \right\| \leq \text{cost} \varepsilon^{2\delta_1} \tag{5.21}$$

Dimostrazione: Le formule 5.16, 5.17, 5.18 e 5.21 si ottengono in maniera del tutto analoga al 4.40, 4.41, 4.42 e 4.45 di [ACZ]. Per provare la 5.19 consideriamo la funzione

$$F_\varepsilon(y) = \hat{V}_\varepsilon(y) - \hat{V}_{1\varepsilon}(y) = V_\varepsilon(y) - V_{1\varepsilon}(y)$$

ed osserviamo che l'insieme $U^{(\varepsilon)}$ è dato dall'unione di sottoinsiemi di \mathfrak{R} con le seguenti proprietà

- a) $\{y : |y - y_{2\bar{n}-1}| < \mu_{2\bar{n}-1}\} \subset A_+$
- b) $\{y : |y - y_i| < \mu_i\} \subset A_i \quad i = 2, 3, \dots, 2\bar{n} - 2$
- c) $\{y : |y - y_1| < \mu_1\} \subset A_-$

Consideriamo allora tre casi distinti a), b) e c). Osserviamo che nessuno di tali sottoinsiemi contiene elementi di $J_i^{(\varepsilon)}$ e che quindi in tutti e tre i casi si ha $V_{1\varepsilon} = V_{2\varepsilon}$ e di conseguenza $F_\varepsilon(y) = V_\varepsilon(y) - V_{2\varepsilon}(y)$.

Caso a)

Consideriamo lo sviluppo in serie di Taylor di F_ε , di punto iniziale $y_{2\bar{n}-1}$, fino al terzo ordine.

Otteniamo così

$$F_\varepsilon(y) = F_\varepsilon(y_{2\bar{n}-1}) + (y - y_{2\bar{n}-1}) F'_\varepsilon(y_{2\bar{n}-1}) + \frac{1}{2} (y - y_{2\bar{n}-1})^2 F''_\varepsilon(y_{2\bar{n}-1}) + \\ + \frac{1}{3!} (y - y_{2\bar{n}-1})^3 F'''_\varepsilon(\xi) \quad , y_{2\bar{n}-1} < \xi < y$$

Osserviamo poi che

$$V_\varepsilon''''(\xi) = \frac{1}{2} \left\{ 3f''\left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}\xi\right) f''' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}\xi\right) \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} + f' \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}\xi\right) f^{iv} \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}\xi\right) \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} + \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} f^v \left(\frac{\varepsilon}{\sqrt{2}}\xi\right) \right\}$$

Ed inoltre siccome $\xi \in A_+$, $\xi \notin \cup J_i^{(\varepsilon)}$

$$V_{1\varepsilon}''''(\xi) = V_{2\varepsilon}''''(\xi) = -\frac{6c_{2\bar{n}-1}^2 (y_{2\bar{n}-1} - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^4}{(\xi - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^5}$$

Utilizzando le ipotesi imposte sulla f si ottiene (essendo μ_i dello stesso ordine per $\varepsilon \rightarrow 0$)

$$|F_\varepsilon(y)| \leq K\varepsilon^{1-3\delta_1} + o(\varepsilon^{1-3\delta_1})$$

Caso b)

Sviluppiamo la F_ε in serie di Taylor di punto iniziale y_i , fino al terzo ordine.

In questo caso, siccome $\xi \in A_i$, $\xi \notin \cup J_i^{(\varepsilon)}$ si ha

$$|V_{1\varepsilon}''''(\xi)| = |8c_i^2 \bar{\beta}_i| |\cos^5 \beta_i(\xi - y_i)| |\sin \beta_i(\xi - y_i)| (2 + \sin^2 \beta_i(\xi - y_i)) = |V_{2\varepsilon}''''(\xi)|$$

Quindi $|V_{1\varepsilon}''''(\xi)| \leq K_1 O(\varepsilon)$.

Seguendo un procedimento analogo a quello relativo al caso precedente possiamo migliorare

$$|V_\varepsilon''''(\xi)| \leq K_2 O(\varepsilon^2) + o(\varepsilon^2)$$

da cui segue

$$|F_\varepsilon(y)| \leq \bar{K}\varepsilon^{1-3\delta_1} + o(\varepsilon^{1-3\delta_1})$$

Caso c)

La dimostrazione procede in maniera del tutto analoga a quella relativa al caso a) dove però si sviluppi la F_ε in serie di Taylor di punto iniziale y_1 e si consideri l'espressione di $V_{2\varepsilon}$ relativa al dominio A_- .

La tesi segue dalle dimostrazioni dei casi a), b) e c) appena viste tenendo conto della definizione di P_2 .

Proveremo ora la (5.20).

Dalla tabella del §2 discende

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{V_\varepsilon(Y_i)}{1/\varepsilon^2} = \text{cost}$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} V_\varepsilon(y_i) = \text{cost}$$

e per ε abbastanza piccolo

$$\eta_i \in J_i^{(\varepsilon)} \quad y_i \notin \cup J_i^{(\varepsilon)}$$

Ricordando la definizione di P_2 , possiamo suddividere la dimostrazione nei tre casi

- a) $y \in \cup J_i^{(\varepsilon)}$
- b) $y > y_{2\bar{n}-1} - \mu_{2\bar{n}-1}(\varepsilon)$
- c) $y < y_1 + \mu_1(\varepsilon)$

Caso a)

Sia $y \in \cup J_i^{(\varepsilon)}$, allora $\hat{V}_{1\varepsilon}(y) = V_{2\varepsilon}(y_i - \mu_i(\varepsilon)) + \hat{c}$ cosicchè

$$\left\| \hat{V}_\varepsilon^{-1}(\hat{V}_\varepsilon - \hat{V}_{1\varepsilon}) \right\| = \left\| 1 - \frac{\hat{V}_{1\varepsilon}}{\hat{V}_\varepsilon} \right\| \leq 1 + \left\| \frac{V_{2\varepsilon}(y_i - \mu_i(\varepsilon)) + \hat{c}}{m(\varepsilon)} \right\|$$

Dove

$$m(\varepsilon) = \min_{y \in \cup J_i^{(\varepsilon)}} \hat{V}_\varepsilon(y) = \min V_\varepsilon(y_i - \mu_i)$$

Da cui segue la (5.18).

Caso b)

Poichè $y > y_{2\bar{n}-1} - \mu_{2\bar{n}-1}(\varepsilon)$, allora $\hat{V}_{1\varepsilon}(y) = \hat{V}_{2\varepsilon}(y_i)$ e inoltre

$$\|V_{1\varepsilon}(y)\| \leq c_{2\bar{n}-1} + \frac{c_{2\bar{n}-1}^2}{4} (y - \bar{\eta}_{2\bar{n}-3})^2$$

Le tesi segue tenendo conto che

$$V_\varepsilon(y) \geq K_1 + O\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right) \quad \text{per } 0 < \varepsilon < \varepsilon_0$$

e quindi

$$\left\| \frac{\hat{V}_{1\epsilon}}{\hat{V}_\epsilon} \right\| \leq \text{cost}$$

Caso c)

La dimostrazione procede in maniera analoga al caso b).

§6. Degenerazione asintotica degli autovalori di N_ϵ

Detti $\hat{R}_\epsilon, \hat{R}_\epsilon^{(1)}$ e $\hat{R}_\epsilon^{(2)}$ rispettivamente gli operatori risolvanti di $\hat{N}_\epsilon, \hat{N}_\epsilon^{(1)}$ e $\hat{N}_\epsilon^{(2)}$ e posto

$$\hat{R}_\epsilon^{(1)*} = \begin{cases} P\hat{R}_\epsilon^{(1)}P & suL^2(\mathfrak{K} - I) \\ 0 & suL^2(I) \end{cases}$$

$$\hat{R}_\epsilon^{(2)*} = \begin{cases} \hat{R}_\epsilon^{(2)} & suL^2(\mathfrak{K} - I) \\ 0 & suL^2(I) \end{cases}$$

dove P è la proiezione su $L^2(\mathfrak{K} - I)$, si prova il seguente

Teorema 6.1 Esistono delle costanti reali $A, z_o > 0, \epsilon_o > 0$ e δ_1^* tale che per $z > z_o$ e $0 < \epsilon < \epsilon_o$ si ha:

$$\left\| \hat{R}_\epsilon^{(2)*} - \hat{R}_\epsilon \right\| \leq A\epsilon^{\delta_1^*} \quad (6.1)$$

$$\left\| \hat{R}_\epsilon^{(2)*} - \hat{R}_\epsilon^{(1)*} \right\| \leq A\epsilon^{\delta_1^*} \quad (6.2)$$

$$\left\| \hat{R}_\epsilon^{(1)} - \hat{R}_\epsilon \right\| \leq A\epsilon^{\delta_1^*} \quad (6.3)$$

$$\left\| \hat{R}_\epsilon^{(1)} - \hat{R}_\epsilon^{(1)*} \right\| \leq A\epsilon^{\delta_1^*} \quad (6.4)$$

La (6.1) discende dalle (6.2),(6.3) e(6.4) utilizzando la disuguaglianza triangolare. Le (6.2) e (6.3) si provano in maniera analoga a quanto fatto in [ACZ] e utilizzando i teoremi (5.3) e (5.4) di qui. Resta soltanto da provare la (6.4). Risulta (cfr.(5.14)e(5.18)):

$$\begin{aligned} \left\| \left(\hat{R}_\epsilon^{(1)} - \hat{R}_\epsilon^{(1)*} \right) \psi \right\| &\leq \left\| \left(\hat{R}_\epsilon^{(1)} - \hat{R}_\epsilon^{(1)*} \right) \psi_{\chi_{\mathfrak{K}-I}} \right\| + \left\| \left(\hat{R}_\epsilon^{(1)} - \hat{R}_\epsilon^{(1)*} \right) \psi_{\chi_I} \right\| = \\ &= \left\| \hat{R}_\epsilon^{(1)} \psi_{\chi_I} \right\| \leq \frac{1}{\hat{\beta}^{\frac{1}{2}}} \left\| \hat{V}_{1\epsilon}^{-1} \psi_{\chi_I} \right\| \leq \text{cost} \epsilon^{2\delta_1} \|\psi\| \end{aligned}$$

Osserviamo che il teorema precedente afferma che il risolvente di N_ε converge al risolvente di $N_\varepsilon^{(2)}$ quando $\varepsilon \rightarrow 0$. Nel §4 abbiamo studiato gli autovalori e le autofunzioni di $N_\varepsilon^{(2)}$, analizziamo ora le conseguenze della (6.1) sugli autovalori di N_ε .

Indichiamo con $\{-\lambda_n\}$ l'insieme che si ottiene riordinando i numeri dei $2\bar{n} - 1$ insiemi

$$E_i = \{ |c_i|(2n-1) - c_i \}_{n=0}^{\infty}$$

$$E_j = \{ c_j(2n-1) - c_j \}_{n=0}^{\infty}$$

in modo tale che

$$-\lambda_n \leq -\lambda_{n+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

e che inoltre un numero figurante tante volte in $\{-\lambda_n\}$ quanti sono gli E_i, E_j a cui esso appartiene.

Possiamo dunque affermare che, al tendere di ε a zero nello spettro di N_ε vi sono autovalori isolati ed autovalori aventi molteplicità asintotica maggiore, per esempio uguale a due o tre fino ad un massimo di $2\bar{n} - 1$, tale molteplicità è determinata dall'appartenenza all'insieme dei numeri razionali dei rapporti $\frac{c_i}{c_j}$. Inoltre l'autovalore zero, al tendere di ε a zero, ha una molteplicità asintotica uguale a \bar{n} .

* * *

L'autore desidera ringraziare il Prof. F. Zirilli per i consigli e suggerimenti forniti per la realizzazione di questo studio

Bibliografia

- [ACZ] A. Angeletti, C. Castagnari, F. Zirilli "Asymptotic eigenvalue degeneracy for a class of one-dimensional Fokker-Planck operators" J.Math.Phys. 26 (4), april 1985

C. Lodovici: La degenerazione asintotica...

- [DS] N. Dunfort, J. T. Schwartz "Linear Oparators" part I e II Interscience Publishers, New York (1963)
- [Ed] A. Ederlyi "Higher trascendental functions" vol.2 (Mc Graw Hill, New York ,1953)
- [Is] D. Isaacson "Singular perturbations and asymptotic eigenvalue degeneracy" Commun.Pure Appl. Math.29, 531 (1976)
- [IM] D. Isaacson, D. Marchesin "The eigenvalues and eigenfunctions of a spherically symmetric anharmonic oscillator" Commun. Pur Appl. Math. 31, 659 (1978)
- [Ka] T.Kato "Perturbation Theory for linear operators" Springer, New York, 1966)
- [Na] A.H. Nayfeh "Perturbations methods" (John Wiley, New York, 1973)
- [RS] M.Reed B.Simon "Methods of modern mathematical physics"vol.II e vol IV (Academic, New York, 1978)
- [Si] B.Simon "Coupling constant analyticity for the anharmonic oscillator" Ann. of Phys., 58, (1970), pp.76-136
- [We] J.Weidmann "Linear operators in Hilbert Spaces" (Springer,New York, 1980)
- [Zi] F.Zirilli "Some observations on the operator $H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m^2 x^2}{2} + \frac{g}{x^2}$ " J. Math. Phys., 15, 1202 (1974)

**PYRROLETETRACARBOXYLIC ACID IN THE STUDY OF
EUMELANINS**

Nota del socio Rodolfo Nicolaus*

Adunanza del 8 Novembre 1997

Key words: pyrrolic acids, eumelanin, Maldi

Summary

Pyrrole-tetracarboxylic acid is not an artefact as reported in the literature but an important breakdown product for the study of sepiomelanin structure.

Riassunto

L'acido pirrolettetracarbossilico non è un artefatto come riportato in letteratura ma un importante prodotto di degradazione utilizzabile nello studio strutturistico delle melanine (sepiomelanina).

2,3,4,5-Pyrrole-tetracarboxylic acid (a) is a characteristic product found in the oxidative degradation mixture of eumelanins. It was first prepared in 1954 (b).

*Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche

via Mezzocannone, 8

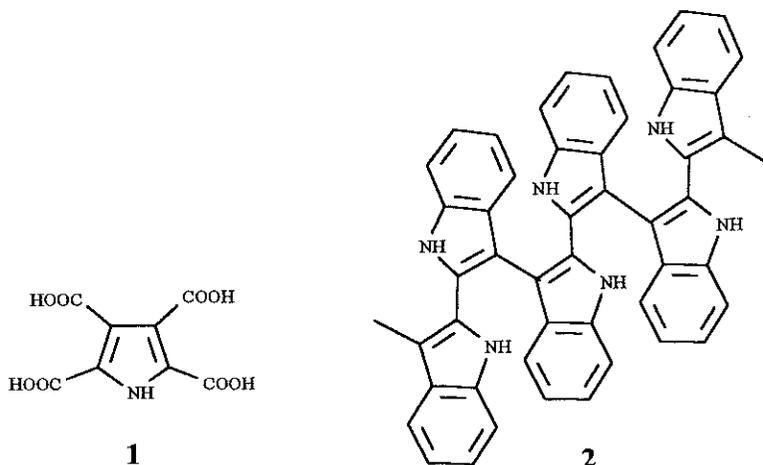
I-80134, Napoli

Private address:

Prof. R. A. Nicolaus

Rampe Brancaccio, 9 I-80132 Napoli

From a structural point of view this acid is the most significant product yet found in that it shows the presence of a "graphitic core" in the eumelanins. The acid **1** is formed from the oxidation of eumelanin with KMnO_4 in either acidic or alkaline solutions or with aqueous H_2O_2 or with peracetic acid.



The acid under study, **1**, combines with the K^+ to form a monopotassium salt which is insoluble in strong acids, in water and in organic solvents (b). It is believed to be a "clathrate". In order to readily isolate and identify the acid it is necessary to oxidize the pigment with peracetic acid, avoiding contact with sodium or potassium ions. In these conditions the acid **1** is produced with yields similar to 2,3,5-pyrroletetracarboxylic acid and considerably better than those of the dicarboxylic acids (c). Curiously, some authors who have not been able to isolate or identify the acid **1** claim that it is an artefact (d) (e).

Recently, the interesting formula **2** has been proposed for an indole examer (f) which might correspond to the terminal part of indole black (the simplest eumelanin known). This structure accounts for the formation of the acid **1** in the oxidative degradation processes.

In conclusion, every analytical and structural approach to the study of eumelanins which does not consider the presence of acid 1 among the degradation products must be considered invalid. In the MALDI study of melanin, acid 1 is an element of great interest (g).

Bibliography

- a) Nicolaus, R.A., Vitale, A., Piattelli, M., "Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico nell'ossidazione della melanina di seppia" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti di Napoli, Serie 4°, Vol XXV, 1958.
- b) Nicolaus, R.A., Oriente, G., "Sugli acidi pirrocarbonici: acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico - Nota II. Gazz. Chim. Ital. 84, 230, 1954.
- c) Nicolaus, R.A., "Melanins" Herman Paris 1968 pag. 82.
- d) Prota, G., "The Chemistry of Melanins and Melanogenesis" . Progress Chem. Org. Nat. Prod. 64, 93-148, 1995. See pag. 111-112. Springer Verlag, Wien 1995.
- e) Ito, S., "Reexamination of the structure of eumelanin" Biochim, Biophys. Acta 883, 155, 1986
Ito, S., Fujita, K. "Microanalysis of Eumelanin and Pheomelanin in Hair and Melanomas by chemical degradation and Liquid chromatography" Anal. Biochem. 144, 527, 1986.
- f) To be published
- g) Berlin, A., Canavesi, A., Schiavon, G., Zecchin, S., Zotti, G. "Electrooxidation Products of Methylindoles: Mechanism and Structures" Tetrahedron 52, 7947, 1996.

Thanks are due to Professor A. Ballio (Rome) who read the manuscript.

*In memoria dei Professori Vincenzo Scardi (1924-1992),
Ciro Santacroce (1933-1994), Luigi Minale (1936-1997)
per i contributi dati alla Chimica e alla Biologia delle Melanine.*

Divagazioni sulla struttura a banda del colore in Natura: il nero.

Nota del Socio Rodolfo A. Nicolaus

Adunanza del 8 Novembre 1997

Key words: Melanin, mass spectrometry, electroactive polymer, band theory.

Riassunto

Una lunga catena policoniugata (la spina di Little) è nera. La catena può essere semplice o lineare come nel nero di acetilene o far parte di sistemi benzenici o eterociclici lineari o policondensati. Il materiale nero appartiene allo stato solido, organico. Questo materiale mostra un segnale allargato EPR nel campo di 2.0005 G. Il solido è un conduttore elettrico o un buon conduttore elettrico se drogato. Mostra il fenomeno "threshold switching", buona conduttività come "charge transfer complex". Il colore di questi materiali è dovuto a transizioni elettroniche in materiali con struttura a banda. Da un punto di vista chimico le melanine appartengono a tre polimeri fondamentali: il nero di pirrolo, il nero di indolo, il nero di benzene. Tutti questi neri sono buoni conduttori specie se drogati. Il nero di benzene può essere un polimero lineare o un polimero a nuclei condensati o un polimero misto.

Il grado di polimerizzazione sia lineare che condensato che presiede alla trasformazione del sistema molecolare → sistema stato solido, viene definito intorno ai 30-40 doppi legami.

Si mostra come, se ben amministrata, la spettrometria di massa e in particolare il MALDI-TOF-MS può fornire dati strutturalistici come l'individuazione di un cuore "grafitico" quasi sempre presente nelle melanine naturali. Le melanine devono essere analizzate prive di proteine e del contranione. Il significato della parte "grafitica" sia chimico che biologico deve essere oggetto di ulteriori indagini. Dati chimici, di interesse biologico, per la biogenesi della sepiomelanina, sono riportati per la prima volta. Studi chimici sulla Aspergillina, un raro pigmento grafitico-fullerenico, sul nero di dopamina, sul nero di DHI vengono descritti e discussi.

Metodi analitici per lo studio della sepiomelanina vengono rielaborati e proposti. Accanto alla preparazione di campioni da utilizzare in studi di spettrometria di massa vengono anche indicati i metodi di preparazione di campioni per misure di conducibilità.

Anche se molto studiati i neri naturali sono, a differenza di quelli sintetici, poco conosciuti. Ciò è dovuto soprattutto al fatto che la chimica e la fisica del semiconduttore amorfo sono poco coltivate. Con lo studio MALDI-TOF-MS viene indicato che le melanine sono a basso peso molecolare: l'interpretazione dei risultati contribuisce ad aumentare lo stato confusionale nel quale si trova la strutturalistica dei pigmenti neri naturali.

Lo studio della conducibilità elettrica delle melanine drogate o non, dei complessi a trasferimento di carica, del loro significato chimico e biologico è richiesto alla chimica organica.

Summary

A system with many conjugated double bonds (Little spine), in different experimental conditions, tends to transform into black products. The chain of conjugated double bonds may be simple, linear, as in the black of acetylene or be part of benzene systems or be linear heterocyclic or polycondensed. The black material obtained belongs to the organic solid state. This material gives a broad EPR signal in the region of 2,0005 G. The solid is an electrical conductor if doped. It shows the phenomenon of threshold switching, good conductivity as charge transfer complexes. The colour of these materials is due to electronic transitions in materials with band structure. From a chemical viewpoint the melanins belong to three fundamental polymers: pyrroleblack, indoleblack and benzeneblack. All these blacks are good conductors, especially when doped. For benzene black we know linear polymers, polymers with condensed nuclei and mixed polymers. The grade of polymerization, both linear and condensed, which precedes the transformation of the molecular system to solid state

system is defined at about 30-40 double bonds. It shows how, if well administered, mass spectrometry and in particular MALDI-TOF-MS can yield structural data, such as the identification of a graphite core which is almost always present in the natural melanins. The melanins must be analysed free of proteins and of counteranions. Chemical data, of biological interest for the biogenesis of the sepiomelanin, are reported for the first time. Chemical studies on Aspergillin, a rare graphite-fullerene pigment, dopamine black, DHI black are discussed.

Analytic methods for the study of sepiomelanin are re-elaborated and proposed. The preparation of samples to use in mass spectrometry studies together with methods of preparation for samples for measurement of conductivity are indicated.

Although much studied, the natural melanins, unlike the synthetic melanins, are little understood. This is mainly due to the fact that the chemistry and the physics of amorphous semiconductors is ignored. With MALDI-TOF-MS study it is indicated that the melanins have a low molecular weight: the interpretation of the results contributes to increasing the state of confusion in which the structure of natural black pigments finds itself.

Office address:

Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche
Via Mezzocannone 8, I-80134 Napoli.

Private address:

Nicolaus
Rampe Brancaccio, 9
I-80132 Napoli.

Prologo

Gli studi chimici, fisici, biologici condotti sulle melanine ¹ hanno portato fino ad oggi a risultati confusi ed in genere poco soddisfacenti. Il Fisico fa finta di ignorare che il semiconduttore amorfo è diffuso in Natura, il Chimico fa finta di ignorare le leggi dello stato solido, il Biologo fa finta di ignorare che la melanogenesi è un processo radicalico fluttuante non enzimatico.

In un lavoro precedente sui biocromi (Nicolaus, B.J.R., et al., 1997) abbiamo ipotizzato, sulla base di dati sperimentali e teorie espressi dalla letteratura che molti pigmenti naturali devono il loro colore a transizioni elettroniche in materiali a bande (Nassau, K., 1985) (McGinness, J. et al., 1973). La nostra ipotesi di lavoro è che tutti i pigmenti neri sia sintetici che naturali (melanine) appartengono allo stato solido organico. Un buon metodo di preparazione di campioni dei pigmenti qualora se ne voglia fare uno studio MALDI-TOF-MS oppure di conducibilità elettrica (Dall'Olio, A., et al., 1968) è l'elettrossidazione. I pigmenti sono caratterizzati dal colore nero, nero matto, nero piceo, nero bruno, nero rame, nero bronzo, nero oro, nero metallico. Questi colori accanto al rosso, al giallo, al verde sono quelli che il semiconduttore puro esibisce (ampiezza della banda proibita o gap 0-1,1,7 eV). Mentre i colori del semiconduttore puro sono ben definiti in termine della ampiezza del gap non lo sono altrettanto bene quelli del semiconduttore amorfo ove i "colori" neri, bruni, rosso-bruni predominano. Questi colori del semiconduttore amorfo sono talvolta visti nei capelli e nei peli di diversi mammiferi².

Questi pigmenti mostrano caratteristiche proprietà:

- a) debole attività elettrica (10^{-11} - $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) al limite dello stato isolante. La conduttività viene aumentata dal drogaggio, dal tipo di contrazione, dalle formazioni di complessi a trasferimento di carica, metodo di sintesi o purificazione usato.
- b) Un segnale EPR stabile.
- c) Il fenomeno del treshold switching.

¹ La letteratura sull'argomento è molto vasta. Una bibliografia aggiornata al 1996 viene riportata alla fine per la lettura dello studioso. In una fase iniziale ed introduttiva si consigliano le seguenti letture (Quilico, A., 1937) (Nicolaus, R.A., 1968) (Prota, G., 1995). Lo studio sulle melanine riportato nel presente lavoro è rigorosamente basato sui dati sperimentali forniti dalla letteratura.

² La Dr.ssa L.S.D. Glassor (Aberdeen) aveva capelli neri con delle mesh color rame (Prota, G. et al., 1976).

d) L'effetto fotovoltaico.

Il significato, strutturistico, di questi fenomeni è poco studiato. Se per la tecnologia le basse conducibilità sono poco soddisfacenti non è altrettanto vero per la Biologia. Inoltre le melanine assorbono gli ultrasuoni nella regione di 1MHz convertendosi (degradazione) in una specie capace di distruggere le cellule tumorali. La stessa degradazione viene anche esplicata dalla luce.

Dalla misura dell'assorbimento ultrasonico si è dedotta (Kono, R., 1980) l'esistenza di "planar stacks of monomers units" in analogia con quanto trovato con gli esperimenti con raggi X (Thathachari, Y.T., 1973; 1976).

L'attività e la funzione biologica di questi materiali, così peculiari, non è stata fino ad oggi, adeguatamente indagata.

Come sintetizzare "a priori" del materiale elettroattivo? Allo scopo di pianificare la sintesi, rivolta soprattutto alla preparazione di materiali super conduttori ad elevato T_c (transizione di temperatura critica da conduttore a superconduttore) debbono essere osservate le seguenti regole (Cowan, D., et al., 1990):

- a. stable free radical
- b. obtain band overlaps; small HOMO-LUMO gap, large band widths
- c. delocalized π -molecular orbitals
- d. not homogeneous charge and spin distribution
- e. segregated stacks or sheets of radical species
- f. no periodic distortion which open a gap in the density of states across the entire Fermi surface
- g. little disorder
- h. molecular components of appropriate size
- i. fractional charge transfer
- l. strong interchain coupling or sheets to suppress metal to insulator (M-I) phase transitions
- m. cation and or anion nominally divalent.
- n. polarizable species to help to reduce U.

Oltre la presenza di elettroni spaiati stabili, come avviene in tutti i polimeri conduttori neri, le melanine che appartengono a questa classe sono dotate di centri cationici e di contranioni cui corrispondono frazioni solubili ed insolubili in alcali diluiti o basi organiche (Quilico, A., 1937) (Bakunin, M., 1904); gli studi chimici e fisici che non hanno considerato la presenza e non hanno separato le due frazioni debbono essere rivisti.

La conducibilità della melanina allo stato naturale è piuttosto scarsa (Tavola VIII) ma può essere notevolmente aumentata con il drogaggio.

Questo comportamento potrebbe avere risvolti in Biologia. Un altro fattore che può influenzare la conducibilità elettrica delle melanine è la presenza di una parte proteica difficilmente scindibile dal cromogeno. Nella Tavola XV, si offre

un metodo, da verificare, per la rimozione della parte proteica per blanda ossidazione con H_2O_2 .

La biomelanogenesi è un processo extracellulare ed intracellulare, speciali organelli del melanocita sono il luogo del processo (Seiji, M., et al., 1963). Il processo è un processo radicalico, fin dai primi stadi della polimerizzazione, che avviene con formazione di H_2O_2 . Nel polimero si trovano unità legate con legami -c-c-, -c-o-c-, -c-n-c-, unità pirroliche³ dovute alla rottura dell'anello benzenoide come rappresentato nella formula della Tavola III.

Nelle melanine si ritrova sempre ferro (Quilico, A., 1937) oltre ad altri metalli come Zn e Cu; quest'ultimo fa parte della tirosinasi eppure si trova nei premelanosomi e nei melanosomi in quantità di gran lunga inferiore al Fe Tavola I.

TAVOLA I			
Distribution of metals in ng metal/mg protein in organelles (Shibate, T., et al., 1990).			
	Cu	Fe	Zn
coated vescicles	0.1	0.2	0.5
premelanosome	2.5	18.0	24.0
melanosome	0.1	12.0	19.0

La presenza del ferro suggerisce che il processo radicalico è innescato da un sistema perossidasi/ H_2O_2 o da un sistema tipo reattivo di Fenton⁴.

Il processo della melanogenesi è un processo fluttuante che trasforma un composto isolante ed incolore in un materiale nero conduttore od in un materiale semiconduttore amorfo⁵. Nel corso del processo vi è un punto drammatico di trasformazione: la trasformazione del colore a transizioni orbitaliche in colore a transizioni elettroniche di materiali a bande, la trasformazione dello stato molecolare nello stato solido, la trasformazione della biologia molecolare nella biologia dello stato solido⁶. Su basi teoriche, sulla relazione esistente fra conducibilità e numero di doppi legami (Hartel, M. et al., 1973), sul numero limite di unità indoliche rivelabili col MALDI-TOF-MS, la trasformazione potrebbe avvenire quando nel polimero sono presenti 30-40 doppi legami (coniugati).

³ Nelle melanine indoliche

⁴ Merck Index (1983).

⁵ Sia per il semiconduttore cristallino che per quello amorfo è valida la teoria della banda. (Davis, E.A., et al., 1970) (Mott, N.F., et al., 1979) (Enciclopedia Scienze Fisiche, 1995).

⁶ Poco conosciuta.

Quasi tutti neri derivano da tre sistemi fondamentali: pirrolo, indolo, benzene. Questi composti per polimerizzazione forniscono prodotti neri che sono dei buoni conduttori elettronici specie se drogati. La parziale struttura del nero di indolo da cui derivano molte eumelanine, è mostrato nella tabella X.

La struttura proposta spiega come per degradazione ossidativa, si formi l'acido pirrolo-tetracarbossilico. L'acido pirrolo-tetracarbossilico si trova normalmente fra i prodotti di degradazione delle eumelanine e di diverse melanine biosintetiche.

Polimeri ideali e parziali possono essere scritti come A, B, C, (Tavola II) dove n è piccolo e rappresenta oligomeri gialli, rossi, rosso bruni.

Nelle formule (cetoplasmatiche) D, E, F sono rappresentati qualitativamente il centro cationico, il controanione e l'elettrone spaiato con n compreso fra 14 e 20 unità (nero). Il passaggio da ABC ad DEF è il passaggio dallo stato molecolare allo stato solido. Il numero di elettroni spaiati, il tipo di controanione sono fattori che influenzano la conducibilità. Il passaggio ABC→DEF è anche il passaggio da un segnale EPR ben risolto in un segnale EPR broad.

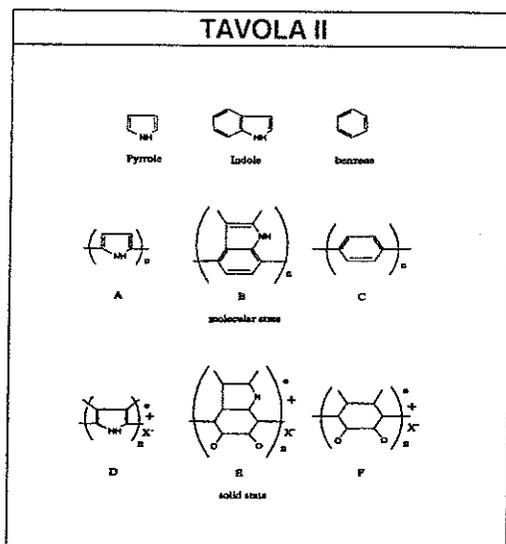
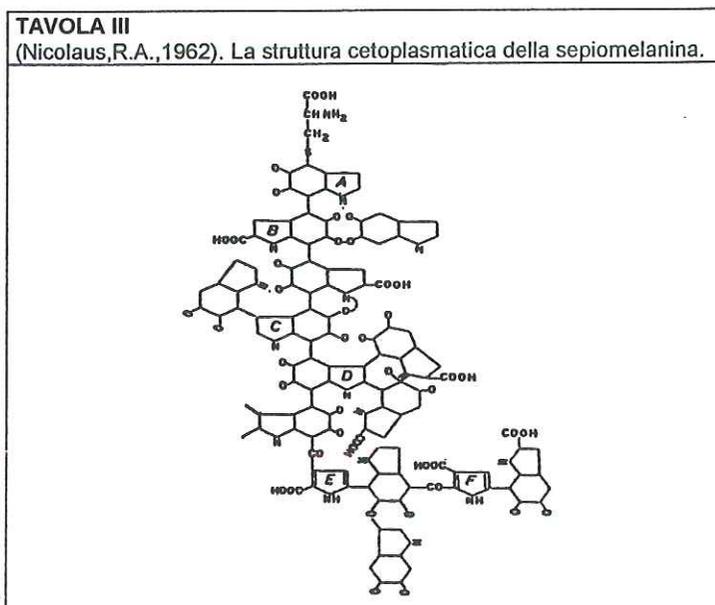


TAVOLA III
(Nicolaus,R.A.,1962). La struttura cetoplasmatica della sepiomelanina.



La prima formula Tavola III cetoplasmatica⁷ fu presentata circa 35 anni fa e riguardava la sepiomelanina.

Questo fu anche il primo tentativo di rappresentare, senza grande successo, lo stato solido organico amorfo. La struttura elettronica dei solidi amorfi (Enciclopedia delle Scienze Fisiche, 1995) può ancora essere descritta in termini di bande di energia e intervalli proibiti come per i cristalli, strutture microcristalline, e polimeri altamente ripetitivi e stereospecifici. Le proprietà elettroniche, magnetiche, ottiche, strutturali che interessano lo stato solido organico non sono proprietà molecolari ma sono piuttosto associate ad interazioni intermolecolari.

A proposito della formula riportata nella Tavola III il lavoro nel 1962 così conclude "from all these data it would seem reasonable to conclude that the Raper's scheme, which requires melanin to be polymers of 5,6-indolequinone, grossly simplifies the problems of melanogenesis; such a scheme should be understood in some such a way assuming that a number of different intermediates may take part in the formation of the macromolecule⁸. The extent

⁷ Sta per mostruosa, anomala per il Chimico.

⁸ Macromolecola= stato solido.

ritrova nel "Libellus De Quinque Corporibus Regularibus" del pittore e matematico Piero della Francesca e nel trattato "De Divina proportione" disegnato da Leonardo da Vinci per Fra Luca Pacioli (Saffaro, L., 1992). I fullereni si possono ottenere anche in laboratorio per vaporizzazione col laser della grafite (fase esagonale → fase icosaedrica tronca) (Taliani C., 1992)¹⁰.

I materiali neri sintetici e naturali sono materiali elettroattivi: tipo metallo, semiconduttore cristallino (Tavola V), semiconduttore amorfo intrinseco ed estrinseco, a trasferimento di carica, superconduttore.

Esiste una relazione fra colore, numero di doppi legami coniugati (lunghezza della spina di Little) e conducibilità elettrica (Hartel, M. et al., 1973).

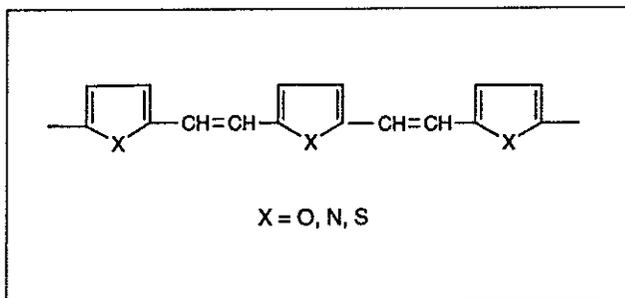
Polimeri Conduttori Neri

I polimeri organici erano fino a poco tempo fa considerati degli isolanti. La relazione fra struttura di un polimero e la sua abilità al trasporto elettrico di cariche è ancora oggi limitato dall'interesse tecnologico, e si basa perciò su dati non del tutto soddisfacenti per la strutturalistica. In un precedente lavoro (Nicolaus, B.J.R. et al., 1997) abbiamo cercato di trovare una buona relazione fra la struttura di un composto organico naturale e la sua conducibilità¹¹.

L'uso della teoria degli orbitali è spesso mescolata con la teoria a bande senza grosse contraddizioni. In una catena polienica gli elettroni π sono delocalizzati e questo tende a rendere tutti i legami -C-C- di eguale lunghezza. Questo si rileva nella serie di polimeri di tipo

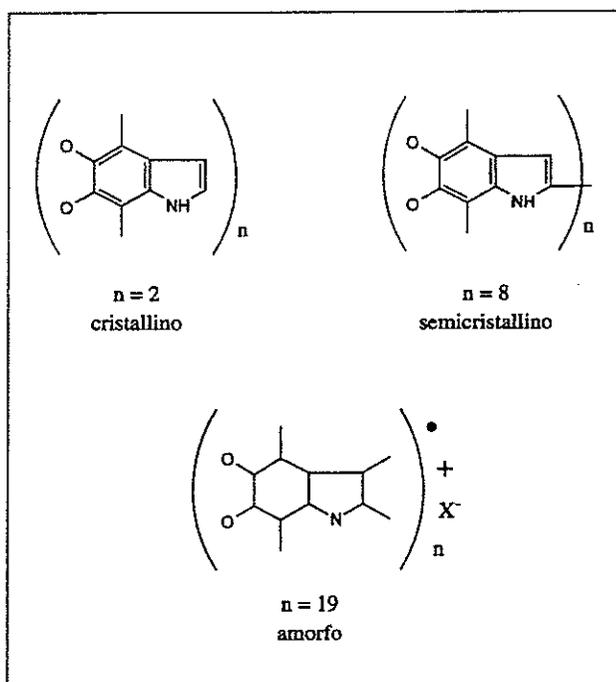
¹⁰ Il laser viene oggi usato per lo studio dei polimeri, essendo in grado di vaporizzare masse molecolari anche elevate (MALDI-TOF-MS).

¹¹ I semiconduttori amorfi si trovano fra conducibilità comprese fra $\sigma = 10^{-11}$ e $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sotto l'effetto di droghe possono presentare conducibilità interessanti (tavola VIII). La conducibilità σ dipende dalla concentrazione "of charge carriers" n , la carica e , la mobilità μ secondo l'equazione $\sigma = ne\mu$. La concentrazione dei trasportatori (elettroni) e cioè lo stato conduttivo aumenta con la temperatura secondo una distribuzione tipo Boltzmann con una attivazione energetica E_A : $\sigma = n_0 e \mu \exp(-E_A/kt)$. Perciò la semiconduttività con una attivazione energetica positiva è distinta dalla conduzione metallica che diminuisce col crescere della temperatura.



ove la conducibilità cresce con il crescere del numero di doppi legami (Hartel, M., et al., 1973).

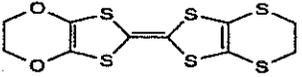
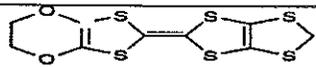
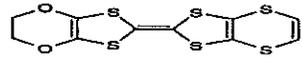
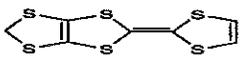
I polimeri a doppi legami coniugati (melanine) sono in genere dei scarsi conduttori ma se drogati opportunamente si ottengono materiali dalla attività elettrica interessanti (Gardini, G.P., 1991).



La trasformazione cristallino→amorfo è osservabile con gli spettri UV, IR, EPR che col crescere di n tendono a spettri "broad". Si osserva che la conducibilità varia al variare dagli oligomeri cristallini agli oligomeri amorfi.

La struttura elettronica dei semiconduttori amorfi è ancora descrivibile in termine di bande di energia e intervalli proibiti (Colemann, L.B. et al., 1973) (Garito, A., et al., 1974) (Ferraris, J. et al., 1973) (David, E.A., et al., 1970) (Stephens, R.B., 1973) (Mott, N.F. et al., 1979) (Enciclopedia delle Scienze Fisiche 1995).

Nella Tavola V sono mostrati una rara serie di prodotti neri cristallini della classe dei complessi a trasferimento di carica derivati da ethylenedioxyethylene dithiotetrathiafulvalene (EDOEDTTTF), ethylenedioxyethylenedithio-tetrathiafulvalene EDOMDTTTF, ethylenedioxyvinylenedithiotetrathiafulvalene (EDOVDTTTF), methylenedithiotetrathiafulvalene (MDTTTF). Questi sali complessi presentano interessanti proprietà cristallografiche ed attività elettrica sia come semiconduttori, conduttori, superconduttori (Papavassiliou, G.C., et al., 1990).

TAVOLA V - Neri Cristallini	
Composto di base	Colore dei derivati conduttori
 <p style="text-align: center;">EDOEDTTTF</p>	$(\text{EDOEDTTTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ Lamine nero $(\text{EDOEDTTTF})_2(\text{AuI}_2)_x(\text{AuI}_2)_y$ Grandi cristalli neri sistema tetragonale.
 <p style="text-align: center;">EDOMDTTTF</p>	$(\text{EDOMDTTTF})_2(\text{I}_3)_x(\text{I}_3)_y$ Lamina nera del sistema tetragonale.
 <p style="text-align: center;">EDOVDTTTF</p>	$(\text{EDOVDTTTF})_2(\text{IBr}_2)_x(\text{IBr}_2)_y$ Lamina nera del sistema tetragonale. $(\text{EDOVDTTTF})_3$ Aghi neri del s. monoclinico
 <p style="text-align: center;">MDTTTF</p>	$(\text{MDTTTF})_2\text{AuI}_2$ Lamina nera del sistema ortorombico.

Alcune strutture appartenenti a pigmenti dei capelli e dei peli sono riportate nella Tavola VI: questi composti sono candidati alla conducibilità.

Lo studio del pigmento dei peli del Marsupio iniziato nel 1973 (Nicholls, E.M. 1973) non è, in seguito, stato sviluppato come meritava; il pigmento è di origine triptofanica.

Il colore dei peli del canguro varia, col sesso, dal rosso-arancio (tricocromico) al blu grigio, dal grigio al grigio bruno. Una polvere esterna ai peli è responsabile di alcune variazioni di colore. Il pigmento esterno si scioglie facilmente in HCl 2N. Alcuni pigmenti si sciolgono in alcali altri in acidi altri addirittura in acqua calda. Fra i prodotti solubili in acqua vi sono diversi prodotti fluorescenti fra cui, in maggiore quantità, l'acido 3-ossiantranilico. L'acido 3-ossiantranilico si ossida facilmente ad acido cinnabarico (Tavola VI). Si ricorda che i polimeri fenossazinici sono stati ipotizzati fra i candidati alla conduzione in Natura (Nicolaus, B.J.R. et al., 1997).

Nel canguro e specie associate vi è una doppia feomelanogenesi una da cisteinildopa e una da triptofano.

Nella serie pirrolica gli omologhi danno neri che conducono la corrente elettrica (Gardini, G.P., et al., 1991). L'indolo e il metilindolo danno neri che conducono la corrente elettrica (Berlin, A. et al., 1996). Nella serie dei neri da DHI riportiamo diversi polimeri omologhi ottenuti da DHI variamente sostituiti Tavola VII.

Misure dirette di conducibilità elettrica delle melanine naturali sono state condotte fin dal 1982 (Strzelecka, T., 1982). Come si vede dall'esame della Tavola VIII, anche se il numero delle melanine esaminate sia piccolo, la conduttività di tutti i "polimeri neri" è piuttosto bassa nel senso che essa si trova al limite dell'isolante. Si rileva inoltre che non vi è grande differenza fra le melanine sintetiche e quelle naturali. I polimeri se drogati possono dare materiali che conducono bene la corrente elettrica mentre per le melanine la stessa operazione di drogaggio non è stata fatta. Resta comunque da considerare che i bassi valori della conducibilità delle melanine possa ricercarsi nel metodo di preparazione e del metodo di purificazione non ottimale usato. Per questo un metodo di preparazione (Malorni, A., et al., 1977) è stato di recente proposto e anche qui riportato (Tavole XIV-XVIII) di campioni da usare per il MALDI-TOF-MS e per le misure di conducibilità. Fu anche osservato che la melanina in alcali si modifica lentamente (Quilico, A., 1937) (Bakunin, M., 1904) dando luogo a due parti otticamente diverse (Strzelecka, T., 1982). Le ricerche sulla attività elettrica hanno messo in evidenza proprietà nuove delle melanine o forse scoperto nuove proprietà di

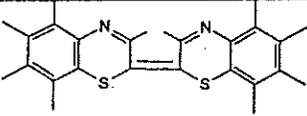
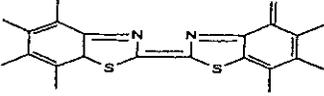
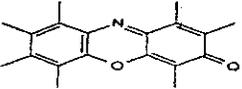
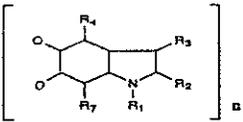
TAVOLA VI
Strutture candidate alla conducibilità dei peli e dei capelli

1,4-benzotiazina (sistema) Pigmenti dei capelli (Prota, G., 1992)

Sistema ottenuto per restringimento tiazinico

Acido cinnabarico (Nicholls, E.M. et al., 1971) - Pigmenti dei peli di canguro.

TAVOLA VII
Indoli candidati alla conduttività

<p> $R_1 = CH_3; R_2, R_3, R_4, R_7 = H;$ black $R_2 = CH_3; R_1, R_3, R_4, R_7 = H;$ black $R_3 = CH_3; R_1, R_2, R_4, R_7 = H;$ biù $R_2 = CH_3; R_3 = CH_3; R_1, R_4, R_7 = H;$ nero $R_4 = CH_3; R_1, R_2, R_3, R_7 = H;$ nero $R_7 = CH_3; R_1, R_2, R_3, R_4 = H$ nero </p>
(Cromaric, R.I.T., et al. 1953, 1957)

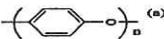
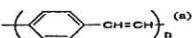
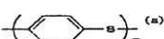
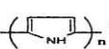
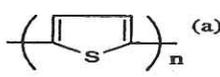
nteresse biologico per questi pigmenti considerati dei fossili molecolari o dei fossili dello stato solido.

Misure di conduttività sono state eseguite sul pigmento della pelle ed in particolare sono state studiate le proprietà del semiconduttore amorfo dei melanosomi sin dall'inizio della melanogenesi (Trukhan, et al., 1970).

La presenza di "long-lasting" correnti è stata osservata nello studio della catechol-melanina nell'intervallo di temperatura fra -20°C - 35°C (Ozak, W., et al., 1987).

Melanine naturali sintetiche sono state studiate con l'assorbimento ottico e la fotoconduttività misurata nell'intervallo 200-700 nm. Sia la fotoconduttività che l'assorbimento ottico aumenta nella regione dell'ultravioletto, mentre si osserva una fotoconduzione negativa con un massimo intorno a 500 nm. I risultati delle ricerche sono in accordo con la teoria della banda del semiconduttore amorfo; viene suggerito un optical "gap" eguale a 3.4. e V (Crippa, I.R., et al., 1978, 1989).

TAVOLA VIII.
Conduttività di alcuni polimeri neri, melanine, drogati e non drogati, $\sigma = \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

isolante	semiconduttore	metallo	superconduttore			
-20	-15	-10	-5	0	5	24
Polistireno		pigmenti neri		Cu	Grafite	Pb 4K
log. σ						
			NON DROGATO	DROGATO		
Cu			10^6	10^6		
 (trans) (a)			10^{-5}	10^3		
 (a)			10^{-11}	5×10^2		
 (a)			10^{-15}	10^2		
 (a)			10^{-10}	1		
 (a)			10^{-16}	10		
 (a)			10^{-10}	10^2		
 (a)			10^{-8}	10^{-3}		
DHI-melanina ^(c)			10^{-8}			
DOPA-melanina ^(b)			10^{-8}			
Sepiomelanina ^(c)			10^{-7}			
Coroide-melanina ^(b)			9×10^{-11}			
Capelli-melanina ^(b)			2×10^{-11}			
Banana-melanina ^(b)			1×10^{-11}			
^(a) (Frommer, J.E., et al., 1985) (Jasne, S., 1985) (Pagani, G.A., et al., 1984) ^(b) (Strzelecka, T., 1982). ^(c) Nicolaus, R.A., comunicazione privata.						

Complessi a trasferimento di carica.

I complessi a trasferimento di carica, noti fin dal secolo scorso, hanno avuto una rinnovata notorietà con la scoperta che il complesso ottenuto fra il tetracianochinodimetano TCNQ e il tetratiofulvalene (Tavola V) mostra una conduttività di tipo metallo paragonabile o superiore a quella della grafite (Cowan, D., et al., 1990).

Per quanto la melanina da un punto di vista teorico (Pullmann, A., et al., 1961) sarebbe un ottimo partner del complesso a trasferimento di carica le ricerche in questo senso sono state piuttosto scarse.

La DOPA-melanina ossida il NADH ed in parte anche il NADPH riduce il ferricianuro di potassio, il 2,6-diclorofenolo, l'indofenolo (DCPIP), il citocromo C. In presenza di DOPA-melanina si ha veloce reazione in cui NADH si ossida e il ferricianuro si riduce (Menon, I.A. et al., 1976). Melanina estratta dal melanoma B₁₆ riduce il ferricianuro ma non ossida il NADH o NADPH o catalizza la reazione accoppiata di ossidazione del NADH e riduzione del ferricianuro. La riduzione del ferricianuro ad opera della DOPA melanina è proporzionale alla quantità di melanina aggiunta e la reazione si ferma dopo 10-15 minuti, riprende dopo ulteriore aggiunta di melanina. Più è pura la melanina più la velocità di ossidazione del NADH è alta¹². Ciò significa che la proteina blocca i siti attivi della melanina¹³.

Melanine di fonti diverse e le neuromelanine posseggono le stesse proprietà di "electron transfer complexes" della Dopa melanina. Ciò sembra indicare che la melanina può essere ossidata reversibilmente dal ferricianuro e ridotta dal NADH (Greiner, A. C. et al., 1964).

La melanina di seppia¹⁴ e la melanina dei capelli sono state usate per formare complessi a trasferimento di carica fra cloropromazina (elettron donatore) e melanina (elettron accettore). L'esame del complesso può essere realizzato formando delle pasticche dei componenti (la conduttività deve essere superiore a quella delle singole parti), oppure in soluzione per titolazioni conduttimetriche (Bolt, A. G., et al., 1966). La formazione di complessi a trasferimento di carica

¹² Molte delle ricerche fisiche, chimiche, biologiche eseguite su materiali non adeguatamente trattati potrebbero risultare erranee. In un recente lavoro viene proposto un metodo di laboratorio per la preparazione di campioni di melanina (vedi Tavole XIV - XVIII).

¹³ E' stato ipotizzato che le proprietà "electron transfer" della melanina può giocare un ruolo protettivo verso le radiazioni e l'azione tossica dei radicali liberi (Prota, G., 1992).

¹⁴ Non è escluso che la melanina si possa trovare in natura sotto forma di complesso a trasferimento di carica.

osservabile in solventi può essere seguito, prima e dopo irradiazione UV, con EPR, spettrometria UV, IR, NMR possono essere utilizzate per stabilire l'avvenuta formazione di complessi a trasferimento di carica¹⁵.

Per quanto sia ben nota l'affinità delle melanine per molecole organiche e per ioni (Rohrman, H., 1972) (Larsson, P., et al., 1988) da molto tempo lo studio per formazione di complessi a trasferimento di carica, le misure elettriche o bioelettriche sono scarse.

Threshold Switching

Da tempo è stato messo in evidenza che la melanina è un semiconduttore amorfo "threshold switching". Fino a poco tempo fa queste proprietà erano comuni solo ai materiali inorganici.

"Threshold-switching measurements of synthetic melanin show that the organic semiconductor switches to a low-resistance state in low electric fields" (Mc Guinness, J., et al., 1974).

Queste ricerche necessitano di una verifica utilizzando materiali ottenuti in modo ottimale (Malorni, A., et al., 1977) (vedi anche Tavole XIV-XVIII) soprattutto privi di proteine.

Cuore grafítico

La melanina deve aver giocato un ruolo importante nella chimica preenzimatica (Nicolaus, R.A., et al., 1995). Questo rende lo studio della melanina affascinante e peculiare. A differenza di altre molecole biologiche non è stato possibile individuare alcun grado di cristallinità nelle melanine. Ciò rende, anche sotto questo aspetto, le melanine dei materiali del tutto peculiari del mondo biologico. Ai raggi X le melanine non mostrano dettagli di grande interesse. Tutte le melanine naturali, sintetiche (nero di pirrolo), biosintetiche sono caratterizzate da un alone diffuso con massimi che corrispondono agli spazi di

¹⁵ E' possibile che l'azione della fenotiazine sulla cellula pigmentaria (dispersione locale del pigmento) passi attraverso sistemi complessi a trasferimento di carica nei pesci (es. Solea solea).

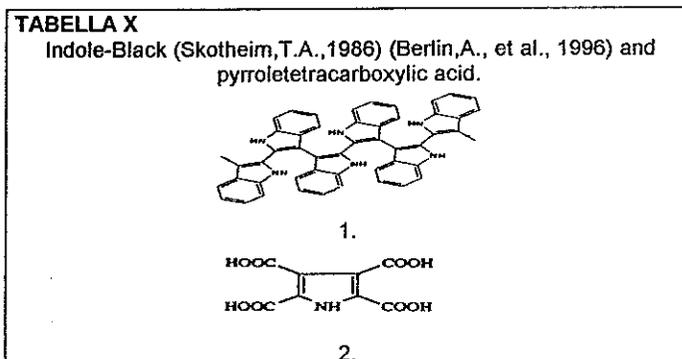
Bragg da 3 a 4 angstrom (Thathachari, Y. T., 1973) (Jasne, S., 1985). La separazione fra i gruppi planari adiacenti nelle allomelanine è molto più larga che non nelle melanine animali o sintetiche. I gruppi planari adiacenti nelle melanine sintetiche o animali sono paralleli fra di loro. Per queste melanine un certo ordine potrebbe presentarsi

TAVOLA IX.		
Gli spazi di Bragg nelle melanine (preso da Thathachari, Y.T., 1973)		
Melanine	A^{-1}	d A
Catecol-melanina	.295±0.15	3.4±0.15
Dopa-melanina	.295±0.25	3.4±0.30
Sepiomelanina	.295±0.15	3.4±0.15
melanoma	.280±0.25	3.6±0.30
feomelanina	.300±0.10	3.3±0.10
semi di Luffacylidrica	.265±0.25	3.8±0.35
semi di girasole	.240±0.40	4.1±0.65
melanina del <i>Ustilago maydis</i>	.250±0.20	4.0±0.30
melanina del <i>Aspergillus niger</i>	.235±0.20	4.2±0.30
Metilidrochinone-melanina	.285±0.15	3.5±0.20

in campi più estesi (longer ranges). Le proprietà elettroniche, il colore, la conduttività, possono essere messe in relazione a strutture grafitiche.

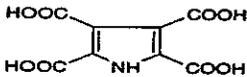
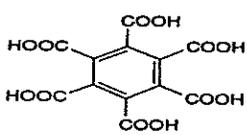
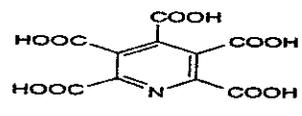
Questi risultati ottenuti con i raggi X che dimostrano la presenza di un cuore grafítico nelle melanine riceve conferma anche dalla chimica: gli acidi policarbossilici riportati nella Tavola XI dimostrano che strutture policondensate sono presenti nella Eumelanina, Allomelanina, Feomelanina.

L'acido pirrolettetracarbossilico 1 (Malorni, A., et al., 1997) è certamente uno degli acidi più interessanti da un punto di vista strutturistico. La formula proposta per un oligomero del nero di indolo (Berlin, A., et al., 1996), la eumelanina non sostituita, rende conto come si possa formare l'acido pirrolettetracarbossilico per demolizione ossidativa (Tavola X).



Fra le allomelanine che probabilmente presentano strutture grafitiche debbono annoverarsi la Daldinia-melanina (Allport, D.C., 1958, 1960), Ustilago-melanina (Piattelli, M., et al., 1965) (Nicolaus, R.A., 1964) (Nicolaus, R.A., et al., 1964), acidi umici (Kononova, M.M., 1961) (Haworth, R.D., 1971), l'aspergillina (Quilico, A., 1937) (Barbetta, M. et al., 1966) (Barbetta, M., et al., 1967). Quest'ultima è particolarmente interessante perché per degradazione ossidativa produce lo stesso acido che si può ottenere dalla grafite: l'acido mellitico. In altre parole può affermarsi che la aspergillina è una "grafite" sintetizzata da un organismo vivente.

L'aspergillina è il pigmento che impartisce alle muffe del gruppo Aspergillus niger la colorazione scura caratteristica. La tipica colorazione dei conidi costituisce il carattere distintivo fondamentale delle numerose specie. L'apparizione del pigmento nelle spore inizialmente giallastre poi giallo-verde, grigio verde, nero bruno.

Tavola XI Acidi policarbossilici: cuore grafítico della melanina	
 <p>1</p>	Eumelanina ^(a)
 <p>2</p>	Allomelanina ^(b)
 <p>3</p>	Feomelanina ^(c)
<p>^(a)(Nicolaus,R.A.,1968 pp.82-83) ^(b)(Quilico,A.,1937, p.74) Aspergillina. ^(c)(Prota,G.,1995, p. 129) Gallofeomelanina.</p>	

Questi "colori" sono tipici del semiconduttore amorfo. L'ossigeno in questa sintesi gioca un ruolo particolare accanto al ferro in quanto la quantizzazione degli elementi chimici può condurre ad un pigmento giallo oro. Lo spettro IR nella fase molecolare è molto simile a quella degli acidi umici. La teoria della banda può essere estesa anche a questi semiconduttori amorfi (Mott, N. F., et al., 1979) a nuclei policondensati.

Il pigmento si può purificare sciogliendolo in NH_4OH 5% (solubilità ~ 1 g per 1000 cc) e riprecipitando con HCl 2N, lavando con H_2O , sciogliendo di nuovo in NH_4OH 5% riprecipitando con H_2SO_4 . Il dissolvimento in NH_4OH e la precipitazione con H_2SO_4 viene eseguita più volte. Le frazioni insolubili vengono scartate. Il prodotto finale lavato con H_2O , alcool, acetone, H_2O . Il prodotto umido si scioglie in acqua (~ 1 g per litro). La soluzione si utilizza per misura di conducibilità (differenza fra conducibilità della soluzione e dell'acqua distillata) sia in soluzione sia allo stato solido. La spettrometria di massa (MALDI-TOF-MS) può essere usata con l'aspergillina in soluzione. La solubilità dell'aspergillina ottenuta per sola dissoluzione in alcali e precipitazioni con acidi sono mostrate nella Tavola XII.

Acqua	2.5
Alcool	ins.
Acido acetico	ins.
Diossano	ins.
HMPT	ins.
DMF	1.5
DMS	1.4

L'aspergillina purificata su sephadex dà all'analisi elementare (Barbetta et al., 1967) C% = 52.7 H% = 4.0 N% = 3.4 O% = 36.0.

Le analisi non sono ben valutabili in quanto l'azoto fa parte di una proteina ed è inoltre presente forse una frazione polisaccaridica.

L'aspergillina ossidata con H₂O₂ 10% fornisce l'acido mellitico (g 1 da 4 g di pigmento) ed acido ossalico; ridotta con NiRaney l'aspergillina fornisce perilene accanto a idroderivati, derivati fenantrenici e naftalinici. Questi prodotti di degradazione sono preziosi elementi per l'indagine per MALDI-TOF-MS ed in genere nello studio degli spettri di massa.

L'aspergillina si presta per la solubilità sia per misura di conducibilità elettrica (lo stesso perilene è un buon conduttore se drogato) sia per gli studi di spettrometria di massa.

La spettrometria di massa

E' solo di recente che la spettrometria di massa è diventata un'arma nuova e preziosa per lo studio dei polimeri. Essa permette di stabilire la struttura di proteine, polisaccaridi e biopolimeri in genere. La determinazione dei gruppi terminali, del peso molecolare, del peso molecolare degli oligomeri, determinazione diretta delle sequenze e della distribuzione dei copolimeri (Montaudo, G., 1996).

Sembra inoltre che con il MALDI-TOF-MS (Matrix-Assisted-Laser-Time of Flight-Mass Spectrometry) od altre varianti della spettrometria di massa accoppiato alla analisi dei prodotti di degradazione chimica si possa giungere ad una analisi corretta della struttura del polimero, fatto codesto non possibile fino ad oggi.

Uno studio sistematico e di successo delle melanine naturali e sintetiche, applicando la spettrometria di massa è stato condotto a Padova sin dal 1985¹⁶. Non è stata considerata la possibilità che nei polimeri conduttori oltre ad elettroni spaiati stabili vi sono centri positivi associati ad un contranione. Sembra perciò utile analizzare (MALDI, conducibilità) le due frazioni separatamente. Per le melanine sintetiche e biosintetiche il contranione è quello fornito dal mezzo nel quale si è operato. Un metodo per l'analisi è fornito nelle Tavole XIV - XVIII. "Electron impact (EI) and fast atom bombardment (FAB) mass spectrometry together with collisional activation (CA) experiments" furono applicati allo studio della trasformazione ossidativa della dopamina ad opera della "tirosinasi" (Costa, C., 1992) (Graham, D.G. et al., 1977) (Tse, D.C.S. et al., 1976).

Per la prima volta si riesce ad identificare l'o.chinone della dopamina, il levo decarbossidopacromo, l'aminocromo, il semichinone, classici intermedi della melanogenesi. Gli intermedi radicali non vengono mostrati.

Lo studio strutturistico (Vekey, K., et al., 1992) della melanina del triptofano permette di individuare nuovi prodotti di degradazione quali toluene, etilbenzene, stirene, indolo, metilindolo, fenolo, cresolo, metilpirrolo, indolin-2-one. Questi prodotti della demolizione sono elementi preziosi per ulteriori indagini strutturistiche. Il metodo MALDI è stato usato anche per la determinazione del peso molecolare delle melanine che risulta molto più basso di quello previsto. (Seraglia, R. et al., 1993) (Bertazzo, A., et al., 1994, 1995) (Napolitano, A., et al., 1996). Le masse determinate oscillano fra 500 - 100.000 mostrano che si tratta di miscela di oligomeri, pezzi provenienti da materiale proteico, prodotti di fissione ossidativa e di fotolisi, sali semplici e complessi, clatrati. A proposito del peso molecolare l'ipotesi che il MALDI non veda la melanina sembra la più razionale.

La melanogenesi da 5,6-diidrossitriptamina (5,6-DHT) e 5,7-diidrossi triptamina (5,7-DHT)¹⁷ è stata studiata (Bertazzo, A., et al., 1996) (Allegri, G., et al., 1996) (Bertazzo, A., et al., 1994): anche per piccole variazioni delle condizioni si ottengono miscele di oligomeri o miscele di degradazione degli oligomeri. Quale sia la massa della melanina rimane non chiaro.

¹⁶Ricerca nella bibliografia i nomi Allegri, Bertazzo, Costa, Crescenzi, Napolitano, Seraglia, Traldi, Vas, Vekey.

¹⁷Una delle più importanti neurotossine derivate dal metabolismo della serotonina.

La melanogenesi della dopammina¹⁸ è stata studiata da diversi autori dando risultati diversi anche in condizioni sperimentali similari:

- a) (Kroesch, C., et al., 1996) ossida la dopammina con perossidasi/H₂O₂ e trova masse oligomere (specie non protonate) fino a 11 unità 5,6-diossindoliche (1619 m/z)
- b) (Napolitano, A., et al., 1996) ossida il 5,6-diossindolo con perossidasi/H₂O₂ e non trova masse oligomere ma solo prodotti di fissione: acidi policarbossilici molto simili agli acidi sepiomelanici già prima descritti (Panizzi, L., et al., 1952).
- c) (Bertazzo, A., et al.,) ossidano la dopammina con tirosinasi da fungo e trovano diversi oligomeri fra cui diversi oligomeri a catena aperta come già ipotizzato da (Swan, G. A., 1974).

In tutti e tre gli esempi la massa relativa alla melanina, nera, insolubile in tutti i solventi, negli acidi, negli alcali, infusibile, semiconduttore amorfo, il suo contranione, non compare negli spettri MALDI¹⁹.

Recentemente (Napolitano, A., et al., 1996) sono stati preparati campioni di svariate melanine, soprattutto DHI-melanine e DHICA-melanine da sottoporre allo studio MALDI. Le melanine sono state ottenute nelle condizioni le più fantasiose ma soprattutto caratterizzare da due tipi di sintesi:

- a) metodo enzimatico (?) con l'utilizzo della tirosinasi/O della perossidasi/O
- b) metodo chimico con l'utilizzo di NaIO₄ al buio, ferricianuro di potassio sciolto in O.I tampone fosfato.

Il lavoro prima citato è un miscuglio di verità e bugie come spesso capita nello studio delle melanine. Attualmente noi vogliamo mettere in evidenza le bugie.

Gli autori sottopongono alla analisi MALDI degli artefatti che non hanno alcun significato strutturistico per quel che riguarda le melanine naturali e quelle sintetiche.

Specificando nei particolari:

- a) le melanine non sono state identificate né per rese né per analisi;

¹⁸La dopammina (C₈H₁₁NO₂, p.m. 153; C% 62.7 H% 7.2 N% 9.1) cristallizza in tozzi prismi molto sensibili all'ossigeno. Il bromidato C₈H₁₁NO₂·HBr fonde decomponendosi a 210° - 214° mentre il cloridrato C₈H₁₁NO₂·HCl si decompone a 241° ed è solubile in H₂O e in metanolo. La preparazione di polimeri elettroattivi aventi come contranione ClO₄⁻, BF₄⁻, AsFe₆⁻, HSO₄⁻ si realizza seguendo le tecniche della preparazione del nero di pirrolo (Dall'Olio, G., et al., 1968) o con un procedimento molto semplice per ossidazione del composto depositato su striscia di carta (Bocchi, V. et al., 1987).

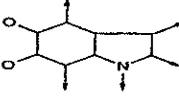
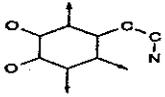
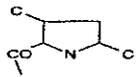
¹⁹Per la relazione fra peso molecolare, cross linking, salificazione del polimero e sua volatilità non vi sono ancora dati sufficienti.

- b) le melanine, (il prodotto insolubile nero), ottenute con sintesi "enzimatiche" sono delle melanoproteine. Le analisi MALDI devono essere riviste;
- c) i prodotti di fissione descritti erano già noti;
- d) l'importanza da un punto di vista strutturistico dello acido pirrolettetracarbossilico viene dagli autori ignorato completamente;
- e) il contranione, una importante parte delle melanine naturali e sintetiche è completamente trascurato.

Contrariamente a quanto descritto o preannunziato dalla letteratura le melanine sono dei complessi di difficile risoluzione e di peso molecolare elevato che il MALDI non riesce a vedere. In altre parole la sepiomelanina purificata non presenta al MALDI-TOF-MS picchi speciali.

Approccio isotopico alla struttura della dopamina-melanina

Attraverso esperimenti chimici di metilazione, benzoilazione, decarbolissilazione (Nicolaus, R.A., 1968) della dopamina-melanina nonché attraverso la sintesi di melanine a partire da dopamine specificatamente segnate con deuterio nelle posizioni α -, β -, 2-, 5-, 6-, si può scrivere il polimero con la percentuale del tipo di unità presenti Tavola XIII.

TAVOLA XIII.	
Tipo di unità in percento presenti nella dopamina-Melanina secondo (Swan, G.A., et al., 1974).	
 <p>45%</p>	 <p>35%</p>
 <p>20%</p>	

Dall'esame della letteratura colpisce il fatto che le melanine non vengono accettate come sostanze biologicamente attive. Non si sa se ciò è dovuto alla scarsa fantasia dei biologi o alla limitata capacità dei chimici di illustrare adeguatamente le proprietà dello stato solido organico. Eppure basterebbe un finanziamento del 1% dei fondi destinati alla Chimica Organica dallo Stato e dai Finanziatori privati per produrre un grosso balzo in avanti della Chimica e della Biologia. Colpisce spesso la mancanza nel ricercatore di basi fisiche e biologiche o della teoria dei quanta, della teoria delle bande di valenza e delle bande di conduzione o in altre parole la teoria del semiconduttore e del superconduttore. Fino ad oggi la definizione che la melanina di seppia sia un semiconduttore amorfo è stata generalmente ignorata nel suo significato chimico o biologico (Prota, G., 1992). Del tutto ignorati dalle generazioni giovani dei chimici sono i dati di conduttività e l'interpretazione da dare nel forte accoppiamento fra conduzione di elettroni e fononi (tipi vibrazionali della struttura). Questo è stato poi più volte confermato (Kono, R., et al., 1979). Anche l'osservazione delle misure fotoacustiche che sono in accordo con il decadimento dei trasportatori eccitati per collisioni fononiche, sono ignorate.

«It was reported (J. Mc Guinness Pigment Cell N. 8 1989) that efforts to understand the cytology of chemical disorders involving pigmented neurons have ranged from receptor blockade, or plasticity to free radicals. Sepiomelanin have the property to store sufficient energy to run a transistor radio, to mimic in liver the function of SOD, to release CO₂ during titration, to be a candidate for a primordial catalysis in nature prior to the evolution of proteins (Blois, M.S., 1965)».

Approccio sperimentale alla struttura della sepiomelanina

In questo ultimo periodo l'uso del MALDI-TOF-MS e del ¹³C-CP-MAS-NMR²⁰ danno fondate speranze che maggiori informazioni sulla struttura della sepiomelanina si rendano disponibili.

Il successo dipenderà dal modo con il quale lo strumento fisico verrà gestito.

La sepiomelanina è un semiconduttore amorfo che mostra una conduttività discreta se drogato. Come gran parte dei polimeri conduttori la sepiomelanina è un radical-catione con contranione. Non si conosce il contranione naturale ma quello che viene fornito dal mezzo in cui avviene la reazione: quasi sempre

²⁰ Cross polymerization - Magic Angle Spin - Nuclear Magnetic Resonance.

l'acido precipitante (es. Cl^- , HSO_4^-). Nelle analisi chimiche e fisiche ciò deve essere ben considerato. Un altro dato che viene spesso dimenticato è che la sepiomelanina allo stato nativo è un sale di Ca e Mg.

Con la tecnica CP-MAS-NMR sono state studiate, comparandole fra di loro, melanine sintetiche (DHI) e naturali (sepiomelanina). Le melanine sintetiche si possono facilmente distinguere dalla sepiomelanina dalla completa assenza di carbossili alifatici e materiali proteici.

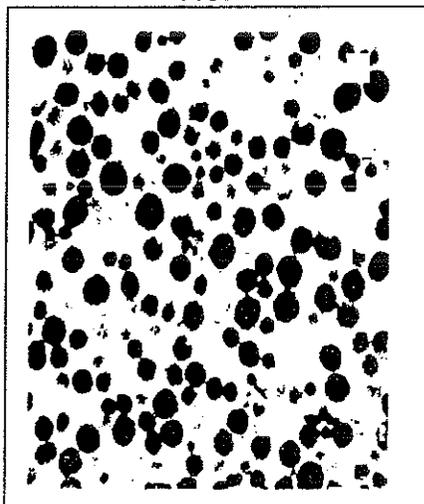
Il numero di atomi di carbonio legati all'ossigeno delle melanine superiori a quelli esistenti nel DHI si può spiegare con la formazione di unità triidrossiindoliche nel corso della polimerizzazione ossidativa (Hervè, M., et al., *Biochimica Biophysica Acta* 1204, 19, 1994; vedi anche Kroesche, C., et al., 1996).

Uno studio analogo è stato eseguito su campioni di dopamina melanina preparata con perossidasi/ H_2O_2 o per autossidazione catalizzata da Cu(II), campioni specificatamente segnati con ^{13}C . Il lavoro che conferma nel solido melaninico la presenza di unità non ciclizzate di dopamina, di unità di dopamina ossidilate, di atomi di C indolici e carbossilici (Crescenzi, O., et al., 1994) è in grave disaccordo con la struttura a bande delle melanine e con altri dati riportati in letteratura (Hervè, M., et al., 1994; Kroesche, C., et al., 1996; Costa, C., et al., 1991; Bertazzo, A., et al., 1995; Costa, C., et al., 1992; Seraglia, R., et al., 1993) relativi alla melanoproteina. La proteina è la matrice sulla quale il nero si deposita. Dalla melanoproteina è possibile eliminare una proteina solubile in H_2O , la cosiddetta tirosinasi, ma non la proteina-matrice²¹. Nello organello (melanosoma, premelanosoma ved. Fig. 1) oltre la proteina si trovano metalli fra cui predomina il Fe, oligomeri, fosfolipidi, zuccheri (assenti nei melanosomi della seppia *sepia officinalis*).

Lo studio MALDI del melanosoma, cioè in vivo, offre delle difficoltà. Secondo (Jacques, S.L., et al., 1991) vi è una ben precisa temperatura alla quale avviene una esplosione, per effetto laser, del melanosoma.

²¹ Gli amminoacidi che si ottengono dopo breve idrolisi (Benathan, M., 1980) sono quelli della proteina libera. Quelli legati alla matrice, sono difficilmente idrolizzabili. La parte proteica può essere distaccata dal cromogeno forse con un blando trattamento con H_2O_2 (da essere pubblicato) seguito da idrolisi.

FIG. 1



Un modo di ottenere una melanina poco modificata, senza peptidi e oligomeri (che sono le strutture che il MALDI vede) è indicato nelle Tavole XIV-XVIII.

Lo studio deve essere seguito con l'analisi centesimale.

Questi campioni sono utili per l'analisi MALDI e per le misure di conducibilità. Con il metodo descritto è possibile anche l'analisi e la comparazione fra acidi sepiomelanici ed acidi di Napolitano.

Con gli acidi sepiomelanici e con l'analisi della melanina inattaccata si dovrebbe poter giungere alla identificazione del cuore grafítico della sepiomelanina segnalato sia dalle misure ai raggi-X sia dalla formazione, nella ossidazione degradativa, dell'acido pirroltetracarbossilico. A proposito di strutture che possono dare per ossidazione l'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbossilico vedasi Tavola X. In contemporanea alle analisi dirette della sepiomelanina buoni risultati di interesse strutturistico si dovrebbero ottenere utilizzando pigmenti sintetici e biosintetici. Nella sintesi si deve evitare di usare materiali proteici (enzimi), tamponi (usare il monitoraggio elettrochimico) in modo da usare melanine il più "pure" possibili. Tenendo presente nella analisi, dell'eventuale contrazione si consigliano i metodi ossidativi, da mettere a punto sperimentalmente di volta in volta, [il criterio migliore da seguire è la resa in

melanina, l'analisi, l'analisi del contranione (es. Cl^- , HSO_4^-) il dosaggio delle ceneri Fe, Cu, etc.]. Si consiglia la sintesi a mezzo della:

1. elettrossidazione del melanogeno
2. ossidazione in H_2O distillata con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$
3. ossidazione con FeCl_3
4. ossidazione peracetica
5. ossidazione con O_2

Nel caso non si abbia deposizione all'elettrodo a platino, la preparazione di una melanina con piccole quantità di perossidasi/ H_2O_2 rimane il metodo più valido. La resa in melanina è un buon criterio per valutare se il metodo ossidativo scelto è valido²².

La preparazione che portò alla scoperta del nero di pirrolo conduttore (Jasne, S., 1985) (Dall'Olio, A. et al., 1968) è ancora oggi la più valida. La polimerizzazione si effettua per elettrolisi (durata 2h) con corrente costante 100 mA di una soluzione del melanogeno (~2g) in 100 cc. H_2SO_4 O.I.N. Il deposito lamellare che si forma sull'elettrodo a platino si lava con H_2O distillata e si secca. La conduzione si misura sia sulla placca e sia su pasticche ottenute dalla placca polverizzata. Il nero dà un segnale EPR con un valore del fattore spettroscopico $g=2,0026\pm 0,0001$. Risulta amorfo ai raggi X, la melanina (nero di pirrolo) conduttore ha incorporato come contranione l'elettrolita del mezzo: nel caso precedente la melanina che si forma sulla superficie dell'anodo ha come contranione HSO_4^- . I valori che si riportano sono espressi in $\sigma=\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (σ = siemens; Ω =Ohm). I film si formano solo se il monomero è ossidato dal disopra del suo potenziale di ossidazione. Se il film che si deposita è conduttore il film continua a crescere e quindi la corrente a passare.

La conducibilità di un nero dipende dal tipo del contranione, concentrazione, temperatura, pH.

Le Tavole XIV-XIX riassumono le parti sperimentali precedenti. Il lettore attento troverà i metodi per preparare i campioni da sottoporre sia alla analisi MALDI-TOF-MS sia a misure di conducibilità.

La conducibilità dipende:

- a. dal contranione
- b. dal metodo usato nella preparazione
- c. dal pH

²² Potrebbe corrispondere alla sintesi della melanoproteina.

d. dalla concentrazione del contranione

e. dal materiale proteico presente.

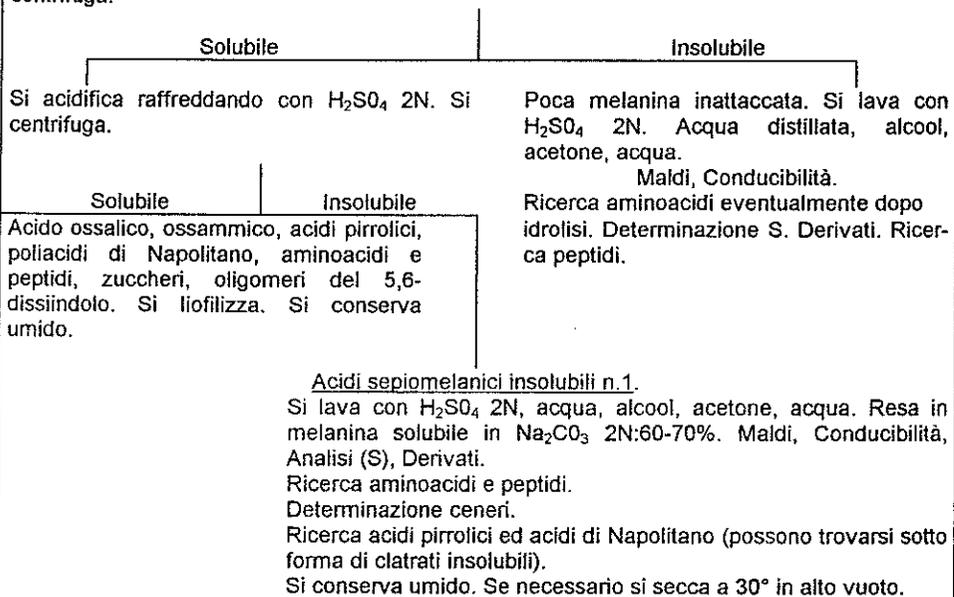
Ci sembra perciò chiaro che prima di definire un materiale conduttore occorre verificare se sono stati controllati i parametri prima indicati. Il MALDI è stato usato sia sulla melano-proteina avente come contranione HSO_4 (Malorni, A., et al., 1997) sia sulla melanina il più possibile esente da proteina avente come contranione Cl^- (Tavola XVIII). I risultati contrastanti con la letteratura saranno presto pubblicati.

TAVOLA XIV.	
Norme di laboratorio da seguire per lo studio della melanina e la preparazione di campioni per l'analisi elementare, Maldl, Conducibilità.	
1.	Indicare nel lavoro le rese in melanina ottenute, onde poter individuare il grado degli artifatti prodotti.
2.	Nelle sintesi, se si usano materiali proteici, considerare criticamente la loro presenza nelle figure analitiche.
3.	Nella sintesi, se si usano materiali inorganici, considerare la loro presenza nelle melanine.
4.	Conservare la melanina allo stato umido.
5.	Evitare il contatto dei materiali con la luce diretta.
6.	Separare i solidi dai liquidi per centrifugazione.
7.	Usare reattivi puri e acqua bidistillata.
8.	Usare per lo studio delle melanine gli acidi melanici ottenuti per blando attacco con H_2O_2 . Eliminare i prodotti di fissione dell'anello benzenoide.

TAVOLA XV.

Smistamento acidi sepiomelanici (Panizzi, L., et al., 1952):

2.2. g melanina purificata come già riferito (Malorni, A., et al., 1997) si sospendono in 250 cc di Na_2CO_3 2N e si aggiungono 35 cc di H_2O_2 36% raffreddando. Si lascia al buio per 3 giorni. Si centrifuga.



Per uno schema di generale applicazione vedi (Malorni, A., et al., 1997). Si preferisce lavorare al buio, evitando la luce diretta. I reattivi devono essere puri. I campioni di melanina non vanno essiccati. Nel caso nei campioni vi fossero ancora residui proteici questi devono essere eliminati per idrolisi; in questi casi le misure MALDI devono essere fatte in doppio cioè prima e dopo l'idrolisi. I poliacidi di Napolitano si possono separare sotto forma di sali di Ba.

TAVOLA XVI.

Analisi dei prodotti di degradazione degli acidi sepiomelanici insolubili n. 1 (v. Tavola XV).

A. Acidi di sepiomelanici insolubili n. 1 200 mg
 CH_3COOH 5 cc.
 H_2O_2 36% 5 cc.

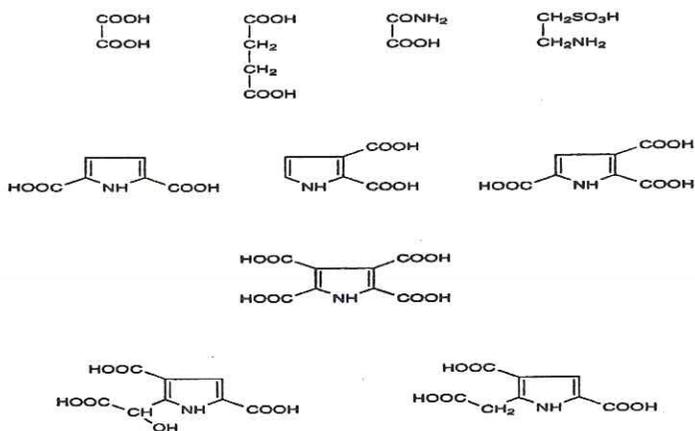
La relazione è controllata dal raffreddamento. La miscela viene tenuta, con occasionali agitazioni, al riparo dalla luce per 10 giorni. Ogni giorno viene prelevato un campione, quantità determinata sperimentalmente, ed esaminato col MALDI-TOF-MS. Eventuali parti insolubili vengono separate per centrifugazione e di nuovo aggiunte alla miscela peracetica.

B. Nel caso gli acidi sepiomelanici 1 siano ancora legati a materiale proteico occorre procedere all'idrolisi con HCl conc. a freddo fino alla scomparsa del saggio positivo degli amminoacidi. Il solido nero si lava con H_2O , alcool, acetone, acqua. Si sottopone al MALDI. Il pigmento viene trattato come in A.

La melanina naturale è fortemente legata a una proteina che funge da matrice. Questa proteina fino ad oggi non è stata ancora eliminata del tutto. Una seconda proteina è presente nell'inchiostro della seppia che si può ottenere per lavaggio con H_2O distillata o con HCl 1%. Molte delle analisi chimiche e fisiche effettuate fino ad oggi sono state fatte su materiali non omogenei.

TAVOLA XVII.

Prodotti di degradazione degli acidi insolubili sepiomelanici n. 1. Prodotti fino ad oggi identificati od isolati.



Acidi sepiomelanici
 Acidi di Napolitano
 Peptidi
 Frammenti ossidativi della proteina.

TAVOLA XVIII.

Determinazione del contranone (Cl⁻) della sepiomelanina. Campioni per MALDI-TOF-MS e CONDUCEIBILITÀ

L'inchiostro ottenuto per premitura di 2 borse di seppia fresche si lava con 50 ccx5 H₂O distillata, 50 cc x5 HCl 1%, 50 cc x5 HCl 2N, Alcool, acetone, acqua.

RESIDUO — MALDI, CONDUCEIBILITÀ
Determinazione Cl, S, Fe, Cu

Si tratta con HCl conc. 100 cc. per 12 h; si tiene a bagno maria per 36 h. Si diluisce con H₂O distillata, si centrifuga, si lava con 50x5 acqua distillata, alcool, acetone, acqua.

RESIDUO — MALDI, CONDUCEIBILITÀ,
Determinazione Cl, S, Fe, Cu

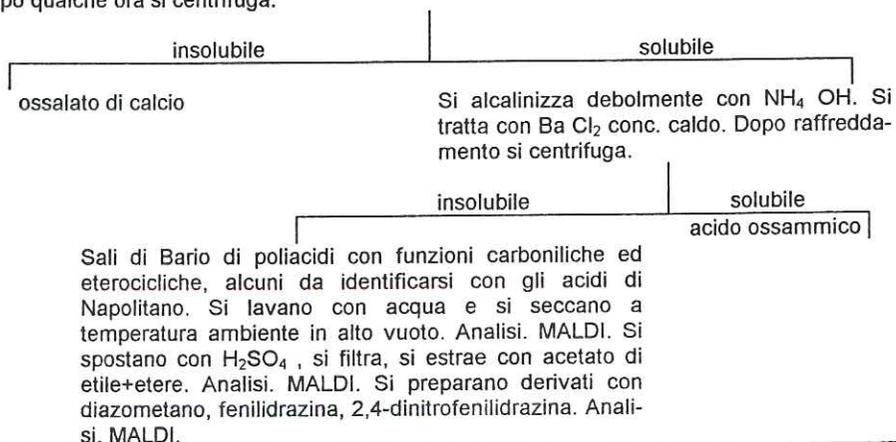
Bollito x1h con HCl conc. il saggio per amminoacidi deve risultare negativo

Si lavora al riparo della luce, tutte le operazioni in centrifuga, in caso il prodotto peptizzi si acidifichi con HCl 1%

TAVOLA XIX.

Analisi degli acidi sepiomelanici solubili (Panizzi, L., et al., 1952).

Le soluzioni acide provenienti dalla ossidazione della sepiomelanina o degli acidi sepiomelanici insolubili (vedi Tavola XV) comprese le acque di lavaggio (non i solventi) vengono ridotte a metà volume per evaporazione sotto vuoto a temperatura ambiente. Il liquido si porta a pH 5 con NaOH 2N e trattato con lieve eccesso di Ca Cl₂ a bagno maria. Dopo qualche ora si centrifuga.



Nella ossidazione delle melanine vi è sempre una parte più difficilmente attaccabile. Nel gioco delle previsioni questa parte denominata "cuore grafítico" dovrebbe fornire l'acido pirrolettetra-carbossilico.

TAVOLA XX.

Storia della Melanina

1. Periodo pioneristico. Ricerca metodi analitici (1850-1915).
2. Scoperta neri di pirrolo (Angeli 1916).
3. Scoperta della melanogenesi da DHI e DHICA (Raper 1926).
4. Isolamento della Aspergillina e suo rapporto con gli acidi umici (Quilico, 1937).
5. Studio analitico della sepiomelanina (Panizzi 1952).
6. Scoperta del segnale EPR delle melanine (Commoner 1954).
7. Scoperta della Feomelanogenesi (Nicolaus, Piattelli, Prota, 1960).
8. Teoria del semiconduttore amorfo (Pullman 1961).
9. I neri di pirrolo come semiconduttori amorfi (Dall'Olio, D'Ascola, Varacca, Bocchi, 1968).
10. Teoria del semiconduttore amorfo estesa a tutti i materiali neri: lo stato solido organico. I colori delle transizioni elettroniche in materiali a banda. Le melanine derivati del nero di pirrolo, del nero di indolo, del nero di benzene (questo lavoro).
11. MALDI-TOF-MS e le melanine (Padova 1987-1997).

Ringraziamenti

Si ringrazia il Prof. Cesare Cardani (MI) il Prof. Salvatore Califano (FI) il Prof. Antonio Malomi (NA), la dr.ssa Barbara Nicolai (NA) per le proficue discussioni avute su argomenti diversi inerenti al lavoro.

L'assistenza tecnica di R. Turco, J. Perchard, E. Feller, A. Burattini, M. Puricelli Guerra, è stata molto apprezzata.

RIFERIMENTI

in ordine di apparizione nel testo

- Nicolaus, R.A., Scherillo, G., (1995) "*La melanina. Un riesame su struttura, proprietà e sistemi*" Atti Accademia Pontaniana XLIV, 265 Napoli.
- Nicolaus, B.J.R., Nicolaus, R.A., (1997) "*Speculating on the band colours in Nature*" Atti della Accademia Pontaniana, XLV 365.
- Quilico, A., (1937) "*I pigmenti neri animali e vegetali. Esposizione riassuntiva e contributo sperimentale alla conoscenza della loro natura chimica e della loro genesi*". Ed. Fusi, Pavia.
- Nicolaus, R.A., (1968) "*Melanins*" Hermann, Paris.
- Nassau, K., (1985) "*Origine del Colore*" Le scienze quaderno n. 21, Febbraio, p. 59.
- McGinness, J., Proctor, P., (1973) "*The importance of the fact that melanin is black*" J. Theor. Biol. 39, 677; see also Science N.Y 177 896 (1972).
- Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V., Bocchi, C., 1968 "*Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrrol electrolytique*", C.R. Acad. Sc. Paris. 267, 433.
- Prota, G., Thomson, R.H., (1976). "*Melanin pigmentation in mammals*". Endeavour 35, 31-38.
- Cowan, D., Eisenbaumer, R., Wudi, F., Collman, J., Saito, G., Erk, P. (1990) "*Prospects for new discoveries in the organics: synthesis panel*" in *Organic Superconductivity* ed. Kresin and Little, Plenum Press, New York.
- Kono, R., Yamaoka, T., Yoshizaki, H., McGinness, J.E., (1980) "*Anomalous absorption and dispersion of sound waves in diethylamine melanin*" J. Appl. Phys. 50, 1236.
- Thathachari, Y.T., (1973) "*Structure of Melanins*" Pigment Cell Vol. I p. 158, Karger Basel.
- Thathachari, Y.T., (1976). "*Spatial structure of melanins*". In *Pigment Cell: Unique Properties of Melanocytes* (V. Riley, ed.), Vol. 3, pp. 64-68, Karger, Basel.

- Bakunin, M., Dragotti, G., (1904) "*Contributo alla conoscenza dei pigmenti melanici*" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. X, 222.
- Seiji, M., Fitzpatrick, T. B., Simpson, R. T., Birbeck, M. S. C., (1963) "*Chemical composition and terminology of specialized organelles (melanosomes and melanin granules) in mammalian melanocytes*" Nature, 197, 1082.
- Shibata, T., Prota, G., Mishima, Y., (1990). "*Regulatory factors of melanin monomer and polymer formation in melanogenic sub-compartment of pigment cells*" XIV Intl. Pigment Cell Conference, Kobe, Japan, p. 91.
- Merck Index (the) (1983), Tenth Edition Ed. Merck, Rahway, p. ONR - 29.
- Hartel, M., Konmehl, G., Manecke, G., Willie, W., Wöhrle, D., Zerpner, D., (1973), Angew. Makromol. Chem. 29, 307.
- Davis, E. A., Mott, N. F., (1970) "*Conduction in Non-crystalline Systems. V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors*" Philos. Magazine, 22, 903.
- Mott, N. F., Davis, E. A., (1979) "*Electronic process in non-crystalline solids*" Oxford University Press, Oxford.
- Enciclopedia delle Scienze Fisiche (1995), Istituto della Enciclopedia Italiana, Treccani. Cava dei Tirreni (SA), Vol. V, p. 361.
- Nicolaus, R. A., (1962) "*Biogenesis of Melanins*" Rass. Med. Sper., Anno IX, Suppl. 1, Ed. Idelson Napoli.
- Taliani, C., Ruani, G., Zamboni, R., (1992) "*Fullerenes: status and perspectives*" 55, World Scientific, Singapore.
- Nicolaus, R. A., (1997) "*Le melanine del Cosmo*" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. LXIV.
- Saffaro, L., (1992) "*Cosmoids, fullerenes and continuous polygons*" in *Fullerenes: status and perspectives*. World Scientific, Singapore 1992, Ed. Taliani, C., Ruani, G., Zamboni, R..
- Gardini, G. P., Berlin, A., (1991) "*Polimeri conduttori*" Chimica e Industria 73 764.
- Garito, A. F., Heeger, A. J., (1974) Acc. Chem. Res. 7, 232.
- Colemann, L. B., Cohen, M. J., Sandman, D. J., Yamagishi, F. G., Garito, A. F., Heeger, A. J., (1973), Solid State Comm. 12, 1125.
- Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V., Perlstein, J. H., (1973) J. Am. Chem. Soc. 95 948.

- Stephens, R.B., (1973) "Low temperature specific heat and thermal conductivity of noncrystalline dielectric solids" Physical Review B **8**, 2896.
- Papavanioliou, G.C., Logouvardos, D., Kakoussis, V., Mousdis, G., Terzis, A., Hountas, A., Hilti, B., Mayer, C., Zambounis, J., Delhaes, P., (1990) "Conducting and superconducting crystals based on some unsymmetrical donor materials" p. 367 in *Organic Superconductivity*, Ed., Kresin, W.Z., Little, W.A., Plenum Press, New York.
- Prota, G., (1992) "Melanins and melanogenesis" AP, San Diego.
- Nicholls, E.M., Rienits, K.G., (1971) "Tryptophan derivatives and pigment in the hair of some Australian marsupials" Int. J. Biochem. **2**, 593.
- Cromartie, R.I.T., Harley-Mason, J., (1953). "Melanin and its precursors. Part. VII. Synthesis of methylated 5,6-dihydroxyindoles, β -(4,5-dihydroxy-2-methylphenyl) alanine, and related amines" *J. Chem. Soc.* 3525-3528.
- Cromartie, R.I.T., Harley-Mason, J., (1957). "Melanin and its precursors. 8. The oxidation of methylated 5,6-dihydroxyindoles" *Biochem. J.* **66**, 713-720.
- Strzelecka, T., (1982) "A band model for synthetic clopa-melanin" Physiol. Chem. Phys. **14** 219; "Semiconductor properties of natural melanins" Physiol. Chem. Phys. **14** 223; "A hypothetical structure of melanin und its relation to biology" Physiol. Chem. Phys. **14**, 233;
- Malorni, A., Nicolaus, R.A., (1997) "La spettrometria di massa Maldi nello studio delle melanine" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. LXIV.
- Trukhan, E.M., Perveozchikov, N.F., Ostrovskii, M.A., (1970) *Biophysics*, **15**, 1090; **18**, 413 (1973); *Biofizika* **15**, 1052; **18**, 392 (1973).
- Usak, W., Tkacz, K., Slawinski, J., (1987) "Investigation of charging and discharging currents and electrical conductivity in synthetic melanin" Institut of Physics, Pedagogical University, Cracov, Poland. Paper given at the ESPCR meeting, Sorrento 18-24, September.

- Crippa, P.R., Cristofolletti, V., Romeo, N., (1978) "A band model for melanin deduced from optical absorption and photoconductivity experiments" Biochim. Biophys. Acta **538**, 164.
- Crippa, P.R., Horak, V., Prota, G., Svoronos, P., Wolfram, L., (1989). "Chemistry of melanins". In "The Alkaloids" A. Brossi, ed., Vol. 36, pp. 253-323. Academic Press., New York.
- Pullman, A.M., Pullman, B., (1961) "The band structure of melanins" Biochim. Biophys. Acta **54**, 384.
- Frommer, J.E., Chance, R.R., (1984) "Electrically conductive polymers" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, J. Wiley, New York.
- Jasne, S., (1985), "Polypyroles" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, II Edition, Vol. 13 p. 47, J. Wiley, New York.
- Pagani, G.A., Gardini, G., (1984) "I metalli organici" Chimica e Industria **66**, 244.
- Menon, I.A., Gan, E.V., Haberman, H.F., (1976) "Electron transfer properties, of melanin and melanoproteins" in Pigment Cell Vol. 3 pp. 69-81, Karger Basel.
- Greiner, A.C., Berry, K., (1964) "Skin pigmentation and corneal and lens opacities with prolonged chlorpromazine therapy" Canad. Med. Ass. J., **90**, 663.
- Bolt, A.G., Forrest, I.S., (1966) "Charge-transfer reactions between melanin and chlorpromazine" Paper given at 152 nd ACS Meeting, New York City, September.
- McGinness, J.E., Corry, P.P., Proctor, P., (1974). "Amorphous semiconductor switching in melanins". Science **183**, 853-854.
- Allport, D.C., Bu'Lock, J.D., (1958) "The pigmentation and cell-wall material of *Daldinia Sp*" J. Chem. Soc., 4090.
- Allport, D.C., Bu'Lock, J.D., (1958) "Biosynthetic pathways in *Daldinia concentrica*" J. Chem. Soc. 654-662.
- Piattelli, M., Fattorusso, E., Nicolaus, R.A., Magno, S., (1965). "The structure of melanins and melanogenesis. Nota V. *Ustilago melanin*". Tetrahedron **21**, 3229-3236.
- Nicolaus, R.A., (1964) "Biogenesi della melanina" Accademia Nazionale dei Lincei, VII Corso estivo di Chimica Milano 21 settembre - 3 ottobre, 1962, p. 291.

- Nicolaus, R.A., Piattelli, M., Fattorusso, E., (1964). "The structure of melanins and melanogenesis. IV. On some natural melanins". Tetrahedron **20**, 1163-1172.
- Kononova, M.M., (1961). "Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility" Pergamon Press, Oxford.
- Haworth, R.D., (1971) "The chemical Nature of Humic acid" Soil Science **111** 71.
- Barbetta, M., Casnati, G., Ricca, A., (1966) "Ricerche sulla *Aspergillina*" Acc. Naz. Lincei **8**, 450; (1967) "*Aspergillina*", Ist. Lombardo di Scienze **101**, 85.
- Malorni, A., Nicolaus, R.A., (1977) "L'acido pirrolettetracarbossilico nello studio delle eumelanine" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. LXIV.
- Prota, G., (1995) "The Chemistry of melanins and melanogenesis" Fortsch. Chem. Org. Naturst. **64**, 94, Springer Verlag, Wien.
- Montaudou, G., (1996) "Mass spectrometry of synthetic polymers" Trip **4**, N. 3 March, Reviews.
- Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., Toffano, G., Curcuruta, O., Traldi, P., (1992) "Melanin Biosynthesis from dopamine. II. A mass spectrography and collisional spectroscopic investigation" Pigment Cell Res. **5**, 122).
- Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., (1991) "Hydroxyindole Intermediates in the process of melanogenesis: a mass spectrometric study" J. Heterocyclic Chem. **28**, 2021.
- Graham, D.G., Jeffs, P.W., (1977). "The role of 2, 4, 5 - trihydroxyphenylalanine in melanin biosynthesis" J. Biol Chem. **252**, 5729.
- TSE, D.C.S., McCreery, R.L., Adams, R.N., (1976). "Potential oxidative pathways of brain catecholamines" J. Med. Chem. **15**, 37.
- Vekey, K., Tamas, J., Somogyi, A., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1992). "Studies on structure characterization of Tryptophan - melanin: comparison between filament and Curie-point pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry". Org. Mass - Spectrometry **27**, 1216.
- Vas, G., VeKey, K., G. Czira, Thamas, J., Fauretto, D., Traldi, P., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., (1993). "Characterization of melanins by pyrolysis GAS-Chromatography Mass Spectrometry". Rapid Comm. Mass. Spectr. **7**, 870.

- Seraglia, R., Traldi, P., Elli, G., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., (1993)
"Laser desorption ionization Mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins. I. Tyrosine melanins". Biol. Mass. Spectr. 22, 687.
- Napolitano, A., Pezzella, A., d'Ischia, M., Prota, G., (1996). "New pyrrole acids by oxidative degradation of Eumelanins with Hydrogen peroxide. Further hints to the mechanism of pigment breakdown". Tetrahedron 52, 8775.
- Napolitano, A., Pezzella, A., Prota, G., Seraglia, A., Traldi, P., (1996).
"A reassessment of the structures of the 5,6-dihydroxy indole-2-carboxylic acid melanins by Matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry". Rapid Comm. Mass. Spectr. 10, 204.
- Napolitano, A., Pezzella, A., Prota, G., (1996). "Structural analysis of synthetic melanins from 5,6-dihydroxyindole by Matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry". Rapid Comm. Mass. Spectr. 10, 468.
- Allegri, G., Bertazzo, A., Costa, C., Seraglia, R., Traldi, P., (1996).
"Investigation on melanin biosynthesis from 5,6-dihydroxy tryptamine by matrix-assisted laser desorption - ionization mass - Spectrometry" Rapid Comm. Mass. Spectrometry 10, 419.
- Bertazzo, A., Biasiolo, M., Costa, C., Allegri, G., Elli, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1994) "Laser desorption ionization mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins. II. Serotonin melanins". Biol. Mass Spectr. 23, 391.
- Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Favretto, D., Traldi, P., (1996) "A study of the enzymatic oligomerization of 5,7-dihydroxytryptamine using, matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins". Rapid Comm. Mass. Spectrometry 10, 1209.
- Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1995)
"Biosynthesis of Melanin from Dopamine. An investigation of early oligomerization products". Rapid Comm. Mass. Spectrometry 9, 634
- Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1995)
"Laser desorption ionization mass spectrometry in the study

- of natural and synthetic melanins. III. Human Hair melanins*". Eur. Mass Spectr. **1**, 305.
- Kroesche, C., Peter, M.G., (1996). "Detection of melanochromes by Maldi-Tof-Mass- spectrometry" Tetrahedron **52**, 3947.
- Panizzi, L., Nicolaus, R., (1952), "Ricerche sulle melanine. I. Sulla melanina di Seppia", Fasc. 4, Serie VIII, Vol. XII.
- Panizzi, L., Nicolaus, R., (1952), "Ricerche sulle Melanine". Gazz. Chim. Ital. **82**, 435.
- Swan, G.A., (1974). "Structure, chemistry and biosynthesis of the melanins". In Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe (W. Herts, H. Grisenbach, and G.W. Kirby, eds.), Vol. 31, pp. 522-528. Springer-Verlag, Wien.
- Swan, G.A. (1976). "Studies related to the chemistry of melanins. Part. XIV. The alleged formation of a p-quinonoid aminochrome by oxidation of 2,4,5-trihydroxyphenylethylamine". J. Chem. Soc., Perkin trans, I, 339-341.
- Swan, G.A., and Waggott, A. (1970). "Studies related to the chemistry of melanins". Chem. Soc.,(C), 1409-1418.
- Swan, G.A., (1963) "Chemical structure of melanins". Ann. N. Y. Acad. Sci. **100**, 1005.
- Swan, G.A., (1973) "Current knowledge of melanin structure". Pigment Cell Vol. 1, 151, Karger Basel.
- Swan, G.A., (1964). "Some studies on the formation and structure of melanins". Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. XXXI, 212 Napoli.
- Bocchi, V., Gardini, G.P., Rapì, S., (1987). "Highly electroconductive polypyrrole composites" J. Mat. Science Letters **6**, 1283.
- Nicolaus R.A., (1997). "Su alcune melanine di sintesi". Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. LXIV, Ed. Liguori, Napoli.

BIBLIOGRAFIA

Una selezione di lavori utili per una seconda lettura finalizzata, divisi nelle aree Chimica e Fisica, ad una migliore conoscenza della struttura e funzione delle melanine.

CHIMICA

- Agrup, G., Edholm, L. E., H., Rosengren, E., (1983). "*Diastereoisomers of 5-S-cysteinyldopa*" Acta Derm. Venereol. (Stockh.) **63**, 59-61.
- Axelrod, J., Lerner, A. B., (1963). "*O-Methylation in the conversion of tyrosine to melanin*". Biochim. Biophys. Acta **71**, 650-655.
- Aime, S. Fasano, M., Bergamasco, B., Lopiano, L., Quattrocchio, G., (1996). "*Nuclear magnetic resonance spectroscopy characterization and iron content determination of human mesencephalic neuromelanin*". Adv. Neurol. **69**, 263
- Benathan, M., (1980) "*Contribution a l'analyse quantitative des melanines*" Université de Lausanne, Faculté des Sciences.
- Bu'Lock, J. D., (1960) "*Intermediates in melanin formation*" Arch. Biochem. Biophys. **91**, 189.
- Bu'Lock, J. D., (1961) "*The formation of melanin from adrenochrome*" J. Chem. Soc., 52.
- Binns, F., King, A. G., Mishra, S. N., Percival, A., Robson, N. C., Swan, G. A., Waggott, A., (1970) "*Studies related to the chemistry of Melanins. Part XII. Studies on the structure of Dopamine-melanin*" J. Chem. Soc., 2063.
- Blois, M. S., (1965) "*On chlorpromazine binding in vivo*" J. Invest. Dermatol. **45**, 475.
- Bruenger, F. W., Stover, B. J., Atherton, D. R., (1976) "*The incorporation of various metal ions into in vivo and vitro-produced melanin*" Radiation Res. **32**, 1.
- Beer, R. J. S., Clarke, K., Khorana, H. G., Robertson, A., (1948). "*The chemistry of the melanins, Part. I. The synthesis of 5,6-dihydroxyindole and related compounds*". J. Chem. Soc., 2223-2226.

- Barden, H. (1981). "The biology and chemistry of neuromelanin" In Age Pigments (R. S. Sohal, ed.), pp. 155-180. Elsevier-North Holland Press, Amsterdam.
- Binns, F., Chapman, R. F., Robson, N. C., Swan, G. A., Waggott, A., (1970). "Studies related to the chemistry of melanins. Part VIII. The pyrrolecarboxylic acids formed by oxidation or hydrolysis of melanins derived from 3,4-dihydroxyphenylethylamine or DOPA". J. Chem. Soc. ©, 1128-1134.
- Beer, R. J. S., McGrath, L., Robertson, A., Woodier, A. B., (1949). "The chemistry of the melanins. Part II. The synthesis of 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid and related compounds". J. Chem. Soc., 2061-2066.
- Beer, R. J. S., Broadhurst, T., Robertson, A., (1954). "The chemistry of the melanins. Part V. The autoxidation of 5,6-dihydroxyindoles". J. Chem. Soc., 1947-1953.
- Benathan, M., Wyler, H., (1980). "A contribution a l'analyse quantitative des melanines". Yale J. Biol. Med. 53, 389. For details see: Benathan, M. (1980). Ph. D. Thesis, University of Lausanne, Switzerland.
- Brown, C., Davidson, R. M., (1985). "1,4-Benzothiazines, dihydro-1,4-benzothiazines and related compounds". In Advances in Heterocyclic Chemistry (A.R. Katritsky, ed.), Vol. 38, pp. 135-176. Academic Press, New York.
- Bu'Lock, J. D., (1960). "Intermediates in melanin formation". Arch. Biochem. Biophys. 91, 189-193.
- Bu'Lock, J. D., (1961). "The formation of melanin from adrenochrome". J. Chem. Soc. 52-58.
- Bu'Lock, J. D., Harley-Mason, J., (1951). "Melanin and its precursors. Part II. Model experiments on the reaction between quinones and indole, and consideration of a possible structure for the melanin polymer". J. Chem. Soc. 703-716.
- Bu'Lock, J. D., Harley-Mason, J., (1951). "Melanin and its precursors. Part III. New synthesis of 5,6-dihydroxyindole and its derivatives". J. Chem. Soc. 2248-2252.
- Binns, F., King, J. A. G., Mishra, S. N., Percival, A., Robson, N. C., Swan, G. A., Waggott, A., (1970). J. Chem. Soc., 2062-2070.
- Bolt, A. G., (1967). "Interaction between human melanoprotein and chlorpromazine derivatives. I. Isolation and purification of

- human melanoprotein from hair and melanoma tissue*". Life Sci. **6**, 1277-1283.
- Blois, M. S., (1978). "*The melanins: Their synthesis and structure*". Photochem. Photobiol. Rev. **3**, 115-134.
- Bouchilloux, S., Kodja, A., (1960). "*Combinaison des thiols avec le quinones se formant au cours de la melanogenese*". Bull. Soc. Chim. Biol. **42**, 1045-1064.
- Crescenzi, O., Kroesche, C., Hoffbauer, W., Jansen, M., Napolitano, A., Prota, G., Peter, M. G., (1994). "*Synthesis of Dopamines labelled with ¹³C in the α or β -side chain position and their application to structural studies on melanins by solid state NMR spectroscopy*". Liebigs Ann. Chem. 563.
- Corradini, M. G., Crescenzi, O., Prota, G., (1988) "*A reinvestigation of the anerobic conversion of Adrenochrome to adrenalin-black*" Tetrahedron **44**, 1803.
- Chapman, R. F., Swan, G. A., (1970) "*Studies related to the chemistry of Melanins. Part VII. Attempts to synthesize Hydroxylated B1-indolylys, Biphenils, Indoline-2-carboxylic and as possible intermediates in the formation of melanins from 3,4-dihydroxyphenetylamine and 3,4-dihydroxyphenylanine*" J. Chem. Soc. 865.
- Carstam, R., Brinck, C., Hindemith-Augustsson, A., Rorsman, H., Rosengren, E., (1991) "*The neuromelanin of the human substantia nigra*" Biochim. Biophys. Acta, **1097**, 152-160.
- Cabanes, J., Garcia-Canovas, F., Lozano, J. A., Garcia-Carmona, F., (1987). "*A kinetic study of the melanization pathway L-tyrosine and dopachrome*" Biochim. Biophys. Acta **923**, 187-195.
- Chacon, J. N., Chedekel, M. R., Land, E., J., Truscott, T. G., (1987) "*Chemically induced Parkinson's disease: Intermediates in the oxidation of 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine to the 1-methyl-4-phenylpyridinium ion*" Biochem. Biophys. Res. Commun. **144**, 957-964.
- Cotzias, G. C., Papavasiliou, P. S., Miller, S. T., (1964) "*Manganese in melanin*" Nature **201**, 1228.

- Chedekel, M.R., Smith, S.K., Post, P.W., Pokora, A., Vessel, D.L. (1978). "*Photodestruction of pheomelanin: Role of oxygen*" Proc. Natl. Acad. U.S.A. **75**, 5395-5399.
- Chedekel, M.R., Land, E.J., Thompson, A., Truscott, T.G., (1984). "*Early steps in the free radical polymerization of 3,4-dihydroxyphenylalanine (dopa) into melanin*" J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1170-172.
- Chedekel, M.R., Bahn, P., Patil, D., Wolfram, L., Schultz, T., (1986). "*Melanin free acid. A chemical standard for eumelanin research*" J. Invest. Dermatol. **87**, 397.
- Chedekel, M.R., Subbarao, K.V., Bahan, P., Schultz, T.M., (1987) "*Biosynthetic and structural studies on pheomelanin.* Biochim. Biophys. Acta **912**, 239-243.
- Chedekel, M.R., Patil, D.G., Rao, K.V., Murphy, B.P., Clark, M., Gardella, J., Schultz, T.M., (1988) "*Solid phase carbon-13 NMR of 13 C-enriched eumelanins: The fate of the pyrrolic ring*". Pigment Cell Res **1**, 282-293.
- Crescenzi, O., Costantini, C., Prota, G., (1990). "*Evidence for the intermediacy of quinone-methides in the rearrangement of aminochromes to 5,6-dihydroxyindoles*". Tetrahedron Lett. **42**, 6095-6096.
- Corradini, M.G., Napolitano, A., Prota, G., (1986). "*A biosynthetic approach to the structure of eumelanins. The isolation of oligomers from 5,6-dihydroxy-1-methylindole*" Tetrahedron **42**, 2083-2088.
- Corradini, M.G., Crescenzi, O., Prota, G., (1988). "*A reinvestigation of the anaerobic conversion of adrenochrome to adrenaline black*". Tetrahedron **44**, 1803-1808.
- Cheng, A.C., Shulgin, A.T., Castagnoli, N. Jr., (1982) "*Studies on the chemical reactivity on the quinone methide derived from the oxidative cyclization of α -methyl-3,4-dihydroxyphenylalanine ethyl ester*". J. Org. Chem. **47**, 5258-5262.
- Clemo, G.R., Weiss, J., (1945) "*Melanin formation*" J. Chem. Soc. 702-705.
- Cohen, G.N., (1945). "*Sur le premier produit de transformation de l'adrenochrome au cours de la melanisation de l'adrenaline*". Comp. Rend. Acad. Sci. **220**, 796-797.

- Costantini, C., Crescenzi, O., Prota, G., (1991). "Mechanism of the rearrangement of dopachrome to 5,6-dihydroxyindole" Tetrahedron Lett. **31**, 3849-3850.
- d'Ischia, M., Palumbo, A., Prota, G., (1988) "Adrenalin oxidation revisited. New products beyond the adrenochrome stage" Tetrahedron **44**, 6441.
- Das, K.C., Abramson, M.B., Katzman, R., (1976) "A new chemical method for quantifying melanin". J. Neurochem. **26**, 695-699.
- Das, K.C., Abramson, M.B., Katzman, R., (1978) "Neuronal pigments: Spectroscopic characterization of human brain melanin". J. Neurochem. **30**, 601-606.
- d'Ischia, M., Napolitano, A., Tsiakas, K., Prota, G., (1990). "New intermediates in the oxidative polymerization of 5,6-dihydroxyindole to melanin promoted by the peroxidase/H₂O₂ system". Tetrahedron **46**, 5789-5796.
- d'Ischia, M., Napolitano, A., Prota, G., (1991). "Peroxidase as an alternative to tyrosinase in the oxidative polymerization of 5,6-dihydroxyindoles to melanin(s)". Biochim. Biophys. Acta **1073**, 423-430.
- d'Ischia, M., Palumbo, A., Prota, G., (1988). "Adrenalin oxidation revisited. New products beyond the adrenochrome stage". Tetrahedron **44**, 6441-6446.
- d'Ischia, M., Prota, G., (1987). "Photooxidation of 5,6-dihydroxy-1-methyl-indole". Tetrahedron **43**, 431-434.
- d'Ischia, M., Palumbo, A., Prota, G., (1985). "5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid by treatment of sepiomelanin with sodium borohydride". Tetrahedron Lett. **26**, 2801-2804.
- Dworzanski, J.P., Debowski, M., (1985). "Pyrolysis-gas chromatography of pheomelanins". J. Appl. Pyrolysis **8**, 463-472.
- Dworzanski, J.P., Debowski, M.T., Waclawek, R., (1984). "Analysis of melanosomes from cattle eyes by pyrolysis-gas chromatography". J. Appl. Pyrolysis **6**, 391-400.
- Duff, G.A., Roberts, J.E., Foster, N., (1988). "Analysis of the structure of synthetic and natural melanins by solid-phase NMR". Biochemistry **27**, 7112-7116.

- Dencker, L., Larsson, B., Olander, K., Ullberg, S., Yokota, M., (1979). "False precursors of melanin as selective melanoma seekers". Br. J. Cancer **39**, 449-452.
- Drya, T.P., O'Neil-Dryja, M., Albert, D.M., (1979). "Elemental analysis of melanins from bovine hair, iris, choroid, and retinal pigment epithelium". Invest. Ophthalmol. Vis. Sci. **18**, 231-236.
- Dorea, J.G., Pereira, S.E., (1983). "The influence of hair color on the concentration of zinc and copper in boys' hair". J. Nutrition **113**, 2375-2381.
- Fattorusso, E., Minale, L., Cimino, G., DeStefano, S., Nicolaus, R.A., (1969) "Struttura e biogenesi delle feomelanine Nota VI. Sulla struttura della Gallofeomelanina-1". Gazz. Chim. Ital. **99**, 29.
- Fattorusso, E., Minale, L., Sodano, G., (1970) "Feomelanine ed eumelanine da nuove fonti naturali". Gazz. Chim. Ital., **100**, 452.
- Fattorusso, E., Cimino, G., (1971). "Sul processo di polimerizzazione dei 5,6-diossindoli". Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. (Napoli) **38**, 173-182.
- Fattorusso, E., Piattelli, M., Nicolaus, R.A., (1965). "Some natural black pigments". Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. **32**, 57-58.
- Fattorusso, E., Nicolaus, R.A., Sussmann, H., Kertesz, D., (1966). "Sul processo di trasformazione del 5,6-diossindolo in melanina". Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. XXXIII, 372, Napoli.
- Falck, B., Jacobsson, S., Olivecrona, H., Olsen, G., Rorsman H., Rosengren E. (1966). "Determination of catecholamines, 5-hydroxytryptamine and 3,4-dihydroxyphenylalanine (dopa) in human malignant melanomas". Acta Derm. Venereol. **46**, 65.
- Foley, J.M., Baxter, D., (1958). "On the nature of pigment granules in the cells of the locus coeruleus and substantia nigra". J. Neuropathol. Exp. Neurol. **17**, 586-598.
- Flesch, P., (1970). "The red pigmentary system and its relation to black melanin genesis". J. Soc. Cosmet. Chem. **21**, 77-83.
- Forrest, I. S., Gutman, F., Keyzer, H. (1966). "In vitro interaction of chlorpromazine and melanin". Rev. Agressologie, **7**, 147.
- Fox, D.L., (1974). "Animal biochromes". In *Biochemical and Biophysical Perspectives in Marine Biology* (D. C. Malins and J. R. Sargent, eds.), Vol. 1, pp. 170-209. Academic Press, New York.

- Fox,D.L.,(1976). "*Animal Biochromes and Structural Colours*". University of California Press, Berkeley.
- Fox,D.L.,Millot,T.,(1954). "*The pigmentation of the jell-fish*" Proc. R. Soc. London, B, 142, 392-408.
- Fox,D.L.,Pantin,C.F.A.,(1944). "*Pigments in the Coelenterata*". Biol. Rev. Camb. Philos. Soc. 19, 121-134.
- Fox,D.L.,Uppdegraff,D.M.,(1943). "*Adenochrome, a glandular pigment in branchial hearts of the Octopus*". Arch. Biochem. 1, 339-356.
- Fox,H.M.,Vevers,H.G.,(1960). "*The Nature of Animal Colours.*" Sidgwich and Jackson, London.
- Figge,F.H.,(1939). "*Melanin: A natural reversible oxidation-reduction system and indicator*". Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 41, 127-129.
- Francisz,W.,Sarna,T.,Hyde,J.S.,(1980). "*Cu²⁺ probe of metal-ion-binding sites in melanin using electron paramagnetic resonance spectroscopy*", Arch. Biochem. Biophys. 202, 289-303.
- Forrester,A.R.,Hay,J.M.,Thomson,R.H.,(1968). "*Organic Chemistry of stable Free Radicals*". AP, London p. 1-405.
- Görtner,R.A.,(1910). "*Studies on melanin. I. Methods of isolation. The effect of alkali on melanin*". J. Biol. Chem. 8, 341-361.
- Görtner,R.A.,(1911). "*On two different types of melanin*". Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 9, 120-121.
- Goetz,N.Arnould,J.C.,Bore,P.,(1981). "*Human hair pigment: A mild isolation procedure and method for characterization*". In "Hair Research" (C. Orfanos and W. Montagna, eds.), pp. 140-145. Springer-Verlag, Berlin.
- Goodall,M.C.,Alton,H.,(1972). "*Metabolism of 3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa) in human subjects*". Biochem. Pharmacol. 21, 2401-2408.
- Goodwin,T.W.,(1972). "*Pigments of Mollusca*" in *Chelminical Zoology* (M. Florkin and B. T. Scheer, eds.), Vol. VII, p. 187-198. Academic Press, New York.
- Graham,D.G.,(1979). "*On the origin and significance of neuromelanin*". Arch. Patol. Lab. Med. 103, 359-362.

- Heacock, R.A., (1965). "The aminochromes". Adv. Heter. Chem. 5, 205.
- Harley-Mason, J., (1953) "Melanin and its precursors. Part VI. Further syntheses of 5,6-dihydroxyindole and its derivatives". J. Chem. Soc. 200.
- Harley-Mason, J., (1950) "The chemistry of adrenochrome and its derivatives". J. Chem. Soc. 1276.
- Hempel, K., "Investigation on the structure of melanin in malignant melanoma with ³H- and ¹⁴C-dopa labelled at different position". In: Structure and Control of the Melanocyte, eds. G. Della Porta and O. Mühlbock (Springer, Berlin, 1966) p. 162.
- Hack, M.H., Helmy, F.M., (1983). "The melanin and lipofuscin". Comp. Biochem. Physiol. 3, 399-407.
- Harley-Mason, J., (1950) "The chemistry of adrenochrome and its derivatives". J. Chem. Soc. 1276-1282.
- Harley-Mason, J., (1953). "Melanin and its precursors" Part VI. Further syntheses of 5,6-dihydroxyindole and its derivatives. J. Chem. Soc. 200-203.
- Hashiguchi, H., Takahashi, H., (1977). "Inhibition of two copper-containing enzymes, tyrosinase and dopamine β -hydroxylase, by L-mimosine". Mol. Pharmacol. 13, 362.
- Hall, K., Wolfram, L.J., (1975) "Isolation and identification of the protein component of hair melanin". J. Soc. Cosmet. Chem. 26, 247-254.
- Hempel, K., (1967). "Über Biosynthese und Struktur des tierischen Melanins". Z. Naturforsch. 22B, 173-180.
- Horak, V., Gillette, J.R., (1971). "A study of oxidation-reduction state of synthetic 3,4-dihydroxy-dl-phenylalanine melanin". Mol. Pharmacol. 7, 429-433.
- Horcicko, J., Borovansky, J., Duchon, J., Prochezkova, B., (1973). "Distribution of zinc and copper in pigmented tissues". Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 354, 203-204.
- Ito, S., Fujita, K., (1985). "Microanalysis of Eumelanin and Pheomelanin in Hair and melanomas by chemical degradation and liquid chromatography". Anal. Biochem. 144, 527.
- Ings, R.M.J., (1984). "The melanin binding of drugs and its implications". Drug Metabol. Rev. 15, 1183-1212.

- Ito, S., (1986). "Reexamination of the structure of eumelanin". Biochim. Biophys. Acta 883, 155-161.
- Ito, S., Fujita, K., (1985). "Microanalysis of eumelanin and pheomelanin in hair and melanomas by chemical degradation and liquid chromatography". Anal. Biochem. 144, 527-536.
- Ito, S., Nicol, J.A., (1974) "Isolation of oligomers of 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid from the eye of the cuttlefish". Biochem. J. 143, 207-217.
- Ito, S., Novellino, E., Chioccare, F., Misuraca, G., Prota, G., (1980). "Co-polymerization of dopa and cysteinyl-dopa in melanogenesis in vitro". Experientia 36, 822-823.
- Ito, S., Fujita, K., Takahashi, K., Jimbow, K., (1984). "Characterization of melanogenesis in mouse and guinea pig hair by chemical analysis of melanin and of free and bound dopa and 5-S-cysteinyl-dopa". J. Invest. Dermatol. 83, 12.
- Jimenez, M., Garcia-Carmona, F., Garcia-Canovas, F., Iborra, J.L., Lozano, J.A., Martinez, F., (1984). "Chemical intermediates in dopamine oxidation by tyrosinase and kinetic studies of the process". Arch. Biochem. Biophys. 235, 438-448.
- Jimenez, M., Maloy, W.L., Hering, V.J., (1989). "Specific identification of an authentic tyrosinase clone". Biol. Chem. 264, 3397-3403.
- Jimenez, M., Tsukamoto, K., Hering, V.J., (1991). "Tyrosinases from two different loci are expressed by normal and by transformed melanocytes". J. Biol. Chem. 226, 1147-1156.
- Jolley, R.L., Robb, D.A., Mason, H.S., (1969). "The multiple forms of mushroom tyrosinase-association dissociation phenomena". J. Biol. Chem. 244, 1593-1599.
- Jolley, R.L., Evans, L.H., Mason, H.S., (1972). "Reversible oxygenation of tyrosinase". Biophys. Res. Commun. 46, 878-884.
- Joshi, P.C., Carraro, C., Pathak, M.A., (1987). "Involvement of reactive oxygen species in the oxidation of tyrosinase and dopa to melanin and skin tanning". Biochem. Biophys. Res. Commun. 142, 265-274.
- Jimbow, K., Obata, H., Pathak, M.A., Fitzpatrick, T.B., (1974). "Mechanism of depigmentation by hydroquinone". J. Invest. Dermatol. 62, 436-449.

- Jimbow, K., Roth, S. I., Fitzpatrick, T. B., Szabo, G., (1975). "Mitotic activity in non-neoplastic melanocytes in vivo as determined by histochemical, autoradiographic, and electron microscopic studies". J. Cell. Biol. 66, 633-671.
- Jimbow, K., Quevedo, W. C. Jr., Fitzpatrick, T. B., Szabo, G. (1976). "Some aspects of melanin biology: 1950-1975". J. Invest. Dermatol. 67, 72-89.
- Jimbow, M., Kanoh, H., Jimbow, K., (1982). "Characterization of biochemical properties of melanosomes for structural and functional differentiation: Analysis of the compositions of lipids and proteins in melanosomes and their subfractions". J. Invest. Dermatol. 79, 97-102.
- Jimbow, K., Miura, T., Ito, S., Ishikawa, K., (1989). "Phenolic melanin precursors provide a rational approach to the design of anti-tumor agents for melanoma". Pigment Cell Res. 2, 34-39.
- Jimbow, K., Fitzpatrick, T. B., Wich, M. M., (1991). "Biochemistry and physiology of melanin pigmentation". In *Biochemistry and Physiology of Skin* (A. Goldsmith, ed.), Vol. 2, p. 873-909. Oxford University Press.
- Jara, J. R., Solano, F., Garcia-Borron, J. G., Aroca, P., Lozano, J. A. (1990). "Regulation of mammalian melanogenesis II: The role of metal cations". Biochim. Biophys. Acta 1035, 276-285.
- Korner, A. M., Gettins, P., (1985). "Synthesis in vitro of 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid by dopachrome conversion factor from Cloudman S91 melanoma cells". J. Invest. Dermatol. 85, 229-231.
- Korner, A., Pawelek, J., (1980). "Dopachrome conversion: A possible control point in melanin biosynthesis". J. Invest. Dermatol. 75, 192-195.
- Korner, A. M., Pawelek, J. M., (1982). "Mammalian tyrosinase catalyzes three reactions in the biosynthesis of melanin". Science 217, 1163-1165.
- Korytowski, W., Sarna, T., (1990). "Bleaching of melanin pigments. Role of copper ions and hydrogen peroxide in autooxidation and photooxidation of synthetic dopa-melanin". J. Biol. Chem. 265, 12410-12416.

- Korytowski, W., Hintz, P., Sealy, R. C., Kalyanaraman, B., (1985). "Mechanism of dismutation of superoxide produced during autooxidation of melanin pigments". Biochem. Biophys. Res. Commun. 131, 659-665.
- Korytowski, W., Pilas, B., Sarna, T., Kalyanaraman, B., (1987). "Photoinduced generation of superoxide anion and hydroxyl radical in melanins". Photochem. Photobiol. 45, 185-190.
- Kawauchi, H., Kawazoe, I., Hayashi, Y., Minamitake, Y., Tanaka, S. (1986). "Melaninconcentrating hormone: Chemistry and biology". In Natural Products and Biological Activities (H. Imura, T. Goto, T. Murachi, and R. Nakajima, eds.), pp. 303-313. University of Tokyo Press, Tokyo.
- Kable, E. P. W., Parsons, P. G., (1989). "Melanin synthesis and the action of L-dopa and 3,4-dihydroxybenzylamine in human melanoma cells". Cancer Chemother. Pharmacol. 23, 1-7.
- Karremans, G., Isenberg, I., Szent-Györgyi, A., (1959) "On the mechanism of action of chlorpromazine". Science 130, 1191.
- Kikkawa, H., Ogita, Z., Fujito, S., (1955) "Nature of pigments derived from tyrosine and tryptophan in animals". Science 121, 43.
- Kaul, B. L., (1974) "Studies on heterocyclic colouring matters. Part II. $\Delta^{2,2}$ -Bi(2H-1,4-benzothiazines)". Helv. Chim. Acta 57, 2664-2678.
- Kawauchi, H., (1989). "Structure and biosynthesis of melanin-concentrating hormone". Life Sci. 45, 1133-1140.
- King, J. A. G., Percival, A., Robson, N. C., Swan, G. A., (1970). "Studies related to the chemistry of melanins. XI. The distribution of polymeric linkage in dopamelanin". J. Chem. Soc. (C), 1418.
- Larsson, B., Tjälve, H., (1978). "Studies on the melanin-affinity of metal ions". Acta Physiol. Scand. 104, 479-484.
- Larsson, B., Tjälve, H., (1979). "Studies on the mechanism of drug-binding to melanin". Biochem. Pharmacol. 28, 1181-1187.
- Larsson, P., Larsson, B. S., Tjälve, H., (1988). "Binding of aflatoxin B₁ to melanin". Fd. Chem. Toxic. 26, 579-586.
- Leonard, L. J., Townsend, D., King, R. A., (1988). "Function of dopachrome oxidoreductase and metal ions in dopachrome conversion in the eumelanin pathway". Biochemistry 27, 6156-6159.

- Leonhardi, G., (1953). "Zum Mechanismus der Thormählenschen Reaktion". Naturwissenschaften 40, 621-622.
- Lyden, A., Larsson, B. S., Lindquist, N. G., (1982). "Studies on the melanin affinity of haloperidol". Arch. Int. Pharmacodyn. Ther. 259, 230-243.
- Lyden, A., Larsson, B. S., Lindquist, N. G., (1984). "Melanin affinity of manganese". Acta Pharmacol. Toxicol. 55, 133-138.
- Lyttkens, L., Larsson, B., Stahale, J., Englesson, S., (1979). "Accumulation of substances with melanin affinity to the internal ear". Adv. Otorhinolaryngol. 25, 17-25.
- Lindquist, N. G., (1973). "Accumulation of drug in melanin". Acta Radiol. (Stockh.) 325, 1-92.
- Lindquist, N. G., (1986). "Melanin affinity of xenobiotics". Uppsala J. Med. Sci. 91, 238-288.
- Lindquist, N. G., Larsson, B. S., Lyden-Sokolowski, A., (1987). "Neuromelanin and its possible protective and destructive properties". Pigment Cell Res. 1, 133-136.
- Land, E. J., (1988). "Pulse irradiation studies of some reactive intermediates of melanogenesis". Revs. Chem. Intern. 10, 219-240.
- Land, E. J., Thompson, A., Truscott, T. G., Subbarao, K. V., Chedekel, M. R., (1986). "Photochemistry of melanin precursors: Dopa, 5-S-cysteinyldopa and 2,5-S,S-dicysteinyldopa". Photochem. Photobiol. 44, 697-702.
- Ljach, S. P., Ruban, E. L., (1972) "Mikrobnye Melaniny". Akad. Nauk. SSSR, Institut Mikrobiologii Izd., Nwka Moskva.
- Landolt, H., (1899). "Über das Melanin der Augenhaut". Zeitschr. F. Physiol. Chem. 28, 192-210.
- Lambert, C., Chacon, J. N., Chedekel, M. R., Land, E. J., Riley, P. A., Thompson, A., Truscott, G. (1989). "A pulse radiolysis investigation of the oxidation of indolic melanin precursors: evidence for indolequinones and subsequent intermediates". Biochim. Biophys. Acta 993, 12-20.
- Lacy, M. E., (1981). "Neuromelanin: A hypothetical component of bioelectronic mechanism in brain function". Physiol. Chem. Phys. 13, 319-324.
- Lerner, A. B., Fitzpatrick, T. B., (1950). "Biochemistry of melanin formation". Physiol. Rev. 30, 91-126.

- Minale, L., Fattorusso, E., Cimino, G., DeStefano, S., Nicolaus, R.A., (1969) "*Struttura e biogenesi delle feomelanine*". Gazz. Chim. Ital. 99, 431.
- Mishra, S.N., Swan, G.A., (1967). "*Studies related to the Chemistry of melanins. Part IV. Oxidation of 5,6-dimethoxy indoline*". J. Chem. Soc. 1428.
- Mishra, S.N., Swan, G.A., (1967). "*Studies related to the Chemistry of Melanins. Part V. Investigation on the specific deuteration of 5,6-dihydroxyindoline and 5,6-dihydroxyindole*". J. Chem. Soc. 1431.
- Mason, H.S., Peterson, E.W., (1965). "*Melanoprotein 1. Reactions between enzyme-generated quinones and amino acids*". Biochim. Biophys. Acta 111, 134-146.
- Misuraca, G., Prota, G., Bagnara, J.T., Frost, S.K. (1977). "*Identification of the leaf-frog melanophore pigment, rhodomelanochrome, as pterorhodin*" Comp. Biochem. Physiol 57b, 41-43.
- Miranda, M., Botti, D., Bonfigli, A., Arcadi, A., (1985). "*5,6-Dihydroxyindole oxidation by mammalian, mushroom and amphibian tyrosinase preparations*" Biochim. Biophys. Acta 841, 159-165.
- Mason, H.S., (1955). "*Comparative biochemistry of the phenolase complex*" In *Advances in Enzymology* F.F. Nord, ed.), Vol. 16, pp. 105-184. Interscience, New York.
- Mason, H.S., (1959) "*Structure of melanins*" In *Pigment Cell Biology* (M. Gordon. Ed), pp. 563-582. Academic Press, New York.
- Mason, H.S., (1967) "*The structure of melanin*" In *The Pigmentary System: Advances in Biology of Skin* (W. Montagna and F. Hu, eds), Vol. 8, pp. 293-312. Pergamon Press, Oxford.
- Nicolaus, R.A., (1984) "*Melanine*", Quaderno n.4 della Accademia Pontaniana, Napoli.
- Nicolaus, R.A., Misuraca, G., (1991) "*Colore 90*" Atti Accademia Pontaniana Vol. XL, 83, Napoli, dedicato a Giovanni Battista Marini - Bettolo.
- Napolitano, A., Prota, G., (1996) "*Un riesame della struttura e biosintesi della feomelanina, i pigmenti dei capelli rossi umani*" XXIII Convegno Nazionale Chimica Organica 22-27 Settembre, Monopoli (BA)

- Nicolaus, R., Oriente, G., (1954) "*Sugli acidi pirrolicarbonici: acido 2,3,4,5 - pirrolicarbonico*" Gazz. Chim. Ital. **84**, 230; Nicolaus (1968) p. 82-83.
- Nicolaus, R.A., (1978) "*Melanins*" in *Methodicum Chemicum*, Vol.11, Part. 3, 190. Ed. Korte, F., Goto, M., A.P., G.T. Stuttgart, Maruzen, Tokyo.
- Napolitano, A., Pezzella, A., Vincenzi, M.R., Prota, G., (1995) "*Oxidative degradation of Melanins to pyrrole acids: a Model study*". Tetrahedron **51**, 5913.
- Nicolaus, R.A., Piattelli, M., (1962) "*Structure of Melanins and melanogenesis*" J. Polymer Science **58**, 1113.
- Nicolaus, R.A., Piattelli, M., (1965) "*Progress in the Chemistry of Natural Black Pigments*" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. XXXII serie 4, Napoli.
Presented to the Phytochemical Group Meeting on the Chemistry of Plant Pigments, Aberdeen 23rd - 24th September (U.K.).
- Nicolaus, R.A., Novellino, E., Prota, G., (1975) "*Origine e significato del colore negli animali*" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. XLII, 398, Napoli.
- Nicolaus, R.A., (1961) "*La Chimica delle Melanine*" *Accademia Nazionale dei Lincei*, III Corso estivo di Chimica.
Varenna 23 Settembre - 7 Ottobre 1958, p. 261-275.
- Nicolaus, R.A., (1960) "*The chromatographic study of pyrrolic acids arising from oxidative degradation of natural pigments*" Rassegna di Medicina Sperimentale, Anno VII, Suppl. n.2, Idelson, Napoli.
- Nicolaus, R.A., (1966) "*Chimica delle Melanine naturali*" Chim. Ind. **48**, 341.
- Napolitano, A., Chioccare, F., Prota, G., (1985) "*A re-examination of the zinc-catalysed rearrangement of dopachrome using immobilized tyrosinase*" Gazz. Chim. Ital. **115**, 357-359.
- Napolitano, A., Corradini, M.G., Prota, G., (1985) "*A reinvestigation of the structure of melanochrome*" Tetrahedron Lett. **26**, 2805-2808.
- Nicolaus, R.A., Piattelli, M., (1962). "*Structure of melanins and melanogenesis*" J. Pol. Sci. **58**, 1133.

- Oikawa, A., Nakayasu, M., (1975) "*Solutions of eumelanin showing no light scattering*" Anal. Biochem. 63, 634-637.
- Ortonne, J.P., Voulot, C., Khatchadourian, C., Palumbo, A., Prota, G., (1981) "*A reexamination of melanogenesis in the ink gland of cephalopods*" In *Pigments Cell 1981: Phenotypic Expression in Pigment Cells* (M. Seji, ed.), pp. 49-57. University of Tokyo Press, Tokyo.
- Okun, M.R., Edelstein, L.M., Patel, R.P., Donnellan, B., (1973) "*A revised concept of mammalian melanogenesis: The possible synergistic functions of aerobic dopa oxidase and peroxidase*" Yale J. Biol. Med. 46, 535-540.
- Palumbo, P. d'Ischia, Prota, G., (1987) "*Tyrosinase promoted oxidation of 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid to melanin. Isolation and characterization of oligomer intermediates.*" Tetrahedron 43, 4203-4206.
- Palumbo, A. d'Ischia, M., Misuraca, G., Prota, G., Schultz, T., (1988) "*Structural modifications in biosynthetic melanins induced by metal ions*" Biochim. Biophys. Acta 964, 193-199.
- Palumbo, A. d'Ischia, M., Misuraca, G., Prota, G., (1989) "*A new look at the rearrangement of adrenochrome under biomimetic conditions*" Biochim. Biophys. Acta 990, 297-302.
- Palumbo, A. d'Ischia, M., Misuraca, G., Prota, G., (1990). "*Selective uptake of 2-thiouracil into melanin producing system depends on chemical binding to enzymically generated dopaquinone*" Biochim. Biophys. Acta 1036, 221-237.
- Palumbo, A. Solano, F., Misuraca, G., Aroca, P., Garcia-Borron, J.A., Lozano, J.A., Prota, G., (1991) "*Comparative action of dopachrome tautomerase and metal ions on the rearrangement of dopachrome*" Biochim. Biophys. Acta 1115, 1-5.
- Palumbo, A., d'Ischia, M., Misuraca, G., Prota, G., (1989) "*A new look of the rearrangement of adrenochrome under biomimetic conditions*" Biochim. Biophys. Acta 990, 297.
- Piattelli, M., Fattorusso, E., Magno, S., (1962). "*Isolation of pyrrole-2,3,4,5, - tetracarboxylic acid from melanins oxidation products*" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. XXIX 168, Napoli; see also Tetrahedron Letters n.20, 718 (1961) and (Nicolaus R.A. 1968 p. 82-83).

- Patel, R.P., Okun, M.R., Edelstein, L.M., Epstein, D., (1971). "Biochemical studies on the peroxidase-mediated oxidation of tyrosine to melanin: Demonstration of the hydroxylation of tyrosine by plant and human peroxidases". J. Biochem. 124, 439-441.
- Potts, A.M., (1963). "Uveal pigment and phenothiazine compounds". Trans. Amer. Opht. Soc. (Toronto Press) 517.
- Potts, A.M., (1962). "The concentration of phenothiazines in the eyes of experimental animals". Invest. Ophthalmol. 1, 522-524.
- Potts, A.M., Au, P.C., (1976). "The affinity of melanin for inorganic ions". Exp. Eye Res. 22, 487-491.
- Prota, G., (1980). "Recent advances in the chemistry of melanogenesis in mammals". J. Invest. Derm. 75, 122-127.
- Prota, G., (1980). "Nitrogenous pigments in marine invertebrates". In Marine Natural Product (J. P. Scheuer, ed.), Vol. 3, pp. 141-178.
- Prota, G., (1988). "Progress in the chemistry of melanins and related metabolites". Med. Res. Rev. 8, 525-556.
- Prota, G., (1988). "Some new aspects of eumelanin chemistry". In Advances in Pigment Cell Research (J. T. Bagnara ed.), pp. 101-124. Alan Liss, New York.
- Prota, G., (1989). "Melanin and pigmentation". In Coenzymes and Cofactors (D. Dolphin, R., Paulson, and O. Abramovic, eds.), Vol. 3, pp. 441-466. Wiley, New York.
- Prota, G., Ortonne, J.P., C. Khatchadourian, C., Nardi, G., Palumbo, A., (1981). "Occurrence and properties of tyrosinase in the ejected ink of cephalopods". Comp. Biochem. Physiol. 68B, 415-419.
- Pawelek, J.M., (1990). "Dopachrome conversion factor functions as an isomerase". Biochem. Biophys. Res. Commun. 166, 1328-1333.
- Pawelek, J.M., Korner, A.M., (1982). "The biosynthesis of mammalian melanin" Amer. Sci. 70, 136-145.
- Pawelek, J., Lerner, A.B., (1978). "5,6-dihydroxyindole is a melanin precursor showing potent cytotoxicity". Nature 276, 627-628.
- Piattelli, M., Fattorusso, E., Magno, S., Nicolaus, R.A., (1962). "The structure of melanins and melanogenesis. Nota II. Sepiome-lanin and synthetic pigments". Tetrahedron 18, 941-949.

- Piattelli, M., Fattorusso, E., Magno, S., Nicolaus, R.A., (1963). "The structure of melanins and melanogenesis. *Nota III. The structure of sepiomelanin*". Tetrahedron 19, 2061-2072.
- Pavel, S., (1989). "Analysis of eumelanin-related indolic compounds". Trends Anal. Chem. 8, 177-183.
- Pomerantz, S.H., (1976). "A sensitive new assay for the oxidation of 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine by tyrosinase". Anal. Biochem. 75, 86-90.
- Prota, G., Thomson, R.H., (1976). "Melanin pigmentation in mammals". Endeavour XXXV, n. 124, pp. 32-38.
- Rorsman, H., (1972). "Binding of simple chemicals in melanin-producing cells". Research Progress in Organic, Biological and Medicinal Chemistry, Vol. 3, part II, 655, Ed. Gallo, U., Santamaria, L., NHPC Amsterdam.
- Raghavan, P.R., Zane, P.A., Tripp, S.L., (1990). "Calculation of drug-melanin binding energy using molecular modeling". Experientia 46, 77-80.
- Raper, H.S., (1927). "The tyrosinase-tyrosine reaction. VI. Production from tyrosine of 5,6-dihydroxyindole and 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid the precursor of melanin". Biochem. J.V. 21, 89-96.
- Riley, P.A., (1974). "Pathological disturbances of pigmentation". In Physiology and Pathophysiology of the Skin (A. Jarret, ed.), Vol. 3, pp. 1167-1197. Academic Press, New York.
- Riley, P.A., (1974). "Biochemistry of pigment". In The Physiology and Pathophysiology of the Skin (A. Jarrett, ed.), Vol.3, pp. 1149-1165. Academic Press, New York.
- Ray, A.C., Eakin, R.E. (1975). "Studies on the biosynthesis of aspergillin by *Aspergillus niger*". Appl. Microbiol. 30, 909-915.
- Rast, D. M., Studdi, H., Hegnauer, H., and Nyhlen, L. E. (1981). "Melanins". In The Fungal Spore: Morphogenetic Controls (G. Turian and H. R. Hohl, eds.), pp. 507-531. Academic Press, New York.
- Riley, P.A., (1980). "Melanins and melanogenesis". Pathobiol. Ann. 10, 223-251.

- Straus-Mombelli, L., Wyler, H., (1983). "Reinvestigation on the formation of DOPA-melanin: new aspects of the autoxidation of DOPA" Pigment Cell 7, International Pigment Cell Conference, Giessen, September 1983.
- Scott, G.T., (1968). "The action of phenothiazines on pigment cells of the flatfish *Scophthalmus aquosus*". Rev. Agressologie 9, 3.
- Sarna, T., (1991). "Properties and function of the ocular melanin-A photobiophysical view". J. Photochem. Photobiol. (B.) Biol. 12, 215-258.
- Sarna, T., Sealy, R.C., (1984). "Photoinduced oxygen consumption in melanin sistem. Action spectra and quantum yield for eumelanin and synthetic melanin". Photochem. Photobiol. 39, 69-74.
- Sarna, T., Swartz, H.M., (1979). "Identification and characterization of melanin in tissues and body fluids". Folia Histochem. Cytochem. 16, 275.
- Sarna, T., Swartz, H.M., (1991). "Interaction of melanin with oxgen (and related species)". In Atmospheric Oxidation and Antioxidants G. Scott. Ed., Vol. 3, Elsevier, Amsterdam.
- Sarna, T., Hyde, J.S., Swartz, H.M., (1976). "Ion-exchange in melanin: An electron spin resonance study with lanthanide probes". Science 192., 1132-1134.
- Sarna, T., Duleba, A., Korytowski, W., Swartz, H.M., (1980). "Interaction of melanin with oxygen". Arch. Biochem. Biophys. 200, 140-148.
- Sarna, T., Korytowski, W., Pasenkiewicz-Gierula, M., Gudowska, E., (1981). "Ionexchange studies in melanins". In Pigment Cell 1981: Phenotypic Expression in Pigment Cells (M. Seiji, ed.), pp. 23-29. University of Tokyo Press, Tokyo.
- Sarna, T., Menon, I.A., Sealy, R.C., (1984). "Photoinduced oxygen consumption in melanin systems. II. Action spectra and quantum yields for pheomelanins". Photochem. Photobiol. 39, 805-890.
- Sato, C., Ito, S., Takeuchi, T., (1985). "Establishment of a mouse melanocyte clone whic synthesizes both eumelanin and pheomelanin". Cell Struct. Funct. 10, 421-425.

- Shimada H., Bayeya, R., Sokoloski, T., Patil, P. N., (1976). "*Charate ristic of Drugs to synthetic levodopa-melanin*". J. Pharm. Sciences 65 1057.
- Sugumaran, M., (1990). "*Novel oxidation chemistry of catecholamine derivatives and related compounds*". In Biological Oxidation Systems (C.C. Reddy, G. A. Hamilton, and K.M. Madyastha, eds.), Vol. 1, pp. 347-363. Academic Press, New York.
- Sugumaran, M., Semensi, V., (1990). "*Formation of a stable quinone methide during tyrosinase-catalyzed oxidation of alpha-methyl dopa methyl ester and its implication in melanin biosynthesis*". Bioorg. Chem. 18, 144-153.
- Sugumaran, M., Semensi, V., (1991). "*Quinone methide as a new intermediate in eumelanin biosynthesis*". Biol. Chem. 266, 6073-6078.
- Spiegel, M.A., Henny, G.C., (1939). "*Studies on melanins. III. X-ray diffraction patterns of photosynthetic and genuine melanins*". J. Amer. Chem. Soc. 61, 2178-2179.
- Sponenberg, D.P., Ito, S., Eng. L.A., Schwink, K., (1988). "*Pigment types of various color genotypes of horses*". Pigment Cell Res. 1, 410-413.
- Sponenberg, P., Ito, S., Wakamatsu, K., Eng. L.A., (1988). "*Pigment types in sheep, goats, and llamas*". Pigment Cell Res. 1, 414.
- Sugumaran, M., Dali, h., Semensi, V., (1989). "*Unusual, intramolecular cyyclization and side chain desaturation of carboxyethyl-o-benzoquinone derivatives*". Bio. org. Chem. 17, 443-453.
- Sundaram, C., Köster, W., Schallreuter, K.U., (1990). "*The effect of UV radiation and sun blockers on free radical defence in human and guinea pig epidermis*". Arch. Dermatol. Res. 282, 526-531.
- Szabo, G., (1965). "*Current state of pigment research with special reference to macromolecular aspects*". In Biology of the Skin and Hair Growth (A.G. Lyne and B.F. Short, eds), pp. 705-726. Angus and Robertson, Sidney.
- Szabo, G., Hirobe, T., Flynn, E.A., Garcia, R.I., (1988). "*The biology of the melanocyte*". In Advances in Pigment Cell Research (J. T. Bagnara, ed.), pp. 463-474. Alan Liss, New York.

- Sealy, R.C., Felix, C.C., Hyde, J., Swartz, H.M., (1980). "Structure and reactivity of melanins: Influence of free radicals and metal ions". In *Free Radicals in Biology* (W.A. Pryor, ed.) Vol. 4, pp. 209-259. Academic Press, New York.
- Sealy, R.C., Hyde, J.S., Felix, C.C., Menon, I.A., Prota, G., (1982). "Eumelanins and pheomelanins: Characterization by electron spin resonance spectroscopy". Science **217**, 545-547.
- Sams, W.M. and Epstein, H.H., (1965). "The affinity of melanin for chloroquine". J. Invest. Dermatol. **45**, 482.
- Satanove, A., (1965). "Pigmentation due to phenothiazines in high and prolonged dosage". J. Amer. Med. Ass., 191, 263.
- Senoh, S., Witkop, B., (1959). "Non-enzymatic conversion of dopamine to norepinephrine and trihydroxyphenethylamines". J. Chem. Soc. **81**, 6222-6230.
- Senoh, S., Witkop, B., (1959). "Formation and rearrangements of aminochromes from a new metabolite of dopamine and some of its derivatives". J. Am. Chem. Soc. **81**, 6231-6240.
- Schultz, T. (1986). "Chelation of 5,6-dihydroxyindole with divalent metals". J. Invest. Dermatol. **87**, 406.
- Sichel, G., (1988). "Biosynthesis and function of melanins in hepatic pigmentary system". Pigment Cell. Res. **1**, 250-258.
- Stein, W.D., (1955). "Chemical composition of the melanin granule and its relation to the mitochondrion". Nature **175** 256.
- Takahashi, H., Fitzpatrick, T.B., (1966). "Large amounts of dihydroxyphenylalanine in the hydrolysate of melanosomes from Harding-Passey mouse melanoma". Nature **209**, 888-890.
- Thomas, M., (1955). "Melanins". In *Modern Methods of Plant Analysis* (Paech K., and Tracey, M.V., eds.), Vol. 4, pp. 661-975. Springer-Verlag, Berlin.
- Thomson, R.H., (1962). "Melanins". In *Comparative Biochemistry* (Florkin M., and Mason H.S., eds.), Vol. 3, pp. 727-753. Academic Press, New York.
- Woert(van), M.H., Prasad, K.N., Borg, D.C., (1967). "Spectroscopic studies of substantia nigra pigment in human subjects" J. Neurochem. **14**, 707; Life Science **6**, 2605 (1967).

- Waite, H., (1983). "Evidence for a repeating 3,4-dihydroxy-phenylalanine and hydroxyproline-containing decapeptide in the adhesive protein of the mussel". Mytilus edulis. L.J. Biol. Chem. 258, 2911-2915.
- Waykamatsu, K., Ito, S., Magatsu, T., (1990). "Quantitative analysis of neuromelanin based on its biogenesis". XIV Int. Pigment Cell Conference, Kobe, Japan, p. 125.
- Wille, E., Lüttke, W., (1971). "4,4,4'-Tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bipyrrolidine-3,3-dione, a compound having the basic chromophore system of indigo". Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 10, 803-804.
- Wheeler, M.H., Bell, A.A., (1988). "Melanins and their importance in pathogenic fungi". Curr. Top. Med. Mycol. 2, 338-387.
- Wyman, L.C., (1924). "Blood and nerve as controlling agents in the movements of melanophores". J. Exp. Zool. 39, 73-132.
- Wasterstrom, S.A., (1984). "Accumulation of drugs on inner ear melanin". Scand. Audiol. 1-40.
- Weatherhead, B., (1982). "The pineal gland and pigmentation". In *Physiology and Pathophysiology of the Skin* (A. Jarret, ed.), pp. 2165-2179. Academic Press, New York.
- Young, T.E., Babbitt, B.W., (1983). "Electrochemical study of the oxidation of α -methylnoradrenaline, and dopamine". J. Org. Chem. 48, 562-566.
- Young, T.E., Oriswold, J.R., Hulbert, M.H., (1974). "Melanin 1. Kinetics of oxidative cyclization of dopa to dopachrome". J. Org. Chem. 39, 1980-1982.
- Zelickson, A.S., Zeller, H.C., (1964). "A new and unusual reaction to chlorpromazine". J. Amer. Med. Ass. 188, 394.
- Zecca, L., Mecacci, C., Seraglia, R., Parati, E., (1992). "The chemical characterization of melanin contained in substantia nigra of human brain". Biochim. Biophys. Acta 1138, 6-10.
- Ziechmann, W., (1980). "Huminstoffe". Verlag. Chemie, Weinheim.
- Zeise, L., (1991). "Bio-analytical studies of eumelanins". Ph. D. Thesis. John Hopkins University, Baltimore, Maryland.
- Zimmermann, A.A., Becker, S.W., Jr., (1959). "Melanoblast and melanocytes in fetal Negro skin". Monogr. Med. Sci. 6, 1-59.

FISICA

- Aime, S., Crippa, P.R., (1988). "¹³C solid-state cross polarization magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance spectra of natural and synthetic melanins". Pigment Cell Res. 1, 355-357.
- Aime, S., Fasano, M., Croombridge, C., (1990). "Solid-state carbon-13 NMR characterization of melanin free acids from biosynthetic and natural melanins". Gazz. Chim. Ital. 120, 663-664.
- Allegri, G., Biasolo, M., Fison, G., Pelli, B., Traldi, P., (1987). "Collisional spectroscopy in structural characterization of melanins" 1. Pigment Cell Res. 1, 87-93.
- Allegri, G., Biasolo, M., Fison, G., Pelli, B., Traldi, P., (1988). "Collisional spectroscopy in structural characterization of melanins 2. Laser desorption experiments on bio and synthetic tryptophan melanins". Biomed. Environ. Mass. Spectrom. 15, 353-355.
- Allegri, G., Arban, R., Costa, C., Biasolo, M., Curcuruto, O., Pozan, A., Traldi, P., (1990). "Fast atom bombardment mass spectrometry of dopamine melanogenesis intermediates" Pigment Cell Res. 3, 181-186.
- Allen, B.T., Ingram, D.J.E., (1961) "The investigation of the unpaired electron concentrations produced in large molecules by ultraviolet irradiation" in Blois, Brown, Lemmon, Lindblom, Weinbluth "Free Radicals in biological systems" 211, AP, New York.
- Blois, M.S., (1965). "Random polymers as a Matrix for Chemical evolution" in S.W. Fox, The origins of prebiological systems, A.P., New York.
- Brodsky, M.H., (1979). "Amorphous semiconductors" Springer, Berlin.
- Blois, M.S., Zahlan, A.B., Maling (1964). "Electron spin resonance studies on melanin". Biophys. J. 4, 471.
- Blois, M.S., (1965). "Random polymers as a matrix for chemical evolution". In: The origins of Prebiological systems, ed. Fox, S.W., AP, New York p. 19.

- Blois, M.S., (1969). "Recent developments in the physics and chemistry of the melanins". In: The biologic effects of ultra-violet Radiation. Ed. Urbach, F., Pergamon Press, Oxford p. 299.
- Bonner, T.G., Duncan, A., (1962). "Infrared spectra of some melanins". Nature 194, 1078.
- Bowen, E.J., (1965). "Recent progress in Photobiology". Blackwell Oxford.
- Baradani, L., Bridelli, M.G., Carbucicchio, M., Crippa, P.R., (1982). "Comparative Mössbauer and infrared analysis of iron-containing melanins". Biochim. Biophys. Acta 716, 8-15.
- Bibang, R., Arnaud, R., Lemaire, J., Deflandre, A., Lang, G., (1989). "Electron spin resonance study of photoinduced radicals in various eumelanin in solid matrix". Pigment Cell Res. 2, 395-400.
- Bibang, R., Arnaud, R., Lemaire, J., Deflandre, A., Lang, G., (1989) "Electron spin resonance of eumelanin from: Photoinduced radicals in solid matrix". Pigment Cell Res. 2, 387-394.
- Bridelli, M.G., DeMattei, M., Levi, A.C., (1982). "Preliminary spectroscopic studies on the neuromelanin pigment of human substantia nigra nucleus". It. J. Biochem. 31, 315-321.
- Bridelli, M.G., Deriu, A., Ito, A.S., (1986). "X-ray and Mössbauer investigation of iron-containing melanosomes". Hyperf. Inter. 29, 1395-1398.
- Bridelli, M.G., Crippa, P.R., Uguzzoli, F., (1991). "X-ray diffraction studies on melanins in lyophilized melanosomes". Pigment Cell Res. 3, 187-191.
- Blois, M.S., Zahlan, A.B., Maling, J.E., (1964). "Electron spin resonance studies on melanin". Biophys. J. 4, 471-490.
- Bassett, C.A.L., (1965). "Electrical effects in bone". Scientific American, October, p. 18-26.
- Bartlett, P.N., et al, (1989) "The electrochemistry of the cytochrome c at a conducting polymer electrode". J. Electroanalytical. Chem. 261, 471.
- Berlin, A., Canavesi, A., Pagani, G., Schiavon, G., Zecchini, S., Zotti, G., (1996) "2,2'-spaced-dipyrroles: electronic and steric effects of the spacers on band gaps and conductivities of the corre-

- sponding polymers*". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.413 (Materials Research Society)
- Berlin, A., Canavesi, A., Pagani, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Zotti, G., (1997) "*Low band-gap pyrrole-based conducting polymers*". Synthetic Metals 84, 451.
- Berlin, A., Canavesi, A., Schiavon, G., Zecchin, S., Zotti, G., (1996) "*Electrooxidation Products of Methylindoles: Mechanism and structures*". Tetrahedron 52, 7947.
- Chedekel, M.R., (1982). "*Photochemistry and photobiology of epidermal melanins*". Photochem. Photobiol. 35, 881-885.
- Chedekel, M.R., Zeise, L., (1988). "*Sunlight, melanogenesis and radical in the skin*". Lipids 23, 587-591.
- Chedekel, M.R., Post, P.W., Diebel, R.M., Klaus, M., (1977). "*Photodestruction of pheomelanin*". Photochem. Photobiol 26, 651-653.
- Commoner, B., Townsend J., Pake, G., (1954). "*Free radicals in biological materials*". Nature 174, 689.
- Cope, F.W., Sever, R.J., Polis, B.D., (1963). "*Reversible free radical generations in the melanin granules of the eye by visible light*". Arch. Biochem. Biophys. 100, 71.
- Culp, C.H., Eckels, D.E., Sidles, P.H., (1975). "*Threshold switching in melanin*". J. Appl. Phys. 46, 3658.
- Costantini, C., Testa, G., Crescenzi, O., D'Ischia, M., (1994) "*Photochemical ring contraction of dihydro-1,4-benzothiazines*". Tetrahedron Letters 35, 3365.
- Culp, C.H., Eckels, D.E., Sidles, P.H., (1975). "*Threshold switching in melanin*". J. Appl. Phys. 46, 3658-3659.
- Currell, D.L., Zechmeister, L. (1958). "*On the Ultrasonic Cleavage of some Aromatic and Heterocyclic Rings*" J. Am. Chem. Soc. 80 205.
- Clark, M.B.J., Gardella, J.A.J., Schultz, T.M., Patil, D.G., Salvati, L.J., (1990). "*Solid-state analysis of eumelanin biopolymers by electron spectroscopy for chemical analysis*". Anal. Chem. 62, 949-956.
- Cope, F.W., Sever, R.J., Polis, B.D., (1963). "*Reversible free radical generation in the melanin granules of the eye by visible light*". Arch. Biochem. Biophys. 100, 171-177.

- Drager, U.C., Balkema, G.W., (1987). "Does melanin do more than protect from light?" Neurosci. Res. **6S**, 75-86.
- Donaldsson, J., McGregor, D., La Bella, F., (1982). "Manganese neurotoxicity: A model for free radical mediated neurodegeneration?" Can. J. Physiol. Pharmacol. **60**, 1398-1405.
- Darrow, K.K., (1954). "I semiconduttori". Endeavour **XIII** N. 50 pp. 101-106.
- Felix, C.C., Hyde, J.S., Sarna, T., Sealy, R.C. (1978). "Melanin photo-reaction in aerated media: Electron spin resonance evidence for production of superoxide and hydrogen peroxide". Biochem. Res. Commun. **84**, 335-341.
- Felix, C.C., Hyde, J.S., Sarna, T., Sealy, R.C. (1978). "Interactions of melanin with metal ions: Electron spin resonance evidence for chelate complexes of metal ions with free radicals". J. Am. Chem. Soc. **100**, 3922-3926.
- Filatovs, J., McGinness, J., Corry, P., (1976). "Thermal and electronic contributions to switching in Melanins". Biopolymers **15**, 2309.
- Galvao, D.S., Caldas, M.J., (1988). "Polymerization of 5,6-indolequinone: A view into the band structure of melanins". J. Chem. Phys. **88**, 4088-4091.
- Galvao, D.S., Caldas, M.J., (1990). "Theoretical investigation of model polymers for eumelanins. II. Isolated defects". J. Chem. Phys. **93**, 2848-2853.
- Galvao, D.S., Caldas, M.J., (1990). "Theoretical investigation of model polymers for eumelanins. I. Finite and infinite polymers". J. Chem. Phys. **92**, 2630-2636.
- Gan, E.V., Haberman, H.F., Menon, I.A., (1974). "Oxidation of NADH by melanin and melanoproteins". Biochim. Biophys. Acta **370**, 62-69.
- Gan, E.V., Haberman, H.F., and Menon, I.A. (1976). "Electron transfer properties of melanin". Arch. Biochem. Biophys. **173**, 666-672.
- Gan, E.V., Haberman, H.F., Menon, I.A., (1977). "Electron transfer properties of melanin". Br. J. Dermatol. **96**, 25-28.
- Goodings, E.P., (1975). "Polymeric conductors and super conductors". Endeavour **XXXIV**, N. 123, September, pp. 123-130.

- Hervè, M., Hirschinger, J., Granger, P., Gilard, P., Deflandre, Goetz, N., (1994). "A ^{13}C solid state NMR study of the structure and autoxidation process of natural and synthetic melanins". Biochim. Biophys. Acta 1204, 19.
- Hempel, K., (1969). "Biosynthesis of melanin". In: The Biologic Effects of Ultraviolet Radiation, ed. F. Urbach Pergamon Press, Oxford, p. 305.
- Huong, R.L., Goh, S.H., Ong, S.H., (1974). "The Chemistry of free Radicals". Edward Arnold, London pp. 1-244.
- Jacques, S.L., McAuliffe, D.J. (1991). "The melanosome: Threshold temperature for explosive vaporization and internal absorption coefficient during pulsed laser irradiation". Photochem. Photobiol. 53, 769.
- Jerome, D., Caron, L.G., (1987). "Low-Dimensional conductors and superconductors". Nato Asi Series Series B. Physics Vol.155, Plenum Press pp.1-389.
- Kurtz, S.K., Albrecht, L., Schultz, T., Wolfram, L.J., (1987). "The Physical origin of Color in melanin pigment dispersions". Pigment Cell Res 1, 261; see also J. Invest. Derm. 87, 401A (1986).
- Kollias, N., Bacqer, A., (1985). "Spectroscopic characteristics of human melanin in vivo". J. Invest. Dermatol. 85, 38-42.
- Kollias, N., Bacqer, A., Chedekel, M.R., (1988). "In vivo spectroscopic investigation of UVB induced melanogenesis". Photochem. Photobiol 47, 95.
- Kollias, N., Sayre, R.M., Zeise, L., Chedekel, M.R., (1991). "Photoprotection by melanin". J. Photochem. Photobiol. N. Biol 9, 135-160.
- Kono, R., Yamaoka, T., Yoshizaki, H., McGinness, J.E., (1979). "Acoustic and dispersion of sound waves in diethylamine melanin". J. Appl. Phys. 50, 1236-1244.
- Koch, W.H., Chedekel, M.R., (1987). "Photochemistry and photobiology of melanogenic metabolites: Formation of free radicals". Photochem. Photobiol 46, 229-238.
- Kurtz, S.K., Albrecht, L., Schultz, T., Wolfram, L.J., (1987). "The physical origin of color in melanin pigment dispersions". Pigment Cell Res. 1, 261-262.

- Kurtz, S.K., Wolfram, L., Albrecht, L., (1989). "A contribution to understanding the nature of hair color". Scientific Seminar of the Society of Cosmetic Chemists, Orlando, Florida.
- Kalyanaraman, B., Felix, C.C., Sealy, R.C., (1985). "Semiquinone - anion radicals of catechol (amine)s, catechol estrogens, and their metal ion complexes". Environ Health Perspect. 64, 185-198.
- Kalyanaraman, B., Korytowski, W., Pilas, B., Sarna, T., Land, E.J., Truscott, T.G., (1988). "Reactions between ortho-semiquinones and oxygen: Pulse radiolysis, electron spin resonance, and oxygen uptake studies". Arch. Biochem. Biophys. 266, 277-284.
- Kresin, V.Z., Little, W.A., (1990). "Organic superconductivity" Plenum Press, New York, pp. 1-386.
- Keynes, R.D., (1956). "La produzione di elettricità nei pesci". En-deavour XV N. 60.
- Longuet-Higgins, H.C., (1960). "On the origin of the free radical properties of melanins". Arch. Biochem. Biophys. 86, 231.
- Little, W.A., (1965). "Superconductivity at Room Temperature". Scientific American 212, pp. 21-27.
- Mason, H.S., Ingram, D.J.E., Allen, B., (1960). "The free radical property of melanins". Arch. Biochem. Biophys. 83, 225.
- Mulay, I.L., Mulay, L.N., (1967). "Magnetic susceptibility and electron spin resonance absorption spectra of mouse melanomas S91 and S91A". J. Natn. Cancer Inst. 39, 735.
- McGinness, J., Corry, P., Proctor, P., (1974). "Amorphous semiconductor switching in Melanins". Science 183, 853.
- McGinness, J.E., Corry, P.M., Armour, L., (1977). "Melanin binding drugs and ultrasonic induced cytotoxicity". Pigment Cell 2 316.
- McGinness, J., Proctor, P., (1973). "The importance of the fact melanin is black". J. Theor. Biol 39, 677-678.
- Mason, H.S., Fowlks, W.L., Peterson, E., (1955). "Oxygen transfer and electron transport by the phenolase complex". J. Am. Soc. 77, 2914-2915.

- Menon, A. Gan, E. V., Haberman, H. F., (1976). "*Electron transfer properties of melanin and melanoproteins*". In *Unique Properties of Melanocytes* (V. Riley, ed.), Vol. 3, pp.69-81. Karger, Basel.
- Menon, A., Leu, S. L., Haberman, H. F., (1977). "*Electron transfer properties of melanin. Optimum conditions and the effects of various chemical treatments*". Can. J. Biochem. 55, 783-787.
- Menon, A., Persad, S., Ranadive, N. S., Haberman, H. F., (1985). "*Photobiological effects on eumelanin and pheomelanin*". In *Pigment Cell 1985: Biological, Molecular and Clinical Aspects of Pigmentation* (J. T. Bagnara, S.N. Klaus, E. Paul, and M. Scharl, eds.), pp. 77-85. University of Tokyo Press.
- Miyake, Y., Izumi, Y., Tsutsumi, A., Jimbow, K. (1986). "*Chemico-physical properties of melanin*". IV. In *Structure and Functions of Melanins* (K. Jimbow, ed.), Vol. 2, pp. 3-18. Fuji. Shoin Co. Ltd., Sapporo, Japan.
- Mizutani, U., Massalski, T., McGinness, J. E., Corry, P. M., (1976). "*Low temperature specific heat anomalies in melanins and tumour melanosomes*". Nature 259, 505-507.
- Okazaki, M., Kuwata, K., Miki, Y., Shiga, S., Shiga, T., (1985). "*Electron spin relaxation of synthetic melanin and melanin-containing human tissues as studied by electron spin echo and electron spin resonance*". Arch. Biochem. Biophys. 242, 197-205.
- Pathak, M. A., (1967). "*Photobiology of melanogenesis: Biophysical aspects*". In *Advances in Biology of Skin* (W. Montagna and F. Hu, eds.), Vol. 8, pp. 397-420. Pergamon Press, Oxford.
- Pathak, M. A., Stratton, K., (1968). "*Free radicals in human skin before and after exposure to light*". Archiv. Biochem. Biophys. 123, 468-476.
- Pullman, A., Pullman, B., (1961). "*The band structure of melanins*". Biochim. Biophys. Acta 54, 384-385.
- Pandey, P. C., (1988) "A new conducting Polymer coated Glucose sensor". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84, 2259.
- Peter, M. G., (1989). "*Chemical modification of biopolymers by quinones and quinones methides*". Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 28, 555-570.

- Peter, M.G., Förster, H., (1989). "*The structure of eumelanins: Identification of composition patterns by solid-state NMR spectroscopy*". Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 28, 741-743.
- Parks, R.D., (1965). "*Quantum effects in superconductors*". Scientific American, Ott. 1965 pp. 57-67.
- Pagani, G.A., (1994). "*Heterocycle-based electric conductors*" in Heterocycles, vol.37, n.3.
- Rabenau, A., (1966). "*I problemi chimici negli studi sui semiconduttori*". Endeavour XXV, pp. 158-165.
- Richards, R.E., (1975). "*Nuclear magnetic resonance spectroscopy of biochemical materials*". Endeavour XXXIV, N. 123, pp. 118-122.
- Slawinska, D., Slawinska, J., (1982). "*Electronically excited molecules in the formation and degradation of melanins*". Physiol. Chem. Phys 14, 363-374.
- Simmons, J.E., (1968). "*Electrical conduction in thin insulating films*". Endeavour XXVII, N. 102, pp. 138-143.
- Skotheim, T.A., (1986). "*Handbook of Conducting Polymers*" Dekker, M. Inc., New York
- Treccani, Enciclopedia Scienze Fisiche (1995) Di Mauro E., Cava dei Tirreni (SA) p. 361.
- Taliani, C., Ruani, G., Zamboni, R., (1992) "*Fullerenes: status and perspectives*". World Scientific, Singapore pp. 1-233.
- VanWoert, M.H., Prasad, K.N., Borg, D.C., (1967). "*Spectroscopic studies of substantia nigra pigment in human subjects*". J. Neurochem 14, 707-716.
- Warren, B.E., (1969). "*X-rays diffraction*". Addison-Wesley, New York.
- Williams-Smith, D.L., Dunne, L.J., Evans, S., Pritchard, R.G., Evans, E.L. (1976). "*X-ray photoelectron spectroscopy and the structure of melanins*". FEBS letters 69, 291.
- Wolbarsht, M.L., Walsh, A.W., George, G., (1981). "*Melanin, a unique biological absorber*". Appl. Opt. 20, 2184-2186.

- Wilczok, T., Bilinska, B., Buzman, E., Kopera, M. (1984).
"Spectroscopic studies of chemically modified synthetic melanins". Arch. Biochem. Biophys. **231**, 257-262.
- Wolff, K., Jimbow, K., Fitzpatrick, T.B. (1974). "Experimental pigment donation in vivo". J. Ultrastruct. Res. **47**, 400-419.
- Wolfram, L.J., (1981). "The reactivity of human hair. A review". In Hair Research (C. Orfanos and W. Montagna, eds.), pp. 479-500. Springer-Verlag, Berlin.
- Wolfram, L.J., Albrecht, L., (1987). "Chemical and photo bleaching of brown and red hair". J. Soc. Cosmet. Chem. **82**, 179-184.
- Wolfram, L.J., Hall, H., Hui, I., (1970). "The mechanism of hair bleaching". J. Soc. Cosmet. Chem. **21**, 875.
- Wolfram, L.J., Patil, D., Albrecht, L., (1986). "Photochemical properties of pheo- and eumelanins". J. Invest. Dermatol. **87s**, 396.
- Zajac, G.W., Gallas, J.M., Alvarado-Swaisgood, A.E., (1994).
"Tunneling microscopy verification of an X-ray scattering-derived molecular model of tyrosine - based melanin". J. Vac. Sci. Technol. **12**, 1512.

IL FONDO CESÀRO: COSTITUZIONE, RECUPERO E CONSISTENZA

Nota di L.Carbone* - G.Cardone* - F.Palladino**

Presentata dal socio Luciano Carbone
(Adunanza del 8 novembre 1997)

Riassunto - Nella presente nota vengono descritte la storia e la consistenza del fondo Ernesto Cesàro, recentemente acquisito dal Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R. Caccioppoli" dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

Abstract - In this work we describe the history and the contents of Ernesto Cesàro' *Nachlass*, recently given to Department of Mathematics and Applications "R. Caccioppoli" of the University of Naples "Federico II".

* Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R.Caccioppoli", Complesso Monte S. Angelo, Edificio T, Via Cintia, 80126 Napoli.

** Università degli Studi di Salerno - Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione e Matematica Applicata - via Salvador Allende, 84081 Baronissi (SA).

1. STORIA DEL FONDO

1.1 - La costituzione del fondo

Il 12 settembre 1906 moriva Ernesto Cesàro¹. Le circostanze della sua morte vennero così descritte nella cronaca di un giornale dell'epoca:

"L'illustre professore stava sulla rotonda dello stabilimento balneare Monaco, a Torre Annunziata, dove aveva già fatto un bagno con mare piuttosto agitato, allorché un suo figlioletto a nome Mario, tredicenne [ma leggasi Manlio, diciassettenne, n.d.a.], poco esperto al nuoto, ha invocato aiuto per essersi sentito preso da un crampo. Il professore, che conversava con la moglie, altri due figli e vari amici, si è mezzo svestito e tuffato in acqua; ma, vinto dall'emozione, perché nel frattempo il piccolo Mario era scomparso, si è sentito mancare anche lui, e la moglie terrorizzata si è avveduta che affondava! Gli urli della signora, dei figli e degli astanti hanno indotto il bagnino dello stabilimento a tuffarsi per recare soccorso ai due naufraghi. Ma un'ondata furiosa ha allontanato il professore dal bagnino e questo è stato gettato sanguinante contro una palafitta. Allora quattro coraggiosi giovani, a nome Salvatore Tofano, Amedeo Caracciolo, Raffaele Coppola e Luigi Nasti, tutti di età inferiore ai venti anni, hanno messo in mare un'imbarcazione e sono riusciti, dopo molti pericolosi sforzi, a trascinare al lido il professore, agguantandolo per i capelli, e quindi a portare **in secco anche il bagnino**, che era boccheggianti. Il professore viveva ancora; si è tentata la respirazione artificiale, ma l'asfissia era già così

¹ Ernesto Cesàro (1859-1906). Per una sua biografia si veda: Perna A., *Ernesto Cesàro*, *Giornale di Matematiche*, 45, 1907, 299-332; riportata poi, con qualche leggera modificazione e riduzione, in *Opere scelte* (a cura dell'Unione Matematica Italiana) Roma, Cremonese, I, 1964-68, p. VI-XXXVIII.

profonda che dopo pochi minuti è sopravvenuta la morte. Ciò avveniva alle ore sedici e mezzo."

Un'altra cronaca aggiungeva che nel lanciarsi in mare Cesàro si era accasciato battendo col petto su di una trave.

La salma di Manlio fu rinvenuta verso le 7 del giorno successivo presso gli scogli dell'Oncino, tra le alghe, irriconoscibile, da un cocchiere, Aniello Formisano.

L'emozione che i fatti suscitavano fu altissima. Ancora in alcune cronache d'epoca si legge:

"Giovedì ebbero luogo le esequie. I negozi rimasero chiusi in segno di lutto. Dal balcone del municipio pendeva la bandiera abbrunata. Il Sindaco avv. Pelagio Rossi pubblicò un commovente manifesto, in cui ricordava i meriti dell'estinto ed invitava la cittadinanza alle esequie. I teatri rimasero chiusi. Alle ore 18, le salme del Prof. Cesàro e del figliuolo scesero nell'atrio. Una folla enorme, muta e reverente, assisteva al mesto corteo. La cassa mortuaria era portata a spalla dagli studenti della scuola di applicazione degli ingegneri. (...) Il Corteo, imponentissimo, percorse Via del Popolo, Corso Umberto I, Corso Garibaldi, Via dei Sepolcri. Le vie erano gremitte, il lavoro nella intera città fu sospeso e tutti si riversarono per le piazze, sui balconi e persino sui tetti. Molte signore e popolane, al passaggio del corteo, piangevano.

Il corteo procedeva così: banda municipale, un plotone di Guardie Municipali, gli studenti Universitari con bandiera, gli studenti dell'Istituto Parini con bandiera. Veniva poscia il carro funebre. Reggevano i cordoni, il Sindaco avv. Rossi, il senatore Siacci, il senatore Fergola, il Prof. Paladino, il Prof. Ogliandolo, il Prof. P. Del Pezzo duca di Caianiello, il Prof. Bassani, il colonnello Orasi. (...) Chiudeva il corteo l'Associazione della R.Fabbrica d'armi con bandiera e la Camera del lavoro col suo labaro rosso."

Nell'atmosfera di viva commozione che si determinò le iniziative intraprese per onorare il defunto ed assistere la famiglia nella durissima situazione economica creatasi furono numerose.

In occasione del trigesimo fu pubblicato un giornale commemorativo.

Il Consiglio Comunale di Torre Annunziata deliberò di abbrunare per tre mesi l'aula consiliare, di dedicare una piazza, di elevare un ricordo marmoreo sulla tomba del defunto.

L'Università si propose di erigere a sua volta un busto.

Un sacerdote, padre Leonardo De Martino, compose una lunga poesia epigrafica.

La Camera dei Deputati il 28 maggio 1907, su proposta del deputato Alessandro Guarracino, votò una legge che assegnava una pensione alla vedova Angelina.

Naturalmente si resero necessarie commemorazioni di natura scientifica presso le numerose accademie italiane e straniere delle quali era socio. Particolarmente rilevante ed urgente erano quelle da approntare per l'Accademia dei Lincei e l'Accademia Reale di Napoli nella cui attività Cesàro si era più impegnato: si assunsero il compito Valentino Cerruti, uno dei maestri più amati da Ernesto Cesàro sempre vicino in tutte le difficoltà, e Pasquale Del Pezzo, amico fin dai primi studi universitari, padrino insieme con Benedetto Croce nel duello sostenuto da Cesàro con Capocci, compagno nell'ultimo tragitto durante il quale aveva retto il cordone del feretro.

A tale scopo occorreva ricostruire, precisando le notizie note oralmente e i curricula parziali esistenti, la formazione culturale con le esperienze di studio e di ricerca a Liegi, Roma, Palermo e Napoli, le relazioni e il complesso dell'attività scientifica, i dati biografici.

Occorreva inoltre aiutare i familiari a riordinare il materiale scientifico individuando in particolare i lavori lasciati in sospeso, manoscritti o in bozze.

Esisteva infine un'ultima e non minore esigenza: date le condizioni economiche difficili della famiglia, era necessario approntare per la vendita gli estratti dei lavori e le copie delle opere ancora in possesso dei Cesàro (una delle opere, la *Geometria intrinseca*, era stata pubblicata a spese dell'autore).

Ad assumersi questi compiti, insieme con Mario, il figlio maschio di Ernesto maggiore di età, fu Alfredo Perna, coadiutore alla cattedra di Calcolo Infinitesimale tenuta da Cesàro.

Il lavoro svolto fu lungo, impegnativo e meticoloso.

Fu eseguita una ricognizione dell'epistolario e ne fu redatto un indice cronologico. Fu effettuata una ricognizione della biblioteca e anche di questa fu redatto un indice per autore. Furono ordinate le minute dei lavori scientifici e delle questioni matematiche risolte o proposte da Cesàro su varie riviste e ne fu redatto un elenco cronologico. Fu costituito un dossier degli atti ufficiali concernenti il defunto. Furono raccolti gli appunti manoscritti, gli estratti, il materiale familiare. Furono infine individuate le copie di articoli e di volumi da destinare alla vendita.

Alfredo Perna poté così anche pubblicare sul "Giornale di Matematiche", nel 1907, un'ampia biografia di Cesàro che sarebbe stata riedita quasi integralmente da Carlo Miranda, curatore, nel centenario della nascita delle *Opere scelte* di Cesàro per conto dell'Unione Matematica Italiana.

Con i lavori eseguiti da Mario Cesàro e Alfredo Perna il fondo Cesàro poteva dirsi virtualmente costituito.

1.2 - La conservazione e il recupero del fondo

Non appena costituito, il fondo subì un consistente pericolo: le condizioni economiche della famiglia inducevano infatti a prendere in esame la vendita dei volumi e degli estratti; tuttavia motivi ideali ed affettivi prevalsero e la vendita non avvenne.

Forse in una famiglia nella quale due membri, Ernesto e Giuseppe, avevano posseduto forti doti matematiche non si escluse la possibilità che questo gusto riaffiorasse e già il giovane Giulio mostrava notevoli propensioni: allievo ingegnere presso l'Università di Liegi, come il padre Ernesto, cadrà, a 22 anni, il 24 novembre 1915 colpito da una granata sul fronte italiano.

Il fondo venne custodito dalla vedova Angelina Cesàro che sarebbe morta nel 1930 e dal figlio Mario che ne continuò con amore il riordino; fu anche recuperata parte della corrispondenza di Ernesto con i fratelli.

Col passare degli anni si aggiunsero anche altri nuclei concernenti vari membri della famiglia. Alla morte di Mario, nel 1970, il fondo passò in possesso di Vittoria Cesàro, figlia del fratello Lucio, ma allevata da Mario.

Vittoria Cesàro, trasferitasi dal 1964 a Milano per motivi di lavoro, continuò a custodirlo nell'abitazione già occupata dallo zio Mario; varie necessità, però, ne imposero il trasferimento provvisorio in un locale terraneo annesso. Da tale trasferimento il fondo risultò profondamente scompaginato.

La stessa Vittoria Cesàro convintasi della necessità ormai di reperire per il fondo una collocazione presso un'istituzione scientifica, dopo alcuni contatti con la Facoltà di scienze dell'Università di Salerno attraverso il professore G.Vitiello, con la Società Napoletana di Storia Patria, attraverso il professore M.Torrini, si orientò verso il Dipartimento di matematica e Applicazioni "R.Caccioppoli" dell'Università di Napoli "Federico II", ultima sede accademica di Cesàro.

Il trasferimento del fondo fu curato nel 1987 da L.Carbone, G.Gerla, F.Palladino.

Nella scelta del materiale furono esclusi i nuclei pian piano addizionatisi, eccezion fatta per i documenti inerenti la famiglia: si effettuò così "grosso modo" un taglio cronologico intorno al 1910.

Dal momento del trasferimento alla fine del 1992, si è proceduto al riordino e alla catalogazione del materiale trasportato. Il lavoro è stato eseguito

essenzialmente dal dottor S. Bagnulo e dai signori G. Avallone e I. Lombardi, per quanto riguarda il materiale più propriamente bibliotecario (volumi ed estratti), e dagli autori della presente relazione per quanto concerne l'epistolario e la documentazione matematica e familiare.

Negli anni intercorsi tra la morte di Ernesto Cesàro e il suo recupero, il fondo non è stato comunque completamente dimenticato.

In varie occasioni è stato utilizzato per la preparazione di biografie commemorative. Ad esso hanno anche attinto le dottoresse E. Ciatti e R. Auriemma nel corso della loro tesi di laurea sotto la guida del professor A. Drago².

Esso ha subito così sorte analoga a quella della figura di Ernesto Cesàro, mai completamente dimenticata, mai completamente messa a fuoco.

A tale proposito vale la pena riportare due osservazioni, l'una di G.H. Hardy, l'altra di B.B. Mandelbrot.

Dice Hardy nel suo *Divergent Series*³ del 1949:

In modern times it [i.e. la definizione di sommabilità secondo Cesàro di una serie divergente] was used implicitly by Frobenius and Hölder in 1880 and 1882; but it does not seem to have been stated formally as a definition until 1890 when Cesàro published a paper⁴ on the multiplication of series in which, for the first time, a 'theory of divergent series' is formulated explicitly. 'Lorsque s_n sans tendre vers une limite admet une valeur moyenne s finie et

² Cfr. Auriemma R.- Ciatti E.- Drago A., *E. Cesàro: messa a punto bio-bibliografica e rinvenimento di inediti*, Atti del 3^o Convegno Nazionale di Storia della Fisica, a cura di F. Bevilacqua e A. Russo, Palermo, 1982, p. 129-133.

³ Cfr. Hardy G.M., *Divergent Series*, Clarendon Press, Oxford, 1949, p. 8.

⁴ Cfr. Cesàro E., *Sur la multiplication des series*, Bulletin des sciences mathématique, (2) 14 1890.

déterminée nous dirons que la série $a_0+a_1+a_2+\dots$ est simplement indéterminée et nous conviendrons de dire que s est la somme de la série' (...) Cesàro goes on to consider series 'r-fois indéterminées', and proves a general theorem which will be prominent in Ch. X. Cesàro's paper has become famous and his language now seems almost absurdly modest: 'il résulte de là une classification des séries indéterminées qui est sans doute incomplète et pas assez naturelle...'. In fact this classification is entirely natural.

Mandelbrot nel suo *The fractal geometry of nature*⁵ del 1982 nota invece:

An alternative construction of the Koch island is given in Cesàro 1905, a work⁶ of such charm as to make me forget the hard search for the original (and the irritation at later finding it reprinted in Cesàro 1964). Here is a free translation of a few ecstatic lines. "This endless imbedding of this shape into itself gives us an idea of what Tennyson describes somewhere as the *inner* infinity, which is after all the only one we could conceive in Nature. Such similarity between the whole and its parts, even its infinitesimal parts, leads us to consider the triadic Koch curve as truly marvelous. Had it been given life, it would not be possible to do away with it without destroying it altogether for it would rise again and again from the depths of its triangles, as life does in the Universe".

⁵ Cfr. Mandelbrot E., *The fractal geometry of Nature*, Freeman and C, New York, 1982, p. 43.

⁶ Cfr. Cesàro E., *Remarques sur la courbe de Von Koch*, Atti della Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli (2) 12, n 15, 1905; in *Opere scelte*, II, p. 464 - 479.

1.3 - Le ricognizioni e i materiali editi del fondo

Fino ad oggi sono state già pubblicate o sono in corso di pubblicazione sia alcune descrizioni sommarie del fondo, in particolare del carteggio, sia alcune corrispondenze epistolari in esso contenute. Di queste pubblicazioni diamo qui di seguito un elenco.

(1) Descrizioni del fondo

- (1) Bagnulo S., Palladino F., *Sul recupero della corrispondenza del matematico Ernesto Cesàro (1859-1906)*, *Fridericiana*, 2, 1991, 115-123.
- (2) Carbone L., Cardone G., Palladino F., *Cesàro's Nachlass, Sciences et Techniques en Perspective* (in corso di pubblicazione).
- (3) Palladino F., *Sul recupero della corrispondenza del matematico E. Cesàro (1859-1906)*, *Aspetti della Matematica italiana del Novecento*, a cura di L. Carbone e A. Guerraggio, *La Città del Sole*, Napoli, 1995, 111-125.

(2) Corrispondenze epistolari

- (1) Carbone L., Cardone G., Palladino F., *La corrispondenza epistolare tra Ernesto Cesàro e Roberto Marcolongo*, *Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*, 61 1994, 123-188.
- (2) Carbone L., Cardone G., Mancuso S., *Il fenomeno della variazione della latitudine a corto periodo: gli studi di Arminio Nobile e la controversia con Ernesto Cesàro*, *Memorie della Società Astronomica Italiana* (in corso di pubblicazione). Contiene in appendice una lettera di A. Nobile e una lettera di V. Nobile a E. Cesàro.
- (3) Carbone L., Ferraro G., Palladino F., *The epistolary relationship between Charles Hermite and Ernesto Cesàro*, *Revue d'histoire des mathématiques*

(in corso di pubblicazione). Contiene una scelta delle lettere scambiate tra Hermite e Cesàro.

- (4) Carbone L., Ferraro G., Palladino F., *The epistolary human and scientific relationship between E. Catalan and E. Cesàro*, *Revue des Questions Scientifique* (in corso di pubblicazione). Contiene una scelta delle lettere di E. Catalan a E. Cesàro.
- (5) Carbone L., Nastasi P., Palladino F., *I carteggi Torelli-Cesàro, Landau-Cesàro, Cipolla-Cesàro e alcune questioni connesse*, *Nuncius*, 11, 1996, 151-225.
- (6) Ferraro G., Palladino F., *Giuseppe Battaglini matematico al tempo del Risorgimento d'Italia*, in *Scienze in Italia, 1840-1880. Una storia da fare*, *Quaderni Pristem / Documenti* 5, 1994, 123-156. Contiene in appendice le lettere di G. Battaglini ed A. Egg a E. Cesàro.
- (7) Palladino F., *Le lettere di Giuseppe Peano nella corrispondenza di Ernesto Cesàro*, *Nuncius* 8, fasc. 1, 1993, 250-285;
- (8) Palladino F., Tazzioli R., *Le lettere di Eugenio Beltrami nella corrispondenza di Ernesto Cesàro*, *Archive for history of exact sciences* 49, 1996, 321-353.

I materiali del fondo sono stati esposti nel corso di alcune manifestazioni di carattere storico e divulgativo.

A tale proposito si possono segnalare la giornata di studio "Testimonianze matematiche a Napoli" (Napoli, 19 marzo 1991) e l'esposizione "Lo studio delle curve a Napoli tra la fine del secolo XIX e gli inizi del secolo XX", (Napoli 6 novembre 1992 - 11 gennaio 1993). Per i cataloghi degli oggetti esposti si possono consultare

- (1) Carbone L., Palladino F., *Testimonianze matematiche a Napoli: Catalogo degli oggetti in esposizione* in *Testimonianze matematiche a Napoli* a cura di

L. Carbone e F. Palladino, Napoli, *La Città del Sole* (in corso di pubblicazione).

- (2) Carbone L., Cardone G., Morelli A., *Lo studio delle curve a Napoli tra la fine del secolo XIX e gli inizi del secolo XX: un'esperienza di divulgazione matematica*, *Periodico di Matematiche* (7) 3, 1996, 18-40.

I ritrovamenti effettuati nel fondo hanno infine consentito l'impostazione e l'approfondimento di varie ricerche, ad esempio sulle questioni evidenziate da Hardy e Mandelbrot, la nascita della teoria delle serie divergenti e del concetto di frattale e sulla costituzione delle raccolte di modelli e strumenti scientifici posseduti dal Dipartimento di Matematica napoletano. Si prevede che ulteriori materiali saranno editi in connessione con tali ricerche.

2. LA DESCRIZIONE DEL FONDO

I materiali del fondo coprono, naturalmente in massima parte, all'incirca quella trentina d'anni cruciali della vita di Cesàro: gli anni cioè dal 1873-74 alla sua morte.

In generale vi è una ottima concordanza tra gli elenchi di materiale stilato da Alfredo Perna e Mario Cesàro a suo tempo e le ricognizioni effettuate nei lavori attuali di riordino e catalogazione.

Un'eccezione vistosa è però costituita dal materiale librario di natura umanistica. Ben poco di esso infatti è ora presente nel fondo.

La descrizione che sarà data del fondo segue essenzialmente i criteri (ad albero) di catalogazione adottati.

Le voci fondamentali utilizzate sono riportate nella seguente tabella:

I - Libri e riviste

II - Opuscoli ed estratti

III - Epistolario

IV - Corsi

V - Bozze e minute

VI - Miscellanea Matematica

VII - Familiari

VIII - Varia

IX - Materiale frammentario

I - Libri e riviste

Nella ricognizione della biblioteca di Cesàro effettuata dopo la sua morte figuravano circa 700 volumi e una quarantina di riviste per un totale di 250 annate.

Nel fondo, come attualmente costituito, sono presenti un 350 volumi quasi tutti di natura scientifica, non essendo stati ritrovati in massima parte quelli di natura letteraria. Buon accordo vi è invece per quanto concerne le riviste. Si tratta per lo più di riviste, delle quali Cesàro era assiduo collaboratore o edite da Accademie di cui era socio. Di questi materiali esistono due cataloghi completi.

II - Opuscoli ed estratti

Cesàro agli inizi della sua carriera era solito raccogliere gli estratti e gli opuscoli che gli pervenivano in volumi rilegati che distingueva in due raccolte ciascuna ordinata progressivamente: Opuscoli Matematici e Miscellanea Matematica.

I volumi degli Opuscoli Matematici si sono conservati tutti, mentre taluni della serie Miscellanea sono andati dispersi.

In una seconda fase, a partire dal 1886 circa, forse per motivi economici, forse per il grosso numero e la varietà degli estratti che gli giungevano un po' da tutta Europa, egli non proseguì in quest'uso.

Complessivamente sono oggi presenti nel fondo circa 3000 estratti ed opuscoli. Di essi sono stati approntati cataloghi per autore e per anni di pubblicazione.

III - Epistolario

L'epistolario consta di oltre 3100 lettere. Le lettere destinate a Cesàro sono circa 2300 e risultano in ottimo stato di conservazione, ben leggibili salvo i naturali problemi d'interpretazione di singole grafie.

Le lettere spedite da Cesàro sono invece in cattivo stato di conservazione e generalmente di difficile comprensione: si tratta di minute annotate con grafia assai irregolare e per lo più in maniera abbreviata, in margine ad appunti, fatture, documenti privati, altre lettere. Fanno eccezione le lettere inviate ad alcuni parenti: si tratta in questo caso delle copie effettivamente spedite e in seguito recuperate. Sono complessivamente circa 500.

Per individuarne i destinatari che per lo più non appaiono con evidenza si è effettuata un'analisi minuziosa del contenuto, dello stile, delle indicazioni cronologiche, topografiche, onomastiche. I dati ottenuti sono stati naturalmente riscontrati con le componenti dello stesso fondo Cesàro e più specificatamente

- (a) con l'epistolario stesso, nella sua sottosezione "Mittenti",
- (b) con la sezione opuscoli ed estratti.

Alcuni riscontri sono stati effettuati sugli epistolari contenuti in fondi relativi a corrispondenti di Cesàro, sia direttamente, sia attraverso i materiali editi. Più specificatamente sono stati consultati:

- (a) il fondo Catalan custodito presso la Biblioteca Universitaria di Liegi e parzialmente edito da Jongmans F. in *Quelques pièces choisies dans la correspondance d'Eugene Catalan*, Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège, 50, 1981, 287-309;

(b) il fondo Cremona custodito presso il Dipartimento di Matematica "G.Castelnuovo" dell'Università di Roma "La Sapienza", parzialmente edito a cura di autori vari in *La corrispondenza di Luigi Cremona (1830-1903)*, Serie di Quaderni della Rivista di Storia della Scienza, N.1, 1992 e N.3, 1994;

(c) il fondo Genocchi custodito presso la biblioteca comunale "Passerini Landi" di Piacenza, per il quale si può utilmente consultare: *Angelo Genocchi e i suoi interlocutori scientifici. Contributi all'epistolario*, a cura di A.Conte e L.Giacardi, Torino, Deputazione Subalpina di Storia Patria, 1991;

(d) il fondo Hermite in Archives de l'Académie des Sciences di Parigi, e i manoscritti della Bibliothèque de l'Institut de France dove sono state rinvenute due lettere di Cesàro a G.H.Halphen;

(e) il fondo Marcolongo custodito presso il Dipartimento di Matematica "G.Castelnuovo" dell'Università di Roma "La Sapienza".

Le ricerche effettuate a tutt'oggi non hanno invece consentito di individuare e consultare sezioni consistenti degli epistolari Peano e Battaglini.

Per quanto concerne le figure di rilievo minore, un sondaggio è stato effettuato per i collaboratori più stretti di Cesàro nella didattica. Un riscontro è stato così possibile nel caso di F.Amodeo⁷, mentre infruttuose si sono rivelate le ricerche concernenti A.Brambilla e A.Perna.

I risultati dell'analisi hanno portato così all'individuazione del destinatario per circa 380 lettere.

⁷ La parte dell'epistolario di Federico Amodeo conservatasi, attualmente in possesso di uno degli autori del presente articolo (F. Palladino), è in via di definitiva acquisizione da parte del Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R.Caccioppoli" dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II", grazie alla liberalità di Lidia Amodeo, figlia di Federico.

Per lo più si tratta di un'identificazione certa e spesso è stata anche individuata la lettera o il gruppo di lettere del mittente cui viene fatto riferimento.

Quando l'identificazione appare invece solo assai probabile, i destinatari nell'elenco che segue sono contrassegnati con un asterisco.

Le circa 120 lettere che risultano attualmente non attribuibili, delle quali una ventina sono in lingua francese, le rimanenti in italiano possono essere distinte in quattro gruppi di consistenza disuguale.

(I) lettere con contenuto e/o indicazione cronologica bene individuata cui non fa riscontro alcuna missiva inviata a Cesàro, che si sia conservata;

(II) lettere con contenuto e/o indicazione cronologica sufficiente a individuare il destinatario in una cerchia ristretta di nomi, ma non tali da consentirne una determinazione nemmeno probabile per la presenza di una pluralità di riscontri possibili;

(III) lettere con contenuto assai generico;

(IV) lettere di contenuto scarsamente identificabile.

Naturalmente i lavori relativi ad una eventuale pubblicazione del fondo potrebbero consentire un'analisi incrociata di tipo automatizzato tra lettere spedite a Cesàro e spedite da Cesàro, e tale analisi porterebbe forse alla individuazione ancora di qualche destinatario.

Ad analogo risultato si potrebbe pervenire in tale ipotesi anche attraverso la ricerca e lo spoglio sistematico dei fondi di corrispondenti, laddove esistenti ed accessibili.

Nel fondo è stato rinvenuto infine un terzo gruppo di lettere (circa 300) nelle quali sia il mittente, sia il destinatario sono distinti da Ernesto Cesàro: si tratta per lo più di lettere tra familiari, ma un certo numero di esse sono state trasmesse a Cesàro da alcuni suoi corrispondenti (le lettere di quest'ultimo tipo sono contrassegnate da un asterisco).

Si tratta nel complesso di lettere, ovviamente, di varia natura. Numerose sono quelle matematicamente significative, alcune delle quali pubblicate da Cesàro stesso o dai suoi corrispondenti.

Negli elenchi che seguono vengono dati ove possibile nome e cognome o ragione sociale dei corrispondenti, consistenza della corrispondenza, data della prima e dell'ultima missiva.

(1) Mittenti

1	ADINOLFI	Gabriele	2	10.1.1879	
2	AGRESTI	Alberto	1	10.8.1905	
3	AIELLO	Carmine	15	20.3.1894	18.8.1906
4	ALASIA	Cristoforo	6	22.11.1900	16.8.1905
5	ALBEGGIANI	Giuseppe	1	31.5.1887	
6	ALBEGGIANI	Michele Luigi	1	13.1.1887	
7	ALOYSIO	Vincenzo A.	1	21.9.1903	
8	ALVANO	Lorenzo	13	30.9.1897	9.1906
9	AMANZIO	Domenico	2	24.9.1893	9.1.1903
10	AMATO	Vincenzo	3	25.12.1903	5.8.1904
11	AMBRUOSI	Francesco	1	22.10.1894	
12	AMODEO	Federico	30	30.11.1891	31.7.1904
13	AMMASSI	Ettore	2		
14	ANDERVIES	I.	2	17.10.1900	4.7.1901
15	ANGELITTI	Filippo	3	9.2.1898	25.6.1902
16	ANTOMARI	X.	1	31.1.1901	
17	ARZELÀ	Cesare	8	9.4.1898	1.4.1906
18	ASDENTE	Adele	1	11.4.1893	
19	ASCIONE	Enrico	1	14.10.1893	
20	AURILI	Giacomo	1	11.4.1904	
21	BAGNERA	Giuseppe	8	31.12.1892	6.11.1897
22	BALBIANO	Luigi	2	25.11.1886	
23	BALDASSARRE	Augusto	1	19.7.1893	
24	BALITRAND	F.	5	21.1.1891	20.1.1898
25	BALLO	Michele	5	27.10.1891	18.11.1891
26	BASSANI	Anselmo	10	19.2.1887	11.1.1895
27	BASSANI	Francesco	23	4.12.1892	20.11.1905
28	BASSO	Alfonso	5	4.11.1895	21.9.1897
29	BATTAGLIA	Domenico	3	3.11.1899	10.2.1900
30	BATTAGLINI	Egg Anna	1	14.12.1900	
31	BATTAGLINI	Giuseppe	6	22.4.1885	18.11.1886
32	BATTELLI	A.	1	13.6.1900	
33	BELLINI	Ettore	2	19.2.1906	6.3.1906
34	BELTRAMI	Eugenio	17	20.7.1883	19.1.1900
35	BEMAN	W.W.	6	17.3.1889	3.11.1904
36	BERGER	Alexander	1	3.7.1883	
37	BIANCHI	Luigi	4	3.12.1901	31.10.1903

38	BIASI	Giovanni	1	5.8.1901	
39	BLASERNA	Pietro	2	23.5.1890	25.6.1894
40	BOCCA (F.lli) Editori		23	28.4.1891	10.12.1903
41	BOCCARDI	Giovanni	18	15.8.1901	31.12.1904
42	BOHREN	Arnold	3	11.11.1900	12.1.1901
43	BOLZA	Oskar	2	27.10.1901	23.4.1905
44	BONCOMPAGNI	Baldassarre	11	1.12.1882	23.1.1885
45	BORMANS	Alphonse	1	28.5.1883	
46	BORTOLOTTI	Ettore	6	12.2.1905	2.5.1906
47	BOTTONE	Mariano	1	17.1.1894	
48	BOVIO	Giovanni	1		
49	BRAMBILLA	Alberto	22	25.12.1893	26.4.1906
50	BRANDI	Salvatore	3	15.9.1898	14.10.1898
51	BROGLIO	Annibale	3	8.8.1905	7.11.1905
52	BRUSA	Raffaele	2	1.10.1898	12.10.1898
53	BUONICONTI	Gennaro	2	18.7.1886	27.12.1894
54	BUSSE	F.	1	10.8.1896	
55	CADOSCH	Giulio	2	25.4.1892	10.9.1892
56	CALÒ	Benedetto	5	26.10.1903	22.6.1905
57	CALVITTI	G.	17	24.8.1898	8.5.1906
58	CAMMARIELLO	Pasquale	1	25.11.1893	
59	CANNIZZARO	Giovanni	2	7.4.1905	11.8.1905
60	CANTONE	Andrea	1	12.12.1891	
61	CANTONE	M.	2	13.1.1891	2.12.1894
62	CAPECE	Giovanni	1	19.4.1902	
63	CAPELLI	Alfredo	11	15.1.1891	28.3.1906
64	CAPOBIANCO	I.	1	12.2.1905	
65	CAPPELLO	Corrado	2	17.4.1906	13.7.1906
66	CARAFÀ		1	3.9.1901	
67	CAROLA	Arturo	1	8.9.1892	
68	CAROTENUTO	Ferdinando	2	31.12.1894	18.5.1897
69	CARPETTA		1	8.11.1896	
70	CASCINO	Michele	1	6.6.1906	
71	CASILLI	Pietro	3	5.11.1901	30.12.1901
72	CASSISA	S.G.	1	27.9.1894	
73	CASTELLANO	F.	1	20.12.1896	
74	CASTELLI	Enrico	1	5.3.1895	
75	CATALAN	Eugene	51	2.9.1880	4.5.1894
76	CAVAZZA	P.	1	22.4.1895	
77	CAZZANIGA	Tito	1		
78	CERA	Antonio	1	13.10.1893	
79	CERRUTI	Valentino	46	19.6.1891	4.5.1906
80	CERTO	Luigi	20	11.8.1891	12.9.1902
81	CESARI	Oreste	2		
82	CESÀRO	Angelo	3	15.4.1906	19.5.1906
83	CESÀRO	Angelina e Irene	1	16.11.1887	
84	CESÀRO	Antonio	32	13.2.1883	19.7.1905
85	CESÀRO	Amalia	2	7.7.1899	
86	CESÀRO	Edoardo	3	4.2.1897	22.8.1905
87	CESÀRO	Enrico	31	3.9.1879	31.8.1906
88	CESÀRO	Florestano	8	17.6.1896	6.11.1902
89	CESÀRO	Fortuna	1	30.12.1879	
90	CESÀRO	Francesco	6	31.3.1883	28.4.1905

91	CESÀRO	Giuseppe	113	21.9.1896	9.9.1906
92	CESÀRO	Lucia	9	24.8.1906	
93	CESÀRO	Luigi (padre)	7	26.10.1878	26.6.1879
94	CESÀRO	Luigi (fratello)	9	14.9.1897	6.5.1903
95	CESÀRO	Pasquale	9	8.10.1882	12.4.1906
96	CESÀRO	(parenti)	1		
97	CHIAPPETTI	Federico	2	1.8.1893	4.8.1893
98	CHIEFFI	Olindo	3	11.12.1903	14.6.1904
99	CHISTONI	Ciro	4	18.8.1906	4.9.1906
100	CHIURAZZI	Edoardo	3		
101	CIAMPOLI	Antonio	1	21.12.1898	
102	CIFARELLI	Tommaso	2	13.3.1896	28.11.1900
103	CIPOLLA	Michele	4	8.8.1902	7.1.1906
104	CIRILLO	Giuseppe	1	10.8.1893	
105	CIRILLO	Raffaele	1		
106	CIVALLERO	Bartolomeo	5	16.12.1894	8.2.1899
107	CLACYZ	Isid.	1	7.4.1887	
108	CLAUSEN	Carlo	6	1.7.1890	10.8.1892
109	CLÈMENT		2	4.1.1881	
110	COMPAGNA	Luigi	1	5.10.1890	
111	COMPAGNA	Pietro	1	8.10.1890	
112	CONIGLIARO	Salvatore	1		
113	CONSAGRO	Gaetano	1	7.12.1891	
114	Consulat de Belgique		2	4.6.1892	23.7.1892
115	CORADI	Gottilief	4	12.6.1906	6.10.1906
116	CORK WILSON	J.	1	1.6.1906	
117	CORONA	Salvatore	1	10.6.1892	
118	CORREALE	Eugenio	2	2.8.1902	29.5.1906
119	COTTRAU	Alfredo	1	21.1.1898	
120	COUTURAT	Louis	1	1.5.1901	
121	CREMONA	Luigi	28	14.10.1880	13.4.1902
122	CREPIAT	Marie	1	12.4.1889	
123	CRISPO	Sallustio	7	31.10.1900	21.7.1906
124	CUCCURULLO	Luigi	7	4.2.1897	31.12.1906
125	D'ADDOZIO		1	23.10.1904	
126	DAGNINO	Tommaso	1	4.9.1891	
127	D'AGNONE	Ciro	3	25.1.1906	5.2.1906
128	DAMIANI A.	G.	1	19.7.1887	
129	DARBOUX	Gaston	1		
130	D'ARCAIS	Francesco	3	2.4.1899	19.1.1905
131	D'ATRI	Roberto	1	12.6.1895	
132	DE ANGELIS	E.	2	18.10.1898	11.11.1898
133	DE BERARDINIS	Giovanni	1	21.6.1897	
134	DECQ	E.	8	30.6.1882	31.12.1885
135	DE FALCO	Vincenzo	1	18.7.1899	
136	DE FRANCESCO	Domenico	1	17.12.1902	
137	DE GASPARIS	Amedeo	2	26.8.1901	
138	DEL	Remo	1	11.11.1900	
	BUONTRONCHINI				
139	DEL GIUDICE	E.	3	3.2.1898	4.3.1904
140	DEL GIUDICE	Modestino	7	15.11.1900	10.11.1906
141	DELLA ROCCA	G.	1	20.10.1875	
142	DE LORENZO	Giuseppe	2	14.11.1904	

143	DEL PEZZO	Pasquale	9	1.11.1894	4.5.1906
144	DEL RE	Alfonso	6	12.3.1891	21.1.1900
145	DE LUCA	Ernesto	1	18.12.1901	
146	DE LUCA	Ignazio	1	3.2.1903	
147	DE MARE	Eric	2	12.12.1904	
148	DE MARTINO	A.	1	7.10.1890	
149	DEMONCEAU	M.L.	1	13,5,1883	
150	DE MONTEL	E.	2	17.12.1898	24.6.1899
151	DEWALQUE	Gustave	1		
152	DE PASQUALE	Vincenzo	1	27.12.1901	
153	DE RINALDIS	Ugo	1	27.2.1901	
154	DE ROSIS	Eug.	1	19.3.1902	
155	DE RUBERTIS	Eugenio	13	25.5.1896	18.4.1898
156	DE SAUSSURRE	René	1	26.8.1898	
157	D'ESCAMARD	Vincenzo	18	1.8.1901	24.8.1906
158	D'ESCAMARD	Luisa	5	9.5.1904	26.4.1906
159	DE STREKALOF	Victor	1		
160	DI CHESSIO	Vittorio	1	21.1.1898	
161	DI DIA	Giuseppe	2	1.3.1894	29.5.1899
162	DIENES	Paul	2	22.4.1905	
163	DI GRECI	Gioacchino	1	19.1.1904	
164	DINI	Ulisse	7	14.9.1904	21.1.1905
165	DINO SALVATORE	Nicola	44	30.9.1882	18.8.1906
166	D'OCAGNE	Maurice	23	23.12.1884	7.5.1892
167	D'OVIDIO	Enrico	7	19.10.1893	23.11.1898
168	DREYFUS	Alfred	1		
169	DUHEM	Pierre	1		
170	DURAN-LORIGA	Juan	4	31.10.1899	4.1.1902
171	ELEFANTE	Sebastiano	2	31.10.1904	6.8.1906
172	ERRANTE	F.P.	3	25.10.1880	30.5.1892
173	FALCO	Armando	1		
174	FANQUEMBERG.	E.	2	28.10.1889	
175	FAZZARI	Saverio	1		
176	FEDERICI	Stanislao	9	31.5.1894	10.10.1900
177	FERGOLA	Emanuele	4	18.11.1897	1.6.1906
1178	FILIPPONE	Luigi	1	18.8.1906	
179	FINOCCHIARO	Cesare	2	8.7.1901	14.7.1901
180	FLORIDIA	Giorgio	1		
181	FOÀ	Ferruccio	2	11.12.1903	
182	FOCK	Gustav	1	2.1908	
183	FORD	H.B.	2	17.5.1904	
184	FORTE	Giacomo	2	29.8.1902	4.4.1904
185	FOURET	Georges	3	16.11.1893	22.11.1896
186	FRAGELLO	Vincenzo	7	1.11.1905	15.8.1906
187	FRANCESCHINI	Adolfo	1	5.7.1894	
188	FRANCHI	Pietro	2	30.7.1901	25.9.1904
189	FRANCKEN	Edmond	2	12.8.1893	
190	FRATTINI	Giovanni	4	15.8.1891	22.5.1905
191	GALLUCCI	Generoso	2		
192	GALTON	Francis	1	21.8.1906	
193	GAMBIOLI	Dionigio	1	31.1.1898	
194	GARBIERI	Giovanni	11	7.7.1891	8.9.1904

195	GARCÍA de GALDEANO y YANGUAS	Zoel	3	4.3.1892	19.2.1894
196	GARCIA DE ZUÑIGA	Ed.	2	14.3.1898	30.5.1898
197	GAROFALO		1		
198	GAROLLO	Giovanni	1	24.4.1902	
199	GASPARD		1		
200	GAUTHIER- VILLARS Editori		41	28.9.1875	3.4.1906
201	GEBBIA	Michele	1	6.12.1891	
202	GENNARO	Riccardo	1	28.10.1904	
203	GENOCCHI	Angelo	1	12.11.1888	
204	GERBALDI	Francesco	43	7.7.1890	27.1.1906
205	GERONO	Camille	1	14.4.1884	
206	GILBERT	Philip	1	10.6.1883	
207	GINN & C.	Editore	2	15.8.1899	26.9.1899
208	GIORDANO	Guglielmo	10	29.4.1894	11.7.1901
209	GIUDICE	Francesco	36	1.9.1891	22.8.1906
210	GOBLET	P.J.	1	31.10.1879	
211	GODEFROY	M.	3	13.4.1899	17.6.1901
212	GOLLA	Lucien	48	17.6.1900	5.9.1906
213	GOMES TELXEIRA	F.	18	28.6.1881	12.11.1905
214	GÖSCHL	F.	1	20.8.1906	
215	GOULARD	A.	1	3.7.1901	
216	GRASPI	Nicola	3	8.8.1894	17.11.1894
217	GRASSI O.	Giacomo	1	22.11.1894	
218	GRASSMANN	Justus	1	3.7.1896	
219	GRAVÈ	D.	1	19.8.1895	
220	GREGORACI	Pier Nicola	1	29.8.1901	
221	GREVÌ		1		
222	GUCCIA	Giovan Battista	2	31.5.1887	16.7.1887
223	GUMARÃES	R.	10	24.10.1895	17.7.1906
224	GUERRIERI	Raffaele	1	11.4.1906	
225	HADAMARD	Jacques	1	15.9.1899	
226	HAEZ	F.	3	19.1.1883	30.11.1886
227	HALPHEN	Georges-Henri	2	6.6.1883	13.6.1883
228	HAMMER	V.E.	1	15.12.1907	
229	HAPPE	E.	1	6.3.1890	
230	HAUBEN	Guillaume	2	24.3.1892	
231	HAYEZ	Editore	1	13.8.1902	
232	HERMANN	A.	6	21.10.1885	9.12.1897
233	HERMITE	Charles	34	22.7.1882	27.9.1899
234	HERNANDEZ	Elias	2	23.12.1902	7.1.1903
235	HOSTE	Ad.	1	29.4.1889	
236	IMPERATO	Alessandro	10	30.9.1892	3.3.1896
237	INFANTE	Michele	2	29.10.1901	
238	IOWA	Leon	1		
239	IACOBELLI	Filippo	6	21.2.1900	22.1.1903
240	JAHNKE	Eugen	5	15.11.1903	2.4.1906
241	JAMET	Emile Victor	1	27.2.1890	
242	JANNI	Vincenzo	3	12.6.1883	22.9.1883
243	JANNONE	Donato	1	24.7.1902	

244	JENNACO	Raffaele	1		
245	KAMERLINGH OMNES	Heike	1	6.5.1905	
246	KAPTELN	Willem	2	25.8.1894	10.9.1894
247	KERBAKER	Ettore	4	11.3.1900	22.1.1903
248	KERBAKER	Michele	2	3.1.1900	24.12.1889
249	KLEIN	Felix	1	10.7.1901	
250	KOWALEWSKI	Gerhard	23	24.1.1900	4.6.1904
251	KÜMMER	M.	2	17.10.1905	24.10.1905
252	LAISANT	Charles Ange	9	12.2.1894	24.10.1901
253	LA MAESTRA	Alberto	13	20.1.1890	3.2.1897
254	LA MARCA	Riccardo	2	14.7.1898	31.10.1904
255	LANDAU	Edmund	2	1.1.1900	30.5.1905
256	LANDIS	W.W.	1	27.5.1905	
257	LANDOLFO DI CARLO	Luigi	2		
258	LANG	E.	2	2.3.1881	4.3.1881
259	LAURENT	N.	2	21.6.1901	3.7.1901
260	LAURICELLA	Giuseppe	3	21.4.1906	11.5.1906
261	LAURO	Ferdinando	1	15.3.1895	
262	LÉMERAY	Ernest Maurice	1		
263	LEMOINE	Emile	36	17.2.1887	6.11.1899
264	LERCH	Matyás	3	22.12.1887	19.2.1905
265	LETIZIA	E.	1		
266	LEVI CIVITA	Tullio	5	6.4.1901	5.9.1906
267	LEVOZZO	L.	2	14.5.1887	1.4.1903
268	LIAGRE	I.	2	23.7.1886	7.11.1886
269	LIPSCHITZ	Rudolf	1	23.8.1883	
270	LOESCHER	Ermanno	1	25.8.1887	
271	LONGCHAMPS (de)	Gaston Gohierre	2	29.10.1888	1.6.1893
272	LOZZI	Giovanni	6	27.7.1893	27.8.1902
273	LORLA	Gino	3	3.10.1904	22.5.1905
274	LUCAS	Eduard	2		
275	LUGLI	Aurelio	3	15.11.1890	30.6.1891
276	LUPO	Pietro	1	4.1899	
277	MACALUSO	Damiano	5	28.10.1893	16.1.1900
278	MACCHIATI	Luigi	2	9.8.1901	
279	MACFARLANE	Alexander	2	10.12.1894	8.3.1895
280	MAILLET	Editore	2	12.8.1900	26.10.1901
281	MAIURI	Guido			
282	MANCINI	Ernesto	2	3.10.1894	16.11.1904
283	MANNHEIM	Victor	1	2.3.1901	
284	MAGGI	Gian Antonio	1	12.2.1895	
285	MANSION	Paul	20	3.1883	30.1.1905
286	MANVILLE	Octava	1		
287	MARCHI	Virginio	1	16.11.1904	
288	MARCOLONGO	Roberto	16	31.12.1885	17.8.1906
289	MAROTTA	Giuseppe	2	15.7.1892	2.9.1892
290	MARTINETTI	Vittorio	1	7.1.1894	
291	MARTINI	Aroldo	1	22.2.1897	
292	MARTONE	Biagio	4	22.8.1904	17.9.1904
293	MASONI	Umberto	4	10.3.1894	8.11.1897
294	MASTELLONE	Carlo	10	15.11.1898	26.2.1903

295	MASTROPASQUA	Anna	1	19.1.1887	
296	MASTROPASQUA	Ignazio	2	9.5.1890	26.5.1897
297	MASSARINI	Iginia	5	10.2.1885	31.10.1896
298	MATTIA	Donato	1		
299	MAURI	Giuseppe	1	30.5.1893	
300	MEDUGNO	Leopoldo	2	29.6.1904	6.11.1904
301	MEHMKE	Rudolf	1	15.11.1896	
302	MERCOGLIANO	Domenico	1	17.6.1900	
303	MESTICA	Giovanni	3	12.5.1893	1.12.1895
304	MNA	Luigi	1	8.1.1902	
305	MINIERO	F.	1	24.1.1888	
306	MIOLA	G.	1	8.10.1900	
307	MIRAGLIA	Luigi	2	1.8.1896	2.1.1898
308	MOLLAME	Vincenzo	1	27.11.1899	
309	MONOD	Eduard	1		
310	MONTESANO	Domenico	17	9.3.1885	13.8.1906
311	MORERA	Giacinto	2	1.12.1894	11.11.1896
312	MORISANI	Enrico	1	20.9.1891	
313	MORTARA	Lodovico	1	16.8.1901	
314	MURINO	Pasquale	1	29.12.1904	
315	NARDUCCI	Enrico	1	26.11.1882	
316	NEUBERG	Jean	57	3.3.1881	31.12.1900
317	NICOLAIS	Rocco	3	11.12.1896	29.9.1897
318	NITTI	Francesco Saverio	1	1.8.1904	
319	NOBILE	Vittorio	6	26.8.1897	11.9.1906
320	NOBILE	Arminio	1	26.7.1896	
321	NOCELLI	Giovanni	2	1.1.1894	31.12.1894
322	OCELLI LOVETT	Edgar	6	28.7.1898	8.7.1901
323	OGLIALORO	Agostino	4	22.12.1897	5.11.1898
324	OLTRAMARE	Gabriel	2	20.6.1883	13.8.1898
325	ONORATI	Pietro	1	5.10.1900	
326	OTTALI	Angelo	10	1.7.1896	8.4.1898
327	PADÈ	Henri Eugène	2	25.1.1905	3.3.1905
328	PAGANO	Gennaro	1	12.2.1901	
329	PANNUNZIO	Beniamino	1	30.12.1894	
330	PARAGGIO	Giovanni	1		
331	PASCAL	Carlo	1	11.8.1905	
332	PASCAL	Ernesto	10	7.3.1893	9.9.1906
333	PASTORE	Crescenzo	1		
334	PASTORI	Carlo	1	20.1.1906	
335	PATERNA B.	Leonardo	2	28.3.1906	22.8.1906
336	PATERNÒ	Francesco Paolo	1	20.11.1903	
337	PRATRACRI	Carlo	1	23.3.1898	
338	PEANO	Giuseppe	26	20.1.1891	25.1.1905
339	PELLERANO	Benedetto	1	14.8.1896	
340	PELZ	Carl	2	18.1.1888	23.12.1891
341	PEPE	Gennaro	2	1.1893	17.2.1893
342	PERNA	Alfredo	70	21.9.1896	14.8.1906
343	PERRELLA	Francesco	1	19.3.1904	
344	PERUGINI	F.S.	1	20.4.1904	
345	PERVOUCHINE	Ioanni Mirevic	3		
346	PICARD	Emile	1		
347	PICARELLI	Achille	1	9.7.1901	

348	PIETROCOLA	Carlo	6	26.12.1893	14.1.1903
349	PINCHERLE	Salvatore	5	14.3.1887	4.5.1906
350	PINTO	Luigi	8	27.12.1894	8.5.1905
351	PIRONDINI	Geminiano	14	28.3.1903	17.8.1906
352	PIRONDINI	Elisa	1		
353	PITOCCO	Vincenzo	13	3.9.1899	4.9.1906
354	PITRÈ	Giuseppe	2	1.12.1897	5.5.1898
355	PIZZARELLO	Domenico	2	1.8.1898	25.11.1898
356	PIZZETTI	Paolo	1	24.8.1893	
357	POINCARÈ	Henri	2		
358	PONCIN-LE ROY	Felix	2	19.10.1883	
359	PORSZASZ	I.	1	9.1.1906	
360	Preside liceo V. Emanuele di Napoli		2	2.12.1899	4.12.1894
361	PROCACCINI	T.	3	18.10.1901	12.3.1902
362	PROST	N.A.	1	8.1894	
363	QUARATI	G.	1	31.10.1904	
364	RAGUSA	Francesco	1	24.7.1891	
365	RAIMONDI	E.	1	31.10.1902	
366	RAPANELLI	B.G.	3	9.8.1884	10.9.1884
367	R.Ist. Incoraggiamento di Napoli		1	9.5.1906	
368	REALIS	Savino	2	8.6.1883	4.2.1885
369	REBESCHINI	C.	16	12.8.1885	14.6.1894
370	REGA	Gherardo	1	13.9.1904	
371	REPETTO	Giuseppe	1	29.11.1905	
372	RESPIGHI	Lorenzo	1	2.6.1882	
373	REYES PROSPER	Ventura	2		
374	RICCARDO	Gennaro	1		
375	RICCI	Gregorio	4	21.1.1893	21.10.1895
376	RICCÒ	A.	2	26.11.1899	5.1.1900
377	RICHARD-GINORI		2	29.8.1906	1.9.1906
378	RINDI	Scipione	1	18.2.1890	
379	ROMANELLI	Luigi	1	7.12.1895	
380	RODRIGUES	J.M.	1	4.3.1886	
381	ROSSI	Camillo	7	5.5.1904	31.5.1904
382	ROUCHÈ	Eugen	3	14.5.1890	16.1.1892
383	ROUGÈ	Ch.	3	18.12.1881	5.2.1882
384	RUGGIERO	Angelo	3	20.4.1881	11.5.1881
385	RUGGIERO	Mariano	1	11.9.1894	
386	RUSSO	Giovanni	6	20.10.1901	21.3.1905
387	SALERNI	Attilio	13	4.9.1892	17.7.1905
388	SANNIA	Achille	1	24.11.1886	
389	SANNIA	Gustavo	4	23.12.1900	29.10.1904
390	SANTAMARIA		1	1.1895	
391	SANTORO	Odoardo	7	3.4.1892	24.4.1898
392	SAVINO	Silvio	2		
393	SCAGLIETTA		1	3.7.1905	
394	SCAJOLA	Eugenio	1	11.9.1902	
395	SCARAVILGLIA	Torquato	1	20.5.1893	
396	SCARPIS	Umberto	1	4.2.1889	
397	SCHEFFERS	George Wilhelm	3	26.1.1903	5.2.1903
398	SCHIANO	Serafino	1		

399	SCHIAPPA	Alfredo	5	10.5.1901	1.1.1907
400	SCHILLING	Martin	3	10.2.1906	28.2.1906
401	SCHPA	Michelangelo	1		
402	SCILIGUERE	D.	8	15.5.1905	16.6.1906
403	SEGRE	Corrado	5	12.5.1890	22.5.1905
404	SELIGER	D.	1	3.8.1905	
405	SEMMOLA	Mariano	1	5.4.1893	
406	SEMMOLA	Eugenio	1	15.8.1901	
407	SERVILLO	Giuseppe	1	18.7.1901	
408	SETARO	Pasquale	1		
409	SETTI	Ernesto	1	6.8.1904	
410	SFERRA	Luigi	2	7.7.1902	30.12.1902
411	SGURO	Alcibiade	1	15.9.1898	
412	SIACCI	Francesco	30	25.12.1889	26.7.1906
413	SIBRIANI	Filippo	2	30.5.1905	10.6.1905
414	SIMONE	Gaetano	1	11.8.1894	
415	SIMONIS	G.B.	1	30.8.1906	
416	Sindaco di Torre Ann.		1	5.9.1891	
417	SMITH	David Eugene	3	23.11.1895	8.10.1899
418	Soc. vinicola Taurisana		1	17.5.1906	
419	SOLIMENE	Michele	1	23.9.1901	
420	SOMIGLIANA	Carlo	2	12.9.1902	28.10.1902
421	SORVILLO	Giò	2	17.1.1894	26.2.1894
422	SOS	Ernest	3	13.7.1905	13.11.1905
423	SOUMAGNE-C.	M.	8	29.2.1880	14.4.1888
424	SPAERRE	Enrico	1	15.12.1894	
425	SPANÒ	Dionisio	1	18.12.1892	
426	SPANÒ	Vincenzo	1	26.6.191	
427	SPINAZZOLA	Vittorio	1		
428	STÄCKEL	Paul Gustav	1	6.6.1906	
429	STASI	Francesco	7	21.7.1893	31.5.1903
430	STRASSI	A.	2	30.10.1896	1.5.1897
431	STRAZZERI	Vittorio	9	13.4.1904	14.6.1905
432	SYLVESTER	J.James	1	22.4.1883	
433	TANNERY	Jules	2	7.1.1893	9.1.1894
434	TEDESCHI	G.	1	25.8.1901	
435	TENAGLIA	Olindo	1	29.8.1891	
436	TEUBNER	B.G.	26	23.12.1899	12.7.1907
437	THERIART	Louis	2	1.4.1884	
438	TIRELLI	F.	1	24.2.1887	
439	The Univ. Chicago Press		1	28.10.1904	
440	TODISCO	Gaspare	1		
441	TONELLI	Alberto	2	25.1.1894	
442	TORELLI	Gabriele	34	26.2.1891	18.7.1905
443	TORRACCA	Teresa	1	26.12.1884	
444	TROTTA	Tecla	1		
445	TUCCI	G.	1	29.11.1898	
446	VACCA	Giovanni	5	30.1.1897	27.1.1906
447	VANDEN BERGHE	R.	1	22.3.1900	
448	VAN GOETHEM	E.	1	5.8.1906	
449	VASQUEZ	F.C.	1		

348	PIETROCOLA	Carlo	6	26.12.1893	14.1.1903
349	PINCHERLE	Salvatore	5	14.3.1887	4.5.1906
350	PINTO	Luigi	8	27.12.1894	8.5.1905
351	PIRONDINI	Geminiano	14	28.3.1903	17.8.1906
352	PIRONDINI	Elisa	1		
353	PITOCCO	Vincenzo	13	3.9.1899	4.9.1906
354	PITRÈ	Giuseppe	2	1.12.1897	5.5.1898
355	PIZZARELLO	Domenico	2	1.8.1898	25.11.1898
356	PIZZETTI	Paolo	1	24.8.1893	
357	POINCARÈ	Henri	2		
358	PONCIN-LE ROY	Felix	2	19.10.1883	
359	PORSZASZ	I.	1	9.1.1906	
360	Preside liceo V. Emanuele di Napoli		2	2.12.1899	4.12.1894
361	PROCACCINI	T.	3	18.10.1901	12.3.1902
362	PROST	N.A.	1	8.1894	
363	QUARATI	G.	1	31.10.1904	
364	RAGUSA	Francesco	1	24.7.1891	
365	RAIMONDI	E.	1	31.10.1902	
366	RAPANELLI	B.G.	3	9.8.1884	10.9.1884
367	R.Ist. Incoraggiamento di Napoli		1	9.5.1906	
368	REALIS	Savino	2	8.6.1883	4.2.1885
369	REBESCHINI	C.	16	12.8.1885	14.6.1894
370	REGA	Gherardo	1	13.9.1904	
371	REPETTO	Giuseppe	1	29.11.1905	
372	RESPIGHI	Lorenzo	1	2.6.1882	
373	REYES PROSPER	Ventura	2		
374	RICCARDO	Gennaro	1		
375	RICCI	Gregorio	4	21.1.1893	21.10.1895
376	RICCÒ	A.	2	26.11.1899	5.1.1900
377	RICHARD-GINORI		2	29.8.1906	1.9.1906
378	RINDI	Scipione	1	18.2.1890	
379	ROMANELLI	Luigi	1	7.12.1895	
380	RODRIGUES	J.M.	1	4.3.1886	
381	ROSSI	Camillo	7	5.5.1904	31.5.1904
382	ROUCHÈ	Eugen	3	14.5.1890	16.1.1892
383	ROUGÈ	Ch.	3	18.12.1881	5.2.1882
384	RUGGIERO	Angelo	3	20.4.1881	11.5.1881
385	RUGGIERO	Mariano	1	11.9.1894	
386	RUSSO	Giovanni	6	20.10.1901	21.3.1905
387	SALERNI	Attilio	13	4.9.1892	17.7.1905
388	SANNIA	Achille	1	24.11.1886	
389	SANNIA	Gustavo	4	23.12.1900	29.10.1904
390	SANTAMARIA		1	1.1895	
391	SANTORO	Odoardo	7	3.4.1892	24.4.1898
392	SAVINO	Silvio	2		
393	SCAGLIETTA		1	3.7.1905	
394	SCAJOLA	Eugenio	1	11.9.1902	
395	SCARAVILGLIA	Torquato	1	20.5.1893	
396	SCARPIS	Umberto	1	4.2.1889	
397	SCHEFFERS	George Wilhelm	3	26.1.1903	5.2.1903
398	SCHIANO	Serafino	1		

399	SCHIAPPA	Alfredo	5	10.5.1901	1.1.1907
400	SCHILLING	Martin	3	10.2.1906	28.2.1906
401	SCHIPA	Michelangelo	1		
402	SCILIGUERE	D.	8	15.5.1905	16.6.1906
403	SEGRE	Corrado	5	12.5.1890	22.5.1905
404	SELIGER	D.	1	3.8.1905	
405	SEMMOLA	Mariano	1	5.4.1893	
406	SEMMOLA	Eugenio	1	15.8.1901	
407	SERVILLO	Giuseppe	1	18.7.1901	
408	SETARO	Pasquale	1		
409	SETTI	Ernesto	1	6.8.1904	
410	SFERRA	Luigi	2	7.7.1902	30.12.1902
411	SGURO	Alcibiade	1	15.9.1898	
412	SIACCI	Francesco	30	25.12.1889	26.7.1906
413	SIBRIANI	Filippo	2	30.5.1905	10.6.1905
414	SIMONE	Gaetano	1	11.8.1894	
415	SIMONIS	G.B.	1	30.8.1906	
416	Sindaco di Torre Ann.		1	5.9.1891	
417	SMITH	David Eugene	3	23.11.1895	8.10.1899
418	Soc. vinicola Taurisana		1	17.5.1906	
419	SOLIMENE	Michele	1	23.9.1901	
420	SOMIGLIANA	Carlo	2	12.9.1902	28.10.1902
421	SORVILLO	Giò	2	17.1.1894	26.2.1894
422	SOS	Ernest	3	13.7.1905	13.11.1905
423	SOUMAGNE-C.	M.	8	29.2.1880	14.4.1888
424	SPAERRE	Enrico	1	15.12.1894	
425	SPANÒ	Dionisio	1	18.12.1892	
426	SPANÒ	Vincenzo	1	26.6.191	
427	SPINAZZOLA	Vittorio	1		
428	STÄCKEL	Paul Gustav	1	6.6.1906	
429	STASI	Francesco	7	21.7.1893	31.5.1903
430	STRASSI	A.	2	30.10.1896	1.5.1897
431	STRAZZERI	Vittorio	9	13.4.1904	14.6.1905
432	SYLVESTER	J.James	1	22.4.1883	
433	TANNERY	Jules	2	7.1.1893	9.1.1894
434	TEDESCHI	G.	1	25.8.1901	
435	TENAGLIA	Olindo	1	29.8.1891	
436	TEUBNER	B.G.	26	23.12.1899	12.7.1907
437	THERIART	Louis	2	1.4.1884	
438	TIRELLI	F.	1	24.2.1887	
439	The Univ. Chicago Press		1	28.10.1904	
440	TODISCO	Gaspare	1		
441	TONELLI	Alberto	2	25.1.1894	
442	TORELLI	Gabriele	34	26.2.1891	18.7.1905
443	TORRACCA	Teresa	1	26.12.1884	
444	TROTTA	Tecla	1		
445	TUCCI	G.	1	29.11.1898	
446	VACCA	Giovanni	5	30.1.1897	27.1.1906
447	VANDEN BERGHE	R.	1	22.3.1900	
448	VAN GOETHEM	E.	1	5.8.1906	
449	VASQUEZ	F.C.	1		

450	VASSILIEF	A. V.	8	5.3.1893	20.7.1898
451	VEBLEN	Oswald	2	30.6.1905	9.7.1905
452	VIESCA	F.	1	7.8.1883	
453	VIGARCI	E.	1	7.1.1891	
454	VILLARI	E.	1		
455	VIOL	Pasquale	1	12.9.1906	
456	VITELLI	Raffaele	1		
457	VIVANTI	Giulio	3	17.4.1890	22.12.1904
458	VOLTERRA	Vito	4	3.1.1894	7.9.1906
459	WEILE	Jens	3	9.7.1899	30.9.1899
460	WENIGARTS	L	1	22.4.1892	
461	WÖLFFING	E.	1	31.10.1897	
462	ZANGARA	G.	2	10.10.1891	
463	ZANICHELLI	Nicola	1	14.11.1896	
464	ZANINI	Carlo	1	4.5.1906	
465	ZIWET	Alexander	2	27.8.1901	19.10.1902
466	ZONA	Enrico	11	28.7.1889	11.7.1894
467	ZULOAGA	Eusebio	1	5.10.1900	

Missive poco o per nulla identificabili

- in lingua italiana: 18
- in lingua francese: 13
- in lingua inglese: 3
- in lingua tedesca: 1

(2) Destinatari

1	Acc. delle Scienze di Parigi		1		
2	AGUILAR	Eugenio	2	29.8.1906	
3	AIELLO	Carmine	1		
4	ALASIA	Cristoforo	1		
5	ALBEGGIANI	Giuseppe	1		
6	ALVANO	Lorenzo	7	9.8.1902	10.7.1906
7	AMODEO	Federico	1		
8	Ambasciatore ital. in Belgio		1		
9	ARZELÀ	Cesare	4		
10	BARDELLI	Felice	2		
11	BASSANI	Anselmo	1		
12	BASSO	Alfonso	3	4.4.1896	2.8.1898
13	BLASERNA	Pietro	2	29.5.1906	30.5.1906
14	BOCCA (F.lli)		7		
15	BOCCARDI	Giovanni	1		
16	BONCOMPAGNI	Baldassarre	1		
17	BORTOLOTTI	Ettore	2	12.9.1906	
18	BRAMBILLA	Alberto	1		
19	BROGGI	U.	1		

20	BUTTAFFARRI		1		
21	CALÒ	Benedetto	1		
22	CAPELLI	Alfredo	1		
23	CATALAN	Eugene	5		
24	CERRUTI	Valentino	4	24.1.1904	
25	CERTO	Luigi	3		
26	CESARI	Oreste	2		
27	CESÀRO	Angelina	4	4.4.1882	19.10.1890
28	CESÀRO	Angelo	1		
29	CESÀRO	Antonio	12	5.3.1883	13.8.1901
30	CESÀRO	Eduardo	2	23.2.1900	
31	CESÀRO	Enrico	68	20.8.1873	16.5.1904
32	CESÀRO	Francesco	1		
33	CESÀRO	Florestano	5	30.4.1899	2.8.1902
34	CESÀRO	Giuseppe	23	26.3.1904	
35	CESÀRO	Italia	1		
36	CESÀRO	Lucia	2		
37	CESÀRO	Luigi (nipote)	7	6.1.1897	6.5.1903
38	CESÀRO	Luigi (padre)	3	10.9.1871	7.4.1878
39	CESÀRO	Pasquale	3	23.4.1878	30.8.1906
40	CESÀRO	Parenti	1		
41	COLAGRANDE	Ferdinando	1		
42	Collegi dell'Accademia delle Scienze di Napoli		1		
43	Collegi della Facoltà di Matemat. dell'Univ. di Napoli		1		
44	Comitato Lobatschewsky		1		
45	Consolato belga a Napoli		1		
46	Corriere d'Italia		1		
47	CREMONA	Luigi	1		
48	DARBOUX	Gaston	1		
49	D'ATRI	Roberto	1	14.6.1895	
50	DECHAMPS		1		
51	DEL PEZZO	Pasquale	1		
52	DERUYTS		1		
53	D'ESCAMARD	Vincenzo	3		
54	Direttore ufficio postale di Torre Annunziata		1		
55	Direzione generale delle Poste		1		
56	DUCRETET	E.	1		
57	Economo dell'Univ. di Napoli		2		
58	Facoltà di Matematica dell'Università di Napoli		3	5.6.1876	10.1.1901
59	FANQUENBERGE	E.	1		
60	FOURET	Georges	1		
61	FRIEDLÄNDER & SOHN	R.	1		
62	GARGANO		1		
63	GAUTHIER-VILLARS		2		
64	GERBALDI	Francesco	4		
65	GIUDICE	Francesco	2		
66	GLEJESES		1		
67	GOLLA	Lucien	7	26.6.1901	5.2.1904
68	GRASSI	Pasquale	1		

69	GUCCIA	Giovan Battista	1		
70	GUIMÁRAES	R.	2		
71	HERMITE	Charles	7		
72	IMPERATO	Alessandro	1		
73	IOWA	Leon	1		
74	Ispettore agli studi dell'Ecole des mines		1		
75	KLEINERT	I.	1	13.8.1906	
76	KOWALEWSKI	Gerhard	1		
77	LAISANT	Charles Ange	3		
78	LA MAESTRA	Alberto	2		
79	LAMBERT	P.A.	1		
80	LANDAU	Edmund	2		
81	LEMOINE	Emile	5		
82	MANSION	Paul	1		
83	MARCOLONGO	Roberto	3		
84	MARTONE	Biagio	1		
85	MASTELLONE	Carlo	3		
86	MASTROPASQUA	Ignazio	1	1.6.1887	
87	MERCOGLIANO	Domenico	1		
88	Ministri P.I. (Italiani)		11	15.9.1876	9.8.1901
89	Ministri P.I. (Belgi)		3	30.1.1901	
90	MONTESANO	Domenico	1		
91	MORELLI	E.	1	22.12.1899	
92	NEUBERG	Jean	2		
93	PASCAL	Ernesto	2		
94	PEANO	Giuseppe	3		
95	PINCHERLE	Salvatore	1		
96	PINTO	Luigi	1		
97	PIRONDINI	Geminiano	1		
98	PITOCCO	Vincenzo	1		
99	Presidente dell'Accademia dei Lincei		2		
100	Presidente della Accademia delle Scienze di Torino		1		
101	Provveditore		1		
102	Questore		1		
103	Rettori dell' Univ. di Napoli		15	17.11.1897	18.8.1901
104	RONCKAR		1		
105	ROSENBERG E SELLIER Editori		1		
106	ROUCHÉ	Eugen	4		
107	SANNIA	Achille	1		
108	SCHEFFERS	George Wilhelm	3		
109	SCHILLING	Martin	14		
110	Segretario scuola tecnica F. Gioia		1		
111	Segretario Accademia reale Belga		1		
112	SEMMOLA	Eugenio	1		
113	SIACCI	Francesco	2		
114	THOMAS	Auguste	1		

115	TEUBNER	B.G.	8	
116	TORELLI	Gabriele	5	
117	VEBLEN	Oswald	1	
118	VIESCA	F.	1	20.8.1883
119	VIOLA		1	
120	ZONA	Enrico	3	

Missive con destinatari poco o per nulla identificabili

in lingua italiana: 103

in lingua francese: 24

(3) Altri corrispondenti

	<i>Mittente</i>	<i>Destinatario</i>			
1	AGULAR E.	CESÀRO Mario	1	20.12.1910	
2	ALVANO L.	CESÀRO Mario	1	26.12.1912	
3	AMODEO F.	CESÀRO Mario	1	4.1.1911	
4	F. BERNARDINO	CESÀRO Luigi	1	8.4.1879	
5	BERZOLARI L.	BRAMBILLA	1	4.11.1905	
6	CELESTE S.	CESÀRO Luigi	1	17.12.1874	
7	CERRUTI V.	CESÀRO Mario	4	11.2.1907	15.12.1907
8	CESÀRO Angelo	CESÀRO Luigi	3	24.7.1867	17.10.1868
9	CESÀRO Angelina	CESÀRO Enrico	1		
10	CESÀRO Angelina	CESÀRO Mario	1	1.10.1917	
11	CESÀRO Angelina	CESÀRO Luisa	4	1.4.1889	
12	CESÀRO Angelina	CESÀRO Pasquale	8	27.3.1902	14.5.1905
13	CESÀRO Antonio	CESÀRO Fortuna	1	23.7.1896	
14	CESÀRO Antonio	CESÀRO Enrico	5	27.5.1876	10.12.1880
15	CESÀRO Antonio	CESÀRO Luigi	2	11.7.1876	4.9.1876
16	CESÀRO Carlo	CESÀRO Enrico	1	14.11.1880	
17	CESÀRO Clelia	CESÀRO Angelina	1	6.6.1910	
18	CESÀRO Clelia	CESÀRO Angelina	1		
19	CESÀRO Clelia	CESÀRO Giulio	2	26.4.1915	8.5.1915
20	CESÀRO Clelia	CESÀRO Mario	7	29.12.1916	11.1.1923
21	CESÀRO Franc.	CESÀRO Enrico	2	1.2.1876	
22	CESÀRO Giulio	CESÀRO Angelina	3	28.6.1909	25.11.1915
23	CESÀRO Giulio	Nonni	1	29.8.1908	
24	CESÀRO Giuseppe	CESÀRO Mario	9	19.7.1910	9.3.1931
25	CESÀRO Giuseppe	Perna A.	1	4.5.1908	
26	CESÀRO Giuseppe	CESÀRO Mario	1	8.4.1919	
27	CESÀRO Giuseppe	CESÀRO Luigi	1	23.5.1877	
28	CESÀRO Giuseppe	CESÀRO Fortuna	1	9.2.1880	
29	CESÀRO Lucia	CESÀRO Angelina	5		
30	CESÀRO Luigi	CESÀRO Enrico	2	29.5.1878	5.12.1890
31	CESÀRO Luigi	CESÀRO Enrico	17	2.1873	8.5.1879
32	CESÀRO Luigi	CESÀRO Antonio	1	21.10.1876	

33	CESÀRO Luigi	CESÀRO Ernesto e Giuseppe	1	8.6.1877	
34	CESÀRO Luigi	CESÀRO Luigi	4	18.11.1876	18.7.1879
35	CESÀRO Luigi e Florestano	CESÀRO Enrico	1	15.7.1878	
36	CESÀRO Luisa	CESÀRO Angelina	5	20.4.1883	5.5.1905
37	CESÀRO Mario	SERVILLO G.	2		
38	CESÀRO Ottavia	CESÀRO Angelina	1	23.2.1913	
39	CESÀRO Pasquale	CESÀRO Angelina	7	17.1.1882	1.7.1893
40	CESÀRO Pasquale	CESÀRO Lucia	1	7.4.1898	
41	CESÀRO Raimondo	CESÀRO Luigi	14	17.2.1878	19.2.1879
42	CESÀRO Raimondo	CESÀRO Fortuna	1	27.1.1880	
43	CESÀRO Raimondo	CESÀRO Enrico	8	3.12.1868	15.3.1884
44	CESÀRO Vincenzo	CESÀRO Luigi	2	21.3.1877	9.7.1879
45	COZZOLINO F.	CESÀRO Luigi	33	27.4.1855	27.5.1879
46	DEL GIUDICE E.	CESÀRO Angelina	1	1.10.1906	
47	DE LIEGE RONGÈ	CESÀRO Luigi	10	19.4.1877	19.2.1879
48	FABIANI C.	CESÀRO Luigi	1	21.12.1894	
49	GALLI E.	CESÀRO Mario	1	3.12.1868	
50	GALLUCCI G.	CESÀRO Enrico	1		
51	GULMANELLI N.	CESÀRO Enrico	1	20.3.1888	
52	GULMANELLI N.	CESÀRO Luigi	10	15.4.1878	3.1879
53	GAUTHIER- VILLARS	HERMITE C.	1	14.1.1888	
54	HERMITE C.	CATALAN E.	1	13.5.1884	
55	IACOBELLI F.	CESÀRO Luigi	1	26.9.1874	
56	La Fondiaria	ZONA E.	1	27.12.1906	
57	LAZZERI G.	AMODEO F.	1	18.8.1901	
58	LUBRANO L.	CESÀRO Mario	1	25.9.1937	
59	MACFARLANE A.	PEANO G.	1	26.1.1900	
60	MASTROPASQUA	CREMONA L.	1	16.6.1887	
61	MELON J.	CESÀRO Mario	2	11.5.1931	3.10.1931
62	MONTESANO D.	CESÀRO Mario	1	8.4.1911	
63	PERNA A.	CESÀRO Mario	4	24.10.1907	17.8.1956
64	PERUGINI G.	CESÀRO Luigi	1	18.12.1874	
65	PITTARELLI G.	PERNA A.	2	18.11.1902	23.11.1905
66	POTIER A.	HERMITE C.	1		
67	SERVILLO G.	CESÀRO Mario	1	17.5.1907	
68	SIACCI F.	CESÀRO Angelina	2	25.11.1906	30.11.1906
69	SIACCI F.	PERNA A.	1	7.12.1903	
70	TEUBNER B.G.	CESÀRO Angelina	1	1.11.1903	
71	TROTTA T.	CESÀRO Amalia	1	24.3.1900	
72	VESSÉLOFSKY	CATALAN Eugene	1	25.4.1884	
73	ZIWET A.	PEANO G.	1	3.4.1900	
74	ZONA E.	CESÀRO Enrico	12	19.2.1881	15.4.1889
75	ZUPPETTA L.	CESÀRO Luigi	1	25.10.1877	

Missive con mittenti e/o destinatari poco o per nulla identificabili

in lingua italiana 38

IV - Corsi

Nel fondo Cesàro sono stati trovati numerosi materiali relativi ai corsi.

Un primo gruppo concerne i corsi dati da Cesàro. Si tratta per lo più di schemi, di qualche rapido appunto, di registri di lezioni, di esercizi proposti.

Vi sono poi alcuni capitoli manoscritti, ma in forma compiuta, del corso di Meccanica razionale che Cesàro si accingeva a dare a Bologna.

Vi è infine un ampio manoscritto, non di pugno di Cesàro, dal titolo *Aritmetica asintotica*. Potrebbe trattarsi di quel trattato cui stava lavorando Ernesto Cesàro e del quale aveva ricordo diretto Alfredo Perna come testimonia in una lettera del 1956 a Mario Cesàro. Il contenuto del manoscritto è in buon accordo con uno schema, questa volta di pugno di Cesàro, riguardante conferenze di *Aritmetica Asintotica*. Un richiamo ad un premio bandito dall'Accademia Reale di Napoli spinge a collocare il manoscritto tra il 1894 e il 1900.

Un secondo gruppo di materiali riguarda corsi seguiti da Ernesto Cesàro a Napoli nel 1877, a Liegi dal 1879 al 1883 e a Roma nel 1883-84; per alcuni di essi si tratta di pochi appunti, per altri di qualche esercitazione, altri ancora sono in una forma quasi completa.

Un terzo gruppo concerne infine alcuni testi di corsi manoscritti che non paiono essere stati né dati né seguiti da Cesàro.

(1) Appunti e schemi relativi a corsi dati da Cesàro e materiale connesso

<i>(i) Corsi</i>	<i>anno accademico</i>
Elasticità dei corpi solidi	1887-88
Aritmetica asintotica	1893-94
Idrodinamica	1896-97
Teoria dei gruppi	1898-99

Teoria della propagazione del calore	1900-01
Meccanica razionale	1906-07
Funzioni di variabile complessa	
Analisi algebrica	

<i>(ii) Registri delle lezioni dei corsi</i>	<i>anno accademico</i>
Algebra	1889-90
Calcolo infinitesimale	dal 1901-02 al 1905-06
Matematiche superiori	dal 1902-03 al 1904-05

(iii) Materiale vario riguardante gli esami

Temì
Questionari
Conferenze degli studenti

(2) Corsi seguiti da Cesàro e materiale connesso

<i>(i) Corso</i>	<i>tenuto da</i>	<i>anno accademico</i>
Algebra complementare	JANNI Vincenzo	1876-77
Chimica generale	DE LUCA Sebastiano	1876-77
Architecture industrielle	DECHAMPS	1882-83
Exploitation des mines	HABETS	1882-83
Applicazioni della Teoria delle sostituzioni	BATTAGLINI Giuseppe	1883-84
Teoria delle sostituzioni	BATTAGLINI Giuseppe	1883-84
Fisica matematica	CERRUTI Valentino	1883-84
Geometria superiore	CREMONA Luigi	1883-84
Geometria generale	GERBALDI Francesco	1883-84
Funzioni di variabile complessa	TONELLI Alberto	1883-84

L. Carbone et al.: Il fondo Cesàro...

Analyse mathématique CATALAN Eugene
Chimie industrielle CHANDELON
Chimie organique
Mécanique analytique

(ii) Materiale vario riguardante i corsi

Esercizi di Algebra, Geometria analitica, Geometria proiettiva svolti negli anni intorno al 1877

(3) Corsi vari

<i>(i) Corso</i>	<i>luogo e a.a.</i>	<i>titolo</i>
KLEIN Felix	Göttingen, 1880-81	Teoria geometrica delle funzioni
CAPELLI Alfredo	Palermo, 1884-85	Lezioni di Fisica Matematica

(ii) Schemi di corsi dati da docenti non identificabili

Analisi Algebrica
Matematiche superiori
Geometria Superiore
Analisi Superiore
Funzioni di variabile complessa

V - Bozze e minute

Nel fondo sono presenti in gran numero minute e bozze di ricerche eseguite da Cesàro. Esse sono raggruppabili in tre unità.

La prima unità consiste di bozze e manoscritti di monografie da lui edite.

Una seconda unità consiste essenzialmente nelle minute, per lo più complete, di lavori. In generale si tratta di lavori a stampa, in qualche caso

invece si tratterebbe, almeno sulla base dell'elenco costituito da Alfredo Perna e allegato alla già menzionata biografia di Cesàro da lui composta, di inediti. Tra questi va segnalato ad esempio il *Trois exercices sur le calcul des dérivées*, forse l'ultima nota che Cesàro aveva preparato.

In questa sezione vanno segnalati due quaderni manoscritti a calligrafia di Cesàro di particolare interesse, il primo completo, il secondo lacunoso, e un frammento forse di un terzo che costituiscono la minuta incompleta di una raccolta di 15 note in francese dal titolo *Nouvelles Notes d'Arithmétique asymptotique*, elaborate da Cesàro nel 1883.

Tale raccolta di note fu sottoposta nell'aprile 1884 a Eugène Catalan che ne suggerì la pubblicazione presso l'Accademia Imperiale Russa. Dopo complesse peripezie la memoria andò smarrita per una disfunzione del servizio postale. Cesàro non pubblicò mai più tale memoria nella sua completezza; finì infatti col pubblicare in parte, in maniera separata, le singole note faticosamente ricostruite negli anni successivi.

Nella prima di queste quindici note Cesàro arriva già a proporre un definizione di somma di una serie divergente.

Una terza unità consiste infine nelle minute di varie questioni proposte o risolte da Cesàro su numerose riviste matematiche dell'epoca.

(1) Opere

Introduzione alla Teoria matematica dell'Elasticità (Torino, Bocca 1894)

Elementares Lehrbuch der algebraischer Analysis und der

Infinitesimalrechnung, Leipzig, Teubner 1904

Elementares Lehrbuch der algebraischer Analysis und der

Infinitesimalrechnung, Leipzig, Teubner 1904 (manoscritto in italiano)

Lezioni di Geometria Intrinseca, Napoli, presso l'autore 1896

Vorlesungen über natürliche Geometrie, Leipzig, Teubner 1901

Elementi di Calcolo infinitesimale, Napoli, Alvano 1899¹; 1905².

(2) Lavori

(i) Lavori pubblicati:

Sur les formes approchées des solides d'égal résistance (1880)

Une question de maximum, traitée par Poncelet (1880)

Sur diverses questions d'Arithmétique (1883)

Quelques mesures dans les hyperspaces (1883) [pubblicato come "Alcune misure negli iperspazi", (1886)]

Remarques sur une question de probabilités (1883)

Studio di trasversali (1884)

Probabilité de certains faits arithmétiques (1884)

Étude moyenne du plus grand commun diviseur de deux nombres (1885)

Notes sur le calcul isobarique (1885)

Généralisation de l'identité de M. Tchebychew et de Polignac (1885)

Sur le nombres de Bernoulli et d'Euler (1886)

Théorème d'algèbre (1886)

Remarques sur la géométrie du triangle (1887)

Remarques sur la théorie des séries (1887)

Formole relative al moto di un punto (1888)

Sur la simple convergence (1888) [pubblicato in forma rifiuta e ampliata come "Sur une distribution des signes" (1888)]

Sur une distribution de signes (1888)

Développantes du points (1888)

Sur une récente communications de M. Lévy (1888)

Contribution à la théorie des limites (1889)

Sur le pouvoir rotatoire magnétique (1889)

- Étude intrinsèque de quelques courbes planes (1889)
Sur les démonstrations du Théorème de Staudt et Clausen (1890)
Sulla curva rappresentativa dei fenomeni di diffrazione (1890)
Sur l'étude intrinsèque des surfaces réglées (1890)
Sur l'emploi des coordonnées barycentriques (1890)
Sur la courbe représentative des phénomènes de diffraction (1890)
Considerazioni sul concetto di probabilità (1891)
Sulla teoria della probabilità (1891)
Étude intrinsèque des coniques et des cassinoïdes (1891)
Sulle curve di Bertrand (1891)
Démonstration d'un théorème de M.Appell (1893)
Sul processo verbale del 1 agosto 1893 della R.Accademia delle Scienze
Fisiche e Matematiche di Napoli (1893)
Le formole di Codazzi negli iperspazii (1894)
Teoria intrinseca delle deformazioni infinitesime (1894)
Sulla geometria intrinseca degli spazi curvi (1894)
Sull'equazioni dell'elasticità negli iperspazii (1894)
Sur une note de géométrie infinitésimale (1894)
Sur une proposition fondamentale du calcul asymptotique (1894)
Nouvelles propriétés caractéristiques des courbes de Bertrand (1894)
Corso di Analisi algebrica con introduzione al calcolo infinitesimale (1894)
Sur une formule empirique de M.Pervouchine (1894)
Le deformazioni infinitesime negli iperspazii (1895)
Remarques utiles dans les calculs de limites (1897)
Giuseppe Bertrand (traduzione) (1900)
Sur une classe de courbes planes remarquables (1900)
Remarques sur certaines questions de géométrie intrinsèque (1900)
Sopra un'equazione funzionale trattata da Beltrami (1901)

Formole per l'analisi intrinseca delle superficie e delle loro deformazioni infinitesime

Relazioni tra le radici dell'equazione cubica e della sua derivata (1901)

Sulle deformazioni infinitesime delle superficie (1901)

Sulle radici dell'hessiana di una cubica in relazione con quelle della cubica stessa

Sull'uso delle condizioni d'immobilità in geometria intrinseca (1901)

Sur la détermination des foyers des coniques (1901)

Per l'esercizio della libera docenza universitaria (1901)

Sur une problème de propagation de la chaleur (1902)

Intorno ad una limitazione di costanti nella teoria analitica del calore (1902)

Analisi intrinseca delle eliche policoniche (1903)

Per l'analisi intrinseca delle superficie rotonde (1903)

Sulla rappresentazione intrinseca delle superficie (1903)

Sui fondamenti della geometria intrinseca non-euclidea (1904)

Geometria intrinseca negli spazii di curvatura costante (1904)

Nuova teoria intrinseca degli spazii curvi (1904)

Per l'analisi intrinseca delle figure tracciate sopra una superficie (1905)

Sopra alcune proprietà delle traiettorie in un dato campo di forze (1905)

Remarques sur la courbe de Von Koch (1905)

Fondamento intrinseco della pangeometria (1905)

Sul problema dei suoli elastici (1906)

Sulle formole del Volterra fondamentali nella teoria delle distorsioni elastiche (1906)

Fonctions continues sans dérivée (1906)

*(ii) Lavori non pubblicati*⁸

Extraits d'une lettre à M. Neuberg (1882)

Sur le mouvement de trois droites, autour de trois points fixes (1882)

Nouvelles questions de probabilités

Nouvelles notes d'Arithmétique Asymptotique (1884)

Sur l'étude du quadrilatère

Equation intrinsèque des coniques

Continuità della funzione potenziale di spazio

Equazioni intrinseche per l'equilibrio di un filo

(3) Questioni*(i) Questioni risolte da Cesàro
apparse sulle riviste**numero delle questioni*

Intermediaire des Mathematiciens	165,166,250,308,309,370,372,392,395, 432,455,704,815,868,878,890,948,963, 979,991,1006,1028,1054,1055,1094, 1123,1132,1153,1220,1325,1329,1437, 1542,1561,1572,1806,1947,2060,2064
Mathesis	52,78,112,147,149,150,151,186,187,24 6,248,250,282,344,394,519,760,856,13 40,1426,1438
Le matematiche pure ed applicate	47,98
Nouvelle correspondance mathématique	562

⁸ Tali lavori non compaiono nell'elenco delle opere stilato da A. Perna e riportato nella citata sua biografia di E. Cesàro.

Nouvelles annales	1626
<i>(ii) Questioni proposte da Cesàro</i>	<i>numero di questioni</i>
<i>apparse su:</i>	
Intermediaire des Mathématiciens	1019,1027,1136,1151,1152,1217,1218

VI - Miscellanea Matematica

Dei vari fatti concernenti questioni matematiche è stato ritrovato nel fondo un abbondante materiale. Si sono potuti costituire così dei dossier.

Un gruppo di questi riguarda specificamente materiali preparatori a lavori o gruppi di lavori; tra di essi vanno menzionati i dossier concernenti le definizioni di somma di serie divergente e le curve di tipo frattalico.

Un secondo gruppo contiene materiale concernente matematici e studenti di Matematica in contatto con Cesàro.

In un terzo gruppo è stato infine riunito il materiale residuo.

In esso vale la pena di segnalare un quaderno di annotazioni matematiche, nel quale sono riportate segnalazioni di articoli, correzioni ai libri scritti da Cesàro, appunti ai corsi, ai modelli matematici, calcoli, ...

(1) Dossier relativi a ricerche matematiche effettuate da E.Cesàro

Materiale preparatorio ai lavori:

- i) Sur la multiplication des series
- ii) Medie ed asintotiche espressioni in Aritmetica

Materiale preparatorio ai lavori:

i) Critica delle riflessioni del prof. A.Nobile: Sulle variazioni a corto periodo della latitudine;

ii) Su talune erronee riflessioni del prof. A.Nobile.

Materiale preparatorio ai lavori:

i) Sur la representation analytique des courbes et regions;

ii) Remarques sur la courbe de Von Koch;

iii) Fonctions continues sans dérivée.

(2) Dossier relativi a matematici, studenti e cultori di Matematica in contatto con Ernesto Cesàro

AMODEO Federico

MOLLO Giuseppe

CAMPANILE

PACIFICO Alfredo

CAPELLI Alfredo

PASCAL Ernesto

CHIEFFI Olindo

PERVOUCHINE Ioanni Mirevic

CIPOLLA Michele

ROSSI Camillo

COMPAGNA Luigi

SEILIGER D.

DEL PEZZO Pasquale

STRASSI Achille

DE MARTINO Luigi

TIRELLI Francesco

LA MAESTRA Alberto

VITOLO Umberto

(3) Altro

E.Cesàro e gli strumenti scientifici

Copie di articoli matematici (manoscritti)

Appunti bibliografici

E.Cesàro: i problemi di Algebra

E.Cesàro e il 100° anniversario della nascita di Lobatschewski

Elenchi di pubblicazioni di E. Cesàro (preparati da lui medesimo)

Lavori anonimi

Relazione su Ernesto Cesàro nel Concorso per il Liceo Mamiani di Roma

Quaderno di annotazioni matematiche

VII - Familiari

Numerosi documenti nel fondo riguardano membri della famiglia Cesàro. Sono stati raccolti in appositi dossier di cui viene di seguito dato l'elenco nominativo.

CESÀRO Amelia	CESÀRO Laura
CESÀRO Angelina	CESÀRO Lucio
CESÀRO Angelina-Ernesto	CESÀRO Luigi
CESÀRO Angelo	CESÀRO Luigi (di Angelo)
CESÀRO Antonio	CESÀRO Mario
CESÀRO Enrico	CESÀRO Ottavia
CESÀRO Francesco	CESÀRO Raimondo
CESÀRO Giulio	CESÀRO Vittoria
CESÀRO Giuseppe	

VIII - Varia

I materiali concernenti numerosi eventi della vita di Cesàro sono stati raccolti in appositi dossier, di cui viene qui fornito l'elenco, suddivisi in vari gruppi.

(1) Liti e contenziosi

Il caso E. Cesàro - I. Mastropasqua
Contenzioso Cesàro - Basso
Contenzioso Cesàro - Imperato

Vendita dei beni di Luigi Cesàro
Il duello Capocci - Cesàro

(2) Passatempo

Schizzi
Anagrammi
Giochi calligrafici
Giochi di dama

Studio delle lingue
Brani letterari trascritti o composti
Copie di articoli

(3) Aspetti del pensiero

Il pensiero politico di E. Cesàro
Progetti di riforma della docenza
universitaria

I sentimenti nazionali di E. Cesàro

(4) Gli studi

Studi e sussidi agli studi

Spese di convitto

(5) Documentazione ufficiale e diplomi

Documentazione ufficiale

Diplomi accademici

(6) Ritratti fotografici

Cesàro	Pervouchine (con autografo)
Hermite (con autografo)	

(7) Altro

Il trasferimento da Palermo a Napoli di E.Cesàro	Le abitazioni
La Presidenza di Facoltà	Uno scherzo
Contratti editoriali	

(8) La morte

Cronache della morte	Il cippo funebre
Commemorazioni	La lapide

(9) Gli interventi sul fondo seguiti alla morte

Il necrologio di A.Perna e i materiali preparatori	Ricognizione della biblioteca
Ricognizione dell'epistolario	Vendita delle pubblicazioni

IX - Materiale frammentario

Al momento del riordino nel fondo era presente una vasta congerie di materiali frammentari; si trattava di abbozzi di calcoli, appunti, notizie personali, esercizi linguistici, schizzi, giochi calligrafici, anagrammi che per lo più non si estendevano oltre un singolo lembo di foglio e spesso coesistevano sullo stesso foglio.

Da tale materiale è stato possibile enucleare alcune parti significative costituendo con esse i dossier già segnalati.

La parte residua, peraltro suscettibile ancora di una migliore classificazione col progredire dell'analisi dell'opera di Cesàro, è stata provvisoriamente raccolta in una sezione di materiale frammentario consistente in 10 contenitori.

3. OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

Il fondo Cesàro rappresenta con notevole esattezza lo stato delle carte di Ernesto Cesàro al momento della sua morte. Le circostanze tragiche di quest'ultima gli impedirono infatti di procedere a una qualunque revisione o scelta dei materiali, cui spesso erano anche solite accompagnarsi distruzioni delle parti più delicate. D'altro canto i familiari che presero in cura il fondo stesso si limitarono ad un puro riordino, così come si può evincere sia dalla testimonianza diretta di Vittoria Cesàro, sia da elementi intrinseci quali:

- la presenza di lettere, appunti e documenti riservati concernenti delicate questioni di famiglia come il processo per omicidio cui fu sottoposto uno dei fratelli di Ernesto, conclusosi con una condanna, l'intricata vicenda Mastropasqua che spinse alle dimissioni, poi ritirate, da professore universitario lo stesso Ernesto e che finì col coinvolgere anche matematici eminenti quali Charles Hermite e Luigi Cremona, il duello all'arma bianca, nel quale Cesàro affrontò Ernesto Capocci che rappresentava l'ormai **assai anziano padre Oscar**;

- il fitto intreccio di innumerevoli richiami, echi, incroci tra i vari eventi che emergono dal fondo in varia forma (documenti, lettere, appunti,...) e che sempre mutuamente si sostengono;

- la coerenza del suo contenuto con le fonti documentarie note.

Infine lo stesso gran numero di anni trascorso tra la morte di Cesàro e la donazione (oltre novanta) ha reso superflua qualunque precauzione in merito al materiale stesso da donare.

La ricchezza del fondo e, per così dire, la sua spontaneità, consentono allora di delineare naturalmente quadri vivissimi animati da figure ricche di fascino personale e di notevole spessore culturale le cui azioni e i cui pensieri possono essere seguiti e ricostruiti fino ad un livello di intimità talora estremo, confondente: la Torre Annunziata degli inizi degli anni '70 dell'Ottocento con le sue fabbriche di armi, le sue compagnie di navigazione, le sue industrie molitorie, l'intensa innovazione tecnologica che vi porta tanti valenti ingegneri d'Oltralpe; la Liegi della fine degli anni '70 e la sua prestigiosa École des Mines, in uno dei momenti più vivi per lo sfruttamento delle miniere della Vallonia che sostiene un'intensissima industrializzazione e un forte movimento immigratorio, con Eugen Catalan; la Roma della metà degli anni '80, nuova capitale d'Italia, e la sua Università di recente costituzione con Luigi Cremona, Valentino Cerruti, Giuseppe Battaglini; la Palermo della fine degli anni '80, quando il successo dell'industria dello zolfo, della coltivazione degli agrumi e della vite concorre a creare un generale dinamismo, con Giovan Battista Guccia che sta dando vita alla sua splendida creatura, il Circolo Matematico; la Napoli degli anni '90, non più capitale politica, ma ancora capitale culturale del meridione peninsulare in virtù del suo Ateneo, unico in tutta quest'area geografica;...

Le scene della vita di Cesàro si succedono così rapidamente le une alle altre: il rapporto paterno tra l'anziano Eugen Catalan e il giovanissimo Cesàro; l'orgogliosa consapevolezza di questi che lo spingerà, dopo un litigio con uno dei suoi docenti, ad abbandonare Liegi ed una strada certa, sicura, ben tracciata (il fratello Giuseppe curerà l'istruzione scientifica dell'erede al trono del Belgio) con la moglie incinta e privo di mezzi di sussistenza; la continua assistenza scientifica, morale, economica che Charles Hermite e Luigi Cremona gli offrono impegnando talora tutta la loro autorità; i complessi intrecci che lo porteranno assai presto a vincere un concorso di professore ordinario e a divenire membro di prestigiose accademie; la rapida intuizione e la complessa

riflessione che partendo da alcuni spunti occasionali offerti da note nei suoi libri di studente, lo porterà ben presto a ritrovare per via autonoma i numeri di Eulero e Bernoulli e subito dopo a formulare (verso il 1880) il concetto di sommazione di una serie divergente e a delineare le ampie prospettive che i processi di media offrono all'intera matematica, offrendone un ricco esempio concreto con le sue ricerche di Aritmetica Asintotica; le continue difficoltà economiche che lo spingono a prendere in esame la possibilità di emigrare in Svizzera, negli Stati Uniti d'America e di nuovo in Belgio; il profondo contrasto interiore che lo vede oscillare tra il suo amore per un'analisi alla maniera di Eulero, Jacobi, Hermite, le esigenze di rigore della scuola di Weierstrass; il fascino esercitato dall'elettromagnetismo di Maxwell e soprattutto dalle tesi di Riemann e Clifford sulla possibilità di spiegare molti fenomeni naturali attraverso le proprietà dello spazio che lo spingeranno infine verso l'altra sua creazione, la Geometria intrinseca, e la Fisica Matematica; l'intuizione delle proprietà di autosomiglianza di curve come quella di Von Koch; ...

Il fondo Cesàro pertanto nella sua ricca complessità si configura come uno strumento efficace e sottile nell'analisi dell'evoluzione dell'ambiente, delle idee, dei sentimenti nella matematica e più generalmente nella scienza tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento.

Roma 25 Dicembre 1916

VIA IN LUCINA, 17
ROMA

Caro Padre

Il Prof. Biondi è Ang. - ha

scritto a me di aver visto un

manoscritto di quel celebre

manoscritto che si dice

essere stato scritto

da un certo

manoscritto di

nome Galileo Galilei.

Ma lo scritto è proprio il

manoscritto che si dice

essere stato scritto

da un certo

manoscritto di

nome Galileo Galilei.

Ma lo scritto è proprio il

manoscritto che si dice

essere stato scritto

da un certo

manoscritto di

Lettera di Vito Volterra a Ernesto Cesàro

hanno medita sulla mia vita
e mi hanno detto che
il mio pensiero è un
mondo di cose
non si può spiegare
con le parole
sull'istinto o dell'atto
sulla forza matematica
o per il fatto
non facile con le
al mio paese.
Ella ancora certamente è

pubblica e il mio
L'idea è la fantasia
viva) e il mio è il
Ogni cosa non è
pagina. I miei
che tutti e un
ho visto un
perché ogni
tutto è un
L'idea è un
e un
e un
L'idea è un
L'idea è un

Lettera di Vito Volterra a Ernesto Cesàro

Roma 5. Marzo 1839
 Carissimo Prof. Celesia
 Ho ricevuto a grande indifferenza il
 ed. articolo sulle famule di Man-
 nell, e, benchè ne abbia già visto
 il contenuto, me lo tuo più molto
 da parte con altri Cenni di analogo
 argomento, perchè essi giovani presenti,
 facendo in istante qualche cenno del-
 la loro età, abilitarsi, in dipendenza
 della loro del maggioritimo di cui Ho
 fatto, ho inventato alcuni punti
 nei quali desidero di ritornare per mio
 conto, il che per il più per un molto,
 quando non venga lo stesso Cenni più
 ingenti. Metto più presto quella del co-
 munitazione al titolo precedente di
 cui la sua più grande parte, che lo
 compendia oggi, e che spedisce domani al
 fine, il quale non è che la stessa cosa

Lettera di Eugenio Beltrami a Ernesto Cesàro

...non, ma certo, non è forse, che
...non da una apparenza bene
...all'indipendenza dei miei
...di calcolo.

...non ho bene la cosa di Roma a
...ella stessa, e non fare quelle
...e collegano le grandi e belle or-
...che precipitanti del nostro Egitto.

...non mi accorsi d'ingressare con piacere
...e di lei commuovendomi; e così ella
...non' produrranno da alcuni dei le do-
...non ebbe in caso di essere quieto.

...non delle mie obbligazioni e che qu'au-
...non in alcune parole giovanili del mio
...Egitto e del sudor di un giorno non
...non per se stessa soltanto, dal mio at-
...non è benevolmente collega Cantone, ma
...non è vecchio e vecchio in una spe-
...non di idee, apparenza letteraria, ma della
...non a contatto colle mie.

...non vede sempre
...non fare F. Belloni

Lettera di Eugenio Beltrami a Ernesto Cesàro

Amabile

Voilà toute la leçon intéressante et je vous prie de
l'expliquer avec simplicité pour l'élève, en vous
attachant à son intérêt et à la portée de la
question. R(x) a pour racine la solution.

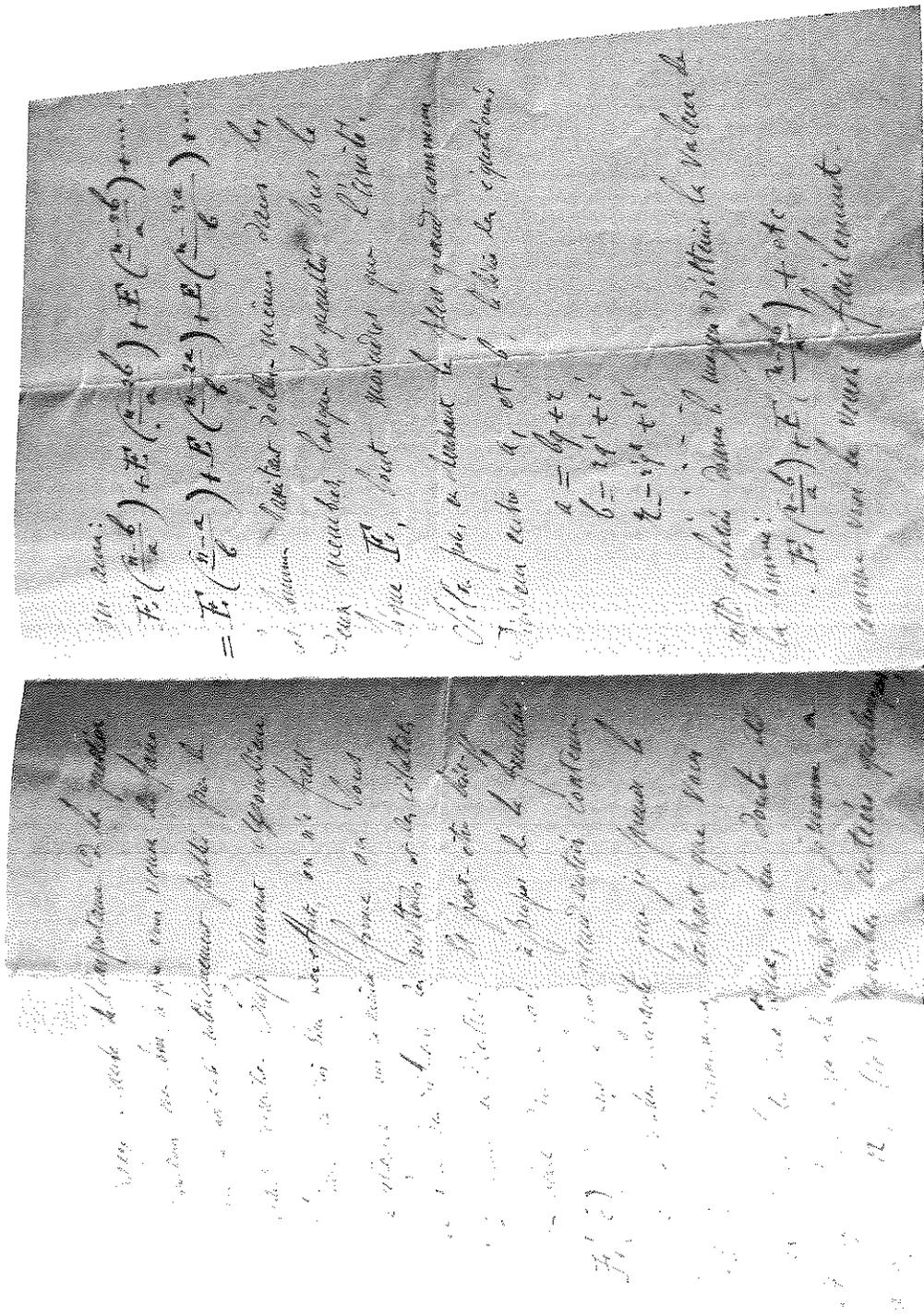
$$R(x) - A(x+1) = (x+\frac{1}{2}) \log(x+\frac{1}{2}) - 1$$

Le terme principal y est permis d'expliquer avec attention. Son
logarithme est une fonction simple que l'on trouve dans les tables
de l'intégration N en traitant la fraction:

$$-\log(x) = \frac{1}{x} \int \frac{1-x \cdot x}{1-x-x^2} dx$$

On voit aussitôt que son développement, pour une racine
est très simple. On y voit, comme vous pouvez
le voir en substituant le grand volume de la Bible
de l'Alge et de l'arithmétique de l'algèbre, et si vous

Lettera di Charles Hermite a Ernesto Cesàro



Lettera di Charles Hermite a Ernesto Cesàro

Monsieur le Comte,
Je vous prie de m'excuser si je ne vous envoie pas
plus tôt le manuscrit de votre lettre. Vous savez
que j'ai été obligé de partir pour Rome, et
j'ai dû y aller sans rien dire à personne.
Mais, un jour de la fête de la Vierge, je suis allé
à la messe, et j'ai vu de loin un homme qui
me regardait avec la tête baissée. Vous ne m'avez rien dit,
mais
vous, j'en suis sûr, vous savez à quel point
le peuple de Rome est pauvre, et que de
la population de Rome, on ne peut
difficilement en faire un seul homme.
Je suis bien sûr que vous ne m'avez rien dit.

Lettera di Eugène Catalan a Ernesto Cesàro

Monsieur Ernest Cesàro,

Merci d'avoir été si gentil. On l'a bien remarqué, je
vous en remercie.

Mais toujours, après l'usage,

ça veut bien le bon temps !

Je vous accuserai tout ce que vous direz, tant que vous
votre exemple me fait plaisir. Et le Directeur de

Veritas (qui paraît-il), est un homme qui =

$$\frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n}{n^{n+2}}$$

fait. En fait, $u_n = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n+1} dx$. Donc

$$S = \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 2}$$

M'est inconnu

est-ce que votre formule, bien énoncée, ne soit
pas pour le théorème de "Probabilités" de Laplace

Qui est

Lettera di Eugène Catalan a Ernesto Cesàro

Caro G. Cesare,

Prima buona sera mi trovo in viaggio
 verso al momento la vostra presenza
 ed ora secondo i legittimi le non
 esposti nell'ultima vostra lettera
 ve le mando insieme con quella che a
 mente ricordate a me. In tutto le
 no lei. Un'ultima si verifichino da
 l'altro che mi fa piacere sul
 principio. Avrà molto piacere di
 vedere pubblicate le vostre lezioni
 che mi sembrano veramente rifut-
 tate assai curiose e interessanti.
 Nella stessa tempo vi annuncio
 che il Municipio della P. S. di
 vi ha allegato lire 1200
 per quest'anno. È un atto di
 spavalderia, di cui mi scuso
 come intendeva, ma meglio per

Lettera di Luigi Cremona a Ernesto Cesàro

che nulla s'è stato fatto a
 favore per non compromettere
 rispetto al Reame e alla
 causa di loro non si sarebbe fatto nulla
 di nulla: quindi se come si è detto
 non hanno una incognita che non
 possa influire sul Ministero della
 pubblica istruzione.
 Se nessuno che s'ha guardato nel
 Parlamento di Sarboux in materia
 molto per la miglior causa in
 Italia non meno che in Europa
 vede in Italia la confusione
 in che è mista a Parigi che
 nel Belgio. E anche in relazione
 col G. Sarboux, si può dire paragono
 di legge e altre cose fatte per
 amministrare a di fare legge e
 del G. Sarboux, affare di
 natura cioè che non si può

Lettera di Luigi Cremona a Ernesto Cesàro

non è ancora
 cominciato in pieno
 il pubblico dibattito
 su in Italia, e in molte
 discussioni. Non abbiate però
 paura di prendere posizione
 che la vostra idea è giuridicamente
 destinata all'approvazione. Ho
 te le idee partecipate l'analisi
 e di precisione, e l'utile propositivo
 che la migliore interpretazione non
 si fa nel Belgio. Certo che non
 ci sarà l'ottimo Catolano.

Come vedete presto l'altro è
 del tutto comprensibile per voi.
 Parò vi prego di saltare per
 me e per i miei alla M. Catolano.
 Lui, ringraziando con l'autore
 spiriti. Nella copia originale si legge

Il pubblico di mandare ogni
 rapporto (pubb.) con un rapporto
 con il pubblico (pubblico) per
 nome di legge (pubblico) per
 se non avete copia del
 fatto (pubb.) con un rapporto, la
 mandate al pubblico (pubb.)
 all'indirizzo di Catolano o
 di quella memoria che si
 pubblicò ha giuridicamente forza
 vuole.

Un altro punto è da chiarire. Il
 di Catolano (pubblico) ricevuto del
 go della pubblica di legge, vuole un
 con l'altro per la pubblica, del suo rapporto
 l'originario pubblico (pubblico) in
 come ha ricevuto un pubblico
 di pubblico e pubblico (pubblico) all'idea
 di pubblico (pubblico) (pubblico) di
 il pubblico (pubblico) (pubblico) di
 mandare con il suo rapporto in
 legge.

Catolano sempre
 L. Carbone

Lettera di Luigi Cremona a Ernesto Cesàro

A Note on Finite Complemented Groups

NOTA DI

MARIA CRISTINA CIRINO GROCCIA E CARMELA MUSELLA

PRESENTATA DAL SOCIO FRANCESCO DE GIOVANNI

ADUNANZA DELL' 8.11.1997

Sunto. – Sia G un gruppo e sia H un suo sottogruppo. Si dice che un sottogruppo K di G è un S^* -complemento di H se $G = HK$ e $X = H \cap \langle X, K \rangle$ per ogni sottogruppo X di H . Scopo di questo articolo è la caratterizzazione dei gruppi finiti in cui ogni sottogruppo è dotato di un S^* -complemento.

Summary. – Let G be a group and let H be a subgroup of G . We shall say that a subgroup K of G is an S^* -complement of H if $G = HK$ and $X = H \cap \langle H, K \rangle$ for every subgroup X of H . The aim of this article is to characterize finite groups in which every subgroup has an S^* -complement.

1 Introduction

Let G be a group and let H be a subgroup of G . We shall say that H is *complemented* in G if there exists a subgroup K of G such that $G = \langle H, K \rangle$ and $H \cap K = 1$. Such a subgroup K will be called a *complement* of H in G . A group G is said to be a *K -group* if every subgroup of G is complemented in G . The structure of finite K -groups is in general not known. Much more can be said about K -groups in which the complements have additional properties. For instance, Emaldi has considered in [4] of groups G in which for every subgroup H there exists a subgroup K such that $X = \langle H, X \cap K \rangle$ and $H \cap K = 1$, for all subgroups X of G containing H . Such a subgroup K is called an *S -complement* of H in G , and a group G in which every subgroup has an S -complement is called an *SC -group*. In particular, Emaldi proved

that a locally finite group G has the property SC if and only if it is a C -group, i.e. for every subgroup H of G has a complement K in G such that $KH = HK$. Since the structure of C -groups is well-known (see [1] and [3]), a characterization of locally finite SC -groups can be derived.

Here, we consider groups G in which for every subgroup H there exists a subgroup K such that $G = HK$ and $X = H \cap \langle X, K \rangle$ for all subgroups X of G contained in H . Such a subgroup K will be called an S^* -complement of H in G . We shall say that G is an S^*C -group if every subgroup of G has an S^* -complement in G . Obviously every S^*C -group is a C -group, and hence finite S^*C -groups are metabelian (see [3]). Note that, if a subgroup H of G has an S^* -complement in G and X is a subgroup of H , then H also has a complement in the lattice $[G/X]$ of all subgroups of G containing X .

The aim of this article is to characterize finite S^*C -groups. In fact, we shall prove the following result.

Theorem. *Let G be a finite group. Then G is an S^*C -group if and only if it is a semidirect product $G = B \rtimes A$, where:*

a) *A and B are abelian subgroups of coprime orders and their Sylow subgroups have prime exponent.*

b) *Every subgroup of A is normal in G .*

c) *If x and y are elements of $B \setminus C_B(A_p)$ with the same prime order q there exist integers r, s such that $0 < r, s < q$ and $x^r y^s$ belongs to $C_G(A)$.*

d) *For every prime p such that A_p is not contained in the centre $Z(G)$ of G , the group $G/C_G(A_p)$ has prime order.*

Most of our notation is standard and can for instance be found in [6] and [7]. Moreover, a lattice L is called *weakly \vee -complemented* if it contains a greatest element i and for every pair (x, y) of elements of L such that $x < y$ there exists $z \in L$ such that $x \vee z \neq i$ and $y \vee z = i$. It is proved in [2] that the subgroup lattice $\mathfrak{L}(G)$ of group G is weakly \vee -complemented if and only if G is an IM -group, i.e. every proper subgroup of G is intersection of maximal subgroups.

2 Proof of the Theorem

Our first lemma shows in particular that subgroups and homomorphic images of S^*C -groups are likewise S^*C -groups.

Lemma 1. *Let G be a group, and let H be a subgroup of G and K an S^* -complement of H in G . Then:*

(a) *If L is a subgroup of G containing H , then $K \cap L$ is an S^* -complement of H in L .*

(b) If N is a normal subgroup of G contained in H , then KN/N is an S^* -complement of H/N in G/N .

PROOF – (a) Clearly $L = HK \cap L = H(K \cap L)$. If X is any subgroup of H , then $H \cap \langle X, K \cap L \rangle \leq H \cap \langle X, K \rangle = X$, so that $H \cap \langle X, K \cap L \rangle = X$ and $K \cap L$ is an S^* -complement of H in L .

(b) Obviously $G/N = (H/N)(NK/N)$. Moreover, if X is any subgroup of G such that $N \leq X \leq H$, we have $X = H \cap \langle X, K \rangle$ and so also $X = H \cap \langle X, KN \rangle$. Therefore NK/N is an S^* -complement of H/N in G/N . \square

Lemma 2. *Let G be an S^*C -group. Then the subgroup lattice $\mathfrak{L}(G)$ is weakly \vee -complemented.*

PROOF – Let L be a subgroup of G properly containing H , and let K be an S^* -complement of L in G , so that in particular $G = \langle L, K \rangle$. Since $H = L \cap \langle K, H \rangle$, the subgroup $\langle H, K \rangle$ is properly contained in G . Therefore $\mathfrak{L}(G)$ is weakly \vee -complemented lattice. \square

Lemma 3. *Let G be a group, and let N be a normal subgroup of G such that G/N is an S^*C -group. If H is a subgroup of G such that $H \cap N = 1$, then H has an S^* -complement in G .*

PROOF – Let K/N be an S^* -complement of HN/N in G/N . We have clearly $G = HK$ and $H \cap K = H \cap N = 1$. If X is any subgroup of H , then XN/N is a subgroup of HN/N , and hence

$$XN = HN \cap \langle K, XN \rangle.$$

Therefore

$$H \cap \langle X, K \rangle = H \cap XN = X(H \cap N) = X,$$

so that K is an S^* -complement of H in G . \square

We need finally the following remark.

Lemma 4. *Let G be a group, and let $\langle a \rangle$ be a normal subgroup of G with prime order p . If b is an element of G of prime order q such that $ab \neq ba$, then ab has order q and $a^i b \notin \langle ab \rangle$ for every integer i such that $1 < i < p$.*

PROOF – The non-abelian subgroup $\langle a, b \rangle$ of G has order pq , so that $\langle a, b \rangle$ has order pq and its subgroup $\langle ab \rangle$ must have order q . Assume that $a^i b$ belongs to $\langle ab \rangle$ for some integer i such that $1 < i < p$. Then there

exists an integer j such that $a^i b = (ab)^j$, so that $(ab)^{j-1} = a^{i-1}$ is an element of $\langle a \rangle$. This contradiction proves the lemma. \square

PROOF OF THE THEOREM - Suppose first that G is an S^*C -group. Then G is an IM -group and a well-known result of Menegazzo yields that G is a semidirect product $G = B \rtimes A$, where A and B are abelian subgroups of coprime orders whose Sylow subgroups have prime exponent, and every subgroup of A is normal in G (see [5], Theorem 2.1). Let x and y be elements of $B \setminus C_B(A_p)$ with the same prime order q , and put $L = \langle x, y, A \rangle$. By Lemma 1, also L is an S^*C -group, so that $H = A\langle x \rangle$ has an S^* -complement K in L . Clearly it can be assumed that $\langle x \rangle \neq \langle y \rangle$, so that K has order q . We have $\langle x \rangle = H \cap \langle K, x \rangle$ and $\langle ax \rangle = H \cap \langle K, ax \rangle$, for every element $a \in A_p \setminus \{1\}$. Since $ax \neq xa$, Lemma 4 yields that ax has order q so that $\langle K, x \rangle$ and $\langle K, ax \rangle$ are q -subgroups of L . It follows that $\langle K, x \rangle$ and $\langle K, ax \rangle$ are both abelian, so that $K \leq C_L(A_p) = AC_{\langle x, y \rangle}(A_p)$. Then K and $C_{\langle x, y \rangle}(A_p)$ are Sylow q -subgroups of $AC_{\langle x, y \rangle}(A_p)$, and hence they are conjugate in L . Since H is normal in L we obtain that also $C_{\langle x, y \rangle}(A_p)$ is an S^* -complement of H in L . The same argument shows that $C_{\langle x, y \rangle}(A_p)$ is an S^* -complement of $H_1 = A\langle y \rangle$ in L . Put $C_{\langle x, y \rangle}(A_p) = \langle z \rangle$, where $z = x^r y^s$, $0 < r, s < q$, and assume that there exists a Sylow subgroup A_t of A such that $z \notin C_G(A_t)$. If $x \notin C_G(A_t)$, then ux has order q and $(ux)^z \notin \langle ux \rangle$, for all $u \in A_t \setminus \{1\}$, a contradiction since $\langle ux \rangle = H \cap \langle z, ux \rangle$. It follows that x belongs to $C_G(A_t)$. Thus $y \notin C_G(A_t)$ and we obtain a similar contradiction since $\langle z \rangle$ is an S^* -complement of H_1 in L . Therefore $x^r y^s$ is an element of $C_G(A)$. Suppose finally that the Sylow p -subgroup A_p of A is not contained in $Z(G)$. By c), it is enough to prove that, if x_1 is an element of B of prime order q_1 such that $x_1 \notin C_B(A_p)$, then $x_2 \in C_B(A_p)$ for all x_2 of prime order $q_2 \neq q_1$. Assume that this is false, and consider the subgroup $L = \langle x_1, x_2 \rangle A$. Since $H = A\langle x_1 \rangle$ is a Hall normal subgroup of L , the subgroup $\langle x_2 \rangle$ must be an S^* -complement of H in L . Let a be a non-trivial element of A_p so that $\langle ax_1 \rangle = H \cap \langle ax_1, x_2 \rangle$. On the other hand $(ax_1)^{x_2} \notin \langle ax_1 \rangle$ by Lemma 4, and this a contradiction proves that (d) holds.

Conversely, suppose that $G = B \rtimes A$ satisfies condition (a), (b), (c), (d) and use induction on $|G|$ to show that G is an S^*C -group. Let H be a subgroup of G and assume first that A is not contained in H . Then $A = (A \cap H) \times A_1$ with $A_1 \neq 1$, and since the assumptions are inherited by homomorphic images, the factor group G/A_1 is an S^*C -group. Then H has an S^* -complement in G by Lemma 3. Suppose now that H contains A . Since $H = A(H \cap B)$, then a complement K of $H \cap B$ in B is also a complement of H in G . If $K \leq C_G(A)$, clearly K is an S^* -complement of H in G . Assume that K is not contained in $C_G(A)$ and decompose K as a direct product $K = \langle c_1 \rangle \times \cdots \times \langle c_n \rangle$ of groups of prime order

such that the number of direct factors not centralizing A is minimal. Let $\langle c_i \rangle$ be one of such factor, and let $\{A_{p_{i1}}, \dots, A_{p_{im}}\}$ be the set of Sylow subgroups of A that are not centralized by c_i . Suppose that $H \cap B$ is not contained in $C = \bigcap_{j \in \{1, \dots, m\}} C_G(A_{p_{ij}})$. Then there exists an element h

of prime order of $H \cap B$ such that $h \notin C_G(A_{p_{it}})$ for some $t \in \{1, \dots, m\}$. By (d), the elements h and c_i have the same order q , so that by (c) there exist positive integers $r, s < q$ such that $h^r c_i^s \in C_G(A)$. Then the subgroup $K_1 = \langle c_1 \rangle \times \dots \times \langle c_{i-1} \rangle \times \langle h^r c_i^s \rangle \times \langle c_{i+1} \rangle \times \dots \times \langle c_n \rangle$ is also a complement of H in G , a contradiction by the minimal choice of K . Then $H \cap B \leq C$ and so c_i normalized every subgroup of H . Therefore K is an S^* -complement of H in G , and G is an S^*C -group. \square

REFERENCES

- [1] N.V. ČERNIKOVA: "Groups with complemented subgroups", *Amer. Math. Soc. Trasl.* (2) 17 (1956), 153-172.
- [2] F. DE GIOVANNI - S. FRANCIOSI: "Debole complementazione in teoria dei gruppi", *Ricerche Mat.* 30 (1981), 35-56.
- [3] P. HALL: "Complemented groups", *Journal London Math. Soc.* 12 (1937), 201-204.
- [4] M. EMALDI: "Una caratterizzazione reticolare dei gruppi completamente fattorizzabili", *Rend. Sem. Mat. Univ. Padova* 59 (1978), 17-18.
- [5] F. MENEGAZZO: "Gruppi nei quali ogni sottogruppo è intersezione di sottogruppi massimali", *Accad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Mat. Natur.* 48 (1970), 559-562.
- [6] D.J.S. ROBINSON: "Finiteness Conditions and Generalized Soluble Groups", *Springer*, Berlin, 1972.
- [7] R. SCHMIDT: "Subgroup Lattice of Groups", *de Gruyter*, Berlin, 1994.

Dipartimento di Matematica e Applicazioni
 Università di Napoli "Federico II"
 Complesso Universitario Monte S. Angelo
 Via Cintia
 I 80126 Napoli (Italia)

A comparison result for a class of semilinear elliptic equations

NOTA DI BARBARA BRANDOLINI, VALERIA MARINA MONETTI
E LOREDANA RANDAZZO*

Presentata dal Socio Guido Trombetti
Adunanza del 6/12/1997

Key words: Schwartz symmetrization; comparison results; elliptic equations.

Abstract - We prove a comparison result between a solution of a semilinear elliptic equation of the type $-\sum_{i,j} (a_{ij}(x)u_{x_i})_{x_j} + \sum_i b_i(x)u_{x_i} + g(x,u) = f(x)$, where g is Carathéodory function which satisfies the condition $g(x,s) \operatorname{sign} s \geq \lambda|s|^\alpha$, and the solution of a suitable symmetrized equation, by means of Schwartz symmetrization.

Riassunto - Si prova un risultato di confronto tra una soluzione di un'equazione ellittica semilineare del tipo $-\sum_{i,j} (a_{ij}(x)u_{x_i})_{x_j} + \sum_i b_i(x)u_{x_i} + g(x,u) = f(x)$, dove g è una funzione di Carathéodory che verifica l'ipotesi $g(x,s) \operatorname{sign} s \geq \lambda|s|^\alpha$, e la soluzione di un'opportuna equazione simmetrizzata.

*Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R. Caccioppoli"

Università degli Studi di Napoli

Complesso Monte S. Angelo - Edificio T, Via Cintia - 80126 Napoli

§1. INTRODUCTION

Let Ω be a bounded open subset of \mathbb{R}^n , we consider the Dirichlet problem

$$\begin{cases} -\sum_{i,j} (a_{ij}(x)u_{x_i})_{x_j} + \sum_i b_i(x)u_{x_i} + g(x, u) = f(x) & \text{in } \Omega \\ u = 0 & \text{on } \partial\Omega. \end{cases} \quad (1)$$

We assume that the coefficients $\{a_{ij}\}$ are measurable, bounded and satisfy the ellipticity condition

$$\sum_{i,j} a_{ij}(x)\xi_i\xi_j \geq |\xi|^2 \quad \forall \xi \in \mathbb{R}^n. \quad (2)$$

Furthermore we suppose that

$$\sum_i |b_i(x)|^2 \leq B^2 \quad (B \geq 0) \quad (3)$$

and that $g : \Omega \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ is a Carathéodory function which satisfies

$$g(x, s) \text{ sign } s \geq \lambda |s|^\alpha \quad \alpha > 0, \lambda \geq 0, \forall s \in \mathbb{R}, \text{ a.e. } x \in \Omega \quad (4)$$

$$\sup_{|s| \leq t} g(x, s) \leq g_t(x) \in L^1(\Omega), \quad t > 0. \quad (5)$$

We recall that under the assumptions (2)-(5), if $f \in L^{\frac{2n}{n+2}}(\Omega)$, then at least a solution of (1) exists (see for example [DVP]).

The aim of this paper is to show that we can “compare” a solution u of (1) with the solution v of a symmetrized problem (see Theorem 1). More precisely, we consider the problem

$$\begin{cases} -\Delta v + B|x|^{-1} \sum_i x_i v_{x_i} + \lambda v|v|^{\alpha-1} = f^\# & \text{in } \Omega^\# \\ v = 0 & \text{on } \partial\Omega^\#, \end{cases} \quad (6)$$

where $f^\#$ denotes the spherically symmetric decreasing rearrangement of f . Briefly we recall a few facts about rearrangements (for an exhaustive treatment one can refer to [B], [ALT2]).

Let Ω be an open bounded subset of \mathbb{R}^n and $\varphi \in L^1(\Omega)$; the distribution function of φ is the function μ_φ defined by

$$\mu_\varphi(t) = |\{x \in \Omega : |\varphi(x)| > t\}|, \quad t \in \mathbb{R}^+.$$

For $s \in (0, |\Omega|)$ we set

$$\varphi^*(s) = \sup\{t : \mu_\varphi(t) \geq s\};$$

φ^* is the decreasing rearrangement of φ . Let $\Omega^\#$ denote the ball of \mathbb{R}^n centered at the origin with measure $|\Omega|$, we define

$$\varphi^\#(x) = \varphi^*(\omega_n|x|^n), \quad x \in \Omega^\#,$$

where ω_n is the measure of the unit ball in \mathbb{R}^n ; $\varphi^\#$ is known as the *spherically symmetric decreasing rearrangement* of φ .

The main result we prove states that a solution u of (1) can be estimated in terms of the solution $v = v^\#$ of problem (6) (see Section 2). As usual (see for example [T1], [T2], [ALT]) the procedure to obtain the desired comparison result can be split in two steps. At first, integrating on the level sets of the solution u of (1), we can find an integro-differential inequality satisfied by the rearrangement u^* of u . The principal tools we use at this stage are the coarea formula (see [FR]) and the isoperimetric inequality (see [DG]). Then we handle the inequality in such a way to derive, via a maximum principle, the expected estimate.

Comparison results similar to those we prove can be found in many papers in the case of linear and nonlinear equations. In some of this papers the influence of the term $g(u)$ has been disregarded, making use of the sign assumption (4) (see for example [T1], [T2] where $g(u) = c(x)u$, with $c(x) \geq 0$). In such cases the comparison result states that the rearrangement of u can be estimated directly in terms of the solution of a symmetrized problem where the zero-order term does not appear (that is (6) with $\lambda = 0$). If the influence of the term $g(u)$ is taken into account then only an estimate of the concentration of u^* can be obtained. Comparison results of this type can be found, for example in [ALT], [ALMT] when $g(x, u) = c(x)u$, with $c(x) \geq 0$, or in [D1] when $B = 0$.

§2. COMPARISON RESULT AND APPLICATIONS

We prove the following comparison result.

Theorem 1. *Let $u \in H_0^1(\Omega)$ be a weak solution of (1) where the coefficients satisfy conditions (2)-(5) and $f \in L^{\frac{2n}{n+2}}(\Omega)$; moreover let $v \in H_0^1(\Omega^\#)$ be the weak solution of (6). Then*

$$\int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) u^{*\alpha}(r) dr \leq \int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) v^{*\alpha}(r) dr \quad \forall s \in (0, |\Omega|), \quad (7)$$

where $B_n = B\omega_n^{-1/n}$.

Remark 1. Under hypotheses (2)-(5) one can prove the existence of a solution u of (1) in $H_0^1(\Omega)$ (see [DVP]). Thus we can deduce also the existence of a solution v of (6) in $H_0^1(\Omega^\#)$. Clearly v is positive, unique and so spherically symmetric. The uniqueness can be proved as follows. If $v = v^\#$ and $w = w^\#$ are solutions of (6), setting $z = v - w$ we obtain

$$-\Delta z + B|x|^{-1} \sum_i x_i z_{x_i} + b(x, z) = 0$$

where $b(x, z) = \lambda(v^\alpha - w^\alpha)$ satisfies

$$b(x, z) \text{ sign } z \geq 0.$$

It is well known that the operator

$$L\Phi = -\Delta\Phi + B|x|^{-1} \sum_i x_i \Phi_{x_i} + b(x, \Phi)$$

satisfies the following property

$$L\Phi \geq 0, \quad \Phi \geq 0 \text{ on } \partial\Omega^\# \Rightarrow \Phi \geq 0 \text{ in } \Omega^\#. \quad (8)$$

Thus $z = 0$ a.e. $x \in \Omega^\#$.

Now we show that v is also radially decreasing. For simplicity we assume that $f^\#$ is sufficiently smooth. Differentiating with respect to $\rho = |x|$ the equation

$$-\Delta v + B|x|^{-1} \sum_i x_i v_{x_i} + \lambda v^\alpha = f^\# \quad \text{on } \Omega^\#,$$

we obtain, setting $U = v_\rho$,

$$-U_{\rho\rho} - \frac{n-1}{\rho} U_\rho + BU_\rho + \left(\frac{n-1}{\rho^2} + \lambda \alpha v^{\alpha-1} \right) U = f_\rho^\#.$$

We note that $f_\rho^\# \leq 0$ and $U(0) = 0, U(R) \leq 0$, where R is the radius of $\Omega^\#$. Once again we observe that the operator

$$L\Phi = -\Delta\Phi + B|x|^{-1} \sum_i x_i \Phi_{x_i} + c(x)\Phi$$

where $c(x) = \frac{n-1}{|x|^2} + \lambda \alpha v^{\alpha-1} \geq 0$, satisfies the property (8). Then $U = v_\rho \leq 0$.

Remark 2. If $B = 0$ estimate (7) states a comparison between the concentration of a solution u of (1) and the concentration of the solution v of (6),

$$\int_0^s u^{*\alpha}(r) dr \leq \int_0^s v^{*\alpha}(r) dr \quad \forall s \in (0, |\Omega|).$$

Such a result can be found for example in [D1], [D2].

In order to prove the Theorem 1 we firstly show the following result.

Lemma 2. *If $u \in H_0^1(\Omega)$ is a solution of (1), then for a.e. $s \in (0, |\Omega|)$*

$$-(u^*)'(s) \leq A_n s^{-2+2/n} \exp(B_n s^{1/n}) \int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) [f^*(r) - u^{*\alpha}(r)] dr \tag{9}$$

where $A_n = (n^2 \omega_n^{2/n})^{-1}$ and $B_n = B \omega_n^{-1/n}$.

PROOF. As well as in the proofs of other similar results, the basic idea is, first, to derive a differential inequality for the rearrangement u^* of the solution u of (1) and then to gain the desired result making use of maximum principle. The first aim is achieved by integrating on the level sets of u and using, as main tools, the isoperimetric inequality, the coarea formula, Schwarz and Hardy inequalities.

If $h > 0$ and $t \in (0, \sup |u|)$, let us define

$$\varphi_h(x) = \begin{cases} h \operatorname{sign} u & \text{if } |u(x)| > t + h \\ (|u(x)| - t) \operatorname{sign} u & \text{if } t < |u(x)| \leq t + h \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{10}$$

In view of the definition of weak solution, using (10) as test function, we have

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} \int_{t < |u| \leq t+h} \sum_{i,j} a_{ij} u_{x_i} u_{x_j} dx &= \\ &= \frac{1}{h} \int_{t < |u| \leq t+h} \left(f - \sum_i b_i u_{x_i} - g(u) \right) (|u| - t) \operatorname{sign} u dx + \\ &+ \int_{|u| > t+h} \left(f - \sum_i b_i u_{x_i} - g(u) \right) \operatorname{sign} u dx. \end{aligned}$$

By ellipticity condition (2), letting h tend to zero we obtain

$$-\frac{d}{dt} \int_{|u| > t} |\nabla u|^2 dx \leq \int_{|u| > t} \left(f - \sum_i b_i u_{x_i} - g(u) \right) \operatorname{sign} u dx; \tag{11}$$

here we have used the fact that

$$\frac{1}{h} \int_{t < |u| \leq t+h} \left(f - \sum_i b_i u_{x_i} - g(u) \right) (|u| - t) \operatorname{sign} u \, dx$$

goes to zero as $h \rightarrow 0$.

Using (4) and the properties of rearrangements, (11) becomes

$$-\frac{d}{dt} \int_{|u|>t} |\nabla u|^2 dx \leq \int_0^{\mu(t)} f^*(r) dr - \lambda \int_0^{\mu(t)} u^{*\alpha}(r) dr - \int_{|u|>t} \sum_i b_i u_{x_i} \operatorname{sign} u \, dx \quad (12)$$

where $\mu(t)$ denotes the distribution function of u . On the other hand, with standard arguments, we obtain

$$\int_{|u|>t} |\nabla u| dx \leq \frac{1}{n\omega_n^{1/n}} \int_t^{+\infty} \mu(r)^{-1+1/n} (-\mu'(r)) \left(-\frac{d}{dr} \int_{|u|>r} |\nabla u|^2 dx \right) dr. \quad (13)$$

So, from (3) and (13) we obtain the following inequality

$$\begin{aligned} \left| \int_{|u|>t} \sum_i b_i u_{x_i} \operatorname{sign} u \, dx \right| &\leq B \int_{|u|>t} |\nabla u| dx \leq \\ &\leq \frac{B}{n\omega_n^{1/n}} \int_t^{+\infty} \mu(r)^{-1+1/n} (-\mu'(r)) \left(-\frac{d}{dr} \int_{|u|>r} |\nabla u|^2 dx \right) dr. \end{aligned}$$

Thus (12) implies

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} \int_{|u|>t} |\nabla u|^2 dx &\leq \\ &\leq \frac{B}{n\omega_n^{1/n}} \int_t^{+\infty} \mu(r)^{-1+1/n} (-\mu'(r)) \left(-\frac{d}{dr} \int_{|u|>r} |\nabla u|^2 dx \right) dr + \\ &+ \int_0^{\mu(t)} (f^*(r) - \lambda u^{*\alpha}(r)) dr \end{aligned} \quad (14)$$

for a.e. $t \in (0, \sup u)$.

Setting $\varphi(t) = -\frac{d}{dt} \int_{|u|>t} |\nabla u|^2 dx$ and $F(s) = \int_0^s (f^*(r) - \lambda u^{*\alpha}(r)) dr$, inequality (14) reads as

$$\varphi(t) \leq \frac{B}{n\omega_n^{1/n}} \int_t^{+\infty} \mu(r)^{-1+1/n} (-\mu'(r)) \varphi(r) dr + F(\mu(t))$$

for a.e. $t \in (0, \sup u)$.

If we extend φ to zero on the set where the above inequality doesn't hold, we get

$$\varphi(t) \leq \frac{B}{n\omega_n^{1/n}} \int_0^{\mu(t)} \varphi(u^*(r)) r^{-1+1/n} dr + F(\mu(t)) \quad \forall t \in (0, \sup u). \quad (15)$$

Now, proceeding as in the Appendix of [ALMT], the above inequality implies

$$n^2 \omega_n^{2/n} s^{2-2/n} (-(u^*)'(s)) \leq \exp\left(\frac{B}{\omega_n^{1/n}} s^{1/n}\right) \times \\ \times \int_0^s \exp\left(-\frac{B}{\omega_n^{1/n}} r^{1/n}\right) [f^*(r) - \lambda u^{*\alpha}(r)] dr$$

and then the proof is complete. \square

Proof of Theorem 1. Let us consider the solution $v(x) = v^\#(x)$ of (6). Obviously the arguments leading to (9) proceed in the same way except that equalities now replace inequalities. Thus, in place of (9), we have the differential equality

$$-(v^*)'(s) = A_n s^{-2+2/n} \exp(B_n s^{1/n}) \int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) [f^*(r) - \lambda v^{*\alpha}(r)] dr, \quad (16)$$

for a.e. $s \in (0, |\Omega|)$. Setting $w(s) = u^*(s) - v^*(s)$, we obtain from (9)-(16)

$$-w'(s) \leq A_n s^{-2+2/n} \exp(B_n s^{1/n}) \lambda \int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) [v^{*\alpha}(r) - u^{*\alpha}(r)] dr, \quad (17)$$

for a.e. $s \in (0, |\Omega|)$. Now we set

$$U(s) = \int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) u^{*\alpha}(r) dr, \\ V(s) = \int_0^s \exp(-B_n r^{1/n}) v^{*\alpha}(r) dr$$

and

$$W(s) = U(s) - V(s);$$

we claim that

$$W(s) \leq 0, \quad \forall s \in (0, |\Omega|). \quad (18)$$

Indeed, let us assume that (18) doesn't hold; so there exists a point $s_0 \in (0, |\Omega|)$ such that

$$W(s_0) = U(s_0) - V(s_0) > 0. \quad (19)$$

Setting

$$a = \inf\{\bar{s} : W(s) > 0 \text{ in } (\bar{s}, s_0)\}$$

we obtain that $W(a) = 0$ and so $U(a) = V(a)$. We put

$$b = \sup\{\bar{s} : W(s) > 0 \text{ in } (a, \bar{s})\}.$$

If $b < |\Omega|$, then W has a positive maximum in (a, b) ; while, if $b = |\Omega|$,

$$W(s) > 0 \quad \forall s \in (a, |\Omega|) \text{ and } W'(|\Omega|) = 0.$$

In both cases we can construct an interval (a, c) such that

$$W(a) = 0, \quad W'(c) = 0 \text{ and } W(s) > 0 \quad \forall s \in (a, c). \quad (20)$$

From $W'(c) = 0$ we deduce that $u^*(c) = v^*(c)$, that is $w(c) = 0$. Furthermore from (17) we get

$$-w'(s) < 0 \quad \text{a.e. } s \in (a, c)$$

and integrating on (s, c) we have

$$u^*(s) < v^*(s) \text{ in } (a, c).$$

Since $U(a) = V(a)$, for $s \in (a, c)$ we obtain

$$U(s) = U(a) + \int_a^s u^{*\alpha}(r)dr < V(a) + \int_a^s v^{*\alpha}(r)dr = V(s)$$

that contradicts the condition (20). Thus

$$W(s) = U(s) - V(s) \leq 0, \quad \forall s \in (0, |\Omega|).$$

□

Remark 3. As an application of Theorem 1 we observe that (7) immediately implies that one can estimate suitable norms of u in terms of the same norm of v . If $B = 0$ this result is contained in [D1]. In our case (7) implies, for example

$$\|u\|_\infty \leq \|v\|_\infty.$$

For the L^p -norms, $p < \infty$, we can only obtain the following estimate

$$\|u\|_\alpha \leq c\|v\|_p \quad \forall p \geq \alpha,$$

where c is a constant which depends on $n, \alpha, p, B, |\Omega|$.

Remark 4. If the first order term does not appear (i.e. $B = 0$), from (12) we deduce the following estimate

$$\int_{\Omega} |\nabla u|^2 dx + \lambda \int_{\Omega} u^{\alpha} dx \leq \int_{\Omega^{\#}} |\nabla v|^2 dx + \lambda \int_{\Omega^{\#}} v^{\alpha} dx.$$

REFERENCES

- [ALMT] A. Alvino-P. L. Lions-S. Matarasso-G. Trombetti. "Comparison results for solutions of elliptic problems via symmetrization", to appear on Ann. I.H.P. An. Non Lin..
- [ALT1] A. Alvino-P. L. Lions-G. Trombetti. "Comparison results for elliptic and parabolic equations via Schwarz symmetrization", Ann. I.H.P. An. Non Lin., 7, 1990, 37-65.
- [ALT2] A. Alvino-P. L. Lions-G. Trombetti. "On optimization problems with prescribed rearrangements", Nonlin. An. T.M.A., 13, 1989, 185-220.
- [AMT] A. Alvino-S. Matarasso-G. Trombetti. "Variational inequalities and rearrangements", Rend. Mat. Acc. Lincei, s. 9, v. 3, 1992, 271-285.
- [B] C. Bandle. "Isoperimetric inequalities and applications", Monographs and Studies in Math., Pitman, London 1980.
- [DG] E. De Giorgi. "Su una teoria generale della misura $(r-1)$ -dimensionale in uno spazio ad r dimensioni", Ann. Mat. Pura e Appl., 36, 1954, 191-213.
- [DVP] T. Del Vecchio-M. M. Porzio. "Existence results for a class of non coercive Dirichlet problems", Ricerche di Matematica, vol. XLIV, fasc. 2, 1995, 421-438.
- [D1] J. I. Diaz. "Applications of symmetric rearrangement to certain nonlinear elliptic equations with a free boundary", In Nonlinear Differential Equations, J.Hale and P.Martinez (eds), 1985, 155-181.
- [D2] J. I. Diaz. "Symmetrization of nonlinear elliptic and parabolic problems and applications: a particular overview", Progress in PDE: elliptic and parabolic problems, Pont á Mousson, 1991, Pitman Res. Notes Math. Ser., 266, Harlow, 1992, 1-16.
- [FR] W. Fleming-R. Rishel. "An integral formula for total gradient variation", Arch. Math., vol. 11, 1960, 218-222.

B. Brandolini et al.: A comparison result...

- [HLP] G. H. Hardy-J. E. Littlewood-G. Polya. "*Inequalities*", Cambridge Univ.Press, 1964.
- [T1] G. Talenti. "*Elliptic equations and rearrangements*", Ann. Sc. Norm. Pisa, 3, 1976, 697-718.
- [T2] G. Talenti. "*Linear elliptic P.D.E.'s: level sets, rearrangements and a priori estimates of solutions*", Boll. UMI, 4-B, 1985, 917-949.

Fundamental solution of a dissipative operator

Nota di Berardino D'Acunto, Monica De Angelis e Pasquale Renno¹

Presentata dal Socio Pasquale Renno

(Adunanza del 6 dicembre, 1997)

Key words: Partial differential equations, Viscoelasticity, Superconductivity.

Abstract - The fundamental solution K of a third-order operator L_ε is explicitly determined and various properties of K are analyzed. As an example of applications, the explicit solution of the initial-value problem with arbitrary data is deduced. The operator L_ε models numerous dissipative phenomena and the properties of K imply precise estimates also for nonlinear situations.

Riassunto - Si determina esplicitamente la soluzione fondamentale K di un operatore del terzo ordine che descrive l'evoluzione di numerosi modelli dissipativi. Quale esempio di applicazione, si analizza la soluzione esplicita del problema di valori iniziali con dati arbitrari. Le proprietà di K implicano anche stime puntuali per modelli non lineari.

1 - INTRODUCTION

If $u = u(x, t)$, let L_ε be the linear operator

$$(1.1) \quad L_\varepsilon u = (\varepsilon \partial_t + c^2) u_{xx} - (\partial_t + a) u_t,$$

where ε, a, c , are positive constants, x denotes a direction of propagation and t is the time.

Let us consider the nonlinear equation

$$(1.2) \quad L_\varepsilon u = F(x, t, u, u_x, u_t),$$

where F represents a specified function.

¹ Dipartimento di Matematica e Applicazioni, Facoltà di Ingegneria, Università di Napoli, via Claudio, 21, 80125, Napoli.

The equation (1.2) describes the one-dimensional evolution of many dissipative models, linear or not, according to the meaning of F . For instance, when $F = f(x, t)$, (1.2) is related to the following linear phenomena (Section 2):

- a) *Heat conduction at low temperature.*
- b) *Motions of viscoelastic fluids or solids.*
- c) *Sound propagation in viscous gases.*
- d) *Magneto-hydrodynamic waves.*

A typical example of *nonlinear* phenomena concerns the *Superconductivity*; when $F = \sin u - \gamma$, then (1.2) is the *perturbed sine-Gordon equation*

$$(1.3) \quad \varepsilon u_{xx} + c^2 u_{xx} - u_{tt} - au_t = \sin u - \gamma(x, t),$$

which models the *Josephson tunnel effect*.

Due to its importance, the bibliography on the equation (1.2) is extensive. Various boundary and/or initial problems have been discussed and many important aspects of the qualitative analysis have been fully solved: existence, uniqueness, continuous dependence, stability. In this ambit, numerous papers on (1.2) are quoted in [6].

All these results, mostly, have been obtained by means of a priori estimates and differential inequality techniques, without solving (1.2) explicitly, not even in the linear case.

In this paper, we determine explicitly the fundamental solution $K(x, t)$ of the linear operator L_ε (Section 4) and analyze various its properties (Section 5). As consequence, when $F = f(x, t)$, many typical problems related to (1.2) can be explicitly solved: the initial-value problem, the problem for the quarter plane with boundary specification of u , or u_x , and so on (Section 3).

As an example (Sections 6-7), we discuss in details the properties of the explicit solution of the initial-value problem, whatever the initial data and the source term $f(x, t)$ may be.

The properties and estimates of K emphasize the deep analogy of L_ε with the heat operator; so, the diffusion represents the main feature of the phenomena modelled by L_ε , at least in the linear case.

When F is nonlinear, (1.2) can be reduced to an integral-differential equation whose kernel is just K ; then, the properties established for K allow precise estimates for the nonlinear situations. These applications will be dealt successively.

2 - DISSIPATIVE MODELS RELATED TO L_ε *Superconductivity.*

The well known *Josephson tunnel effect* which occurs in *Superconductivity* represents a very interesting example of the quantum-mechanical penetration of a barrier. Such a tunneling phenomenon was first discovered in 1962 by Josephson [10]. He deeply studied the physical system of two superconductors separated by an insulating layer, usually named today *Josephson junction*.

When the insulator is thick there is no probability that electrons flow from the first superconductor to the second. If, instead, the insulating layer is thin, electrons penetrate through the barrier and a current J_z appears. This depends on the difference of phases φ_i of the wave functions of the two superconductors

$$J_z = J_0 \sin \varphi,$$

where $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ and J_0 is a junction characteristic constant giving the maximum current value.

The phenomenon can be studied by applying the basic equation [11]

$$\partial_T \varphi = 2\pi V / \Phi_0, \quad (V = \text{voltage}, \Phi_0 = \text{flux quantum}),$$

and using an equivalent circuit [21] whose Kirchoff's equations are

$$\partial_X V = -RI_2, \quad (R = \text{resistance}, I_2 = \text{superconducting current}),$$

$$L\partial_T I_1 = RI_2, \quad (L = \text{inductance}, I_1 = \text{normal current}),$$

$$L\partial_X(I_1 + I_2) = -C\partial_T V - GV - J_0 \sin \varphi + \Gamma,$$

where C = shunt capacitance, G = shunt conductance, Γ = bias current and X , T are laboratory space and time. From the above equations one easily has [20]

$$\left(\frac{L}{R} \partial_{XXT} + \partial_{XX} - LC\partial_{TT} - GL\partial_T \right) \varphi = J_0 L \frac{2\pi}{\Phi_0} \sin \varphi + \Gamma L \frac{2\pi}{\Phi_0}.$$

With normalized measures:

$$x = X/\lambda, \quad t = T/\tau, \quad \tau = \lambda\sqrt{LC}, \quad \lambda^2 = \Phi_0/J_0 L 2\pi,$$

one deduces the following third-order equation

$$\beta \varphi_{xxt} + \varphi_{xx} - \varphi_{tt} - \alpha \varphi_t = \sin \varphi - \gamma,$$

with

$$\alpha = G\tau/C, \quad \beta = L/R\tau, \quad \gamma = \Gamma/J_0.$$

Since L as well as $1/C$ depend proportionally on the thickness of the insulator, the constants α and β are very small; usually (see, for instance [17, 13])

$$(2.1) \quad \alpha\beta < 1.$$

Heat conduction at low temperature.

Heat conduction at low temperature can be described [15, 6] by the equation

$$(2.2) \quad \tau \dot{\mathbf{q}} = -\mathbf{q} - k\nabla T + \mu\nabla\mathbf{q} + \nu\nabla(\nabla \cdot \mathbf{q}),$$

where \mathbf{q} is the heat flux and T the temperature. If we associate to (2.2) the energy balance equation

$$(2.3) \quad c\dot{T} = -\nabla \cdot \mathbf{q},$$

we obtain a system for the temperature and heat evolution. The coefficients τ, k, μ, ν, c depend, in general, on T . Thermodynamical models based on the system (2.2), (2.3) are called *Generalized Maxwell Cattaneo* models; indeed, when $\mu = \nu = 0$, (2.2) becomes the well-known Maxwell-Cattaneo equation. When all the coefficients in (2.2), (2.3) are constant and the model is one-dimensional, the temperature is such that

$$\tau c T_{tt} + c T_t - k T_{xx} - c(\mu + \nu) T_{xxt} = 0.$$

Motions of viscoelastic solids.

The well-known Voigt model of the viscoelasticity is based on the following stress strain relation [14, 18, 19]

$$\sigma = E\varepsilon + \frac{1}{\mu}\varepsilon_t,$$

where E and μ are the elastic and viscous constants. Then, by the linearized equations of the one-dimensional motions

$$\rho u_{tt} = -\sigma_x, \quad \varepsilon = -u_x,$$

one gets

$$\rho u_{tt} = E u_{xx} + \frac{1}{\mu} u_{xxt}.$$

Sound propagation in viscous gases.

In the one-dimensional case, the evolution of small amplitude sound disturbs into a viscous gas is governed [12] by the equations

$$(2.4) \quad u_t = -(1/\rho_0)p_x + (4/3)u_{xx}, \quad p_t = -c^2\rho_0u_x,$$

where p denotes the pressure and c the velocity of the sound in absence of viscosity. Then, by (2.4) one deduces

$$(2.5) \quad u_{tt} = c^2u_{xx} + (4/3)v u_{xxt}.$$

Motions of viscoelastic fluids.

The one-dimensional motions of a viscoelastic fluid can be described [9] by

$$(2.6) \quad \rho u_t = \mu u_{xx} + \int_{-\infty}^t g(t - \tau) u_{xx}(x, \tau) d\tau.$$

When the memory function g is:

$$g(t - \tau) = \exp[-k(t - \tau)], \quad k = \text{constant},$$

by (2.6) one has

$$\rho u_{tt} = \mu u_{xxt} + (1 + k\mu)u_{xx} - k\rho u_t.$$

Magneto-hydrodynamic waves.

An equation like (2.5) models also the propagation of plane waves in perfect, incompressible and electrically conducting fluids [16]. In this case the unknown u is related to the components of the magnetic field.

3 - TYPICAL PROBLEMS AND FORMAL SOLUTIONS

Consider now some examples of typical problems for the equation (1.2).

A) Initial value problem \mathcal{P}

$$(3.1) \quad L_\varepsilon u = F(x, t, u, u_x, u_t), \quad x \in \mathbb{R}, \quad t > 0,$$

$$(3.2) \quad u(x, 0) = f_0(x), \quad u_t(x, 0) = f_1(x), \quad x \in \mathbb{R}.$$

In various papers the initial-value problem for the sine-Gordon equation is analysed, also in two or three spatial dimensions (see, for instance, [2, 7]).

B) *Initial-boundary value problem \mathcal{H}*

For the *quarter-plane*, an initial boundary value problem with boundary specification of the unknown $v(x, t)$ is:

$$(3.3) \quad L_\varepsilon v = F(x, t, v, v_x, v_t), \quad x > 0, \quad t > 0,$$

$$(3.4) \quad v(x, 0) = f_0(x), \quad v_t(x, 0) = f_1(x), \quad x > 0,$$

$$(3.5) \quad v(0, t) = \varphi(t), \quad t > 0.$$

For instance, in superconductivity, this problem refers to the *phase-boundary* specifications (see e.g. [22]).

C) *Initial-boundary value problem \mathcal{H}_x*

When the boundary specification is related to the partial derivative w_x of the unknown $w(x, t)$, one has:

$$(3.6) \quad L_\varepsilon w = F(x, t, w, w_x, w_t), \quad x > 0, \quad t > 0,$$

$$(3.7) \quad w(x, 0) = f_0(x), \quad w_t(x, 0) = f_1(x), \quad x > 0,$$

$$(3.8) \quad w_x(0, t) = \psi(t), \quad t > 0.$$

For instance, in superconductivity, this problem refers to the boundary specification of the phase gradient, proportional to the magnetic field [17, 8, 13].

When $F = f(x, t)$, the problems \mathcal{P} , \mathcal{H} , \mathcal{H}_x are linear and can be solved by the Laplace transformation with respect to t . For the initial-value problem \mathcal{P} , the Fourier transform with respect to x can be applied, too.

Let $z(x, t)$ an arbitrary function which admits Laplace-transform $\hat{z}(x, s)$

$$\hat{z}(x, s) = \int_0^\infty e^{-st} z(x, t) dt = \mathcal{L}_t z.$$

Referring to the parameters ε, a, c^2 of the operator L_ε , we will denote by $\hat{K}(x, s)$ the following Laplace transform:

$$(3.9) \quad \hat{K}(x, s) = \frac{e^{-|x|\sqrt{s(s+a)/(s+c^2)}}}{2\sqrt{s(s+a)(\varepsilon s + c^2)}},$$

and by $g(x, s)$ the function:

$$(3.10) \quad g(x, s) = -\hat{f}(x, s) + f_1(x) + (s + a)f_0(x) - \varepsilon f_0''(x),$$

which is related to the initial data f_0, f_1 and to the \mathcal{L}_t -transform \hat{f} of the linear source term $f(x, t)$.

Then, the Laplace-transform solutions $\hat{u}, \hat{v}, \hat{w}$ of the linear problems $\mathcal{P}, \mathcal{H}, \mathcal{H}_x$ can be obtained by means of standard techniques and are expressed as follows.

A) \mathcal{L} -transform solution of the problem \mathcal{P}

$$(3.11) \quad \hat{u}(x, s) = \int_{\mathbb{R}} \hat{K}(x - \xi, s) g(\xi, s) d\xi.$$

B) \mathcal{L} -transform solution of the problem \mathcal{H}

$$(3.12) \quad \hat{v}(x, s) = \hat{H}(x, s) \hat{\varphi}(s) + \int_0^{\infty} [\hat{K}(x - \xi, s) - \hat{K}(x + \xi, s)] g(\xi, s) d\xi$$

where

$$(3.13) \quad \hat{H}(x, s) = -2(\varepsilon s + c^2) \frac{\partial \hat{K}}{\partial x}(x, s), \quad x \geq 0.$$

C) \mathcal{L} -transform solution of the problem \mathcal{H}_x

$$(3.14) \quad \hat{w}(x, s) = \hat{W}(x, s) \hat{\psi}(s) + \int_0^{\infty} [\hat{K}(x - \xi, s) + \hat{K}(x + \xi, s)] g(\xi, s) d\xi$$

where

$$(3.15) \quad \hat{W}(x, s) = -2(\varepsilon s + c^2) \hat{K}(x, s), \quad x \geq 0,$$

and so $\hat{W}_x = \hat{H}$.

4 - FUNDAMENTAL SOLUTION OF THE OPERATOR L_ε

As the formulae (3.11), (3.12), (3.14) show, the explicit solutions u, v, w of the linear problems $\mathcal{P}, \mathcal{H}, \mathcal{H}_x$ are all known as soon as the fundamental solution $K(x, t)$ of the operator L_ε is determined. It is the inverse Laplace transform of the function \hat{K} defined by (3.9).

Let

$$(4.1) \quad b = c^2/\varepsilon, \quad k = \sqrt{1 - a/b}, \quad \alpha = (c/\varepsilon)\sqrt{k}, \quad \beta = c(1 - k)/\varepsilon$$

and denote with I_n the modified Bessel function of the first kind.

Further, if $r = |x|$ and $z \geq r$, let

$$(4.2) \quad B(z, r) = \int_r^z I_0\left(\beta\sqrt{u^2 - r^2}\right) I_0\left(2\alpha\sqrt{u(z-u)}\right) du.$$

Theorem 4.1 - *The function*

$$(4.3) \quad K(x, t) = e^{-bt} \int_r^\infty \frac{e^{-z^2/4\epsilon t}}{2\epsilon\sqrt{\pi\epsilon t}} B(z, r) dz$$

represents the inverse Laplace-transform of the function $\hat{K}(x, s)$ defined in (3.9). For all $r \geq 0$, the Laplace integral $\mathcal{L}_t K$ converges absolutely in the half-plane $\Re e(s) > 0$.

Proof. By means of standard formulae of Laplace transforms [5], one has:

$$(4.4) \quad \int_r^\infty e^{-pz} B(z, r) dz = \frac{1}{p} \int_r^\infty e^{-u(p-\alpha^2/p)} I_0\left(\beta\sqrt{u^2 - r^2}\right) du = \\ = \frac{e^{-r\sqrt{(p-\alpha^2/p)^2 - \beta^2}}}{p\sqrt{(p-\alpha^2/p)^2 - \beta^2}}.$$

Now, it results

$$(4.5) \quad \mathcal{L}_t K = \frac{1}{2\epsilon} \int_r^\infty B(z, r) dz \int_0^\infty e^{-t(s+b)} \frac{e^{-z^2/4\epsilon t}}{\sqrt{\pi\epsilon t}} dt = \\ = \frac{1}{2\epsilon} \int_r^\infty \frac{B(z, r)}{\sqrt{\epsilon s + c^2}} e^{-z\sqrt{(s+b)/\epsilon}} dz.$$

Then, it suffices to apply (4.4) with $p = \sqrt{(s+b)/\epsilon}$, to deduce

$$(4.6) \quad \mathcal{L}_t K = \frac{e^{-r\sqrt{s(s+a)/(\epsilon s + c^2)}}}{2\sqrt{s(s+a)(\epsilon s + c^2)}} = \hat{K}(r, s).$$

As we will see (cfr. (5.10))

$$0 \leq B(z, r) \leq \beta^{-1} \exp\left(z\sqrt{b/\epsilon}\right),$$

so that the Laplace integral (4.5) converges absolutely when $\Re e(s) > 0$. \square

Remark 4.1 - When $a = 0$, the operator $L_\epsilon u$ becomes

$$(4.7) \quad \epsilon u_{xxt} + c^2 u_{xx} - u_{tt},$$

typical of the viscoelastic *Kelvin-Voigt* model. In this case $k = 1$, $\beta = 0$ and $K(x, t)$ reduces itself to

$$(4.8) \quad K_0(x, t) = \frac{e^{-bt}}{2\varepsilon\sqrt{\pi\varepsilon t}} \int_r^\infty du \int_0^\infty e^{-(z+u)^2/4\varepsilon t} I_0\left(2\sqrt{buz/\varepsilon}\right) dz,$$

which represents the fundamental solution of the operator (4.7) and has already been determined by D'Acunto and Renno in [3, 4]. \square

Remark 4.2 - All the formulae so far established for the functions K and B hold whatever the constants a, b may be. From now on, according to the physical conditions (see (2.1)), we will assume $a < b$, so that α and β defined in (4.1) are real constants. Then, one can deduce the following estimates.

Lemma 4.1- For all $z \geq r$, the function $B(z, r)$ defined in (4.2) is a smooth solution of the equation

$$(4.9) \quad [\varepsilon(B_{zz} - B_{rr}) - (2b - a)B]_{zz} + b(b - a)B/\varepsilon = 0.$$

Further, whatever $z \geq r$ may be, it results

$$(4.10) \quad B \geq 0, \quad B_r \leq 0, \quad B_{zz} \geq 0,$$

$$(4.11) \quad b(1 - k)B \leq \varepsilon(B_{zz} - B_{rr}) - (b - a)B \leq bB$$

with $k = \sqrt{1 - a/b}$.

Proof. To shorten the formulae, let

$$(4.12) \quad M(z, u) = I_0\left(2\alpha\sqrt{u(z - u)}\right), \quad N(u, r) = I_0\left(\beta\sqrt{u^2 - r^2}\right)$$

so that

$$(4.13) \quad B(z, r) = \int_r^z M(z, u)N(u, r)du \geq 0.$$

By standard computations, one has

$$(4.14) \quad M_z \geq 0, \quad M_{zz} \geq 0, \quad N_r \leq 0, \quad N_u \geq 0,$$

$$(4.15) \quad M_z + M_u = \alpha^2 \int_u^z M(\xi, u)d\xi \geq 0,$$

$$(4.16) \quad (M_{uu} - M_{zz} + 2\alpha^2 M)_{zz} = \alpha^2 M,$$

$$(4.17) \quad M_{zz} + M_{uz} = \alpha^2 M \geq 0, \quad N_{uu} - N_{rr} = \beta^2 N \geq 0.$$

These formulae imply

$$(4.18) \quad B_{zz} = (\partial_z + \alpha^2 z)N(z, r) + \int_r^z NM_{zz}dr \geq 0,$$

$$(4.19) \quad B_{zz} - B_{rr} = (\alpha^2 + \beta^2)B + \alpha^2 \int_r^z M(\xi, r)d\xi + \int_r^z N_u(M_z + M_u)du \geq 0.$$

Further, to $B_{zz} - B_{rr}$ can be given the form, too

$$(4.20) \quad B_{zz} - B_{rr} = (2\alpha^2 + \beta^2)B - \alpha^4 \int_r^z (z - \xi)B(\xi, r)d\xi$$

which implies

$$(4.21) \quad (B_{zz} - B_{rr})_z = (2\alpha^2 + \beta^2)B_z - \alpha^4 \int_r^z B(\xi, r)d\xi.$$

As

$$(4.22) \quad 2\alpha^2 + \beta^2 = (2b - a)/\varepsilon, \quad \alpha^4 = b(b - a)/\varepsilon^2, \quad \alpha^2 + \beta^2 = (2b - a - bk)/\varepsilon,$$

by (4.21) one deduces the equation (4.9).

At last, by (4.19), (4.20), one has

$$B_{zz} - B_{rr} \geq (\alpha^2 + \beta^2)B, \quad B_{zz} - B_{rr} \leq (2\alpha^2 + \beta^2)B,$$

and this exhausts the proof. \square

Now, if T is an arbitrary positive constant, let

$$\Omega = \{(r, t) : r \in \mathbb{R}^+, 0 < t \leq T\}$$

and denote by $L(\bar{\Omega})$ the set of integrable functions in $\bar{\Omega}$.

Then, the following theorem holds.

Theorem 4.2 - *The function $K(r, t)$ defined in (4.3) is a $C^\infty(\Omega)$ solution of the equation*

$$(4.23) \quad L_\varepsilon K = \varepsilon(\partial_t + b)K_{rr} - (\partial_t + a)K_t = 0.$$

Proof. To (4.3) can be given the form

$$(4.24) \quad K(r, t) = \frac{e^{-bt}}{\varepsilon} \int_r^\infty A(z, t)B(z, r)dz,$$

where A is the fundamental solution of the heat equation

$$(4.25) \quad A(z, t) = \frac{e^{-z^2/4\epsilon t}}{\sqrt{4\pi\epsilon t}} \implies A_t = \epsilon A_{zz}.$$

Thus

$$(4.26) \quad (\partial_t + b)K = e^{-bt} \left[A(r, t) + \int_r^\infty AB_{zz} dz \right] \geq 0,$$

and

$$(4.27) \quad \epsilon K_{rr} = e^{-bt} \left[A(r, t) + \int_r^\infty AB_{rr} dz \right],$$

so that

$$(4.28) \quad K_t + bK - \epsilon K_{rr} = e^{-bt} \int_r^\infty A(B_{zz} - B_{rr}) dz.$$

As consequence

$$(4.29) \quad \begin{aligned} &(\partial_t + b)(K_t + bK - \epsilon K_{rr}) = \\ &= e^{-bt} \left[(2b - a)A(r, t) + \epsilon \int_r^\infty A(B_{zz} - B_{rr})_{zz} dz \right]. \end{aligned}$$

At least, by means of the equation (4.9) for B and by (4.24) and (4.26), it results

$$(4.30) \quad (\partial_t + b)(K_t + bK - \epsilon K_{rr}) = (2b - a)K_t + b^2 K$$

and this equation coincides with (4.23). \square

Remark 4.3 - As the formulae (3.10), (3.11) show, the solution $u(x, t)$ of the initial-value problem \mathcal{P} is given by convolutions of the data (f_0, f_1, f) with the only kernel K . So, the function K defined in (4.3) represents a fundamental solution of the operator L_ϵ . We remark that $K(x, t) = K(r, t)$ with $r = |x|$.

5 - PROPERTIES AND ESTIMATES OF K

Theorem 5.1 - *The fundamental solution $K(r, t)$ is a $C^\infty(\Omega)$ function never negative in Ω . Further, for all $(r, t) \in \Omega$, the following estimates hold*

$$(5.1) \quad K_r \leq 0, \quad K_t + bK \geq 0,$$

$$(5.2) \quad b(1 - k)K \leq K_t + aK - \epsilon K_{rr} \leq bK.$$

Proof. The inequalities (5.1) are consequences of (4.10)₂ and (4.26). By (4.28) one has

$$(5.3) \quad (\partial_t + a - \varepsilon \partial_r^2) K = e^{-bt} \int_r^\infty A[B_{zz} - B_{rr} - (b - a)B/\varepsilon] dz$$

and the estimates (4.11) for B imply (5.2). \square

Remark 5.1 - When $a = b$, one has $k = \sqrt{1 - a/b} = 0$ and in (5.2) the sign of equality holds. In fact, in this case, the operator L_ε reduces itself to the heat operator and $K_t = \varepsilon K_{rr}$.

Theorem 5.2 - *The fundamental solution $K(r, t)$ is a $C^\infty(\Omega) \cap L(\Omega)$ function and, for all $(r, t) \in \Omega$, it results*

$$(5.4) \quad K(r, t) \leq (2\varepsilon\beta)^{-1} \operatorname{erfc} \left(\frac{r - 2ct}{2\sqrt{\varepsilon t}} \right).$$

Proof. When $r = 0$, the function $B(z, r)$, which is present in (4.3), is

$$(5.5) \quad B(z, 0) = \int_0^z I_0(\beta u) I_0 \left(2\alpha \sqrt{u(z-u)} \right) du$$

and its Laplace transform with respect to z is

$$(5.6) \quad \mathcal{L}_z B(z, 0) = [(s - \beta/2)^2 - \delta^2]^{-1/2} [(s + \beta/2)^2 - \delta^2]^{-1/2},$$

where

$$(5.7) \quad \delta = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2/4} = c(1 + k)/2\varepsilon.$$

Then, the inverse Laplace transform is

$$(5.8) \quad B(z, 0) = e^{\beta z/2} \int_0^z e^{-\beta \xi} I_0(\delta \xi) I_0[\delta(z - \xi)] d\xi$$

and one has

$$(5.9) \quad B(z, 0) \leq \beta^{-1} \exp[(\delta + \beta/2)z].$$

As $B_r \leq 0$ and $\delta + \beta/2 = c/\varepsilon$, it results

$$(5.10) \quad B(z, r) \leq \beta^{-1} e^{cz/\varepsilon}, \quad \forall z \geq r \geq 0,$$

and (4.3) implies

$$(5.11) \quad K(r, t) \leq (\varepsilon\beta\sqrt{\pi})^{-1} \int_{\frac{r/2-ct}{\sqrt{t}}}^\infty e^{-v^2} dv. \square$$

Corollary 5.1 - For fixed $t > 0$, K and its derivatives tend to zero exponentially fast as $|x| = r$ tends to infinity.

Proof. When $t > 0$ is fixed, for all $r > 2ct$, by (5.4) one has

$$(5.12) \quad K(r, t) \leq (2\varepsilon\beta)^{-1} e^{-(r-2ct)^2/4\varepsilon t},$$

and similar estimates hold for the derivatives of K . \square

Corollary 5.2 - For fixed $t > 0$, it results

$$(5.13) \quad \int_{\mathbb{R}} K(x, t) dx = (1 - e^{-at})/a, \quad \int_{\mathbb{R}} (\partial_t + a)K(x, t) dx = 1,$$

$$(5.14) \quad \int_{\mathbb{R}} (\partial_t + b)K(x, t) dx = e^{-at} + b(1 - e^{-at})/a,$$

$$(5.15) \quad \int_{\mathbb{R}} (\partial_t + a - \varepsilon \partial_x^2)K(x, t) dx = 1 - e^{-bt}.$$

Proof. As $K(x, t) = K(r, t)$, by (4.6) one has

$$(5.16) \quad \int_0^\infty \hat{K}(r, s) dr = 1/s(s + a) = \mathcal{L}_t[(1 - e^{-at})/a]$$

provided $\mathcal{R}e(s) > 0$. Similarly, the formulae (5.13)₂, (5.14), (5.15) can be verified. \square

At last, we outline other properties of K .

Theorem 5.3 - The fundamental solution $K(r, t)$ is such that

A) For any fixed $\sigma > 0$, $\lim_{t \downarrow 0} K = 0$ for all $r \geq \sigma$.

B) For all $t > 0$

$$(5.17) \quad \lim_{r \downarrow 0} K_r(r, t) = -(2\varepsilon)^{-1} e^{-bt}$$

C) For all $t > 0$

$$(5.18) \quad \int_{\mathbb{R}} |K_t(x, t)| dx \leq 2b/a.$$

Proof. The property A) follows directly from (5.4). The property B) is a consequence of the formula

$$\hat{K}_r(0, s) = -[2\varepsilon(s + b)]^{-1}.$$

As for (5.18), one has

$$\int_{\mathbb{R}} |K_t| dx \leq \int_{\mathbb{R}} (\partial_t + b)K dx + b \int_{\mathbb{R}} K dx$$

and (5.13)₁, (5.14) imply (5.18). \square

6 - REGULARITY AND PROPERTIES OF THE CONVOLUTION

As (3.10), (3.11) show, to obtain the explicit solution of the linear initial-value problem \mathcal{P}_L , the properties of the convolutions of K with the data must be analyzed.

For this, if $h(x)$ is a continuous function on \mathbb{R} , we consider the convolution integral

$$(6.1) \quad u_h(x, t) = \int_{\mathbb{R}} h(\xi) K(x - \xi, t) d\xi = K * h$$

and denote with Y the set

$$(6.2) \quad Y = \{(x, t) : x \in \mathbb{R}, 0 < t \leq T\}.$$

Theorem 6.1 - Let c_1, c_2, γ three positive constants with $\gamma < 1$ and let $h(x)$ a continuous function on \mathbb{R} that satisfies the asymptotic condition

$$(6.3) \quad |h(x)| < c_1 \exp(c_2|x|^{\gamma+1}), \quad 0 \leq \gamma < 1.$$

Then, the function u_h defined in (6.1) is a $C^\infty(Y)$ solution of the equation $L_\varepsilon u = 0$ such that

$$(6.4) \quad \lim_{t \downarrow 0} u_h(x, t) = 0, \quad \lim_{t \downarrow 0} \partial_t u_h(x, t) = h(x),$$

uniformly for all x in a compact subset of $-\infty < x < \infty$.

Proof. By (5.4) one has

$$(6.5) \quad |u_h| \leq (2\varepsilon\beta)^{-1} \int_{\mathbb{R}} |h(\xi)| \operatorname{erfc}[(|x - \xi| - 2ct)/\sqrt{4\varepsilon t}] d\xi.$$

Whatever y may be, $\operatorname{erfc}(y) \leq 2$; while, for $y > 0$, it is

$$\operatorname{erfc}(y) < e^{-y^2}, \quad y > 0.$$

Then, for all $\xi \in (-\infty, x - 2ct)$ and $\xi \in (x + 2ct, \infty)$, it results

$$K(x - \xi, t)|h(\xi)| \leq c_1(2\varepsilon\beta)^{-1} \exp [c_2|\xi|^{\gamma+1} - (|x - \xi| - 2ct)^2/4\varepsilon t]$$

and so the convolution (6.1) converges absolutely for all $(x, t) \in Y$ and $\gamma < 1$.

Moreover, by Fubini's theorem, one deduces

$$(6.6) \quad u_h(x, t) = \frac{e^{-bt}}{2\varepsilon} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{-(z-x)^2/4\varepsilon t}}{\sqrt{\pi\varepsilon t}} \chi(z, x) dz,$$

where

$$(6.7) \quad \chi(z, x) = \int_m^M B(|z - x|, |\xi - x|)h(\xi) d\xi,$$

with $B(z, r)$ defined in (4.2) and

$$(6.8) \quad m = \min(x, z), \quad M = \max(x, z).$$

The asymptotic condition (6.3) implies

$$(6.9) \quad \int_m^M |h(\xi)| d\xi \leq c_1|x - z| \exp [c_2(|x|^{\gamma+1} + |z|^{\gamma+1})]$$

and the estimate (5.10) for $B(z, r)$ gives

$$(6.10) \quad B(|z - x|, |\xi - x|) \leq \beta^{-1} \exp[c|z - x|/\varepsilon], \quad \forall \xi \in (m, M).$$

So it results

$$(6.11) \quad |\chi(z, x)| \leq (c_1/\beta)|x - z| \exp [c_2(|x|^{\gamma+1} + |z|^{\gamma+1}) + (c/\varepsilon)|x - z|].$$

As consequence, by (6.6), (6.11), one deduces

$$(6.12) \quad |u_h| \leq c_3\sqrt{t} e^{-bt+c_4|x|^{\gamma+1}} \int_0^\infty z \exp[2z\sqrt{\varepsilon t}(c_5(2z\sqrt{\varepsilon t})^\gamma + c/\varepsilon) - z^2] dz,$$

where

$$c_3 = 2c_1/\beta\sqrt{\pi\varepsilon}, \quad c_4 = c_2(1 + 2^\gamma), \quad c_5 = 2^\gamma c_2.$$

The formula (6.12) proves (6.4)₁. As for (6.4)₂, by (6.6) one has

$$(6.13) \quad (\partial_t + b)u_h = e^{-bt} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{-(z-x)^2/4\varepsilon t}}{2\sqrt{\pi\varepsilon t}} [h(z) + \chi_1(z, x)] dz$$

where

$$(6.14) \quad \chi_1(z, x) = \int_m^M B_{zz}(|x-z|, |x-\xi|)h(\xi)d\xi.$$

For all $z \geq r \geq 0$, by means of (4.18), one can deduce

$$(6.15) \quad 0 \leq B_{zz}(z, r) \leq z(\alpha^2 + \beta^2 + z\alpha^4)B(z, r),$$

so that (6.9), (6.10) and estimates similar to (6.11), (6.12) imply

$$(6.16) \quad \lim_{t \downarrow 0} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{-(z-x)^2/4\epsilon t}}{2\sqrt{\pi\epsilon t}} \chi_1(z, x) dz = 0.$$

Then, according to (6.4)₁, (6.13), it results

$$(6.17) \quad \lim_{t \downarrow 0} \partial_t u_h(x, t) = \lim_{t \downarrow 0} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{-(z-x)^2/4\epsilon t}}{2\sqrt{\pi\epsilon t}} h(z) dz = h(x),$$

for all x in a compact subset of \mathbb{R} .

Besides, owing to the properties of K (Th. 4.2), the convolution $K * h$ is infinitely differentiable in Y and, according to (5.17), one has:

$$(6.18) \quad \epsilon \partial_{xx} u_h = -e^{-bt} h(x) + \int_{\mathbb{R}} \epsilon K_{xx}(x-\xi, t) h(\xi) d\xi$$

$$(6.19) \quad (\partial_t + a - \epsilon \partial_{xx}) u_h = e^{-bt} h(x) + \int_{\mathbb{R}} (\partial_t + a - \epsilon \partial_{xx}) K(x-\xi, t) h(\xi) d\xi.$$

Consequently, by means of (4.23), one deduces:

$$(6.20) \quad \partial_t (\partial_t + a - \epsilon \partial_{xx}) u_h = \epsilon b \partial_{xx} u_h,$$

i.e. u_h is a smooth solution of the equation $L_\epsilon u = 0$ with the initial conditions (6.4).

Corollary 6.1 - *If $h(x)$ verifies the hypotheses of Theorem 6.1, then the function*

$$(6.21) \quad u_h^* = (\partial_t + a - \epsilon \partial_{xx}) u_h$$

represents a smooth solution of the equation $L_\epsilon u = 0$ such that

$$(6.22) \quad \lim_{t \downarrow 0} u_h^* = h(x), \quad \lim_{t \downarrow 0} \partial_t u_h^* = 0,$$

uniformly for all x in a compact subset of $-\infty < x < \infty$.

Proof. As u_h is a $C^\infty(Y)$ solution of the equation $L_\varepsilon u = 0$, then also u_h^* has this property. Further, let D an arbitrary compact subset of $-\infty < x < \infty$ and let

$$\|h\| = \sup_D |h(x)|.$$

By (5.2), (5.15) one has

$$(6.23) \quad \left| \int_{\mathbb{R}} h(\xi)(\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx})K d\xi \right| \leq (1 - e^{-bt})\|h\|$$

and so, for all $x \in D$, it is

$$(6.24) \quad \lim_{t \downarrow 0} \int_{\mathbb{R}} h(\xi)(\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx})K(x - \xi, t) d\xi = 0.$$

Then, (6.19), (6.24) imply (6.22)₁. On the other hand, (6.4) and (6.22)₁, give

$$(6.25) \quad \lim_{t \downarrow 0} \partial_{xx} u_h = 0,$$

so that by (6.20), (6.21) one deduces (6.22)₂. \square

In conclusion, if we put

$$(6.26) \quad u_{f_i} = K * f_i = \int_{\mathbb{R}} f_i(\xi)K(x - \xi, t) d\xi, \quad i = 0, 1,$$

Theorem 6.1 and Corollary 6.1 allow to state the following result.

Theorem 6.2- *When the initial data (f_0, f_1) verify the hypotheses of Theorem 6.1, then the function*

$$(6.27) \quad u = u_{f_1} + (\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx})u_{f_0}$$

represents a smooth solution of the homogeneous initial-value problem

$$(6.28) \quad \begin{cases} L_\varepsilon u \equiv (\varepsilon \partial_t + c^2)u_{xx} - (\partial_t + a)u_t = 0, & x \in \mathbb{R}, \quad t > 0, \\ u(x, 0) = f_0(x), \quad u_t(x, 0) = f_1(x), & x \in \mathbb{R}. \quad \square \end{cases}$$

7 - EXPLICIT SOLUTION OF THE LINEAR PROBLEM \mathcal{P}

Consider now the inhomogeneous linear problem \mathcal{P}_L . According to the formal solution (3.10), (3.11), we must analyze the volume potential

$$(7.1) \quad u_f = \int_0^t K * f \, d\tau = \int_0^t d\tau \int_{\mathbb{R}} f(\xi, \tau) K(x - \xi, t - \tau) d\xi,$$

where the singularity of the kernel K occurs at $\xi = x, \tau = t$.

Let us assume $f(x, t)$ is a continuous function which is everywhere bounded in \bar{Y} and let

$$(7.2) \quad \|f\|_T = \sup_{\bar{Y}} |f(x, t)|.$$

The properties of K (Section 5) and well-known classic topics [1] assure the continuity and differentiability of the function u_f for $-\infty < x < \infty$ and $t > 0$. Moreover, as $K(r, t) \geq 0$, by (5.13)₁, one has

$$(7.3) \quad |u_f(x, t)| \leq a^{-1} \|f\|_T t \Rightarrow \lim_{t \downarrow 0} u_f = 0,$$

so that u_f is continuous at $t = 0$ and is equal to zero. Further, by (5.13)₁,

$$(7.4) \quad |K * f| \leq \|f\|_T a^{-1} [1 - e^{-a(t-\tau)}]$$

and so

$$(7.5) \quad \lim_{\tau \uparrow t} \int_{\mathbb{R}} K(x - \xi, t - \tau) f(\xi, \tau) d\xi = 0.$$

As consequence, for all $x \in (-\infty, \infty)$ and $t > 0$, it is

$$(7.6) \quad \partial_t u_f = \int_0^t d\tau \int_{\mathbb{R}} K_t(x - \xi, t - \tau) f(\xi, \tau) d\xi$$

and (5.18) implies

$$(7.7) \quad |\partial_t u_f| \leq (2b/a) \|f\|_T t \Rightarrow \lim_{t \downarrow 0} \partial_t u_f = 0,$$

i.e. also $\partial_t u_f$ is continuous everywhere in \bar{Y} .

According to (6.18), it results

$$(7.8) \quad \varepsilon \partial_{xx} u_f = - \int_0^t e^{-b(t-\tau)} f(x, \tau) d\tau + \int_0^t d\tau \int_{\mathbb{R}} \varepsilon K_{xx} f \, d\xi$$

and by (7.6), (7.8) one has

$$(7.9) \quad (\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx}) u_f = \int_0^t e^{-b(t-\tau)} f(x, \tau) d\tau +$$

$$+ \int_0^t d\tau \int_{\mathbb{R}} f(\xi, \tau)(\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx})K d\xi.$$

Estimates similar to (6.23), (6.24) imply

$$(7.10) \quad \lim_{\tau \uparrow t} \int_{\mathbb{R}} f(\xi, \tau)(\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx})K d\xi = 0$$

so that, by means of (7.8), (7.9), (4.23), one deduces

$$(7.11) \quad \partial_t(\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx}) u_f = f + \varepsilon b \partial_{xx} u_f.$$

So, u_f represents a smooth solution of the problem

$$(7.12) \quad \begin{cases} L_\varepsilon u = -f(x, t), & x \in \mathbb{R}, \quad t > 0, \\ u(x, 0) = 0, \quad u_t(x, 0) = 0, & x \in \mathbb{R}. \end{cases}$$

Then, according to (6.28), (7.12), the linear initial value problem \mathcal{P}_L (3.1), (3.2) (with $F = f(x, t)$) admits the solution

$$(7.13) \quad u(x, t) = u_{f_1} + (\partial_t + a - \varepsilon \partial_{xx})u_{f_0} - u_f,$$

where the convolutions u_{f_1} and u_f are defined in (6.26), (7.1).

Moreover, in the class of the functions which admit Laplace transform with respect to t , the Lerch's theorem assures the uniqueness of the solution (7.13). However, the energy-method can be applied, too.

Therefore, the following theorem holds.

Theorem 7.1 - *When the initial data (f_0, f_1) verify the hypotheses of Theorem 6.1 and the source term $f(x, t)$ is a continuous function which is everywhere bounded in \bar{Y} , then the function (7.13) is the unique smooth solution of the initial value problem \mathcal{P} in the linear case ($F = f(x, t)$). \square*

8 - REFERENCES

- [1] J. R. Cannon, *The One-Dimensional Heat Equation*, Addison-Wesley, (1984).
- [2] P.L. Christiansen, P.S.Lomdahl, *Numerical study of 2 + 1 dimensional sine-Gordon solitons*, Physica 2D (1981).
- [3] B. D'Acunto, P. Renno, *On some nonlinear viscoelastic models*, Ricerche di Mat., **41**, (1992).
- [4] B. D'Acunto, P. Renno, *On the operator $\varepsilon \partial_{xxt} + c^2 \partial_{xx} - \partial_{tt}$ in General Domains*, Rend. Sem. Mat. Fis. Univ. Modena, to appear.

- [5] A. Erdelyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, F. G. Tricomi, *Tables of Integral Transforms*, vol. I, McGraw-Hill, (1954).
- [6] N. Flavin, S. Rionero *Qualitative Estimates for Partial Differential Equations*, CRC Press, (1996).
- [7] M.B.Fogel, S.E.Trullinger, A.R.Bishop *Dynamic polarizability of the Sine-Gordon soliton*, Phys. Lett. **59 A**, **2**, (1976).
- [8] M. G. Forest, S. Pagano, R. D. Parmentier, P. L. Christiansen, M. P. Soerensen, S. P. Sheu *Numerical evidence for global bifurcations leading to switching phenomena in long Josephson junctions*, Wave Motion, **12**, (1990).
- [9] D. D. Joseph, M. Renardy and J. C. Saut, *Hyperbolicity and Change of Type in the Flow of Viscoelastic Fluids*, Arch. Rational Mech. Analysis, **87**, p. 213, (1985).
- [10] B. D. Josephson, *Possible New Effects in Superconducting Tunnelling*, Phys. Lett. **1**, (1962).
- [11] B. D. Josephson, *Supercurrents Through Barriers*, Adv. Phys. **14**, (1965).
- [12] H. Lamb, *Hydrodynamics*, Dover Publ. Inc., (1932).
- [13] P. S. Lomdhal, P. Soerensen, P. L. Christiansen, A. C. Scott, J. C. Eilbeck, *Multiple frequency generation by bunched solitons in Josephson junctions*, Phys. Reviews **24** (12), (1981).
- [14] J. A. Morrison, *Wave propagations in rods of Voigt material and visco-elastic materials with three-parameters models*, Quart. Appl. Math., **14**, p. 153, (1956).
- [15] A. Morro, L. E. Payne, B. Straughan *Decay, growth, continuous dependence and uniqueness results of generalized heat theories*, Appl. Anal., **38**, (1990).
- [16] R. Nardini, *Soluzione di un problema al contorno della magneto-idrodinamica*, Ann. Mat. Pura Appl., **35**, p. 269, (1953).
- [17] S. Pagano, *Licentiate Thesis DCAMM*, Reports 42, Teach Univ. Denmark Lyngby Denmark, (1987), (unpublished).
- [18] P. Renno, *On the Cauchy problem in linear viscoelasticity*, Accad. Naz. Lincei, **75** (5), p. 1 (1983).
- [19] P. Renno, *On some viscoelastic models*, Accad. Naz. Lincei, **75** (6), p. 1 (1983).
- [20] M. Salerno, A. C. Scott, *Linewidth for fluxon oscillators*, Physical Review B, **26**, (5) (1982).
- [21] A. C. Scott, *Active and Nonlinear Wave Propagation in Electronics*, Wiley-Interscience, (1970).
- [22] A. C. Scott, F. Y. Chu, S. A. Reible, *Magnetic-flux propagation on a Josephson transmission*, J. Appl. Phys. **47**, (7) (1982).

Acknowledgement. This research was supported by Italian Ministry of University and Scientific Research.

In memory of Professor Gaetano Salvatore (1932-1997)

MALDI MASS SPECTROMETRY AND MELANINS.

Nota del socio Rodolfo Nicolaus*

Adunanza del 6 Dicembre 1997

Keywords: Melanin, MALDI, electroactive polymers

Abstract.

The application of MALDI-mass spectrometry to the study of melanin, a promising tool for investigating the pigment's structure, has, to date, given some conflicting results. The methods of synthesis and purification are important elements for reaching comparable results. An example for obtaining correct samples for MALDI investigation and for conductivity determination is given. Degradation polycarboxylic acids obtained from DHI-melanin are closely related to soluble sepiomelaninic acids previously described.

Riassunto

La spettrometria di massa MALDI potrebbe rappresentare un ottimo mezzo per lo studio delle melanine e della melanogenesi. Attualmente lo studio del pigmento naturale risulta confuso ed*

Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche
via Mezzocannone, 8

I-80134, Napoli

Private address:

Prof. R.A. Nicolaus

Rampe Brancaccio, 9 I-80132 Napoli

incerto per i metodi di purificazione usati e per la mancata identificazione e separazione del catione dall' anione (counteranion) o vice versa. Anche lo studio della melanogenesi, un eccezionale processo radicalico naturale, risulta poco soddisfacente per l'uso indiscriminato di ossidanti biologici (enzimi) e chimici e per la scarsa conoscenza della chimica delle melanine.

Among the natural pigments melanins (1-2-3) occupy a unique position thanks both to their diffusion, and to their physical, biological and chemical properties. The most important physical properties are the electrical conductivity in amorphous semiconductors, the display of "threshold switching", the existence of "planar stacks of monomer units", the absorption of ultrasound in the region of 1 MHz, the colour attributable more to the electronic transition of materials at bands than to orbital transitions and the capacity to form "charge transfer complexes". In the biological field it is to be noted that in mammals melanogenesis is the only non-enzymatic radical process occurring *in vivo*. In the field of structural chemistry badly conducted research has given poor and confused results (2)(3)(4).

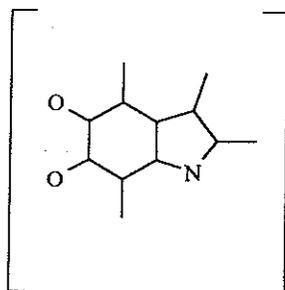
A new ionization technique (MALDI), recently made available, has extended the field of investigation for mass spectrometry (MS) to the study of synthetic and natural polymers of high molecular weight. It can be applied to the problem of the structure of the melanins.

A series of products of pyrolysis: toluene, ethylbenzene, phenol, cresol, methylindole, methylpyrrole, indoline, are obtained from triptophane black oxidized by performic acid

(5c). With analogous methods products not previously described are obtained from sepiomelanin, hair melanin, serotonin melanin, triptamine melanin and tyrosine melanin (5m) by enzymatic or chemical oxidation.

Interesting results have been obtained through MALDI-MS (5a) in the study of 5,6-dihydroxyindole melanin (DHI) and 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid melanin (DHICA): the melanin would appear to be a mixture of oligomers and pyrrolic polyacids of low molecular weight (500-1500 Da). This surprising conclusion is contrary to the band structure of melanins and is in disagreement with their chemical and physical properties. The study of dopamine melanogenesis, performed by MALDI-MS analysis on samples taken at time from the oxidation reaction mixture (5n), shows the melanin is formed by indole units. No pyrrolic polyacids were detected. Recently (4), a formula for sepiomelanin has been proposed (Formula A). In the *cetoplasmatic* formula, as we called this monster mother, the number of unpaired electrons, the number of cation centres and the corresponding number of counteranions are not indicated. The formula is typical of electroactive amorphous polymers. The possible presence of products from pyrrolic degradation is not indicated in the formula.

An extensive MALDI-MS study (5i) of the natural and biosynthetic melanins leads to the conclusion that all are formed by groups of oligomers with molecular weights between 500 and 30,000 Da: the



- unpaired electron
- + cationic center
- X- counteranion
- S Ca and Mg salts
- n level of complexity

FORMULA A

fact that the melanins should be products with low molecular weight is perplexing.

Sepiomelanin	Molecular mass Da
Hot purified	2000
Cold purified	2,000, 5,000, 10,000, 20,000, 35,000
SIGMA product	5,000, 10,000, 15,000

It seems clear that the melanins must be studied by separating the cation phase from the anion phase, the oligomers from the fission products, the fission products from the pyrrolic acids and the melanins from the polypeptides arising from the oxidizing enzymes. It seems that melanogenesis, a typical radical process which produces a series of oligomers, is strongly influenced by the type of enzyme used, by the pH, by the concentration of the substrate, by light, by the time of the reaction, by the quantity of O₂ or other oxidizing agents. For this reason the synthetic and biosynthetic melanins cannot be used as models in the study of natural melanins as is generally the practice. Samples of sepiomelanin obtained from the same source but purified by different procedures were studied using MALDI-MS (5i). The distribution of the oligomers is clearly different between the hot and the cold purified sepiomelanin (Table I). As well as a loss of CO₂, hot purification produces the disappearance of protein material of high molecular weight. The results are also different for SIGMA samples for which we do not know the modality of preparation and purification: the mass spectra which are obtained appear to be more attributable to protein material (clearly seen by MALDI) involved in the natural enzymatic synthesis rather than from melanin or its

oligomers. The spectra of synthesized melanin as the spectra of well-washed natural pigment, sepiomelanin, show the same degradation products heterocyclic polyacids, carbonyls, amides, amines (10). In Table IV a preparation method of natural melanins (sepiomelanin) suitable for MALDI-MS study and measures of electrical conductivity is proposed (4).

Samples taken from blonde, red, brown and black hair have been studied by MALDI-MS (5f). The results show that there is a relation between the colour and the molecular weight: i.e. black hair has pigments which are more polymerized and with higher molecular weight than blonde hair. Surprisingly, nothing about protein presence is reported.

Melanogenesis from dopamine in the presence of tyrosinase has been studied (5h) using EI and FAB/CA-MS (electron ionization, fast atom bombardment/collisional activation). For the first time these methods have led to the identification of the initial states of melanogenesis: dopamine, dopaquinone, leucodopaminochrome, aminochrome, semiquinone. MALDI-MS verifies the presence of oligomers. At a later date (5n)(5a) the study of melanogenesis from dopamine with peroxidase/H₂O₂ in sodium phosphate buffer using MALDI-TOF-MS has revealed the presence of intact indole units up to a quantity of 11 units of 5,6-dihydroxyindole (DHI).

The same investigation was extended to DHI melanogenesis (5a), the last chemically isolated precursor in the course of the melanogenesis of tyrosine. Oxidation of the indole with peroxidase/H₂O₂, tyrosinase from mushroom, sodium periodate, potassium ferricyanide produces melanin giving ionic mass spectra with weights between 500 and 1500 Da, and, none of these

corresponds to intact oligomers of DHI. Analysis of the molecular weights and the difference in masses gives a proof that significant quantities of polycarboxylic products are present, these come from the fission of the indolic units as was previously predicted (1)(2)(4)(10). Typical fission units 1,2 and their analytical data are compared with those obtained from natural sepiomelanin in Scheme I and Table II.

Scheme I
The sepiomelaninic acids: probable precursors to the pyrrolic acids

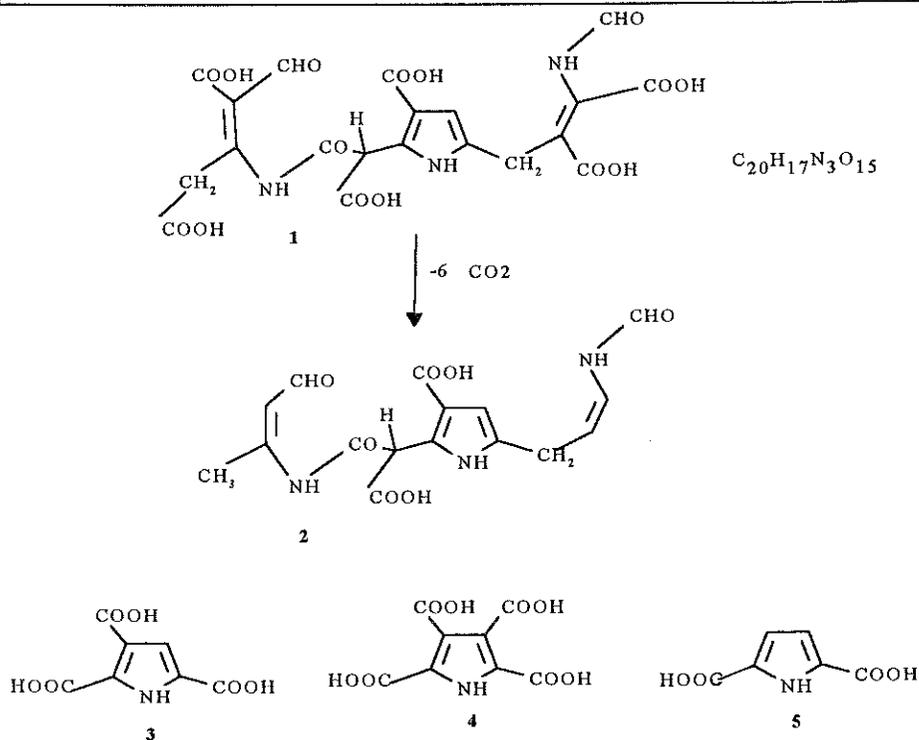


Table II shows the values of the elementary analysis of a typical natural melanin, the sepiomelanin, compared to those relative to some degradation products found by (5a)(10) and their corresponding decarboxylation products.

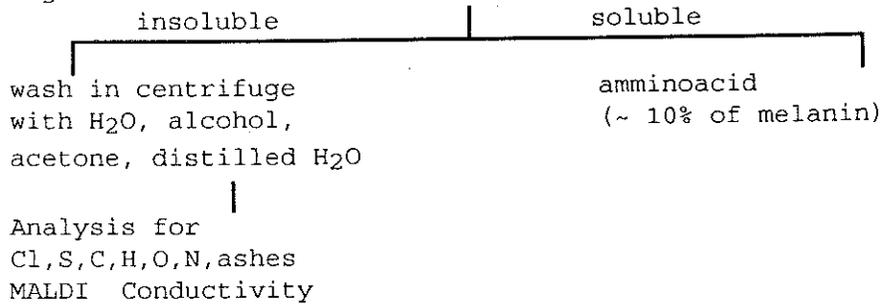
Table II				
Sepiomelanin and DHI-melanin				
	C%	H%	N%	Cl%
Sepiomelanin (6) (boiled for 24h with HCl)	59.9	3.6	6.7	3.2
DHI calc.	66.2	2.0	9.6	
DHI-melanin (7)	55.2	3.3	8.5	
Structure 1	46.6	3.1	7.8	
Structure 2	44.5	6.2	15.3	
Sepiomelanic acids (10) and DHI melanic acids (5a)				
	C%	H%	N%	Ba%
$C_{20}H_{17}N_3O_{15}$	44.5	3.1	7.8	
$C_{20}H_{11}N_3O_{15}Ba_3$	25.2	1.1	4.4	43.2
Barium salts from	22.6	2.1	4.4	43.6
sepiomelanic acids	22.4	1.8	3.98	41.6

The comparative examination may be useful in understanding the values of the oscillating and non-reproducible elementary analysis presented by the natural melanins. Moreover, in disagreement with the widelyspread reports, the pyrrolic acid 4 was not detected together with 3,5 in the oxydative melanin degradation mixture and, more strangely, no discussion is put forward to justify this occurrence. Without any interpertration, some authors consider, 4 as an artefact (8) (9).

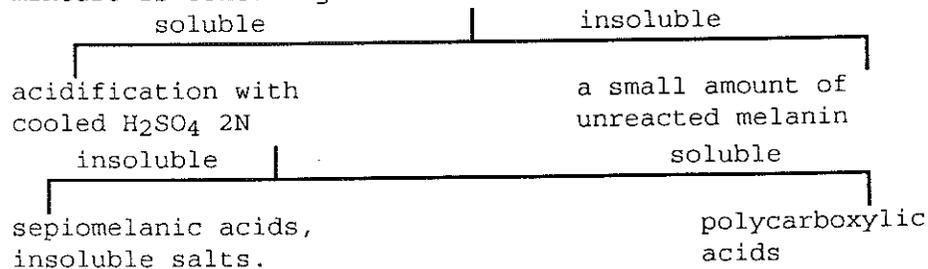
The polyacids had already been obtained by mild oxydation of the sepiomelanin and were called sepiomelanic acids(10). The soluble sepiomelanic acids can be purified under the form of barium salts: they react with the 2,4-dinitrophenylhydrazine thereby showing the presence of carboxylic functions.

TABLE III. Sepiomelanin samples for MALDI-MS analysis and conductivity measurement

The ink coming from the squeezing of two fresh sepia ink glands is washed in a centrifuge tube with 50ml X 5 distilled H₂O, with 50 ml X 5 of HCl 2N. The wet residue is treated following by concentrated HCl in a waterbath for 24 hours i.e. until a sampling of the liquid gives a negative test for amminoacids



The sepiomelanin is suspended in 25 ml Na₂CO₃ 2N and 25 ml of H₂O₂ 36% is added. After 24 hours in the dark the mixture is centrifuged



The products, washed with H₂O, alcohol, acetone, and distilled H₂O are preserved wet.

At the moment of use it is possible to dry in HV at 30.

Analysis for S, N, ashes, MALDI, conductivity

Bibliography

1. Quillico, A. 1937 "I pigmenti neri animali e vegetali"
Ed. Fusi, Pavia.
2. Nicolaus, R.A., 1968 "Melanins" Herrman, Paris.
1962 "Biogenesis of Melanins" Rassegna di Medicina
Sperimentale, Anno IX, Suppl. I, Idelson, Napoli.
3. Prota, G. 1992 "Melanins and Melanogenesis" AP,
San Diego.
4. Nicolaus, B.J.R., Nicolaus, R.A., 1997 "Speculating on
the Band Colours in Nature", Atti Accademia Pontaniana
Vol. XLV, 365; Nicolaus, R.A., Scherillo, G., 1995
Vol. XLIV, 265; Nicolaus, R.A., 362; Malorni, A.,
Nicolaus, R.A., Acc. Si. Fis. Mat. 1997, Nicolaus,
R.A., to be published.
5. a. Napolitano, A., Pezzella, A., Prota, G., Seraglia,
R., Traldi, P., 1996, Rapid Comm. Mass. Spectrom. 10
204; 10 468; b. Allegri, G., Bertazzo, A., Costa, C.,
Seraglio, R., Traldi, P., 1996, Rapid Comm. Spectrom.
10 419; c. Allegri, G., Biasolo, M., Frison, G.,
Pelli, B., Traldi, P., 1988, Biomed. Environ. Mass
Spectrom. 15, 353; d. Bertazzo, A., Biasolo, M.,
Costa, C., Allegri, G., Elli, G., Seraglia, R.,
Traldi, P., 1994, Biol. Mass Spectrom. 23 391; e.
Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Favretto, D.,
Traldi, P., 1996, Rapid Comm. Mass Spectrom. 10 1299;
f. Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia,
R., Traldi, P., 1995, Eur. Mass Spectrom. 1 305; g.
Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., Catinella, S.,
Traldi, P., 1991, J. Heterocyclic Chem. 28 2021; h.
Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., Toffano, G.,
Curcuruto, O., Traldi, P., 1992, Pigment cell Research
5 122; i. Seraglia, R., Traldi, P., Elli, G.,
Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., 1993, Biol. Mass
Spectrom. 22 687; l. Vekey, K., Thomas, J., Somogyi,
A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P.,
1992, Org. Mass Spectrom. 27 1216; m. Vas, G., Vekey,
K., Cziza, G., Thomas, J., Favretto, D., Traldi, P.,
Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., 1993, Rapid
Comm. Mass Spectrom. 7 870; n. Kroesche, C., Peter,
M.G., 1996, Tetrahedron. 52 3947; o. Bertazzo, A.,

R.A. Nicolaus: Maldi mass spectrometry and melanins

- Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P.,
1995, Rapid Comm. Mass Spectrom. 9 634;
6. Piattelli, M., Fattorusso, E., Magno, S., Nicolaus,
R.A., 1962, Tetrahedron 18 941; 1963, 19 2061; 1964,
20 1163;
 7. Beer, R.J.S., Broadhurst, J., Robertson, A., 1954, J.
Chem. Soc. 1947
 8. Prota, G., 1995, Progress Chem. Org. Nat. Prod. 64 112.
 9. Ito, S., Fujita, K., 1985, Anal. Biochem. 144 527.
 10. Panizzi, L., Nicolaus, R.A., 1952, Gazz. Chim. Ital. 82
435.

The technical assistance of J.Perchard and E.Faller was
greatly appreciated.

Coloured organic semiconductors: melanins.

Nota del Socio Rodolfo A. Nicolaus

Adunanza del 6 Dicembre 1997

Key words: Melanin, mass spectrometry, electroactive polymer, band theory.

Summary

Contrary to what is reported in the literature the natural and synthetic black pigments are complex materials of the solid state. For these materials it was not, for now, possible to write the structural formula or to establish the molecular weight. These materials show stable unpaired electrons (EPR) and electroactivity (metallic, amorphous and crystalline semiconductors, superconductors, charge transfer complex conductors).

The first polymeric phase of melanogenesis consists of the formation of a polyconjugate chain (Little's spine) which belongs to a simple chain as in acetyleneblack or to aromatic (benzene) or heterocyclic systems (pyrrole, indole).

All free positions of a heterocyclic system are involved in polymerization. If hydroxyl groups are present an oxygen bridge may be formed.

Many natural blacks are derived from pyrroleblack, indoleblack, benzeneblack. The colour of these materials is due to electronic transitions in band material.

The "colour" (black, red, yellow) depends on the amplitude (expressed in eV) of the prohibited Fermi band.

This is a new approach to the colour in Organic Chemistry and to the significance of the black in Physics.

Biological melanogenesis is also a fluctuating radical process with the growth of melanin on the protein matrix of the Fitzpatrick organelles.

Riassunto

Un sistema a più doppi legami coniugati (la spina di Little) tende, in diverse condizioni sperimentali, a trasformarsi in un prodotto nero. La catena di doppi legami coniugati può essere semplice o lineare come nel nero di acetilene o far parte di sistemi benzenici o eterociclici lineari o policondensati. Il materiale nero appartiene allo stato solido, organico. Questo materiale mostra un segnale allargato EPR nel campo di 2,0005 G, è un conduttore elettrico se drogato. Mostra il fenomeno "threshold switching", buona conduttività come "charge transfer complex". Il colore di questi materiali è dovuto a transizioni elettroniche in materiali con struttura a banda. Da un punto di vista chimico le melanine appartengono a tre polimeri fondamentali: il nero di pirrolo, il nero di indolo, il nero di benzene. Tutti questi neri sono buoni conduttori specie se drogati. Per il nero di benzene conosciamo polimeri lineari, polimeri a nuclei condensati o polimeri misti. Il grado di polimerizzazione sia lineare che condensato che presiede alla trasformazione del sistema molecolare → sistema stato solido, viene definito intorno ai 30-40 doppi legami.

Il colore di questi pigmenti dipende dalla ampiezza della banda di Fermi. Per la Chimica Organica questo è un modo nuovo di rappresentare il colore ed i coloranti naturali e sintetici. Il significato del nero in Fisica viene in certi casi chiarito.

Studies conducted on the melanins have, to date, not given entirely satisfactory results. This state has been reached for two main reasons: the first is that Biology, Chemistry and Physics have developed in unidirectional and unidisciplinary ways; the second is the ignorance of the fact that almost all natural black pigments are amorphous semiconductors which in nature are formed by fluctuating radical processes and not by enzymatic processes.

In a previous work on biochromes (Nicolaus, B.J.R., et al., 1997) we hypothesised, on the basis of experimental data and theories expressed in the literature, that many natural pigments owe their colour to electronic transitions in band materials (Nassau, K., 1985)(McGinness, J. et al., 1973). Our working hypothesis is that all black pigments, both synthetic and natural (melanin), belong to the organic solid state. The pigments are characterised by the colours black, blue black, matt black, pitch black, brown black, copper black, bronze black, gold black, metallic black. These "colours", together with red, yellow and green are those of pure semiconductors have (amplitude of the prohibited band for black 0.1-1.7 eV). While the colours of the pure semiconductors are well defined in terms of the amplitude of the gap the situation is not as clear for the amorphous semiconductors where the "colours" black, brown, brown-red predominate. The colours of the amorphous semiconductors are often seen in hair and body hair of various mammals^a. These pigments have characteristic properties of the amorphous semiconductors:

- a) weak electrical activity ($10^{-11} - 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) at the limit of the insulating state. The conductivity is increased by doping, by the type of counteranion, by the formation of charge transfer complexes, methods of synthesis and purification used, by light and temperature.
- b) A stable EPR signal
- c) The phenomenon of threshold switching
- d) The photovoltaic effect

The structural significance of these phenomena is little studied. Even if the low conductivity is of little interest for technology the same is not true for biology. Besides the melanines absorb ultrasound in the region of 1MHz and degrade. Similar degradation is also caused by light.

^a The Doctor L.S.D. Glasser (Aberdeen) had black hair with a titian coloured mesh (Thomson, R.H. et al. 1976). An expert eye can easily distinguish the colour of chromophores from those of amorphous semiconductors.

From measurements of the ultrasound absorption the existence of planar stacks of monomer units has been deduced (Kono, R., 1980) in agreement with experiments with X-rays (Thathachari, Y.T., 1973;1976).

The activity and the biological function of these materials has not, to date, been adequately investigated.

How can the electroactive material be 'a priori' synthesised? In order to plan the synthesis, especially concerning the superconductor material at high TC (critical temperature of transition from semiconductor to superconductor) (Cowan, D., et al., 1990) the following characteristics must be considered:

- a. stable free radical
- b. obtain band overlaps; small HOMO-LUMO gap, large band widths
- c. delocalized π -molecular orbitals
- d. not homogeneous charge and spin distribution.
- e. segregated stacks or sheets of radical species.
- f. no periodic distortion which yields a gap in the density of states across the entire Fermi surface
- g. little disorder
- h. molecular components of appropriate size
- i. fractional charge transfer
- l. strong interchain coupling or sheets to suppress metal to insulator (M-I) phase transitions
- m. cation and/or anion nominally divalent
- n. polarization species to help to reduce U.

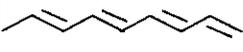
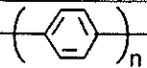
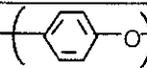
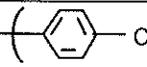
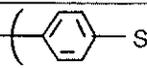
Besides the presence of stable unpaired electrons, as occurs in the black conducting polymers, the melanines which belong to this class of materials have cation centres and counteranion centres which correspond to soluble and insoluble fractions in diluted alkali or organic bases (Quilico, A., 1937) (Bakunin, M., et al., 1904): studies of the chemistry and physics which have not considered their presence and which have not separated the two fractions must be reassessed.

The conductivity of melanin in its natural state is rather poor (Table I) but what can influence the electrical conductivity is the presence of a proteic part which is difficult to dislodge from the chromogene.

Biomelanogenesis is an extracellular or intracellular process, special organelles (Seiji, M., et al., 1963), of the melanocyte are the site of the process which occurs with the formation of H_2O_2 . In the polymer there are units joined with the bonds -C-C-, -C-O-C-, -C-N-C-, pyrrolic units due to the break up of the benzenoid ring.

In the melanins iron is always found (Quilico, A., 1937) as well as other metals such as Zn and Cu; the latter is part of the tyrosinase but it is found in the premelanosome and in the melanosome in much smaller quantities than Fe.

Table I
Conductivity of doped and undoped black polymers, and melanins.

	UNDOPED	DOPED
Cu	10^6	10^6
 (trans) (a)	10^{-5}	10^3
 (a)	10^{-11}	5×10^2
 (a)	10^{-15}	10^2
 (a)	10^{-10}	1
 (a)	10^{-16}	10
 (a)	10^{-10}	10^2
 (a)	10^{-8}	10^{-3}
DHI-melanin(c)	10^{-8}	
DOPA-melanin(b)	10^{-8}	
Sepiomelanin(c)	10^{-7}	
Choroid-melanin(b)	9×10^{-11}	
Hair melanin(b)	2×10^{-11}	
Banana melanin(b)	1×10^{-11}	

Pyrrole and indole blacks are electroactive material. Substituted polymers are black and are conducting material in the range 10^{-3} - $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Conductivity in the doped state, an important question for Biology, is not known. The chemical structure cannot be determined.

a) (Frommer, J.E., et l., 1985) (Jasne, S., 1985) (Pagani, G.A., et al., 1984)

b) (Strzelecka, T., 1982)

c) Nicolaus, R.A., private communication

The presence of iron suggests that the radical process is triggered by a peroxidase/H₂O₂ system or by a Fenton reactive system^b.

The process of melanogenesis is a fluctuating process which transforms a colourless insulating compound into a black conducting material or into an amorphous semiconducting material. In the course of the process there is a dramatic moment of transformation of the orbital transition colour into colours of the electronic transitions of band materials, the transformation of the molecular state into the solid state, the transformation of the molecular biology into the biology of the solid state. Theoretically, based on the existing relationship between conductivity and the number of double bonds (Hartel, M., et al., 1973), on the limiting number of indole units seen with MALDI-TOF-MS, the transformation could occur when there are about 30-40 linked double bonds of the polymer present.

Almost all the blacks derive from three fundamental systems: pyrrole, indole, benzene.

These compounds for polymerization yield black products which are electronic conductors, especially when doped. The partial structure of the indole black from which many eumelanins derive is shown in (Table IV).

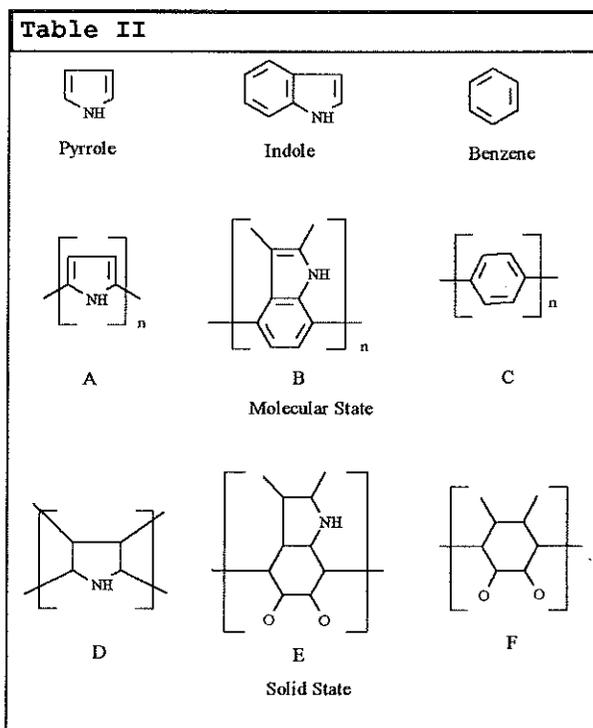
The proposed structure explains how oxidative degradation leads to the formation of pyrroletetracarboxylic acid.

Pyrroletetracarboxylic acid is normally found among the degradation products of eumelanins and of several biosynthetic melanins. Ideal and partial polymers can be denoted A,B,C, (Table II) where n is small and represents yellow, red, brown red oligomers.

In the formulae (cetoplasmatic) D, E, F there are not quantitative representations of the cation centres the counteranion centre and the unpaired electrons with n between 14 and 20 units (black). The passage from ABC to DEF is the passage from the molecular state to the solid state. The number of unpaired electrons and the type of counteranion are factors which influence the conductivity.

^b Merck Index, Tenth Edition, Rahway, N.J, USA (1983). Band theory is valid both for crystalline semiconductors and amorphous semiconductors (Davis, E.A., et al., 1970) (Mott, N.F., et al., 1979) (Enciclopedia Scienze Fisiche, 1995)

The passage ABC→DEF is also the passage from a well defined EPR signal to a broad EPR signal



The first cetoplasmatic^c formula was presented about 35 years ago and concerned sepiomelanin.

This was also the first attempt to represent the organic amorphous solid state. The electronic structure of the amorphous solids (Enciclopedia delle Scienze Fisiche, 1995) can still be written in terms of bands of energy and prohibited intervals as for the crystals, microcristalline structures, and highly repetitive and stereospecific polymers. The electronic, magnetic, optical, structural properties which interest the organic state are not molecular properties but are, rather, associated with intermolecular interactions.

Concerning the sepiomelanin structure, the work (Nicolaus R. A. 1962) concluded "from all these data it would seem

^c Meaning "monstrous and anomalous for Chemistry"

grossly simplifies the problems of melanogenesis: such a scheme should be understood in some such a way assuming that a number of different intermediates may take part in the formation of the macromolecule^d. The extent in which the different intermediates take part in the construction of the pigment (solid state) probably varies with variations in the biological or chemical conditions, leading to products which may be different even though they start from the same substrate.

The scheme is perhaps still oversimplified since, when free radicals are formed, phenolic intermediates may contribute to the formation of the macromolecule, and in the end, its irregularity is increased by the formation of pyrrole units from the break up of indole units^e. The degradation of the benzenoid part is also accomplished by light.

Blacks such as graphite, aspergillin, *Daldinia*-melanin belong, as shall be shown later, to polycondensed benzene systems which when doped, are electrical conductors. The fullerenes (or melanins from space) also belong to polycondensed systems. They conduct electrical current, especially if doped with alkali metals. These new allotropic forms of carbon show, as in the geometric models of C₆₀ fullerene, (truncated icosahedron) of pentagons and hexagons fused together (Taliani, C., et al 1992).

The synthetic and natural black materials are electroactive: metal-like, crystalline semi-conductors (Table I), intrinsic and extrinsic amorphous semiconductors, and with charge transfer, superconductors. There is a relationship between colour, the number of double bonds (length of the Little spine) and electrical conductivity (Hartel, M., et al., 1973).

Black Polymer Conductors

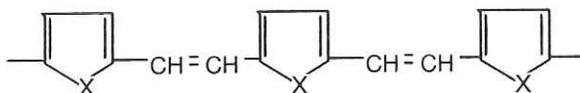
The organic polymers were, until a short time ago, considered to be insulators. The relation between the structure of a polymer and its ability to transport electrical charge is still today limited by technological interests, and therefore is based on data which are not

^d Macromolecule = solid state

^e The fission of the indole units comes from H₂O₂ which forms in the course of the reaction

altogether satisfactory for the study of structure. In a previous work (Nicolaus, B.J.R., et al., 1997) we tried to find a relationship between the structure of a natural organic compound and its conductivity^f.

The use of the theory of orbitals is often mixed up with band theory without major errors. In a polyenic chain the π -electrons are delocalized and this tends to make all the -C-C- links of equal length. This is seen in the polymers of type:



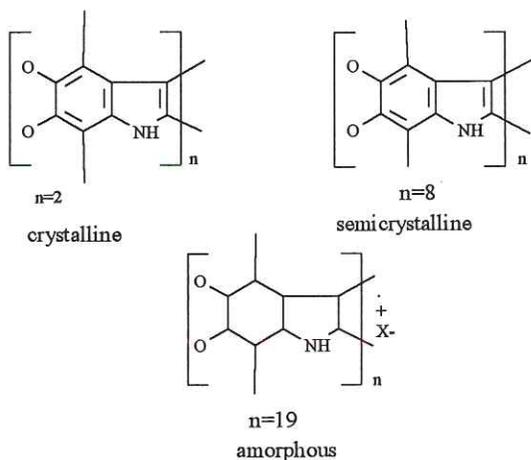
X = O,N,S

where the conductivity increases with the increase in the number of double bonds (Hartel, M., et al., 1973).

Melanin-like polymers with conjugated double bonds (melanins) are, in general, poor conductors unless appropriately doped. (Gardini, G.P. et al., 1991)(Table I).

^f The amorphous semiconductors are found with conductivity between $\sigma = 10^{-11}$ and $10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. With doping they can become interesting conductors (Table I). The conductivity σ depends on the concentration of "charge carriers" n , the charge, the mobility μ , following the equation $\sigma = ne\mu$. The concentration of carriers (electrons) that is, the conductive state, increases with temperature following a Boltzmann type distribution with an energy activation E_A : $n_0e\mu \exp(-E_A/kt)$. For this reason the semiconductivity with a positive energy activation is distinct from metallic conduction which diminishes with increasing of temperature.

Melanin-like polymers with conjugated double bonds (melanins) are, in general, poor conductors unless appropriately doped. (Gardini, G.P., 1991) (Table I).



The crystalline \rightarrow amorphous transformation is observable with UV, IR, EPR spectra which, with the increase in n , tend to become broad spectra. The conductivity is seen to vary from the crystalline oligomers to the amorphous oligomers. The electronic structure of the amorphous semiconductors is still describable in terms of bands of energy and prohibited intervals (Colemann, L.B. et al., 1973) (Garito, A., et al., 1974) (Ferraris, J., et al., 1973) (David, E.A., et al., 1970) (Stephens, R.B., 1973) (Mott, N.F. et al 1979) (Enciclopedia delle Scienze Fisiche 1995).

A rare series of black crystalline products of the charge transfer complex class derived from ethylenedioxyethylenedithiotetrathiafulvalene (EDOEDTTTF), ethylenedioxymethylenedithiotetrathiafulvalene (EDOMDTTTF), ethylenedioxyvinylenedithiotetrathiafulvalene (EDOVDTTTF), methylenedithiotetra-thiafulvalene (MDTTTF). These complex salts present interesting crystallographic properties and electrical activity as semiconductors, conductors and superconductors (Papavassiliou, G.C., et al., 1990).

Some structures belonging to pigments of hair and body hair are candidates for conductivity.

The pigment from kangaroo hair varies, with sex, from orange-red to grey-blue, to grey to grey-brown. An external dust is responsible for some of the variations in colour. The external pigment is easily dissolved in HCl 2N. Some pigments dissolve in alkali others in acids others even in

quantity, 3-oxyanthranilic acid. 3-Oxyanthranilic acid oxidises easily to cinnabarcic acid.

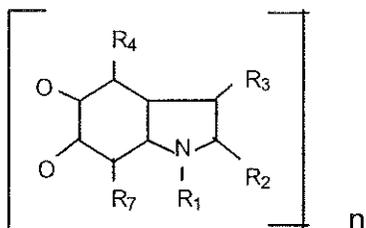
It may be remembered that the fenoxazines were hypothesised as candidates for conduction in nature (Nicolaus B.R.J., et al., 1997).

In the kangaroo and associated species there is a double pheomelanogenesis, one from cysteinyl-dopa and one from tryptophane.

In the pyrrole series the homologues yield blacks which conduct electrical current (Gardini, G.P., et al., 1991). The indole and the methylindole yield blacks which conduct electrical current (Berlin, A., et al., 1996). In Table III we report several homologous polymers obtained from DHI. Direct measurement of the electrical conductivity of the natural melanins has been undertaken from 1982 (Strzelecka, T., 1982). As can be seen from looking at Table I, even though the number of the melanins examined is small, the conductivity of all the "black polymers" is rather low, in the sense that they are at the limit of the isolators. Besides, it is seen that there is not a great difference between the synthetic melanins and the natural melanins. The polymers, if doped, can give materials which conduct electrical current well, while for the melanins the same operation of doping has not been made. It remains, however, to be considered that the low values for conductivity of the melanins may be found in the non-optimal methods of preparation and methods of purification used. It was also observed that melanins modify slowly in alkali (Quilico, A., 1937) (Bakunin, M., 1904) giving rise to two parts which are optically different (Strzelecka, T., 1982). The research on the electrical activity has shown properties new to the melanins or perhaps discovered new properties of biological interest for the pigment, until now considered, among other things, biological garbage.

Table III

Indoles: candidates for conductivity



$R_1 = \text{CH}_3, R_2, R_3, R_4, R_7 = \text{H}$	black
$R_2 = \text{CH}_3, R_1, R_3, R_4, R_7 = \text{H}$	black
$R_3 = \text{CH}_3, R_1, R_2, R_4, R_7 = \text{H}$	blue
$R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{CH}_3, R_1, R_4, R_7 = \text{H}$	black
$R_4 = \text{CH}_3, R_1, R_2, R_3, R_7 = \text{H}$	black
$R_7 = \text{CH}_3, R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{H}$	black

(Cromartie, R.I.T., et al. 1953, 1957)

Conductivity measurements have been carried out on skin pigment, the electrical properties of amorphous semiconductor melanosome have been studied throughout melanogenesis (Trukhan, et al., 1970).

The presence of long-lasting current was observed in the study of catechol-melanin in the temperature range -20°C and 35°C (Ozak, W., et al., 1987).

Natural synthetic melanins have been studied with optical absorption and their photoconductivity measured in the interval 200-700 nm. Both the photoconductivity and the optical absorption increase in the ultraviolet region while a negative photoconduction is observed with a maximum at about 500 nm. These results are in agreement with the band theory for amorphous semiconductors; an "optical gap" equal to 3.4 eV is suggested (Crippa, P.R., et al., 1978, 1989).

Charge Transfer Complexes

Charge transfer complexes, already recognised in the 19th century, have obtained new notoriety with the discovery of the complex obtained between tetra-cyanoquinodimethane TCNQ and tetrathiofulvalene which has a metallic type

conductivity comparable or better than graphite (Cowan, D., et al., 1990).

From a theoretical point of view (Pullmann, A., et al., 1961), melanin would be an optimal partner of the charge transfer complex.

DOPA-melanin oxidises NADH and also in part NADPH, reduces potassium ferricyanide, 2,6-dichlorophenol, indolephenol (DCPIP), the C cytochrome. In the presence of DOPA-melanin there is a fast reaction in which NADH oxidises and ferricyanide reduces (Menon, I.A., et al., 1976). Melanin extracted from melanoma B₁₆ reduces the ferricyanide but does not oxidise NADH or NADPH or catalyse the dual reaction of oxidation of NADH and reduction of ferricyanide. The reduction of the ferricyanide by the DOPA-melanin is proportional to the quantity of melanin added and the reaction stops after 10-15 minutes, restarting after the further addition of melanin. The purer the melanin the faster the oxidation of NADH^g, indicating that the protein blocks the active sites of the melanin^h. Melanins from different sources and neuromelanins possess the same properties of "electron transfer complexes" as does the dopa melanin.

This would seem to indicate that the melanin can be reversibly oxidised by ferricyanide and reduced by NADH (Greiner, A.C., et al., 1964).

Sepia and hair melaninⁱ are used to form charge transfer complexes between chlorpromazine (electron donor) and melanin (electron acceptor). Testing of the complex can be undertaken by forming pills from the components (the conductivity must be higher than that of the single parts), or in solution by conductimetric titration (Bolt, A.G., et al., 1966). The formation of the charge transfer complexes observable in solvents can be carried out, before or after

^g Much of the research in physics, chemistry and biology carried out on inadequately treated materials may lead to erroneous conclusions. In a recent work a laboratory method for the preparation of melanin samples is proposed.

^h It has been hypothesised that the property of "electron transfer" of the melanin plays a protective role against radiation and the toxic action of free radicals

ⁱ It is not excluded that melanin may be found in nature in the form of charge transfer complexes.

UV irradiation, by EPR, and UV, IR spectrometry and NMR can be used to establish the occurrence of formation of charge transfer complexes^j.

Although there is a well known affinity between the melanins for organic molecules and ions (Rohrsman, H., 1972) (Larsson, P., et al., 1988) the results of the study of the charge transfer complexes, electrical and bioelectrical measurements have, been scarce, so far.

Threshold Switching

For some time it has been known that melanin is a "threshold switching" amorphous semiconductor. Until recently it had been thought that these properties were only common to inorganic materials. "Threshold switching measurements of synthetic melanin show that the organic semiconductor switches to a low-resistance state in low electric fields" (McGinness, J., et al., 1974).

This research needs to be verified using protein free material.

Graphite Core

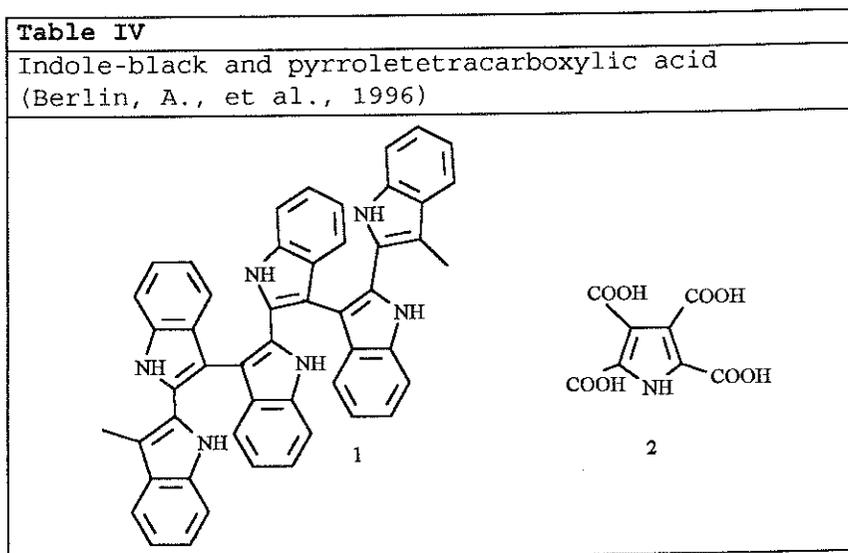
Melanin must have played an important part in pre-enzymatic chemistry (Nicolaus, R.A., et al., 1995). This makes the study of the melanins fascinating and unique. Unlike other molecules it has not been possible to identify any grade of crystallinity in the melanins. For this fact also the melanins are rather special materials in the biological world. Under X-rays the melanins do not show any details of great interest. All the melanins, natural, synthetic (pyrrole black), and biosynthetic are characterised by a diffused alone with maxima which correspond to the Bragg spaces of 3 and 4 Å (Thathachari, Y.T., 1973) (Jasne, S., 1985). The separation between adjacent planar groups in the allomelanins is much larger than in the animal and synthetic melanins. The adjacent planar groups in the animal and synthetic melanins are mutually parallel. For these melanins a certain order can be seen in longer ranges. The electronic properties, the colour, the

^j It is possible that the action of the phenothiazine on the pigmentary cell (local dispersion of the pigment) passes through charge transfer complex systems in fish (e.g. Solea solea).

these melanins a certain order can be seen in longer ranges. The electronic properties, the colour, the conductivity can be put in relation to the graphite structure.

The results obtained with X-rays show the presence of a graphite core in the melanins which may also be confirmed by the chemistry: the polycarboxylic acids reported in Table IV show that polycondensated structures are present in the eumelanin, allomelanin, pheomelanin.

The pyrroletetracarboxylic acid **1** (Nicolaus, R.A., 1997) is certainly one of the most interesting acids from a structural point of view. The formula proposed for an oligomer of indole black (Berlin, A., et al., 1996), (the eumelanin is a substituted derivative), takes into account how it is possible to form pyrroletetracarboxylic acid by oxidative demolition (Table V).



Generally acid **2** is formed in relative good yield but obtained in little amount. For this reason the conclusions are, sometimes, not correct. The structure presented, a polymer of DHICA via 4-7, for the tapetal pigment of the cutfish is partially wrong (S. Ito et al. *Biochem J.* **43** 207 1974) (Prota G. 1992, 1995)

Isolation of pyrrole acids from oxidation products of sepiomelanin:

"Isolation of pyrrolic acids from the oxidation products of sepiomelanin (10 g) was carried out using 36 % hydrogen peroxide (250 ml) in acetic acid (250 ml) as the oxidizing agent (Piattelli, Fattorusso, Magno, - 1962). After the reduction of excess oxidant, the solution was concentrated in vacuo to 350 ml, filtered and continuously extracted with ether (40 hours). The solvent was removed and the residue dissolved in water (20 ml); the filtered solution, after addition of conc. H₂SO₄ (1 ml), was subjected to countercurrent distribution (150 stages) between water and ether. Analysis of the contents of each tube by paper chromatography (ethanol - 33 % NH₃ - water 80: 4: 16) gave the following results:

tubes 2-10: one spot R_f = 0.1
tubes 13-16: one spot R_f = 0.21
tubes 17-22: two spots R_f = 0.21 and 0.51
tubes 23-31: one spot R_f = 0.51
tubes 3542: one spot R_f = 0.75

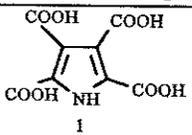
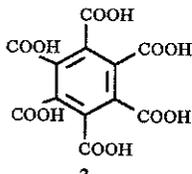
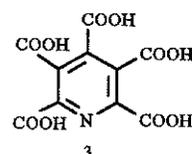
The evaporation of the contents of tubes 2-10 left a brown tarry residue (2.25 g), which was purified by paper chromatography (n-propanol - 33 % NH₃ - water 60: 30: 10). The band with R_f = 0.7 thus obtained was eluted with water, and the eluate evaporated to dryness, giving a brown, partially crystalline residue (0.68 g). This was again chromatographed in n-butanol - acetic acid - water 60: 15: 25, and the band with R_f = 0.56 eluted with water; paper electrophoresis (electrolytes: 0.05 M pyridinium formate and 0.03 M potassium dihydrogen phosphate) of this solution showed that a small amount of pyrrole-2,3-dicarboxylic acid and a larger quantity of pyrrole- 2, 3, 4, 5-tetracarboxylic acid were present. The failure to separate these acids in the preparative chromatograms, run in n-butanol - acetic acid - water 60 :15: 25 (in which their R_f values are different, but rather close), was probably due to the presence of large amounts of other oxidation products (Sepiomelanic acids). 10 % KCl solution (0.5 ml) was added to the remainder of the eluate (12 ml) containing the two acids; the crystalline precipitate was collected and recrystallized from water (yield: 37 mg). Ion exchange on a strongly acidic resin (Dowex 50 W) gave the free acid

(31 mg), which crystallized from dioxan in colourless prisms. This compound decomposes at high temp. without a sharp m.p.; its identity with pyrrole-2, 3, 4, 5-tetracarboxylic acid was shown by its infrared spectrum, by paper chromatography (ethanol - 33 % NH₃ - water 80: 4 :16: R_f = 0.1; n-propanol - 33 % NH₃ - water 60: 30 :10: R_f = 0.07; n-butanol - acetic acid - water 60 :15: 25: R_f = 0.57) and by paper electrophoresis (0.05 M pyridinium formate and 0.03 M potassium dihydrogen phosphate). The combined mother liquors, obtained after precipitation and crystallization of the salt of pyrrole- 2, 3, 4, 5-tetracarboxylic acid , were passed through a column of cation exchange resin; 58 mg of residue were obtained after evaporation to dryness. This material was further purified by paper chromatography in n-butanol - acetic acid - water 60 :15: 25. Two bands of rather close R_f values were obtained from the upper band (R_f = 0.68), an additional 30 mg of pyrrole-2, 3, 4, 5-tetra- earboxylic aeid (identified as above) was isolated (total yield of pyrrole-2, 3, 4, 5-tetraearboxylic acid = 61 mg). For analysis, a sample was recrystallized from water (Found: loss over PzOs in vacuo at room temp 18.15 %; N, 4.69 %. C₈H₈O₈N₃.3H₂O requires H₂O, 18.18 %; N, 4.71 %). A crystalline material (18 mg) was eluted from the lower band (R_f = 0.62). Paper electrophoresis showed that it was a mixture of pyrrole-2, 3, 4-tricarboxylic acid and pyrrole-2, 3, 4, 5-tetra-carboxylic acid . Colourless crystals (3.2 mg) were finally isolated by electrophoresis on SS 470 paper (0.05 M pyridinium formate); this product was identified with pyrrole-2, 3, 4-tricarboxylic acid (~8) by infrared spectroscopy, chromatography (ethanol - 33 % NH₃ - water 80: 4 :16: R_f = 0.1; n-propanol - 33 % NH₃ - water 60: 30 :10: R_f = 0.07; n-butanol - acetic acid - water 60: 15: 25: R_f = 0.5) and paper electrophoresis (migrational aptitude relative to that of acid in 0.05 M pyridinium formate: 0.59; in 0.03 M potassium dihydrogen phosphate: 0.48). The residue (450 mg) from tubes 17-31 of the countercurrent distribution was chromatographed in ethanol - 33 % NH₃ - water 80: 4: 16. Two bands were obtained, the upper of which had a R_f value (0.5) identical with that of pyrrole-2, 3, 5-tricarboxylic acid . From this band, 230 mg of erude acid were isolated; crystallization from acetic acid gave 200 mg of pure pyrrole-2, 3, 5-tricarboxylic acid (yield: 2 %). The second band yielded a small amount of another product; its structure is now under investigation. Pyrrole-2, 3-dicarboxylic acid, present in tubes 35-42, was

further purified by countercurrent distribution (50 stages) between water and ether and it was estimated that there were 100 mg present.

The allomelanins which probably have graphite structures must include *Daldinia*-melanin (Allport, D.C., 1958,1960), *Ustilago*-melanin (Piattelli, M., et al., 1965) (Nicolaus, R.A., 1964) (Nicolaus, R.A., et al., 1964), humic acids (Kononova, M.M., 1961) (Haworth, R.D., 1971), aspergillin (Quilico, A., 1937) (Barbetta, M., et al., 1966) (Barbetta, M., et al., 1967). This latter is particularly interesting because oxidative degradation produces the same acid which can be obtained from graphite: mellitic acid. In other words it may be the case that aspergillin is a "graphite" synthesized by a living organism!

Aspergillin is a pigment which gives *Aspergillus niger* its characteristic dark colour. The typical coloration of the conida constitutes the fundamental distinctive character of numerous species. The appearance of the pigment in the spores is at first yellow-ish, becoming green-yellow, green-grey, brown-black.

Table V	
Polycarboxylic acids: graphite core of the melanins	
 <p>1</p>	Eumelanin ^(a)
 <p>2</p>	Allomelanin ^(b)
 <p>3</p>	Pheomelanin ^(c)
<p>(a) (Nicolaus, R. A., 1968 pp.82-83) (b) (Quilico, A., 1937, p.74) Aspergillin (c) Prota G., 1995, p. 129) Gallopheomelanin</p>	

These "colours" are typical of the amorphous semiconductors. The oxygen in this synthesis plays a special role next to the iron in that the quantization of the chemical elements can lead to a gold-yellow pigment. The IR spectrum in the molecular phase is very similar to that of humic acids. The band theory may be extended to these amorphous semiconductors with polycondensed nuclei (Mott, N.F., et al., 1979).

The pigment is purified dissolving in NH_4OH 5% (solubility ~1g per 1000 cc) and reprecipitated with HCl 2N, washing with H_2O , dissolved again in NH_4OH 5% reprecipitated with H_2SO_4 . The dissolving in NH_4OH and the precipitation with H_2SO_4 are carried out several times. The insoluble fractions are discarded. The final product is washed with H_2O , alcohol, acetone, H_2O . The wet product is dissolved in water (~ 1g per litre). The solution is used for measuring the conductivity (difference between conductivity of the solution and of distilled water) both in solution and in the solid state. The mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) can be used with aspergillin in solution.

The elementary analysis (Sephadex purification) of aspergillin gives $\text{C}\%=52,7$ $\text{H}\%=4,0$ $\text{N}\%=3,4$ $\text{O}\%=36,0$ (Barbetta et al., 1967). Nitrogen may be part of a protein. Aspergillin oxidised with H_2O_2 10% yields mellitic acid (1 g from 4 g of pigment) and oxalic acid; reduced with NiRaney it yields perylene next to hydroderivatives, phenanthrene and naphthalene derivatives. These degradation products are precious elements for MALDI-TOF-MS and, in general, in mass spectrometry studies.

Aspergillin can be dissolved both for measurement of the electrical conductivity (perylene itself is a good conductor if doped) and for mass spectrometry studies.

Mass spectrometry

Mass spectrometry has only recently become a precious weapon in the study of polymers. It allows the establishment of the structure of proteins, polysaccharids and biopolymers in general. The determination of terminal groups, of molecular weight, of molecular weight of the oligomers, direct determination of the sequence and distribution of the copolymers (Montaudou, G., 1996) are performance of MS.

It also seems that MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight - Mass Spectrometry)

or other variants of mass spectrometry together with chemical degradation products can reach a correct analysis of the structure of polymers, a fact not easily until today.

A systematic study of the natural and synthetic melanins, applying mass spectrometry, has been underway at Padova since 1985. The possibility that in conducting polymers besides stable unpaired electrons there are positive centres associated with counteranions has not been considered. It is also important that the melanins under study are examined free of proteic materials. For the synthetic and biosynthetic melanins the counteranion is that given by the medium in which the synthesis is operated. Electron impact (EI) and fast atom bombardment (FAB) mass spectrometry together with collisional activation (CA) experiments were applied to the study of the oxidative degradation of the dopamine-melanin.

For the first time it has been possible to identify the o.quinone of the dopamine, the aminochrome, the semiquinone, classical intermediates in melanogenesis. The radical intermediates were not seen (Costa, C., 1992)(Graham, D.G., et al., 1977)(Tse, D.C.S., et al., 1976).

The structural study (Vekey, K., et al., 1992) of tryptophan melanins allows identification of degradation products such as toluene, ethylbenzene, styrene, indole, methylindole, phenol, cresol, methylpyrrole, indolin-2-one. These demolition products are precious elements for further structural investigation. The MALDI method has also been used for determination of the molecular weight of the melanins which appears to be very much lower than expected (Seraglia, R., et al., 1993) (Bertazzo, A., et al. 1994, 1995)(Napolitano, A., et al., 1996). The determined masses oscillate between 500 - 1,500 (sometimes with a 35,000 peak) showing that they concern mainly mixtures of oligomers, proteic materials, oxidative fission and photolysis products, simple and complex salts, clatrates. Regarding the molecular weight, the hypothesis that MALDI does not see the melanin seems to be the most rational.

The melanogenesis of 5,6-dihydroxytryptamine (5,6-DHT) and 5,7-dihydroxytryptamine (5,7-DHT)^k has been studied (Bertazzo, A., et al. 1996) (Allegri, G., et al., 1996)(Bertazzo, A., et al. 1994): even for small variations

^k One of the most important neurotoxins derived from the metabolism of serotonin.

in the experimental conditions mixtures of oligomers or mixtures of oligomer degradation are obtained. The mass of the melanins remains unknown.

The melanogenesis of the dopamine¹ has been studied by various authors giving various results even in similar experimental conditions:

a) (Kroesch, C., et al., 1996) oxidise the dopamine with peroxydase/H₂O₂ and find oligomer masses (non proton type) up to 11 units of 5,6-dihydroxyindole (1619 m/z)

b) (Napolitano, A., et al., 1996) oxidise the 5,6-dihydroxyindole with peroxydase/H₂O₂ and do not find oligomer masses but only fission products: the polycarboxylic acids obtained are very similar to sepiomelaninic acids already described (Panizzi, L., et al., 1952).

c) (Bertazzo, A., et al.,) oxidise the dopamine with mushroom tyrosinase and find several oligomers among which several oligomers with open chains as hypothesized by (Swan, G.A., 1974).

In all three examples the relative masses of the melanin, insoluble in all the solvents, in acids, in alkali, non-fusible, amorphous semi-conductor, do not appear in MALDI spectra^m.

Recently samples of various melanins have been prepared, especially DHI-melanin and DHICA-melanin for MALDI investigation (Napolitano, A., et al., 1996). The melanins

¹ The dopamine (C₈H₁₁NO₂, p.m. 153; C% 62.7 H% 7.2 N% 9.1) crystalizes into stumpy prisms which are very sensitive to oxygen. The bromide C₈H₁₁NO₂-HBr decomposes at 210^o-214^o while the chlorate C₈H₁₁NO₂-HCl decomposes at 241^o and is soluble in H₂O and in methanol. The preparation of the electroactive polymers with counteranions ClO₄⁻, BF₄⁻,

AsFe₆⁻, HSO₄⁻ is made following the techniques for the preparation of pyrrole black (Dall'Olio, G., et al., 1968) or with a very simple system of oxidation of the composite deposited on a strip of paper (Bocchi, V., et al., 1987).

^m For a relationship between the molecular weight, cross linking, salification of the polymers and their volatility there are not yet sufficient data.

- a) "enzymatic" method with the use of tyrosinase/O₂ and peroxydase/O₂
- b) chemical method with the use of NaIO₄ in the dark, potassium ferricyanide predissolved in O.I. phosphate buffer.

The work to date is a mixture of truth and untruth, as often occurs in melanin chemistry. For the present we should like to highlight the untruth.

Some artefacts which have no structural significance for melanins are reported.

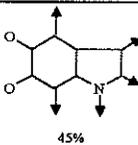
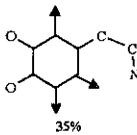
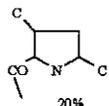
Specifically:

- a) the melanins have not yet been identified, neither by the yield nor by analysis;
- b) the melanins, (the insoluble black products), obtained by "enzymatic" synthesis are melano-proteins. The MALDI analysis should be reviewed;
- c) the fission products described were already known.
- d) the importance of the pyrroletetracarboxylic acid, from a structural point of view, is completely ignored.
- e) the counteranion, an important part of the natural and synthetic melanins, is completely forgotten.

Contrarily to what is described in the literature the melanins are complexes of difficult resolution and of high molecular weight which the MALDI cannot see.

Isotope approach to the structure of dopa-melanin.

Through chemical experiments with methylation, benzylation, decarboxylation of the dopamine-melanin as well as through the synthesis of melanins starting from dopamine specifically labelled with deuterium in the positions α -, β -, 2-, 5-, 6-, the polymer can be written with percentages of the types of unit present (Table VI). (Nicolaus, R.A., 1968)

Table VI	
Percentages of unit types in dopamine-melanin (Swan, G. A., et al., 1974)	
 <p>45%</p>	 <p>35%</p>
 <p>20%</p>	

An examination of the literature reveals the surprising "fact" that the melanins are not accepted as active biological substances. It is not clear if this is due to the lack of imagination of biologists or the limited knowledge of chemists for demonstrating the properties of the organic solid state. Even though financing of 1% of the funds invested by the State and private enterprise into Organic Chemistry in the study of natural conducting compounds would produce a giant leap forward in both Chemistry and Biology.

To date, the fact that sepiomelanin is an amorphous semiconductor has generally been ignored (Prota, G., 1992) despite its significance for chemistry and biology. Chemists have completely ignored data on its conductivity and the correlations between conduction of electrons and phonons. This phenomenon has, however, been confirmed several times (Kono, R., et al., 1979).

The observation has been completed by photoacoustic measurement which confirm the decay of excited transporters for phononic collisions.

"It was reported (J. McGinness, Pigment Cell N.8 1989) that efforts to understand the cytology of chemical disorders involving pigmented neurons have ranged from receptor blockade, or plasticity to free radicals. Sepiomelanins have the property to store sufficient energy to run a transistor radio, to mimic in liver the function of SOD to release CO₂ during titration, to be candidates for a primordial catalysis in nature prior to the evolution of proteins (Blois, M.S., 1965)"

Experimental approach to the structure of sepiomelanin

In the last few years the use of MALDI-TOF-MS and of ^{13}C -CP-MAS-NMR gave rise to reasonable expectations that further information about the structure of sepiomelanin would soon become available.

Success will depend on the way in which the physical instruments are handled.

Sepiomelanin is an amorphous semiconductor which demonstrates a discrete conductivity if doped. As in many conducting polymers the sepiomelanin is a radical-cation with a counteranion. The natural counteranion is not known but that which is provided by the medium in which the reaction takes place is almost always the precipitating acid (e.g. Cl^- , HSO_4^-). In the chemical and physical analysis this must be kept in mind. Another fact which is often forgotten is that the sepiomelanin in the native state is a Ca and Mg salt.

A CP-MAS-NMR comparative study between the synthetic (DHI) and natural (sepiomelanin) melanins has been made. The synthetic melanins may be easily distinguished from the sepiomelanin by the complete absence of alifatic carboxylic and proteic materials.

The fact that the number of carbon atoms linked to the oxygen in the melanins is higher than in the DHI can be explained by the formation of units of trihydroxyindole in the course of oxidative polymerization (Hervè, M., et al., *Biochimica Biophysica Acta* **1204**, 19, 1994); (see also Kroesche, C., et al., 1996).

An analogous study was carried out on samples of dopamine melanins prepared with peroxidase/ H_2O_2 or by auto-oxidation catalysed by Cu(II) ; samples were specifically labelled with ^{13}C . The work, which confirms that in melanin solids there are non-cyclized units of dopamine, trihydroxylate dopamine units and carboxylic groups (Crescenzi, O., et al., 1994) is in major disagreement with the band structure of the melanins and with other data reported in the literature concerning the melanoproteins (Hervè, M. et al. 1994; Kroesche, C., et al., 1996; Costa, C., et al., 1991; Bertazzo, A., et al., 1995; Costa, C., et al., 1992; Seraglia, R., et al., 1993). The protein is the matrix on which the black deposits. From the melanoprotein it is possible to eliminate a H_2O soluble protein, the so called tyrosinase,

but not the protein matrixⁿ. In the organelles besides the proteins there are metals, among which Fe, oligomers, phospholipids, sugars (absent in the melanosomes of *Sepia officinalis*).

The MALDI study of melanosome, i.e. in vivo, offers some difficulties. According to (Jacques, S.L., et al., 1991) there is a precise temperature at which there is an explosion of the melanosome because of the laser effect.

A way of obtaining little modified melanins, without peptides and oligomers (which are the structures seen by MALDI) was suggested (this volume). These samples are useful for MALDI analysis and for measurement of conductivity.

With the sepiomelanin acids and with the analysis of the remaining melanin it should be possible to arrive at identification of the graphite core of the labelled sepiomelanin both by X-ray measurement and by the isolation of pyrroletetracarboxylic acid in degradative oxidation. During the direct analysis of the sepiomelanin, structurally interesting results should be obtained by using synthetic and biosynthetic pigments. In the synthesis the use of proteic materials (enzymes) or buffers must be avoided so as to use the "purest" melanin possible. Keeping in mind during the analysis the possible presence of counteranions an oxidative method is suggested.

We advise synthesis by means of:

1. electro-oxidation of the melanogen
2. oxidation in H₂O₂/Fe
3. oxidation with FeCl₃
4. peracetic acid oxidation
5. oxidation with O₂

If a platinum electrode is not available the preparation of a melanin with small quantities of peroxidase/H₂O₂ is still a valid method. The yield of melanin is a good criterion for evaluating whether the oxidative method chosen is valid.

ⁿ The aminoacids which are obtained after brief hydrolysis (Benathan, M., 1980) are those of the free protein. The proteic part can be detached from the chromogene with a bland treatment with H₂O₂ (to be published).

The preparation which brought about the discovery of the pyrroleblack conductor (Jasne, S., 1985) (Dall'Olio, A. et al., 1968) is still valid today. The polymerization is carried out by electrodes (duration 2h) with a constant current of 100 mA of a melanogene solution (~2g) in 100 cc. H₂SO₄ 0.1 N. The laminar deposit which forms on the platinum electrode is washed with distilled H₂O and allowed to dry. The conductivity is measured both on the plaque and on pills obtained from the powdered plaque. The black gives an EPR signal with a spectroscopic factor of $g=2,0026\pm 0,0001$. It is amorphous under X-rays. The melanin (pyrroleblack) conductor has the electrolyte of the medium incorporated as a counteranion: in the above case the melanin formed on the surface of the anode has HSO₄⁻ as a counteranion. The values observed are reported in $\sigma = \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. The films only form if the monomer is oxidised from above, its oxidation potential. If the film which is deposited is a conductor the film continues to grow and the current continues to pass.

The conductivity depends on

- a. the counteranion
- b. the method of preparation used
- c. the pH
- d. the concentration of the counteranion
- e. the protein material present.

Therefore it seems clear that before defining a material as a conductor it is necessary to verify that the above listed parameters are checked. MALDI has been used on both melano-proteins having HSO₄⁻ as counteranion and on melanins, possibly without proteins, having Cl⁻ as a counteranion. The results contrast the literature data; they will be published shortly.

To sum up:

A system with many conjugated double bonds (Little spine), in different experimental conditions, tends to transform into black products. The chain of conjugated double bonds may be part of linear or polycondensed benzene or heterocyclic systems. The black material belongs to the organic solid state and gives a broad EPR signal in the region of 2,0005 G, being an electrical conductor if doped. It shows the phenomenon of threshold switching, good conductivity as charge transfer complexes. The colour of

these materials is due to electronic transitions in materials with band structure. From a chemical viewpoint the melanins belong to three fundamental polymers: pyrroleblack, indoleblack and benzeneblack. All these blacks are good conductors, especially when doped. For benzene black we know linear polymers, polymers with condensed nuclei and mixed polymers. The grade of polymerization, both linear and condensed, which precedes the transformation of the molecular system to solid state system is defined at about 30-40 double bonds. It shows how, if well administered, mass spectrometry and in particular MALDI-TOF-MS can yield structural data, such as the identification of a graphite core which is almost always present in the natural melanins. According to MALDI-TOF-MS study the melanins have a low molecular weight: the interpretation of the results contributes to increasing the state of confusion in which the structure of natural black pigments finds itself.

Thanks

Thanks are given to Prof. G. Avitabile, A. Ballio (Rome), Dr A. Bolognese (NA), Prof. Cesare Cardani (MI), Prof. Salvatore Califano (FI), Prof. Antonio Malorni (NA), Dr. Barbara Nicolaus (NA) for the rewarding discussions on the different topics.

The technical assistance of R. Turco, J. Perchard, E. Faller, A. Burattini, M. Puricelli Guerra, was much appreciated.

* **Office address:**

Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche
via Mezzocannone 8, I-80134 Napoli

Private address:

Prof. R.A. Nicolaus
Rampe Brancaccio, 9
I-80132 Napoli.

REFERENCES

in order of appearance in the text

- Nicolaus, R.A., Scherillo, G., (1995) *"La melanina. Un riesame su struttura, proprietà e sistemi"* Atti Accademia Pontaniana, XLIV, 265 Napoli.
- Nicolaus, B.J.R., Nicolaus, R.A., (1997) *"Speculating on the band colours in Nature"* Atti Accademia Pontaniana, XLV, 365.
- Quilico, A., (1937) *I pigmenti neri animali e vegetali. Esposizione riassuntiva e contributo sperimentale alla conoscenza della loro natura chimica e della loro genesi* Ed. Fusi, Pavia.
- Nicolaus, R.A., (1968) *"Melanins"* Hermann, Paris.
- Nassau, K., (1985) *"Origine del colore"* Le Scienze, quaderno n.21, p. 59.
- McGinness, J., Proctor, P., (1973) *"The importance of the fact that melanin is black"* J. Theor. Biol. 39, 677; see also Science N.Y. 177, 896, (1972).
- Dall'Olio, A., Dascola, G., Varacca, V., Bocchi, C., (1968) *"Resonance paramagnetique électronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrrol électrolytique"*, C.R. Acad.Sc. Paris. 267, 433.
- Cowan, D., Elsenbaumer, R., Wudl, F., Collman, J., Saito, G., Erk, P., (1990) *"Prospects for new discoveries in the organics: synthesis panel"* in *Organic Superconductivity* ed. Kresin and Little, Plenum Press, New York.
- Kono, R., Yamaoka, T., Yoshizaki, H., McGinness, J.E., (1980) *"Anomalous absorption and dispersion of sound waves in diethylamine melanin"* J. Appl. Phys. 50, 1236.
- Thathachari, Y.T., (1973) *"Structure of Melanins"* Pigment Cell Vol. 1 p. 158, Karger, Basel.
- Thathachari, Y.T., (1976) *"Spatial structure of melanins"* in *Pigment Cell: Unique Properties of Melanocytes* (V. Riley, ed.), Vol. 3, pp 64, Karger, Basel.
- Bakunin, M., Dragotti, G., (1904) *"Contributo alla conoscenza dei pigmenti melanici"* Rend. Acc. Sci. Fis. Mat., Vol. X, 222.
- Seiji, M., Fitzpatrick, T.B., Simpson, R.T., Birkbeck, M.S.C., (1963) *"Chemical composition and terminology of specialized organelles (melanosomes and melanin granules) in mammalian melanocytes"* Nature, 197, 1082.
- Shibata, T., Prota, G., Mishima, Y., (1990) *"Regulatory factors of melanin monomer and polymer formation in*

- melanogenic subcompartment of pigment cells" XIV Intl. Pigment Cell Conference, Kobe, Japan, p. 91.*
- Merck Index (The) (1983), Tenth Edition, Ed. Merck, Rahway, P. ONR-29.
 - Hartel, M., Konmehl, G., Manecke, G., Willie, W., Wöhrle, D., Zerpner, D., (1973), *Agnew Markromol. Chem.* 29, 307.
 - Davis, E.A., Mott, N.F., (1970) "Conduction in Non-crystalline Systems. V. Conductivity, Optical Absorbtion and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors" *Philos. Magazine*, 22, 903.
 - Mott, N.F., Davis, E.A., (1979) "Electronic process in non-crystalline solids" Oxford University Press, Oxford.
 - Enciclopedia delle Scienze Fisiche (1995), Istituto della Enciclopedia Italiana, Treccani, Cava dei Tirreni (SA), Vol. V, p. 361.
 - Nicolaus, R.A., (1962) "Biogenesis of Melanins" *Rass. Med. Sper.*, Anno IX, Suppl. 1, Ed. Idelson, Napoli.
 - Taliani, C., Ruani, G., Zamboni, R., (1992) "Fullerenes: status and perspectives" 55, World Scientific, Singapore.
 - Nicolaus, R.A., (1997) "Le melanine del Cosmo" *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat.*, Vol. LXIV.
 - Saffaro, L., (1992) "Cosmoids, fullerenes and continuous polygons" in *Fullerenes: status and perspectives*. World Scientific, Singapore 1992, Ed. Taliani, C., Ruani, G., Zamboni, R..
 - Gardini, G.P., Berlin, A., (1991) "Polimeri conduttori" *Chimica e Industria* 73, 764.
 - Garito, A.F., Heeger, A.J., (1974) *Acc. Chem. Res.* 7, 232.
 - Colemann, L.B., Cohen, M.J., Sandman, D.J., Yamagashi, F.G., Garito, A.F., Heeger, A.J., (1973), *Solid State Comm.* 12, 1125.
 - Ferraris, J., Cowan, D.O., Walatka, V., Perlstein, J.H., (1973) *J. Am. Chem. Soc.* 95, 948.
 - Stephens, R.B., (1973) "Low temperature specific heat and thermal conductivity of noncrystalline dielectric solids" *Physical Review B* 8, 2896.
 - Papavanioliou, G.C., Logouvardos, D., Kakoussis, V., Mousdis, G., Terzis, A., Hountas, A., Hilti, B., Mayer, C., Zambounis, J., Delhaes, P., (1990) "Conducting and superconducting crystals based on some unsymmetrical donor materials" p. 367 in *Organic Superconductivity*, Ed., Kresin, W.Z., Little, W.A., Plenum Press, New York.
 - Prota, G., (1992) "Melanins and melanogenesis" AP, San Diego.

- Nicholls, E.M., Rienits, K.G., (1971) "Tryptophan derivatives and pigment in the hair of some Australian marsupials" Int. J. Biochem. 2, 593.
- Cromartie, R.I.T., Harley-Mason, J., (1953) "Melanin and its precursors. Part VII. Synthesis of methylated 5,6-dihydroxyindoles, β -(4,5-dihydroxy-2-methylphenyl) analine, and related amines" J. Chem. Soc. 3525.
- Cromartie, R.I.T., Harley-Mason, J., (1957) "Melanin and its precursors. 8. The oxidation of methylated 5,6-dihydroxyindoles" Biochem. J. 66, 713.
- Strzelecka, T., (1982) "A band model for synthetic dopa-melanin" Physiol. Chem. Phys. 14, 219; "Semiconductor properties of natural melanins" Physiol. Chem. Phys. 14, 223; "A hypothetical structure of melanin and its relation to biology" Physiol. Chem. Phys. 14, 233.
- Malorni, A., Nicolaus, R.A., (1997) "La spettrometria di massa Maldi nello studio delle melanine" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. LXIV; Nicolaus, R.A., (1997) Vol. LXIV.
- Trukhan, E.M., Pervezochikov, N.F., Ostrovskii, M.A., (1970) Biophysics, 15, 1090; 18, 413 (1973); Biofizika 15, 1052; 18, 392 (1973).
- Osak, W., Tkacz, K., Slawinski, J., (1987) "Investigation of charging and discharging currents and electrical conductivity in synthetic melanin" Institut of Physics, Pedagogical University, Cracov, Poland. Paper given at the ESPCR meeting, Sorrento 18-24, September.
- Crippa, P.R., Cristofaletti, V., Romeo, N., (1978) "A band model for melanin deduced from optical absorption and photoconductivity experiments" Biochim. Biophys. Acta 538, 164.
- Crippa, P.R., Horak, V., Prota, G., Svoronos, P., Wolfram, L., (1989) "Chemistry of melanins" in "The Alkaloids" A. Brossi, ed., Vol. 36, pp. 253-323. Academic Press, New York.
- Pullman, A.M., Pullman, B., (1961) "The band structure of melanins" Biochim. Biophys. Acta 54, 384.
- Frommer, J.E., Chance, R.R., (1984) "Electrically conductive polymers" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 5, Wiley, New York.
- Jasne, S., (1985) "Polypyrroles" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, II Edition, Vol. 13 p. 47, J. Wiley, New York.
- Pagani, G.A., Gardini, G., (1984) "I metalli organici" Chimica e Industria 66, 244.

- Menon, I.A., Gan, E.V., Haberman, H.F., (1976) "Electron transfer properties of melanin and melanoproteins" in *Pigment Cell* Vol. 3 pp. 69-81, Karger, Basel.
- Greiner, A.C., Berry, K., (1964) "Skin pigmentation and corneal and lens opacities with prolonged chlorpromazine therapy" *Canad. Med. Ass. J.*, 90, 663.
- Bolt, A.G., Forrest, I.S., (1966) "Charge-transfer reactions between melanin and chlorpromazine" Paper given at 152nd ACS Meeting, New York City, September.
- McGinness, J.E., Corry, P.P., Proctor, P., (1974) "Amorphous semiconductor switching in melanins" *Science* 183, 853.
- Allport, D.C., Bu'Lock, J.D., (1958) "The pigmentation and cell-wall material of *Daldinia* Sp" *J. Chem. Soc.*, 4090.
- Allport, D.C., Bu'Lock, J.D., (1958) "Biosynthetic pathways in *Daldinia concentrica*" *J. Chem. Soc.*, 654.
- Piattelli, M., Fattorusso, E., Nicolaus, R.A., Magno, S., (1965) "The structure of melanins and melanogenesis. Nota V. *Ustilago melanin*" *Tetrahedron* 21, 3229.
- Nicolaus, R.A., (1964) "Biogenesis della melanina" *Accademia Nazionale dei Lincei*, VII Corso estivo di Chimica, Milano 21 settembre - 3 ottobre, 1962, p.291.
- Nicolaus, R.A., Piattelli, M., Fattorusso, E., (1964) "The structure of melanins and melanogenesis. IV. On some natural melanins" *Tetrahedron* 20, 1163.
- Kononova, M.M., (1961) "Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility" *Permagon Press*, Oxford.
- Haworth, R.D., (1971) "The chemical Nature of Humic acid" *Soil Science* 111, 71.
- Barbetta, M., Casnati, G., Ricca, A., (1966) "Ricerche sulla *Aspergillina*" *Acc. Naz. Lincei* 8, 450; (1967) "*Aspergillina*" *Ist. Lombardo di Scienze* 101, 85.
- Nicolaus, R.A., (1977) "L'acido pirrolettetra-carbossilico nello studio delle eumelanine" *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat.* Vol. LXIV.
- Montaudo, G., (1996) "Mass spectrometry of synthetic polymers" *Trip* 4, N. 3 March, Reviews.
- Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., Toffano, G., Curcuruta, O., Traldi, P., (1992) "Melanin Biosynthesis from dopamine. II. A mass spectography and collisional spectroscopic investigation" *Pigment Cell Res.* 5, 122.
- Costa, C., Bertazzo, A., Allegri, G., (1991) "Hydroxyindole Intermediates in the process of melanogenesis: a mass spectrometric study" *J. Heterocyclic Chem.* 28, 2021.

- Graham, D.G., Jeffs, P.W., (1977) "The role of 2,4,5-trihydroxyphenylalanine in melanin biosynthesis" J. Biol. Chem. 252, 5729.
- Tse, D.C.S., McCreery, R.L., Adams, R.N., (1976) "Potential oxidative pathways of brain catecholamines" J. Med. Chem. 15, 37.
- Vekey, K., Tamas, J., Somogyi, A., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1992) "Studies on structure characterization of Tryptophan-melanin: comparison between filament and Curie-point pyrolysis gas chromatography mass spectrometry" Org. Mass Spectrometry 27, 1216.
- Vas, G., Vekey, K., Czira, G., Tamas, J., Faureto, D., Traldi, P., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., (1993) "Characterization of melanins by pyrolysis GAS-Chromatography Mass Spectrometry" Rapid Comm. Mass Spectr. 7, 870.
- Seraglia, R., Traldi, P., Elli, G., Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., (1993) "Laser desorption ionization Mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins. I. Tyrosine melanins" Biol. Mass Spectr. 22, 687.
- Napolitano, A., Pezzella, A., d'Ischia, M., Prota, G., (1996) "New pyrrole acids by oxidative degradation of Eumelanins with Hydrogen peroxide. Further hints to the mechanism of pigment breakdown" Tetrahedron 52, 8775.
- Napolitano, A., Pezzella, A., Prota, G., Seraglia, A., Traldi, P., (1996) "A reassessment of the structures of the 5,6-dihydroxy indole-2-carboxylic acid melanins by Matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry" Rapid Comm. Mass Spectr. 10, 204.
- Napolitano, A., Pezzella, A., Prota, G., (1996) "Structural analysis of synthetic melanins from 5,6-dihydroxyindole by Matrix assisted laser desorption mass spectrometry" Rapid Comm. Mass Spect. 10, 468.
- Allegri, G., Bertazzo, A., Costa, C., Seraglia, R., Traldi, P., (1996) "Investigation on melanin biosynthesis from 5,6-dihydroxy tryptamine by matrix-assisted laser desorption - ionization mass-spectrometry" Rapid Comm. Mass Spect. 10, 419
- Bertazzo, A., Biasiolo, M., Costa, C., Allegri, G., Elli, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1994) "Laser desorption ionization mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins. II. Serotonin melanins" Biol. Mass Spectr. 23, 391.

- Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Favretto, D., Traldi, P., (1996) "A study of the enzymatic oligomerization of 5,7-dihydroxytryptamine using matrix assisted laser desorption ionization mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins" Rapid Comm. Mass Spectr. 10, 1209.
- Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., (1995) "Biosynthesis of Melanin from Dopamine. An investigation of early oligomerization products" Rapid Comm. Mass Spectr. 9 634.
- Bertazzo, A., Costa, C., Allegri, G., Seraglia, R., Traldi, P., "Laser desorption ionization mass spectrometry in the study of natural and synthetic melanins. III. Human Hair melanins" Eur. Mass Spectr. 1, 305.
- Kroesche, C., Peter, M.G., (1996) "Detection of melanochromes by Maldi-Tof-Mass-spectrometry" Tetrahedron 52, 3947.
- Panizzi, L., Nicolaus, R.A., (1952) "Ricerche sulle Melanine. I. Sulla melanina di Seppia", Fasc. 4, Serie VIII, Vol. XII.
- Panizzi, L., Nicolaus, R.A., (1952) "Ricerche sulle Melanine" Gazz. Chim. Ital. 82, 435.
- Swan, G.A., (1974) "Structure, chemistry and biosynthesis of the melanins" in Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe (W. Herts, H. Grisenbach and G.W.Kirby, eds), Vol. 31, pp. 522-528. Springer-Verlag, Wein.
- Swan, G.A., (1976) "Studies related to the chemistry of melanins. Part. XIV The alleged formation of a p-quinonoid aminochrome by oxidation of 2,4,5-trihydroxyphenylethylamine" J. Chem. Soc., Perkin trans, I, 339
- Swan, G.A., Waggott, A., (1970) "Studies related to the chemistry of melanins" Chem. Soc., (C), 140.
- Swan, G.A., (1963) "Chemical structure of melanins" Ann. N.Y. Acc. Sci. 100, 1005.
- Swan, G.A., (1973) "Current knowledge of melanin structure" Pigment Cell Vol. 1, 151, Karger, Basel.
- Swan, G.A., (1964) "Some studies on the formation and structure of melanins" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol. XXXI, 212, Napoli.
- Bocci, V., Gardini, G.P., Rapì, S., (1987) "Highly electroconductive polypyrrole composites" J. Mat. Science, Letters 6, 1283.

R.A. Nicolaus: Coloured organic semiconductors...

- Nicolaus R.A. (1997) "*Divagazioni sulla struttura a banda del colore in natura*" Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Vol.XLIV, Napoli.

Nalwa, H.S. "Handbook of organic conductive molecules and Polymers" .4 Vol.Set, Wiley, Japan 1997

UNA CONFERENZA STENOGRAFATA
DI
RENATO CACCIOPPOLI

Nota di L.Carbone* - G.Cardone* - F.Palladino**
con un contributo di G.Prodi***

Presentata dal socio Luciano Carbone
(Adunanza del 6/12/1997)

Riassunto - Nella presente nota viene presentata una conferenza stenografata di Renato Caccioppoli, tenuta a Parma nel giugno del 1949, recentemente ritrovata nel fondo omonimo, giacente presso il Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R. Caccioppoli" dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

Abstract - In this work we publish the text, originally written in shorthand, of a lecture given by Renato Caccioppoli at Parma on June, 1949, and recently found in the homonymous *Nachlass*, belonging to Department of Mathematics and Applications "R. Caccioppoli" of the University of Naples "Federico II".

* Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R.Caccioppoli.

** Università degli Studi di Salerno - Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione e Matematica.

*** Università degli Studi di Pisa - Dipartimento di Matematica

1. INTRODUZIONE

Di Renato Caccioppoli si conservano numerosi ricordi personali (si vedano ad esempio vari contributi contenuti in [Fergola 1994], [Guerraggio 1986], [Istituto Italiano per gli Studi Filosofici 1989], [Ricerche di Matematica 1991], e le varie commemorazioni comparse alla sua morte [Miranda 1959], [Scorza Dragoni 1963], [Cimmino 1959]); gli sono stati dedicati alcuni documentari (si confronti [Ghirelli Gravagnuolo 1987]); la sua vicenda umana è stata oggetto di varie rielaborazioni letterarie (si confrontino [Toma 1992], e sotto forma cinematografica [Martone 1992]); la sua figura ha fornito spunti all'ispirazione di pittori e scultori ([Valenzi 1994], [De Val], [Colaps 1980]).

La sua opera scientifica è stata analizzata con accuratezza sotto molti aspetti (si vedano ancora, ad esempio, vari contributi in [Istituto Italiano per gli Studi Filosofici 1989], [Ricerche di Matematica 1991], [Carbone-Guerraggio 1995], [Guerraggio 1987], la prefazione in [Caccioppoli 1963]).

Un gran numero di articoli di quotidiani e riviste gli sono stati dedicati; in moltissime opere storiche dedicate o a Napoli o alla cultura scientifica italiana nel periodo a cavallo della seconda guerra mondiale vi è menzione più o meno ampia della sua attività.

Tuttavia la bibliografia primaria propriamente detta appare ancora lacunosa. Naturalmente si hanno le opere matematiche raccolte in [Caccioppoli 1963] e cominciano ad affiorare alcune lettere (si vedano ad esempio [Cafiero 1996], [Rionero 1996], [l'Unità 1992]): poco se si pensa alle sue attività tra cui, ad esempio, quelle di critico cinematografico e di conferenziere (anche politico). Proprio a tale settore si intende dare un contributo d'informazione con la conferenza stenografata che qui viene presentata insieme col testo di un intervento che ad essa seguì, di Francesco Severi e di alcuni materiali correlati. Essa si differenzia, com'è naturale, notevolmente dalle opere a stampa per una maggiore freschezza e immediatezza; e questi elementi emergono con vigore da

un semplice raffronto con una conferenza, questa volta rielaborata e pubblicata da Caccioppoli stesso, tenuta una quindicina di anni prima ([Caccioppoli 1932c]) sullo stesso argomento.

In assenza, per quanto noto agli autori della presente nota, di registrazioni di discorsi di Caccioppoli, essa sembra così costituire quanto di più vicino si possa avere per riottenere le suggestioni e le emozioni di un ascolto diretto.

Inoltre la conferenza fornisce elementi significativi anche nell'esame dell'evoluzione di un notevole settore dell'analisi italiana contemporanea: l'Analisi non lineare.

Naturalmente che in questa vi siano notevoli echi del pensiero di Caccioppoli è un fatto ben noto: basta ad esempio valutare il peso che hanno avuto verso la fine degli anni '40 il volume di Miranda ([Miranda 1948]) o negli anni '70 il volume di Prodi e Ambrosetti ([Prodi-Ambrosetti 1973]). Tuttavia nel caso della Teoria geometrica della misura il passaggio dalle concezioni di Caccioppoli a quelle di De Giorgi è immediatamente ricollegabile al periodo che quest'ultimo, su stimolo di Picone, trascorse nella sua giovinezza presso il primo; nel caso della teoria della misura la continuità tra le idee di Caccioppoli e le attuali è nitidamente rappresentata dall'opera di Cafiero; nel caso della teoria della regolarità per equazioni ellittiche il flusso delle idee da Caccioppoli a quelle della generazione successiva è stabilito dall'opera soprattutto di Miranda e di Cimmino; per quanto concerne l'Analisi non lineare, invece, si può avere la sensazione che gli echi finiscano con l'essere di natura più indiretta, solo, per così dire "cartacei": nonostante l'insistere a lungo sul settore delle ricerche di Scorza Dragoni.

In effetti proprio questa conferenza ha giocato un ruolo notevole nello stabilire un legame diretto tra le concezioni di Caccioppoli e le scelte di Prodi; ma su questo punto si può rinviare senz'altro ai ricordi e alle riflessioni che lo stesso Prodi, ascoltatore allora assai più che attento, ha l'occasione ora di proporre a quasi mezzo secolo di distanza.

La conferenza inoltre mette bene in evidenza anche una delle circostanze per le quali si sarebbe determinato uno iato tra il pensiero di Caccioppoli e le ricerche successive: è lo stesso Caccioppoli a insistere, infatti, su come egli abbia scelto negli anni cruciali dal '31 al '36 una strada differente da quella topologica che andavano costruendo Leray e Schauder e che sarebbe diventata dominante.

Il caso dell'Analisi funzionale rimane così intermedio, forse, tra quelli della teoria della misura geometrica, della teoria della misura, della teoria della regolarità da un lato e quello dell'Analisi complessa dall'altro: osserva infatti acutamente Vesentini nel suo intervento in [Ricerche di Matematica 1991] a proposito di un contributo di Caccioppoli in quest'ultimo settore:

“Ma qui l'inadeguatezza dello strumento algebrico-topologico che presiede alla costruzione di quel ciclo appesantisce la trattazione ed offusca quel lampeggiare di idee e di intuizioni geniali che contraddistinguono i lavori di Caccioppoli. D'altra parte questa inadeguatezza non era un fatto casuale e non attiene soltanto a questo lavoro ed al suo autore”. Occorreva “l'approntamento di strumenti algebrici e topologici sempre più raffinati e potenti”. Ma “quel flusso di idee nuove nell'analisi complessa, nella geometria differenziale, nella topologia algebrica, lambiva appena l'Italia e riusciva a penetrarvi solo nei tardi anni cinquanta quando Caccioppoli stava ormai per lasciarci”.

2. IL FONDO CACCIOPPOLI E IL REPERIMENTO DELLA CONFERENZA STENOGRAFATA.

Qualche anno dopo la morte di Renato Caccioppoli, il 29 maggio 1962, il fratello Ugo donava all'Università degli Studi di Napoli, nella persona del suo rettore *pro-tempore* Giuseppe Tesauro, i libri e le riviste che costituivano la biblioteca dello scomparso: si trattava di circa 120 annate di riviste, tutte concernenti la matematica, e di circa 210 libri in larghissima prevalenza di matematica, ma tra i quali non mancavano testi di fisica, molti dei quali

riguardanti la Teoria della relatività. Il valore della donazione consisteva in lire 842730.

I libri e le riviste furono naturalmente inseriti nella biblioteca dell'allora Istituto di Matematica, e di essi furono redatti appositi cataloghi ancora oggi esistenti.

Tuttavia i beni descritti nell'atto formale di donazione non esaurivano il contenuto della donazione effettiva. Di questa in effetti faceva parte anche un vasto numero (circa 1500) di estratti probabilmente non menzionati per la difficoltà di redigere rapidamente un inventario e di assegnare loro un valore commerciale. Gli estratti furono inseriti in una imponente Miscellanea assai vasta, nella quale erano già confluiti gli estratti presenti nel Seminario Matematico Battaglini e nei vari Gabinetti annessi agli Istituti di Matematica al momento della costituzione dell'Istituto unico policattedra, che ad essi si sostituì ([Miranda, 1974]). Tuttavia l'interesse per gli estratti, a causa della rapida diffusione delle macchine fotocopiatrici, stava notevolmente scemando; l'ingombrante Miscellanea, che era stata intensamente utilizzata fino agli anni Sessanta, andò riempiendosi di polvere. Fu così sistemata in un gran numero di plichi che vennero trasferiti in un deposito: il catalogo venne smarrito. Probabilmente gli estratti di Caccioppoli emersero dai contenitori solo quando su di essi vennero apposti i timbri di identificazione. Non fu così notato che tra di essi vi era un piccolo plico contenente documenti di natura personale. Quando, dopo il trasferimento dell'Istituto di Matematica, ormai divenuto Dipartimento, nella nuova sede di Monte S. Angelo, a partire dal 1991 si diede inizio ai lavori di riordino dei beni di interesse museali lasciati nella sede storica in Via Mezzocannone, 8, ci si accorse della presenza del piccolo plico.

Esso conteneva:

- (a) una lettera di G.Fichera a Caccioppoli del 24/6/1954;
- (b) una lettera di G.Fichera a Miranda del 25/5/1954;

(c) il testo di un dattiloscritto di G.Fichera dal titolo *Fondamenti di una teoria della misura per gli insiemi*, forse allegato alla lettera di cui in (b);

(d) un complesso di dattiloscritti concernenti un Congresso della cultura e relativi ad interventi di A.C.Iemolo, G.De Benedetti, G.Petronio, C.Alvaro, G.Calogero, L.Piccinato, P.Bottoni, V.Bisceglie;

(e) il verbale e la relazione della Commissione giudicatrice del concorso per professore straordinario di Analisi matematica (algebrica e infinitesimale) presso l'Università di Catania, presieduta da Caccioppoli e che aveva dichiarato vincitore il 15/11/1953 Federico Cafiero;

(f) il testo dattiloscritto di una conferenza tenuta da Caccioppoli, dapprima stenografata e poi riportata in caratteri correnti unitamente al testo di una successiva replica di Severi, ad una lettera di accompagnamento di Mambriani a Miranda e, redatta su questa, ad una nota di trasmissione di Miranda allo stesso Caccioppoli.

Il complesso dei documenti descritto in (f) è quello che viene qui pubblicato.

3. L'OCCASIONE DELLA CONFERENZA

La conferenza fu tenuta nell'ambito di un convegno sul tema *Analisi funzionale ed equazioni funzionali*, svoltosi a Parma nella mattinata del 4 giugno 1949.

Il convegno sottolineava, nell'ambito dell'Università di Parma la ricostituzione della Facoltà di Scienze e il ripristino delle lauree in Matematica e Fisica. Esso cadeva anche in un momento importante dell'attività accademica del suo organizzatore, Antonio Mambriani, il quale, il primo novembre dell'anno precedente aveva conseguito, non più giovanissimo, il titolo di professore straordinario.

Il rettore Teodosio Marchi pose il saluto ai partecipanti ([Marchi, 1950]). Seguì un intervento di Severi, designato alla presidenza del convegno, che colse l'occasione per precisare le sue posizioni nei confronti del ruolo crescente dell'astrazione in Matematica: in quegli anni il bourbakismo si accingeva a celebrare i suoi primi trionfi, e la stessa Geometria algebrica, così nettamente ancorata a una salda visione spaziale nei contributi e nell'approccio della scuola italiana e così prodiga per lui di successi, si muoveva verso un alto stato di astrazione "un po' pericoloso quando è soverchio" come commentava Severi stesso.

Così poteva affermare:

"ma sempre, se cerchiamo di rintracciare il fondamento delle più ermetiche astrazioni, scopriamo che nessuna di esse nasce coerente e fruttifera, se non si stacca da una costruzione concreta, da un'intuizione che una volta conosciuta svela l'aspetto misterioso e miracoloso col quale si ammantano tante costruzioni assiomatiche. Perciò noi, geometri algebristi, ascolteremo con grande interesse quello che i nostri giovani colleghi (giovani sì, ma già affermatasi come egregi ricercatori) ci diranno in questa occasione. E ciò soprattutto perché siamo persuasi che la Matematica non ammette compartimenti stagni, ch'essa è essenzialmente unitaria e che tutti i suoi rami sono intercomunicanti e solidali ed ognuno di essi riceve alimento, luce e forza dai progressi degli altri" ([Severi, 1950]).

Naturalmente nelle stesse parole di Severi v'era un'eco di alcune delle posizioni del gruppo bourbakista che al suo lavoro di ricostituzione della matematica aveva dato il nome significativo di *Éléments de Mathématique*, laddove un corretto francese avrebbe richiesto il plurale *Éléments de Mathématiques* invece del singolare.

D'altro canto era pur vero che la sua luminosa carriera si andava chiudendo e che quasi mezzo secolo prima (nell'anno 1904-1905) egli era stato a Parma come professore di ruolo, tuttavia annoverare il Caccioppoli della fine degli

anni quaranta, già affermato caposcuola tra i “giovani colleghi (giovani sì, ma già affermatosi come egregi ricercatori)” certamente richiedeva una risposta e Caccioppoli nel corso della conferenza non lasciò cadere l’occasione.

Il Convegno comunque apparve subito strutturato come l’espressione compiuta di quel forte movimento di pensiero che trovava la sua ispirazione proprio in Caccioppoli: la prima relazione fu infatti quella di Caccioppoli e subito dopo seguirono le comunicazioni di Miranda su *Equazioni a derivate parziali in forma parametrica*, di Cimmino su *Inversione delle corrispondenze funzionali lineari ed equazioni differenziali*, di Zwirner su *Grado topologico di una trasformazione continua in uno spazio astratto lineare normalizzato completo*, di Fantappié su *L’analisi funzionale nel campo complesso e i nuovi metodi d’integrazione delle equazioni a derivate parziali*.

La relazione di Caccioppoli fu, secondo le parole di Mambriani ([Mambriani, 1950]) di carattere “generale” sul tema del Convegno.

Egli infatti espose con calore le linee di *indirizzo* delle sue ricerche rigettando il concetto di *metodo*, che tanto si andava consolidando in quegli anni, come si può evincere dal testo qui presentato.

Così Miranda nel trasmettere il testo a Caccioppoli non poteva fare a meno di parlare di un “comizio”.

Alla conferenza di “indirizzo”, dopo alcune osservazioni di Severi che Caccioppoli non ascoltò finendo con l’allontanarsi, seguirono comunicazioni di Miranda, Cimmino e Zwirner, che illustrando la loro produzione recente, fornirono brillanti esempi di applicazioni dell’indirizzo stesso.

Il Convegno finì così con l’essere quasi la controparte destinata ad un pubblico più vasto dei corsi che Miranda aveva tenuto per un pubblico più specializzato nell’anno accademico 1948-49 alla Scuola Normale di Pisa, e nell’anno precedente a Napoli e dai quali nacque il celebre volume *Problemi di esistenza in Analisi Funzionale* ([Miranda, 1949]).

Era nelle intenzioni di Antonio Mambriani raccogliere gli Atti del Convegno e con essi dare inizio alla Rivista di Matematica della Università di Parma. A tale scopo si era preoccupato di far stenografare i vari interventi. Riportati in forma usuale, i resoconti furono spediti agli autori per una revisione. I contributi di Cimmino e Fantappié revisionati furono così pubblicati nel primo fascicolo del primo volume della rivista che apparve nel Gennaio-Febbraio 1950.

Mambriani, preoccupato per la trascuratezza di Caccioppoli nello scrivere, pensò di chiedere l'aiuto di Miranda e a questi inviò il resoconto dell'intervento di Caccioppoli.

Miranda trasmise a Caccioppoli il resoconto perché vi provvedesse con la sua "ben nota diligenza" e il testo giacque così dimenticato per cinquant'anni.

Vale la pena peraltro di osservare che Caccioppoli aveva tenuto già sugli stessi argomenti, oltre quella pubblicata in [Caccioppoli, 1932c], un'altra importante conferenza tenuta il 23 febbraio 1935 presso il Seminario Matematico dell'Università di Roma ([Caccioppoli, 1936]) e anche questa, contrariamente all'uso, non venne mai pubblicata.

4. CRITERI DI PUBBLICAZIONE

Lo stenografo del Convegno era "ignaro" di matematica, come osservava lo stesso Mambriani. Così il resoconto della conferenza appare, per usare le parole di Miranda, "ameno", sì da far credere di assistere ad "un esame sul *corso dei postulati*".

Il testo del dattiloscritto ha inoltre subito una leggera revisione a mano. Un esame calligrafico superficiale consente di escludere l'intervento di Caccioppoli e Miranda, ma non quello di Mambriani. Dalle correzioni apportate sembra che il revisore possedesse conoscenze matematiche, ma non specifiche nel settore. I suoi interventi sono per lo più limitati all'ortografia.

Naturalmente le formule, peraltro assai poche per scelta deliberata di Caccioppoli, sono cadute o assai mal ridotte.

Tuttavia la presenza, come osservato, tra le opere a stampa di Caccioppoli, di una conferenza sullo stesso tema, l'opera di Miranda sui *Problemi di esistenza in Analisi funzionale*, e le note pubblicate sull'argomento dallo stesso Caccioppoli, da Miranda, da Cimmino, da Scorza Dragoni, consentono di ricostruire con sufficiente sicurezza il testo, che peraltro per scelta deliberata doveva contenere pochissime formule.

Per agevolare la lettura e contemporaneamente offrire il testo completo del dattiloscritto revisionato trasmesso da Mambriani, si sono effettuate alcune scelte di valore convenzionale.

Nel caso di sostituzione di termini del dattiloscritto con ricostruzioni congetturali, per queste si è usato il corsivo, mentre è stata riportata in nota la versione originale.

Nel caso dell'inserzione di parole non contenute nel dattiloscritto, gli inserti, sempre in corsivo, sono stati racchiusi tra parentesi quadre; se l'inserzione è avvenuta a causa di una lacuna segnalata già nel dattiloscritto, l'esistenza della lacuna è riportata in nota.

Quando si sia ritenuto di eliminare delle parole contenute nel dattiloscritto, esse sono state trasferite in nota, mentre nel corpo del testo si è indicato il numero della nota corrispondente tra parentesi quadre.

In taluni casi ove la sostituzione, l'inserzione o l'eliminazione sembrano offrire significativi margini di opinabilità, si è inserito nel testo un punto interrogativo racchiuso tra parentesi tonde.

Nelle note il dattiloscritto sarà indicato con Ds.

5. I TESTI

(a) La lettera di Mambriani a Miranda

Parma, 22 settembre 1949.

Chiarissimo Signor
Prof. Dott. CARLO MIRANDA
dell'Università

NAPOLI

Caro MIRANDA,

faccio ora seguito alla tua gentile lettera del 29 giugno u.s. Circa la stampa del resoconto del Convegno di Parma del 4 giugno 1949 ho fissato di seguire il tuo consiglio, adottante la soluzione intermedia che mi proponevi. La relazione di CACCIOPPOLI, le parole di SEVERI, la relazione di Cimmino, ecc. saranno pubblicate nel primo fascicolo della RIVISTA DI MATEMATICA DELL'UNIVERSITÀ DI PARMA. Tale primo fascicolo sarà appunto dedicato al Convegno di Parma e al prof. Severi. Riconosco il prof. SEVERI non solo perché ha avuto la presidenza del Convegno, ma anche perché ha iniziato la sua carriera universitaria a Parma e a Parma sostanzialmente è venuto a chiuderla: pubblicherò l'elenco completo delle sue pubblicazioni con una visione d'insieme fatta dal prof. CONFORTO.

Ti unisco quindi la copia datami dallo stenografo (purtroppo ignaro di Matematica) della relazione di CACCIOPPOLI, affinché tu abbia a interessarti caldamente della cosa presso CACCIOPPOLI, per ridurre i tempi della preparazione della relazione.

In attesa di un tuo rigo di riscontro, gradisci - con molti ringraziamenti - i miei più cordiali saluti.

Tuo Antonio Mambriani

P.S. Della relazione di Caccioppoli darò 100 (cento) estratti gratis con copertina ed anche di più se li vorrà. Se per concludere capisci sia necessario qualche compenso, dimmelo e cercherò di provvedere.

(b) La lettera di Miranda a Caccioppoli

Caro Renato,

ti trasmetto il tutto perché tu provveda con la tua ben nota diligenza. Il poscritto è ridicolo, ma non farci caso perché “riservato” a me e risponderò io, se credi, come si conviene. Quella che è amena, invece, è la trascrizione stenografica del tuo comizio. Sembra di assistere a un esame sul “corso dei postulati”.

Cordialità affettuose

Carlo

(c) La conferenza di Caccioppoli

PROF. CACCIOPPOLI

Anche a nome dei colleghi relatori io porgo un caldo ringraziamento all'Università di Parma, al prof. Mambriani per l'ospitalità concessaci e per l'occasione che ci è stata offerta di parlare di alcuni problemi che ci stanno a cuore e che cercheremo di rivificare attraverso le nostre esposizioni. Devo dire che il nostro compito è difficile perché il pubblico è sempre eclettico e l'argomento disgraziatamente è tecnico: è tanto più difficile dopo la presentazione luminosa e suggestiva che ne ha fatto il prof. Severi ma tanto ... per aspera ad astra. Il prof. Severi ha mostrato il miraggio del tema, a noi tocca mostrarne il cammino. Noi ci proponiamo soprattutto di incitare allo studio di questi problemi i giovani e speriamo che quello che vuol essere un incitamento

non finisca per essere un invito al sonno: e lasciatemi dire col Manzoni (però egli lo diceva alla fine del suo scritto, mentre io non oso dirlo che in principio): “se poi dopo non saremo riusciti che ad annoiarvi siate sicuri che non si è fatto apposta”.

Questi problemi che ci stanno a cuore costituiscono un ramo rigoglioso della Analisi funzionale, forse si potrebbe dire, un albero rigoglioso della foresta funzionale. Il contributo italiano a questo gruppo di problemi è quello che io vorrei mettere in luce e quindi vi domando subito scusa che forse vi daremo l'impressione di parlare troppo di noi, ma ne parleremo piuttosto come rappresentanti di una scuola e di una grande tradizione italiana che ha il suo ideale nel nome glorioso di Volterra. Queste tradizioni non sono mai venute meno in Italia anche sul piano di una larghissima collaborazione internazionale. Da parte nostra riteniamo nostro dovere conservarla questa tradizione.

I problemi che noi trattiamo sono, come vi ho detto, dei problemi particolari per quanto vivi, per quanto interessanti. Occorre appunto che vi ricordi che fra di noi vi è un cultore di questa materia che ha portato ad essa degli altissimi contributi, il prof. Fantappiè, autore della “Teoria dei funzionali analitici”. Noi non dobbiamo qui occuparci di questa teoria, perché la materia è più ristretta.

E adesso passo senz'altro a precisare quali sono gli argomenti che intendiamo trattare. Noi abbiamo studiato nell'ambito nazionale soprattutto i problemi di esistenza e di unicità delle equazioni funzionali. Abbiamo inquadrato la molteplicità innumerabile, o tentiamo di inquadrare la molteplicità innumerabile di questi problemi di esistenza entro gli schemi dell'Analisi funzionale, diciamo meglio dell'Analisi e della Geometria funzionale. Noi quindi, più che fornire un metodo unico, ben determinato, che debba servire per tutti gli scopi (cosa questa che non è possibile in matematica), piuttosto che fornire una panacea esistenziale - ancor meno esistenzialistica - noi ci proponiamo di dare un indirizzo, di caratterizzare un indirizzo. Questo indirizzo

di inquadramento nell'Analisi funzionale si rifarà alle prime e fondamentali ricerche di Volterra. Gli sviluppi che questa ha avuto in seguito hanno condotto ad una serie di condizioni sempre più vaste, sempre più generali, sempre più complesse su quegli spazi funzionali che adesso che chiamano anche spazi astratti o addirittura spazi, tout court, che erano ignoti al tempo di Volterra quando si parlava col passaggio caso per caso, come Volterra si esprimeva, dal finito all'infinito. Oggi noi disponiamo di inquadramento nell'Analisi funzionale si rifarà alle prime e fondamentali ricerche di Volterra. Gli sviluppi che questa ha avuto in seguito hanno condotto ad una serie di condizioni sempre più vaste, sempre più generali, sempre più complesse su quegli spazi funzionali che adesso che chiamano anche spazi astratti o addirittura spazi, tout court, che erano ignoti al tempo di Volterra quando si parlava col passaggio caso per caso, come Volterra si esprimeva, dal finito all'infinito. Oggi noi disponiamo abbiamo studiato queste questioni affrontando dei problemi concreti - sarà necessario che vi dica due parole per caratterizzare qualche tipo di spazio limitandoci alle considerazioni essenziali. Questi spazi sono i cosiddetti spazi lineari, [come ad esempio] le matrici nelle quali è definita la combinazione lineare a coefficienti reali. Quindi è definito lo zero, è definita la distanza tra due punti come norma della differenza fra questi due punti. Presi due punti $[F_1 \text{ e } F_2]$, in sostanza, la differenza dà luogo ad una norma, questa norma è un numero positivo, ossia questa norma è la distanza di $F_1 - F_2$ dallo¹ zero. Questi spazi danno la possibilità di fissare anche, in base alla definizione di distanza, la nozione di convergenza e questo porta a chiedersi se il criterio di convergenza è applicabile - e noi lo consideriamo senz'altro applicabile -. Finalmente vi è una considerazione fondamentale da fare, il teorema di *Bolzano-Weierstrass*² che [non] si estende agli spazi funzionali. Una successione limitata non contiene necessariamente una successione convergente. Quando un insieme, oltre ad essere limitato, è tale

¹ Ds: cioè.

che da ogni sua successione se ne può trarre una convergente, si chiama compatto. In una trasformazione continua di questo tipo $[\psi=S(\varphi)]$ ³ vi sarà luogo a considerare l'eventualità di qualche cosa di più della continuità. Questa è una nozione fondamentale che suggerì a Hilbert la così detta completa continuità la quale consiste in questo, che ogni insieme limitato che ha lo spazio fisso viene trasformato in un insieme compatto.

Queste le nozioni generali che sono alla base delle considerazioni che adesso mi appresto a svolgere.

La base di questa teoria resta ancora storicamente la teoria delle equazioni integrali e con le equazioni integrali si può dire che l'Analisi matematica ha preso coscienza di se stessa perché si è detto che per secoli si era fatto della Analisi funzionale senza saperlo. Queste equazioni integrali, lo sapete, sono di due specie: prima e seconda specie. Io vorrei mostrarvi come la impostazione di questi due diversi tipi conduce a due diverse impostazioni di problema esistenziale in Analisi funzionale. Alla equazione di seconda specie si può dare questa forma $\varphi=S(\varphi)$ ⁴ (S rappresentante una trasformazione lineare). L'equazione di prima specie si presenta invece in questa forma $[\psi=S(\varphi)]$ (?).

Risultati più notevoli, più completi, nel campo delle equazioni integrali si ottengono per le equazioni di seconda specie, ma per ottenere risultati più vasti e più completi quando si passa dal caso lineare al caso non lineare è proprio l'equazione di seconda specie che bisogna prendere in considerazione. In sostanza è un'equazione caricata⁵, come diciamo noi. Invece [per] l'equazione di prima specie, [è il] risultato di una certa trasformazione lineare, [che] deve essere un certo punto dello spazio funzionale. Nel primo caso quando passiamo

² Ds: Boncar-Wester (???)

³ Ds: (indica alla lavagna $F_i 1^\circ \dots$).

⁴ Ds: $F_i=S$.

⁵ La nomenclatura è quella di [Kneser 1914], come utilizzata in [Miranda 1937] e [Miranda 1938].

dal problema lineare al problema non lineare possiamo continuare a scrivere così $[\varphi=S(\varphi)]$ S diventa una trasmutazione⁶ funzionale, non più lineare, e il problema si pone in questo modo: *trovare*⁷ il valore di un punto φ ⁸ tale che si trasformi mediante S [*in se stesso*]⁹. Si giunge così ad un problema di punti uniti *per una*¹⁰ trasformazione funzionale. E questa è la prima impostazione.

Questa impostazione ha condotto a notevoli sviluppi *topologici*¹¹ ai quali posso accennarvi in poche parole, poiché vorrei piuttosto soffermarmi sopra il secondo caso. Nella impostazione di questo problema viene ben naturale, rifacendosi ancora alla ispirazione volterriana (non da Voltaire ma da Volterra) viene ben naturale il passaggio dal finito all'infinito e considerare prima questo problema, nel caso che lo spazio [*delle φ*]¹² sia lo spazio *ad*¹³ un *numero finito*¹⁴ di dimensioni. Da qui viene il teorema di *Brouwer*¹⁵. Il teorema assicura che se - io lo formulo così - una trasformazione converte lo spazio in un insieme limitato entro questo insieme deve cadere un punto unito: la trasformazione ammette un punto unito. Nel passaggio *all'*¹⁶ infinito alla nozione di insieme limitato subentra quello di insieme compatto del quale ho parlato prima. Non sarebbe giusto il teorema così formulato: se uno spazio funzionale qualsiasi o di questo

⁶ Il termine che qui Caccioppoli adopera invece del più comune trasformazione è già da lui utilizzato in [Caccioppoli 1932], ove osserva "S essendo simbolo di una operazione funzionale (transmutation secondo Bourlet)".

⁷ Ds: trovato.

⁸ Ds: Fi.

⁹ Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

¹⁰ Ds: alla di.

¹¹ Ds: tipologici.

¹² Ds: Fi.

¹³ Ds: di.

¹⁴ Ds: nuovo Fi.

¹⁵ Ds: Braon (?).

¹⁶ Ds: in.

tipo è trasformato in un insieme limitato, la trasformazione ammette un punto unito. Ciò *accade*¹⁷ però quando la trasformazione avviene di *tutto lo spazio*¹⁸ in un insieme compatto nel senso che abbiamo precisato. In questo consiste l'espressione del teorema di *Brouwer*¹⁹ espressione la quale comprende un grande numero di teoremi esistenziali dell'analisi alla quale tutti quanti abbiamo un poco contribuito. In vero, però, i maggiori contributi sono quelli arrecati da *Birkhoff e Kellogg*²⁰ e quello del compianto *Schauder*²¹, matematico polacco assassinato a Leopoli nel 1943²². Io mi sono imbattuto nelle mie ricerche in questi nomi senza conoscerli: ho avuto cioè quello che si chiama un infortunio, ma che io non considero tale, ma semplicemente una falsa curva. Per la riuscita del metodo è necessario *questo perfezionamento*²³ che la S [²⁴] trasformi lo spazio in un insieme compatto. La S [²⁵] si presenta come una trasformazione continua nel senso che ho detto prima e per questo ho dovuto premettere quelle nozioni preliminari didattico-pedagogiche. Una equazione di questo tipo deve essere una trasformazione completamente continua e risolutiva del semplice ufficio esistenziale, cioè ammette per lo meno una soluzione. Qui, naturalmente, si guadagna qualche cosa in *generalità*²⁶ e si perde qualche cosa in precisione.

¹⁷ Ds: equivale.

¹⁸ Ds: tutti gli spazi.

¹⁹ Ds: Braon (??).

²⁰ Ds: di Birkof, Kellog.

L'accenno è alla sovrapposizione dei contenuti tra i lavori [Caccioppoli 1930], [Caccioppoli 1931], [Birkhoff - Kellogg 1922], [Schauder 1927].

²¹ Ds: Sande (??).

²² Scorza Dragoni riferisce nel suo contributo in [Guerraggio 1986] che Caccioppoli pianse alla tragica notizia della morte di Schauder.

²³ Ds: questa perfezione.

²⁴ Ds: (??).

²⁵ Ds: (??).

²⁶ Ds: genericità.

E' difficile dire di più di questa equazione fino a quando non si fanno ipotesi più particolari su queste operazioni. Questa completa continuità dà la semplice esistenza del punto unito.

Ora ci sono molti problemi di Analisi funzionale che non si presentano naturalmente in questa forma. In questa forma si presentano quei problemi in particolare tipi di equazioni differenziali alle derivate parziali che si lasciano tradurre in equazioni integrali, ma questo non è di tutti i problemi e soprattutto non è di molti problemi moderni e particolarmente appassionanti e allora bisogna passare alla seconda impostazione.

Nella seconda impostazione il problema si pone così: Dato ψ^{27} trovare φ^{28} ; cerchiamolo senza fissare il valore di ψ^{29} , lasciando questo ψ^{30} indeterminato e cerchiamo di renderci conto se e sotto quali condizioni si può affermare che a^{31} ogni punto ψ^{32} corrisponde un punto φ^{33} che lo ha generato in questa trasformazione. Cioè cerchiamo, assegnato il corrispondente $[\psi^{34}] \psi^{35}$, di invertire questo corrispondente, cioè dato ψ^{36} trovare φ^{37} . Il problema si presenta, in altre parole, come un problema di inversione di una corrispondenza funzionale.

La trattazione di questo argomento si fonda essenzialmente su una teoria delle funzioni implicite di linea, quella fondata da Volterra e di poi ampiamente

²⁷ Ds: Psi.

²⁸ Ds: Fi.

²⁹ Ds: Psi.

³⁰ Ds:Psi.

³¹ Ds: in.

³² Ds: Psi.

³³ Ds: Fi.

³⁴ Ds: T di.

³⁵ Ds: Psi.

³⁶ Ds: Psi.

³⁷ Ds: Fi.

svilupata al quale ognuno di noi ha arrecato qualche contributo. La *inversione*³⁸ delle trasformazioni funzionali si compie sempre rifacendosi [*al finito*] non più come passaggio [*dal finito all'infinito*]³⁹, ma semplicemente per avere un suggerimento sulla via da percorrere *nei*⁴⁰ problemi, studiando dapprima l'invertibilità [*locale*] della trasformazione e poi vedendo in quali casi la trasformazione risulta [*completamente invertibile*]. La invertibilità [*locale*] è data dal criterio di *invertibilità*⁴¹ di una trasformazione lineare. Ma si tratta di⁴² definire una trasformazione lineare funzionale associata per un determinato punto la cui invertibilità garantisca la invertibilità locale. Da questa relazione si ricava nei casi più comuni per differenziazione ψ ⁴³ uguale ad una operazione lineare nella differenziazione dei ϕ ⁴⁴. Qui la relazione è lineare fra $[\phi \text{ e } \psi]$ ⁴⁵. Qui non siamo più in presenza di una equazione integrale di seconda specie ma semplicemente di una equazione funzionale lineare e quindi i risultati che dobbiamo enunciare o le ipotesi che dobbiamo fare, hanno un carattere determinato. In *casi particolari*⁴⁶ potrà anche arrivarsi a una equazione di seconda specie e allora il determinante di [*Freedholm*]⁴⁷ farà proprio l'ufficio del [*lo jacobiano*]⁴⁸. Ma nel caso generale dobbiamo limitarci a considerare se questa trasformazione è invertibile localmente.

³⁸ Ds: conversione.

³⁹ Ds: dall'infinito al finito.

⁴⁰ Ds: sui.

⁴¹ Ds: convertibilità.

⁴² Ds: fi.

⁴³ Ds: Psi.

⁴⁴ Ds: Fi.

⁴⁵ Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

⁴⁶ Ds: caso particolare.

⁴⁷ Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

⁴⁸ Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

Questo è il primo punto. Secondo punto: come si potrà garantire, in base alla *invertibilità*⁴⁹ locale verificata punto per punto almeno nell'ipotesi più semplice, come si potrà garantire, dicevo, la invertibilità, fissati due spazi ? Per il momento consideriamo ancora spazi sovrapposti, ma voi capite che questa impostazione si estende anche a spazi diversi. Tuttavia, ripeto, per semplicità, consideriamo ancora gli spazi sovrapposti. Ebbene questa inversione locale non garantisce anche la invertibilità in grande. Ispirandoci al modello di dimostrazione [*in dimensione finita*], ci siamo preoccupati di estendere i criteri i quali garantiscono la invertibilità in grande a questi spazi funzionali per lo meno a questi spazi che adesso prendiamo in considerazione. Queste ricerche che in parte ho condotte io si fondano sulla estensione prima di un teorema di *Hadamard*⁵⁰ che dice sostanzialmente questo: se due spazi sono in corrispondenza locale invertibile e se [*quando*] un punto tende all'infinito nei riguardi dello spazio, altrettanto fa il punto corrispondente nel secondo spazio, allora vi è invertibilità nella corrispondenza. Questo è ancora un criterio parziale, deficiente e difatti risponde particolarmente bene soltanto quando l'equazione integrale è di seconda specie. Perché ? Perché noi non possiamo tradurre il limite, ma bisogna tradurlo con il compatto. Ed allora un criterio della stessa semplicità di quello di *Hadamard*⁵¹ si può avere proprio quando la trasformazione [*è completamente continua*]⁵²(?) perché allora il criterio si formula allo stesso modo. Ogni volta che si considera l'equazione di seconda specie allora si può estendere il teorema di *Hadamard*⁵³. Quando *un punto*⁵⁴ tende all'infinito anche il singolo [*trasformato*] deve tendere all'infinito. Che

⁴⁹ Ds: convertibilità.

⁵⁰ Ds: Adamar. Il riferimento è a [Hadamard 1906].

⁵¹ Ds: Adamar.

⁵² Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

⁵³ Ds: Adamar.

⁵⁴ Ds: un numero.

cosa invece avviene nel caso generale ? Nel caso generale lo si formula in questo modo: supponiamo che la trasformazione localmente invertibile sia tale che ogni successione $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ ⁵⁵ che viene trasformata in una successione ψ_1, ψ_2, \dots ⁵⁶ convergente, sia convergente o basta dire compatta, insomma che dato un insieme di punti ψ ⁵⁷ in queste condizioni si può affermare la invertibilità completa. Dunque, in breve, si può dire così: Devono essere trasformati in insiemi compatti soltanto gli insiemi compatti. Questa condizione è molto più generale dell'altra e questa veramente comprende un grande numero di *casì*⁵⁸. Anzi, non soltanto di *casì* particolari, ma di teorie estese⁵⁹.

Ma non dimentichiamo che l'argomento di questa conversazione importa anche le equazioni differenziali. Ma io termino subito questa breve esposizione per dirvi qualche parola sulle applicazioni che abbiamo fatto.

Siamo arrivati alla invertibilità in grande. Applicazioni utili di questo risultato si ottengono considerando delle trasformazioni che contengano un parametro. Per queste condizioni si verifica la invertibilità e *se φ è tenuto a descrivere un insieme compatto ogniqualvolta α e ψ descrivono insiemi compatti*⁶⁰, se tutto questo si verifica, allora noi passiamo dalla invertibilità della

⁵⁵ Ds: Fi.

⁵⁶ Ds: Psi.

⁵⁷ Ds: Psi.

⁵⁸ Ds: tali.

⁵⁹ Il metodo descritto da Caccioppoli è quello introdotto in [Caccioppoli 1932a], [Caccioppoli 1932b] e già esposto in [Caccioppoli 1932c].

⁶⁰ Ds: se sussiste la funzione di un insieme compatto.

Il dattiloscritto su questo punto sembra rendere assai male le parole di Caccioppoli. La sostituzione è stata effettuata utilizzando quanto asserito da Caccioppoli in [Caccioppoli 1936] (Opere II, 163 penultimo capoverso). La sostituzione sembra sostenibile in quanto attraverso tutta la conferenza Caccioppoli utilizza il concetto di compattezza. Una ricostruzione dettagliata dei risultati che Caccioppoli descrive è contenuta in [Miranda 1949].

trasformazione per una determinazione di α ⁶¹ che può essere un punto dello spazio funzionale qualunque *alla*⁶² invertibilità *entro*⁶³ i limiti dove sono verificate queste ipotesi fondamentali.

Questi risultati che vi ho accennato molto sommariamente - e di più non potevo fare - li vedremo inquadrarsi in una serie di ricerche particolari le quali si può dire sono scaglionate per più di mezzo secolo e che hanno condotto caso per caso a risultati importanti ma insoliti; vi detterò qualche esempio. La teoria così detta del prolungamento analitico: introduce un *parametro*⁶⁴ analitico e partendo da una soluzione di un problema esistenziale passa alla soluzione del problema facendo un *prolungamento*⁶⁵ analitico di questo *parametro*⁶⁶. Questo risultato si inquadra come caso generale estremamente semplice. Un caso tipico di quello che vi dicevo sulle equazioni alle derivate parziali di tipo ellittico. A questo recò un grande contributo Bernstein⁶⁷ che si serviva del prolungamento analitico.

Oggi in base a questi risultati abbiamo costituito una teoria completa delle equazioni a derivate parziali di tipo ellittico del secondo ordine. Forse la cosa non è ancora completa: ci sono dei risultati che non sono soltanto di carattere critico, ma di carattere fondamentale da conseguire. Per esempio, l'estensione completa del teorema di Hilbert⁶⁸. Io ho potuto stabilire questo teorema nel suo campo naturale di validità, cioè supponendo la continuità delle derivate⁶⁹. I

⁶¹ Ds: alfa.

⁶² Ds: possa essere l'idea di.

⁶³ Ds: entri.

⁶⁴ Ds: parimetro.

⁶⁵ Ds: procedimento.

⁶⁶ Ds: perametro.

⁶⁷ Il riferimento sembra essere a [Bernstein 1910] capitolo III.

⁶⁸ Il riferimento sembra essere alla questione posta da Hilbert sulla analiticità delle soluzioni delle equazioni ellittiche analitiche.

⁶⁹ Il riferimento è a [Caccioppoli 1935].

risultati completi non si sono potuti stabilire, ma ormai abbiamo la via aperta e si tratta di fare uno studio accurato che può essere un poco fastidioso nel *condurlo*⁷⁰, ma che è poi molto semplice nei risultati, uno studio accurato delle equazioni a derivate parziali lineari di tipo ellittico, dei rapporti *con le condizioni*⁷¹ di regolarità della soluzione. Questo studio lo abbiamo condotto *Schauder*⁷² ed io⁷³. Ma adesso vi è qualche cosa di più da fare: vi sono i nuovi risultati da *conseguire*⁷⁴ che non abbiano più carattere puramente locale. Il conseguimento di questo risultato permetterebbe di completare questa teoria e renderla assolutamente definitiva.

Un altro esempio nel campo delle equazioni lineari. Io ho fatto uno studio molto semplice *del problema di Dirichlet*⁷⁵ relativamente *alla equazione*⁷⁶ di Laplace [77] con punti analoghi relativamente a qualsiasi altra *equazione (?)*⁷⁸. Utilizzando quelle disuguaglianze che avevo stabilito in un modo particolarmente semplice e fecondo con l'estendere la teoria delle equazioni di tipo ellittico. Questa espressione esprime un particolare valore di α ⁷⁹ che è risoluto, cioè per un particolare valore di α ⁸⁰ si avrà una *soluzione*⁸¹ relativa all'equazione di Laplace. Ebbene noi possiamo collegarla con qualsiasi altra

⁷⁰ Ds: condurla.

⁷¹ Ds: fra le conversione.

⁷² Ds: Scauter (??).

⁷³ Il riferimento è essenzialmente a [Caccioppoli 1933], [Caccioppoli 1934] e a [Schauder 1934].

In effetti Caccioppoli ripeterà una frase simile in [Caccioppoli 1950].

⁷⁴ Ds: conseguire.

⁷⁵ Ds: della prova di Rochelet (???)

⁷⁶ Ds: alle equazioni.

⁷⁷ Ds: (??).

⁷⁸ Ds: relazione.

⁷⁹ Ds: alfa.

⁸⁰ Ds: alfa.

⁸¹ Ds: variazione.

equazione di tipo lineare. E così arriviamo alla risoluzione completa dei problemi. Ancora nel campo lineare noi siamo stati condotti proprio per necessità di questa applicazione ad uno studio approfondito delle equazioni funzionali lineari delle loro condizioni di funzionalità che sarebbero le condizioni di invertibilità di una trasformazione lineare in uno spazio funzionale. E qui occorre riconoscere i contributi che hanno arrecato Cimmino⁸² (con una teoria completa di tipo ellittico relativa a una qualsiasi superficie chiusa e che *avevo*⁸³ iniziato soltanto relativamente ai problemi di esistenza di Riemann⁸⁴, Amerio allo studio dei problemi dei valori al contorno dei problemi funzionali lineari. In questo stesso ordine di idee ricordo anche il contributo di Ascoli alla teoria delle trasformazioni lineari ed alla teoria della inversione, della *trasformazione*⁸⁵, della completezza, ma qui debbo sorvolare.

Per accennare a qualche altro problema, ricorderò quello (trattato da me) della determinazione di una superficie chiusa convessa che abbia una *metrica*⁸⁶ assegnata. Questo problema era stato affrontato da *Weyl*⁸⁷ con una argomentazione analitica formidabile che è stata anche ripresa parecchie volte. Bene, questo problema non era mai stato risolto completamente con una precisazione ragionevolmente attenuata dalla ipotesi di regolarità se non con uno di questi procedimenti. Ma qui usciamo dal campo dei problemi relativi agli spazi lineari. Questo problema è relativo non più alle linee ma agli spazi localmente lineari, cioè agli spazi suscettibili punto per punto di rappresentazione sopra spazi lineari.

⁸² Il riferimento è a [Cimmino 1938].

⁸³ Ds: aveva.

⁸⁴ Il riferimento è a [Caccioppoli 1934] e [Caccioppoli 1938].

⁸⁵ Ds: trasforazione.

⁸⁶ Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

⁸⁷ Ds: Vail (?).

L'accenno è a [Caccioppoli 1940].

Un'altra applicazione - e vengo così all'ultimissima parte - di questo procedimento è quello delle equazioni ellittiche parametriche. E' un problema molto importante e tipico perché non c'è da fare traduzioni in equazioni. E' uno studio che ha iniziato Miranda⁸⁸ e che io ho continuato⁸⁹. Per dare un esempio, si tratta delle equazioni le quali caratterizzano le [estremali]⁹⁰ di un integrale doppio assegnato però in forma parametrica. Si trattava di risolvere un problema di inversione locale: problema di Aumbet⁹¹ come dicono i tedeschi. Cioè data una superficie costruire la superficie relativa al contorno prossimo. Si capisce che la parola prossimo va definita caso per caso in base all'ordine di questa prossimità. Questo problema è stato risolto da Miranda nella ipotesi che una equazione lineare fosse illimitatamente risolubile. Cioè ha caratterizzato le condizioni di invertibilità locale nella corrispondenza cui facevo allusione dianzi fra superficie da una parte e superficie del contorno dall'altra. Ma noi ci siamo dovuti rendere conto che queste condizioni di invertibilità locale non si possono ritenere verificate nel caso più comune ma anche più interessante per le equazioni ordinarie. Per questo l'equazione in forma parametrica non è più tenuta a essere verificata ed allora si imponevano, come abbiamo visto, certi problemi che abbiamo dovuto affrontare ed io obtorto collo me li sono sobbarcati. Le ricerche sono state difficili ma i risultati soddisfacenti. Io ho portato una semplificazione al problema, perché non si poteva andare avanti. Ho supposto [che] la trasformazione lineare associata [⁹²] quella che dovrebbe dare l'invertibilità [⁹³] non è più invertibile. In che senso ? Non è più invertibile nel

⁸⁸ Il riferimento è a [Miranda 1935a,b].

⁸⁹ Il riferimento è a [Caccioppoli 1936].

⁹⁰ Vi è una lacuna nel dattiloscritto.

⁹¹ Sembra potersi evincere che Caccioppoli abbia pronunciato un termine tedesco (lingua, pare, a lui nota): il termine potrebbe essere stato Umgebung (intorno) o forse Umkehrung (inversione).

⁹² Ds: non più.

⁹³ Ds: e.

senso in cui una equazione lineare integrale in corrispondenza dell'autovalore presenta un numero infinito di autosoluzioni. Io ho esteso questo problema e nel caso di rango finito ho trattato il problema. Non so se si possa fare qualche cosa nei ranghi infiniti, ma ho paura che si vada troppo nel generale. Io ho supposto, cioè, in qualche modo che questa mancanza di invertibilità che portava le condizioni di polidromia nella trasformazione fosse locale a un numero *finito*⁹⁴ di variabili. Mi scuso che in questo momento ho paura azione lineare integrale in corrispondenza dell'autovalore presenta un numero infinito di autosoluzioni. Io ho esteso questo problema e nel caso di rango finito ho trattato il problema. Non so se si possa fare qualche cosa nei ranghi infiniti, ma paura che si vada troppo nel generale. Io ho supposto, cioè, in qualche modo che questa mancanza di invertibilità che portava le condizioni di polidromia nella trasformazione fosse locale a un numero finito□ di variabili. Mi scuso che in questo momento ho paura voco fra i due spazi ad enne dimensioni, cioè avente per dimensioni il numero dell'autovalore. Qui veniva naturale servirsi della nozione di ordine di grado topologico. Contemporaneamente [Leray e Schauder][⁹⁵] studiavano una questione analoga⁹⁶. Però la studiavano dal punto di vista della seconda specie, come mi sono espresso prima e quindi riprendendo l'equazione $\psi=S(\varphi)$ ⁹⁷, poi passavano alla formula ... [$\varphi=S(\varphi)$].

⁹⁴ Ds: infinito.

⁹⁵ Ds: il dattiloscritto presenta l'annotazione di una lacuna e nel seguito la scritta (due nomi propri).

⁹⁶ Il riferimento è al celebre lavoro [Leray - Schauder 1934] nel quale veniva estesa la "nozione di grado di una trasformazione secondo Brouwer a certe trasformazioni degli spazi funzionali lineari" ([Caccioppoli 1936]).

⁹⁷ Ds: Fi=Psi.

E di questa trasformazione *studiano*⁹⁸ quello che si chiama il grado topologico. Come si potrebbe dire in poche parole? Se si prende uno spazio e lo si storce e lo si spiegazza e lo si applica sopra un altro spazio in modo che i punti del primo spazio cadano in una stessa posizione del secondo spazio, qualche altro cadrà bocconi, qualche altro cadrà supino. Facciamo la somma e questa ci darà il grado *della*⁹⁹ trasformazione.

Questa nozione di grado si estende agli spazi funzionali, però limitatamente a questa particolare formula di trasformazione e anche qui rimangono quelle limitazioni che indicano la trasformazione speciale. Invece colla trattazione¹⁰⁰ che io ho dato si hanno risultati se si vuole meno generali dal punto di vista topologico, ma molto più precisi dal punto di vista della caratterizzazione della soluzione. Del resto questo studio sulla caratterizzazione della soluzione e sul fenomeno che voi già vedete che si presenta delle diramazioni, delle biforcazioni, io penso adesso ai lavori di Poincaré sull'equilibrio delle masse fluide *ruotanti*¹⁰¹ al quale credo che questo procedimento potrebbe applicarsi: penso all'altro problema di Poincaré e delle *geodetiche*¹⁰² sopra una superficie convessa, per questo in questo caso dovrebbero nascere delle difficoltà ulteriori. Penso poi al problema che ho trattato io con successo, al problema di Plateau¹⁰³ nel senso della geometria differenziale. Il problema di Plateau è stato largamente trattato un tempo nel senso del Calcolo delle variazioni: Trovare la superficie di area minima. Questa non è tenuta ad essere superficie regolare, può avere delle variazioni.

⁹⁸ Ds: studiamo.

⁹⁹ Ds: di.

¹⁰⁰ Il riferimento è a [Caccioppoli 1936]. Per tale lavoro, che appare lacunoso si vedano le osservazioni contenute nella prefazione di [Caccioppoli 1963].

¹⁰¹ Ds: ordinate.

¹⁰² Ds: cioiodiche (???).

¹⁰³ Si veda nota 100.

Come si disporrebbero queste lamine con dei punti di diramazione ? Si è provata l'esistenza di queste superficie regolari le quali non forniscono più un minimo assoluto e qualche volta bisogna pur rassegnarsi a cercare qualche minimo relativo: E perché sempre minimo relativo ? Io ho trattato questo problema con questo procedimento partendo dal caso iniziale del cerchio e poi mettendo a raffronto la curva di un'altra superficie. Per passare da questo cerchio ad una curva qualsiasi occorre che questa curva non presenti nodi. Ho trovato che per una curva priva di nodi passa una superficie regolare minima. La trattazione è stata fatta in base a queste considerazioni. Lo studio ulteriore del fenomeno della biforcazione delle curve non è stato ancora intrapreso e potrebbe essere ricco di risultati.

Queste le applicazioni di questa teoria delle equazioni integrali e lineari per cui venivano dati soltanto dei criteri di esistenza diciamo così di tipo topologico, mentre noi abbiamo chiarito un poco la natura di queste soluzioni e anche della *molteplicità*¹⁰⁴ di queste soluzioni. Sono ricerche che si inquadrano in queste: quelle di *Schmidt*¹⁰⁵ sulle equazioni integrali nel campo analitico, quelle di *Lichtenstein*¹⁰⁶ sullo studio delle equazioni a derivate parziali. Queste ricerche sono appena all'inizio. E' un campo che io ritengo vastissimo, promettentissimo e vi chiedo scusa se ho avuto l'aria di tirare un poco l'acqua al nostro mulino, ma non si può parlare suggestivamente che delle cose nelle quali si crede. Io non so se sono riuscito a comunicarvi questa fede. Non è stato un metodo che vi ho mostrato, un metodo ben determinato, una specie di toccasana, un metodo bon a tout faire, ma un indirizzo generale che si fraziona in una serie di metodi che si perfezionano e si diramano in altri metodi a contatto con la diversa realtà dei problemi.

¹⁰⁴ Ds: moltiplicazione.

¹⁰⁵ Ds: Smith (???).

Il riferimento è a [Schmidt 1908].

¹⁰⁶ Il riferimento sembra essere a [Lichtenstein 1917]

Credo che possiamo ascrivere a nostro merito di aver affrontato una serie di problemi concreti e di aver portato in queste questioni un certo sano realismo proprio di noi italiani.

Dunque, concludendo, non metodo, ma indirizzo generale. Un punto di vista se volete; gusto potrà chiamarlo uno scettico, programma potrà chiamarlo un politico e, perché no ?, stato d'animo potrebbe chiamarlo un poeta, così come *Anouilh*¹⁰⁷ diceva che il paesaggio è uno stato d'animo e così un complesso di teorie potrebbe essere in ultima analisi uno stato d'animo. Ebbene, noi vi domandiamo per questo stato d'animo indulgenza ed anche un po' di simpatia.

(applausi)

(d) Le osservazioni di Severi

PROF. SEVERI

Io do rapidamente una espressione verbale al vostro applauso dicendo al prof. Caccioppoli che noi abbiamo compresa tutta la *finezza*¹⁰⁸ estetica del suo stato d'animo. Io come spirito geometrico mi sono molto compiaciuto della sua esposizione che è l'esposizione di un geometra. Caccioppoli ha dichiarato di non voler far uso delle fastidiose formule. Ora lo spirito geometrico consiste nel riconoscere la forza delle formule e nel far ricorso alle formule delle quali non si può fare a meno in certe contingenze, ma nel considerare le formule fastidiose nel senso che tutte le volte che se ne può fare a meno è meglio farne a meno, perché le formule sono un meccanismo che nasconde con facilità l'essenza del pensiero mentre invece quello che ci ha esposto Caccioppoli è stato l'essenza di

¹⁰⁷ Ds: Anouil.

un pensiero sintetico. Egli non mi sente naturalmente, perché Caccioppoli è spirito schivo, troppo schivo, so bene che queste mie espressioni non le gradisce affatto. Quindi lo prego di non sentire quello che dico.

E' certo che si vede come egli nel trattare i problemi di analisi ha sempre una visione sintetica e sanamente astratta dei problemi. Come sempre accade, quando si pronunciano delle frasi che sono troppo drastiche poi se ne deve fare la ritrattazione: voglio dire che quando ho affermato la mia scarsa simpatia verso la soverchia astrazione non intendevo certo parlare di quella astrazione sanissima la quale tende a sollevarsi al di sopra dei problemi singoli e a cercare di vedere questi problemi da un punto di vista più elevato uniformandone la situazione in un pensiero di carattere generale. Questa è la vera astrazione, quella che nasce *dalla*¹⁰⁹ visione dei problemi concreti e da questa visione dei problemi concreti cerca di assurgere ad una sintesi. Non l'astrazione fabbricata col metodo assiomatico, l'astrazione fabbricata attraverso quei meccanismi di cui noi ormai conosciamo il segreto. Sono piccole macchinette che suonano sempre allo stesso modo.

Questa dunque è l'astrazione che mi piace, perché attraverso di essa io vedo i problemi di analisi ridotti così in pillole suggestive che si possono mettere facilmente in tasca. Badate a quel problema della inversione delle trasformazioni a cui conduce la considerazione delle equazioni di primo grado: voi vedete il trionfo della forza dell'astrazione. Perché il passaggio alla relazione lineare per così dire osculatrice del problema che si considera non è altro che (come ha detto il prof. Caccioppoli) una forte astrazione e generalizzazione di quello che si fa nella ordinaria teoria delle funzioni e quella concezione così generale per la trasformazione della inversione della corrispondenza in una inversione in piccolo, in una inversione in grande, cioè il fatto che un insieme non compatto si muti in un insieme compatto, questo che

¹⁰⁸ Ds: finitezza.

appunto Caccioppoli ha enunciato, mi ha fatto sentire immediatamente il sapore del prolungamento analitico; esso nasce appunto attraverso una astrazione e in una generalizzazione del prolungamento analitico, astrazione e generalizzazione che non sono inutili perché, come ha detto Caccioppoli, permettono di trasportare le proprietà che sono state date finora nell'ambito delle funzioni analitiche in campo funzionale molto più vasto. E io ci credo che anche le teorie dei funzionali analitici di Fantappiè alle quali ha fatto allusione con parole lusinghiere che mi fanno piacere perché Fantappiè è un mio discepolo anche se ha preso una via diversa da quella che di solito prendono i miei discepoli, anche questa teoria, dicevo, io credo che possa dare risultati di grandissimo interesse oltre a quelli che ha già dato nel più ristretto campo delle funzioni analitiche.

Quindi io rinnovo al prof. Caccioppoli l'espressione della nostra gratitudine per questa esposizione così sintetica e confido che questa riunione porterà anche alla pubblicazione di questa comunicazione; perché noi abbiamo raramente il piacere di udire in Italia (specie oggi con le difficoltà che si incontrano a stampare i libri) delle esposizioni di carattere sintetico nei rami più interessanti della matematica moderna. Tanto più che il prof. Caccioppoli (che io non vedo più e che effettivamente deve essere sparito) è molto avaro di queste esposizioni che egli sa fare in modo magistrale sapendole condire con spunti di carattere artistico che fanno parte del suo squisito temperamento partenopeo. E noi ne abbiamo apprezzata tanta di questa sua finezza artistica. Ora io so che il prof. Caccioppoli ha fatto un magnifico corso sulle funzioni analitiche a Pisa, ma egli sollecitato a pubblicare se ne è schermito. Io rinnovo a lui la preghiera di voler pubblicare questo corso che ci sarà senz'altro utile.

¹⁰⁹ Ds: alla.

Il ricordo di uno dei presenti

di Giovanni Prodi.

Mi scuso se, come mi capita sempre più frequentemente con il procedere degli anni, attingo ai ricordi personali. Il convegno a cui mi riferisco fu organizzato nella tarda primavera del 1949 dal prof. Antonio Mambriani presso l'Istituto di Matematica dell'Università di Parma. Il tema era quello dell'Analisi Funzionale. Il convegno durò una mattinata soltanto, ma fu vivacissimo. Il momento centrale fu la conferenza di Caccioppoli; era la prima volta che io lo incontravo, anche se mi erano già capitate tra le mani alcune di quelle sue note brevissime e dense di idee.

Ricordo che parlò della "foresta funzionale", in cui non ha senso studiare un albero da solo, anzi dai caratteri generali della foresta si può risalire a quelli di ciascun albero (ricordo bene ?). Poi ricordo che illustrò in termini suggestivi il teorema di Leray-Schauder e i risultati da lui ottenuti, indicandone le potentissime applicazioni. Seguì una conferenza di Cimmino, dedicata all'analisi funzionale lineare e, in particolare, al principio dell'alternativa. Ci fu anche un intervento tecnico di Zwirner ancora sul teorema di Leray-Schauder, dove per la prima volta sentii parlare di semplici e di tecniche topologiche. Ci fu anche un intervento di G.Fichera, allora giovanissimo, che attirò gli elogi di F.Severi, il nume tutelare della matematica italiana. A Sua eccellenza F.Severi veniva spedito un telegramma di ossequio tutte le volte che i matematici italiani facevano qualche importante riunione. Ma allora era presente proprio lui, e parlava con la sua voce forte e con qualche ricercatezza letteraria.

Io avevo conseguito la laurea da pochi mesi; avevo avuto la fortuna di incontrare, proprio a Parma, Giovanni Ricci, maestro affascinante dotato di uno straordinario gusto matematico. Avevo già deciso di dedicarmi alla matematica, ma non avevo scelto ancora il campo; inoltre la mia cultura matematica, anche

per le vicissitudini di guerra, era rimasta ad un livello piuttosto modesto. A conclusione del convegno di Parma mi resi conto che l'analisi funzionale era ciò che cercavo; finite le conferenze, mi avvicinai timidamente al prof. Cimmino per chiedergli da quale libro cominciare. La risposta fu "Dal Banach". Cominciò così la mia fatica, fra la bellezza degli spazi funzionali e il sesto grado dei metodi transfiniti.

BIBLIOGRAFIA

- [Bernstein 1910] Bernstein S., *Sur la généralisation du problème de Dirichlet*, Math. Annalen 69, 1910, 82-136.
- [Birkhoff-Kellogg 1922] Birkhoff G.D. - Kellogg D., *Invariant points in function space*, Trans. Am. Math. Soc. 23, 1922, 96-115.
- [Caccioppoli 1931] Caccioppoli R., *Sugli elementi uniti delle trasformazioni funzionali: un'osservazione sui problemi ai limiti*, Rend. Acc. Naz. Lincei (6) 13, 1931, 498-502 e Opere II, 34-38.
- [Caccioppoli 1932a] Caccioppoli R., *Sugli elementi uniti delle trasformazioni funzionali: un teorema di esistenza e di unicità ed alcune sue applicazioni*, Rend. Sem. Mat. Padova 3, 1932, 1-15 e Opere II, 39-52.
- [Caccioppoli 1932b] Caccioppoli R., *Un principio di inversione per le corrispondenze funzionali e sue applicazioni alle equazioni a derivate parziali*, Rend. Acc. Naz. Lincei (6) 16, 1932, 390-395 e 484-489; e Opere II, 56-68.
- [Caccioppoli 1932c] Caccioppoli R., *Problemi non lineari in analisi funzionale*, Rend. Sem. Mat. Roma (3) 1, 1931-32, 13-22 e Opere II, 56-68.
- [Caccioppoli 1933] Caccioppoli R., *Sulle equazioni ellittiche non lineari a derivate parziali*, Rend. Acc. Naz. Lincei (6) 18, 1933, 103-106 e Opere II, 79-83.
- [Caccioppoli 1934a] Caccioppoli R., *Sui teoremi di esistenza di Riemann*, Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli (4) 4 1934, 49-54 e Opere II, 106-112.
- [Caccioppoli 1934b] Caccioppoli R., *Sulle equazioni ellittiche a derivate parziali con n variabili indipendenti*, Rend. Acc. Naz. Lincei (6) 19, 1934, 83-89 e Opere II, 98-105.
- [Caccioppoli 1935] Caccioppoli R., *Sulle equazioni ellittiche a derivate parziali con due variabili indipendenti e sui problemi regolari del Calcolo delle variazioni*, Note I e II, Rend. Acc. Naz. Lincei (6) 22, 1935, 305-310 e 376-379; e Opere II, 146-156.

L. Carbone et al.: Una conferenza stenografata...

- [Caccioppoli 1936] Caccioppoli R., *Sulle corrispondenze funzionali inverse diramate: teoria generale e applicazioni ad alcune equazioni funzionali non lineari e al problema di Plateau*, Note I e II, Rend. Acc. Naz. Lincei (6) 24, 1936, 258-263 e 416-421; e Opere II, 157-169.
- [Caccioppoli 1938] Caccioppoli R., *Sui teoremi di esistenza di Riemann*, Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa (2) 7, 1938, 177-187 e Opere II, 178-191.
- [Caccioppoli 1940] Caccioppoli R., *Ovaloidi di metrica assegnata*, Commentationes Pontificiae Acc. Sc. 4, 1940, 1-20 e Opere II, 192-209.
- [Caccioppoli 1950] Caccioppoli R., *Limitazioni integrali per le soluzioni di un'equazione lineare ellittica a derivate parziali*, Giorn. di Mat. (4) 80, 1950-51, 186-212 e Opere II, 263-292.
- [Caccioppoli 1963] Caccioppoli R., *Opere*, a cura dell'Unione Matematica Italiana, voll. I, II, Edizioni Cremonese, Roma, 1963.
- [Cafiero 1996] Cafiero F., *Opere Scelte*, a cura del Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R.Caccioppoli" dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II", Giannini, Napoli 1996.
- [Carbone-Guerraggio 1995] Carbone L.-Guerraggio A. (a cura di), *Aspetti della Matematica italiana del Novecento*, La Città del Sole, Napoli, 1995 (con interventi sulla figura di R.Caccioppoli da parte di P.de Lucia, C.Sbordone).
- [Cimmino 1938] Cimmino G., *Sulle equazioni lineari alle derivate parziali del secondo ordine di tipo ellittico sopra una superficie chiusa*, Ann. Scuola Norm. Sup. di Pisa (2) 7, 1938, 73-96.
- [Cimmino 1950] Cimmino G., *Inversione delle corrispondenze funzionali lineari ed equazioni differenziali*, Rivista di Mat. Univ. Parma 1, 1950, 105-116.
- [Cimmino 1959] Cimmino G., *L'opera matematica di Renato Caccioppoli*, Boll. Un. Mat. It. 14, 1959, 548-551.
- [Colaps 1980] Colaps M., *Busto di Renato Caccioppoli*, Il busto è attualmente collocato nella sede storica del Dipartimento di Matematica e Applicazioni "R.Caccioppoli" in Via Mezzocannone, 8 in Napoli.
- [De Val] De Val A. (pseudonimo di Aurisicchio A.), *Scultura in metallo di Caccioppoli*, Un'immagine della scultura è pubblicata in [Toma 1992].
- [Fergola 1994] Fergola P. (a cura di), *Sulla figura di Renato Caccioppoli*, Tipolitografia Pesole, Napoli 1994 (con interventi di C.Ciliberto, P.Fergola, M.Curzio, S.Rionero, M.Valenzi, C.Sbordone, C.Meola, E.Sassi, M.Martone, F.Remondino, S.Bisogni, G.Volpicelli, R.Musto, F.Vitiello, R.La Capria, G.Marotta, I.Di Napoli, G.Guizzi, C.Petrella, E.Mincozzi, G.Boffi, e una ricca iconografia).
- [Ghirelli-Gravagnuolo 1987] Ghirelli A.-Gravagnuolo M., Documentario realizzato per RAI 1, 1987.

- [Guerraggio 1987] Guerraggio A. (a cura di), *La Matematica italiana tra le due guerre mondiali*, Pitagora Editrice, Bologna 1987 (con interventi sulla figura di R.Caccioppoli di G.Scorza Dragoni e, parzialmente, di L.Amerio).
- [Hadamard 1906] Hadamard J., *Sur les transformations ponctuelles*, Bull. Soc. Math. de France, 34, 1906.
- [Istituto Italiano per gli Studi Filosofici 1989] Istituto Italiano per gli Studi Filosofici, *Il pensiero Matematico del XX secolo e l'opera di Renato Caccioppoli*, nella sede dell'Istituto, Napoli 1989 (con interventi di G.Marotta, G.Pugliese Carratelli, G.Cimmino, E.De Giorgi, C.Sbordone, G.Scorza Dragoni e una ricca iconografia).
- [Kneser 1914] Kneser R., *Belastete Integralgleichungen*, Rend. Circ. Mat. Palermo 37, 1914, 169-197.
- [Leray-Schauder 1934] Leray J.-Schauder J., *Topologie et équations fonctionnelles*, Ann. Ec. Norm. Sup. (3) 51, 1934.
- [Lichtenstein 1917] Lichtenstein L., *Untersuchungen über zweidimensionale reguläre Variationsprobleme. I*. Monatshefte für Mathematik und Physik 28, 1917, 3-51.
- [l'Unità 1952] l'Unità - 3 febbraio 1952, Lettera di Renato Caccioppoli al Direttore. Il testo è pubblicato in [Toma 1992].
- [Mambriani 1950] Mambriani A. (nota redazionale), *Breve resoconto su il Convegno Matematico di Parma del 4 giugno 1949*, Riv. Di Mat. Univ. Parma 1, 1950, 1 (in calce).
- [Marchi 1950] Marchi T., *Saluto ai partecipanti al Convegno Matematico di Parma del 4 giugno 1949*, Riv. di Mat. Univ. Parma 1, 1950, 99-100.
- [Martone 1992] Martone M., *Morte di un matematico napoletano*.
- [Miranda 1935a] Miranda C., *Teoremi di esistenza e unicità della superficie di assegnato bordo verificante un'equazione alle derivate parziali del secondo ordine e applicazioni al problema di minimo per gli integrali doppi in forma parametrica*, Rend. Acc. Naz. Lincei 21, 1935, 253-260 e Opere II, 191-198.
- [Miranda 1935b] Miranda C., *Sull'esistenza e l'unicità di una superficie di assegnato bordo verificante un'equazione a derivate parziali in forma parametrica*, Mem. Acc. Italia 6, 1935, 1023-1045, Opere I, 199-222.
- [Miranda 1937] Miranda C., *Su un problema al contorno relativo all'equazione del calore*, Rend. Sem. Mat. Padova 9, 1937, 1-20 e Opere I, 303-322.
- [Miranda 1938] Miranda C., *Alcune generalizzazioni delle serie di funzioni ortogonali e loro applicazioni*, Rend. Sem. Mat. Torino 7, 1938/40, 5-17 e Opere I, 361-374.
- [Miranda 1949] Miranda C., *Problemi di esistenza in Analisi Funzionale*, Quaderni matematici della Scuola Normale Superiore, Pisa 1949, ristampa 1975.

L. Carbone et al.: Una conferenza stenografata...

- [Miranda 1959] Miranda C., *Renato Caccioppoli*, Annali di Mat. Pura e Appl. (4) 47, 1959, I-III e Opere II, 755-758.
- [Miranda 1977] Miranda C., *Breve storia e prospettive future dell'Istituto di Matematica della Facoltà di Scienze dell'Università di Napoli*, Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli (4) 44, 1977, 1-38.
- [Miranda 1992] Miranda C., *Opere scelte* a cura dell'Unione Matematica Italiana, I e II, Edizioni Cremonese, Roma 1992.
- [Prodi-Ambrosetti 1973] Prodi G.-Ambrosetti A., *Analisi nonlineare I Quaderno*, Pubblicazione della classe di Scienze della Scuola Normale Superiore, Pisa, 1973.
- [Ricerche di Matematica 1991] *International Symposium Renato Caccioppoli Naples, September 20-22, 1989*, Ric. Di Mat. 40, 1991 Supplemento (atti raccolti a cura di D.Greco, A.Alvino, L.Carbone, C.Sbordone, G.Trombetti) (con interventi di D.Greco, C.Ciliberto, G.Fichera, P.de Lucia, M.Valenzi, G.Marotta, F.Guizzi, M.Torrini, A.Avantaggiati, M.Miranda, E.Vesentini).
- [Rionero 1996] Rionero S., *Alcuni aspetti della Scuola matematica napoletana: fantasia matematica e proiezione internazionale*, Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli (4) 63, 1996, 131-148.
- [Schauder 1934] Schauder J., *Zur Theorie Stetiger Abbildungen in Funtionalräumen*, Math. Zeitsch. 26, 1927, 47-65.
- [Schauder 1934] Schauder J., *Über lineare elliptische Differentialgleichungen zweiter Ordnung*, Math. Zeitschrift 38, 1934, 257-282.
- [Schmidt 1908] Schmidt E., *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, Math. Annalen 65, 1908, 370-399.
- [Scorza Dragoni 1963] Scorza Dragoni G., *Renato Caccioppoli*, Rend. Acc. Naz. Lincei, 1963.
- [Severi 1950] Severi F., *Parole di apertura al Convegno Matematico di parma del 4 giugno 1949*, Riv. di Mat. Univ. Parma 1, 1950, 101-104.
- [Toma 1992] Toma P.A., *Renato Caccioppoli. L'enigma*. Edizioni Scientifiche Italiane, Napoli 1992. Il volume contiene anche una ricca iconografia.
- [Valenzi 1994] Valenzi M., *Renato Caccioppoli visto da Maurizio Valenzi, Sei bozzetti di Renato Caccioppoli, 1994*. (Un'immagine di questi bozzetti è pubblicata in [Fergola 1994]).

A geometric interpretation of de Broglie waves ¹ Nota di Antonio Feoli² e Gaetano Scarpetta²

Presentata dal socio Prof. G. Scarpetta
(Adunanza del 6 dicembre, 1997)

Keywords :: quantum geometry

Abstract - We find a solution of the linearized Einstein field equations in the form of de Broglie waves and propose a geometric interpretation of the wave associated with a quantum particle in the framework of the de Broglie - Bohm approach to quantum mechanics.

Riassunto - Abbiamo trovato una soluzione delle equazioni linearizzate di campo di Einstein nella forma di onde di de Broglie e proponiamo un'interpretazione geometrica dell'onda associata con una particella quantistica nell'ambito dell'approccio di de Broglie - Bohm alla meccanica quantistica.

1 - INTRODUCTION

Since the very beginning of the quantum theory, especially in its relativistic version, different interpretations of the wave - particle duality have arisen. In the original papers of de Broglie [1] a relativistic particle is associated with three different wave frequencies that reduce to one in the non relativistic approximation. E. MacKinnon [2] made very clear the difference between the waves proposed by de Broglie and the nonrelativistic

¹Research supported by MURST fund

²Dipartimento di Scienze Fisiche "Eduardo R. Caianiello", Università di Salerno, 84081 Baronissi (Salerno)

formulation of Schroedinger's quantum mechanics. De Broglie and later Bohm proposed, in the approach of a "double solution theory" [3], that the quantum waves are real physical waves: all particles are accompanied in spacetime by a real "pilot wave" $\psi = R(t, x, y, z) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(t, x, y, z) \right]$. Many efforts have been made to improve this approach, both from a theoretical point of view in the Stochastic Interpretation of Quantum Mechanics [4] and from the experimental point of view in detecting the effects of real "de Broglie pilot waves" [5]. On the contrary, in the Copenhagen interpretation, the duality problem is solved by considering not a real field but a probability wave, associated with the particle. "However - using the words of Cormier-Delanoue [6] - wave-corpucle duality still remains a conceptual concern for many physicists even if it is practically ignored by contemporary quantum theory [7]"

In the framework of a geometric interpretation of quantum mechanics, de Broglie waves are found as solutions of geodesic equations in phase space [8] or derived from a Weyl generalization of Einstein Relativity [9] or inserted in more complex models of geometric quantization [10]. In this approach, the aim of this paper is to propose a geometrical interpretation of the wave associated with a quantum particle, using a more simple way, by considering perturbations to the flat metric in the *standard* linearized Einstein field equations. The geometrical structures associated with relativistic de Broglie waves have been already studied, starting from the Klein - Gordon equation, by Synge and Vigier [11]. They argued that, for a Klein - Gordon particle, the equation of motion can be written as a geodesic equation in the metric

$$g_{\mu\nu} = [1 + (\hbar/mc)^2 \square R/R] \eta_{\mu\nu} \quad (1)$$

where $\eta_{\mu\nu} = \text{diag}(1, -1, -1, -1)$. Holland [12] generalized this model including an external electromagnetic field and stressed the problems connected with this geometric point of view. "There is no well - defined "source" of the metrical field in the physical sense that a localized mass may generate a gravitational field. Rather $g_{\mu\nu}$ carries information at each spacetime point about a whole physical process, its form being ultimately determined by solving the wave equation together with all the boundary conditions. Finally, the metrical coefficients are independent of the wave intensity and do not in general diminish in magnitude with distance in what is otherwise empty space".

The advantages of our approach are that we can solve some of these problems and we deduce our metric directly from the Einstein field equations and not from the Klein - Gordon equation.

Our procedure can also be understood as a proposal to include quantum corrections into the standard solutions of the linearized Einstein field equations of General Relativity.

2 - THE GEOMETRIC INTERPRETATION

The goal can be obtained by starting from the well known theory of gravitational waves. We expect, in fact, quantum corrections to be very small so that we can write the metric tensor as the Minkowski metric plus a perturbation

$$g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}(x), \quad (2)$$

where $|h_{\mu\nu}| \ll 1$. From the standard theory we know that the linearized Einstein field equations in vacuo lead to

$$\square h_{\mu\nu} = 0 \quad (3)$$

if the Lanczos conditions

$$\partial_\mu \left(h_\nu^\mu - \frac{1}{2} \delta_\nu^\mu h \right) = 0 \quad (4)$$

are satisfied.

The solution of the classical theory is

$$h_{\mu\nu} = e_{\mu\nu} \psi = \text{Re} [e_{\mu\nu} A \exp(-iK_\mu x^\mu)] \quad (5)$$

where $e_{\mu\nu}$ is the polarization tensor, A is a constant such that $A \ll 1$ and $K^\nu \equiv (\omega/c, \vec{k})$ satisfies $K_\nu K^\nu = 0$.

In this paper we are looking for de Broglie - like solutions and we start with the ansatz

$$h_{\mu\nu} = N \partial_\mu \partial_\nu \psi. \quad (6)$$

where

$$\psi = R(t, x, y, z) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(t, x, y, z) \right]$$

and R, S are functions to be determined. We consider the case of a free particle moving with the classical constant momentum $(P^\nu)_{cl} = m\gamma(c, \vec{v}) = (E/c, \vec{p})$ in flat spacetime with an associated wave ψ . We neglect the back - reaction of $h_{\mu\nu}$ on the motion of the source.

Using (6), the equations (3) and (4) are automatically satisfied by the solution of $\square\psi = 0$ if the Schwarz theorem on the commutation of partial

derivatives is satisfied. This equation can be split into its real and imaginary part

$$\eta^{\alpha\beta}(\partial_\alpha S)(\partial_\beta S) = \hbar^2 \frac{\square R}{R} \quad (7)$$

$$\partial_\mu J^\mu = 0, \quad (8)$$

where

$$J^\mu = \rho u^\mu = R^2 \left(-\frac{1}{m} \partial^\mu S \right) \quad (9)$$

and (8) represents the conservation of the probability current.

In the framework of the de Broglie - Bohm interpretation of quantum mechanics [3] the momentum P^ν of a particle of rest mass m is related to the phase S of a wave field in such a way that the guiding formula

$$P^\mu = -\partial^\mu S \quad (10)$$

holds. This relation, typical of a de Broglie wave, is obtained if in the equation (7) we look for solutions that satisfy the equation:

$$\frac{\square R}{R} = \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2. \quad (11)$$

In this way eq. (7) becomes

$$\eta^{\alpha\beta}(\partial_\alpha S)(\partial_\beta S) = m^2 c^2 = P_\mu P^\mu \quad (12)$$

which is recognized as the Hamilton - Jacobi equation for a relativistic particle in flat spacetime. As the velocity is constant, we have from (10)

$$S = -P^\mu x_\mu \quad (13)$$

where P^ν is the classical relativistic four-momentum $(P^\nu)_{cl}$ and the de Broglie relations $P^\nu = \hbar K^\nu$ hold.

The condition (11) is verified by the nondispersive de Broglie wave packet found by L. Mackinnon [13] in a different context. He found

$$R = A \frac{\text{singr}}{gr} \quad (14)$$

where $g = mc/\hbar$ and

$$r = \sqrt{\gamma^2(x - vt)^2 + y^2 + z^2}$$

is the distance from the particle position, so that

$$\psi = A \frac{\text{singr}}{gr} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (Et - px) \right] \quad (15)$$

is the Lorentz boost of the solution

$$\phi = A \frac{\text{singr}'}{gr'} \exp(-i\omega t'), \quad (16)$$

where $r' = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ and $\omega = cg$.

He pointed out [14] that (15) is a solution of the wave equation $\square\psi = 0$ (as already emphasized by de Broglie [15]) and suggested that a matter wave may prove to be as real as an electromagnetic wave, but he did not point out the possible connection of this solution with the oscillation of the spacetime geometry. Hence we can consider as ψ the Mackinnon solution, just outside the radius of the source so that we can avoid the singularity in $r = 0$. The choice of the constant N in (6) in the form $N = g^{-2}$ is dictated by dimensional constraints. Using (15) in (6), the real part of the metric perturbation becomes, to the first order in \hbar ,

$$h_{\mu\nu} = -A \frac{\text{singr}}{gr} \left(\partial_{\mu} r \partial_{\nu} r + \frac{P_{\mu} P_{\nu}}{m^2 c^2} \right) \cos(S/\hbar) - A \frac{\text{cosgr}}{gr} \left[\frac{(\partial_{\nu} r) P_{\mu} + (\partial_{\mu} r) P_{\nu}}{mc} \right] \sin(S/\hbar). \quad (17)$$

In this way a de Broglie wave packet acquires a clear geometric meaning as a solution of the linearized Einstein field equations.

The tensor (17) can also be obtained by using (16) in (6)

$$h_{00} = -A \frac{\text{singr}'}{gr'} \cos(\omega t'), \quad (18)$$

$$h_{0i} = -A \frac{\text{cosgr}'}{gr'} \partial_i r' \sin(\omega t'), \quad (19)$$

$$h_{ij} = -A \frac{\text{singr}'}{gr'} \partial_i r' \partial_j r' \cos(\omega t'), \quad (20)$$

and then performing the coordinate transformation

$$h'_{\mu\nu} = h_{\alpha\beta} \frac{\partial \xi^{\alpha}}{\partial x^{\mu}} \frac{\partial \xi^{\beta}}{\partial x^{\nu}} \quad (21)$$

on $h_{\mu\nu}$, where ξ^μ and x^μ are related by a Lorentz boost in the x - direction. So (18 - 20) represent the metric perturbation in the particle rest frame and (17) is the geometry seen by all the observers moving with a constant velocity v with respect to the particle.

Using (21) we can perform a transformation of the tensor (18 - 20) in spherical coordinates (t, r, θ, φ) . The only nonzero components are

$$h_{oo} = h_{11} = -A \frac{\sin gr'}{gr'} \cos(\omega t'), \quad (22)$$

$$h_{o1} = h_{1o} = -A \frac{\cos gr'}{gr'} \sin(\omega t'). \quad (23)$$

Note also that (17 - 20, 22, 23) preserve the classical limit because when $\hbar \rightarrow 0$ the quantum perturbations disappear and $g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu}$. The same result is obtained also in the limit $m \rightarrow \infty$ or $r \rightarrow \infty$. Hence we have obtained an asymptotically flat geometry and we have solved, at least in the case of a free particle, one of the main problems pointed out by Holland [12].

3 - CONCLUSIONS

We have found in the metric (17) quantum corrections to the usual classical geometry and we can interpret this solution as a perturbation of the background geometry created by the existence of a massive particle. As in the Schwarzschild case, the metric holds in the vacuum outside the source that is localized in a spacetime region of the order of its Compton wavelength, on the peak of a de Broglie wave packet. The peculiarity of the form (6) is in the vanishing of the energy - momentum vector of the matter and fields in Cartesian coordinates. Actually, following the notations of Landau and Lifshits [16],

$$\Pi^\mu \equiv \frac{1}{c} \int \partial_\gamma h^{\mu\nu\gamma} dS_\nu = 0 \quad (24)$$

because

$$h^{\mu\nu\gamma} \equiv \partial_\delta \left[\frac{c^4}{16\pi G} (-g)(g^{\mu\nu} g^{\gamma\delta} - g^{\mu\gamma} g^{\nu\delta}) \right] = 0$$

if we consider that ψ in (6) is a solution of $\square\psi = 0$. In order to obtain this result and to preserve the spherical symmetry of the Mackinnon solution a high price has been paid: the ansatz (6) leads to a solution that can

be gauged away by a suitable coordinate transformation of the form $x^{\mu'} = x^{\mu} + \xi^{\mu}(x)$, leading to $h'_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \partial_{\nu}\xi_{\mu} - \partial_{\mu}\xi_{\nu} = 0$ and such that $\square\xi^{\mu}(x) = 0$.

Actually it is possible to find other de Broglie-like solutions of the linearized field equations [17] without this fault, but also without the property (24) and the spherical symmetry. Hence, from the classical point of view, the solution (17) is unphysical because "in classical physics the field strength are regarded as basic physical quantities, and the potentials as mathematical auxiliary quantities [18]", but "the geometrical point of view shows that this is narrow an interpretation. The connection is a geometric object and so the potential should be regarded as physical [19]".

Since 1959 Aharonov and Bohm [20] have pointed out that a quantum particle shows effects of an electromagnetic potential even in a region of vanishing field. They are intrinsically quantum mechanical effects with no analogue in classical theory so "...in quantum theory a more careful discussion of the part played by potentials is required [18]". But de Broglie waves themselves are quantum mechanical effects so why could they not be derived from a "pure gauge" of the gravitational field?

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Giorgio Papini for very useful discussions.

REFERENCES

1. L.de Broglie, *Philosophical Magazine* **47**, 446 (1924); Ph.D thesis on *Recherches sur la theorie des quanta* also published in *Annales de Physique* **3**, 22 (1925).
2. E.MacKinnon, *Am.J.Phys.* **44**, 1047 (1976).
3. L. de Broglie, *Jour. de Phys.* **5**, 225 (1927); D.Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 166 and 180 (1952); L. de Broglie, *Nonlinear wave mechanics* (Elsevier, Amsterdam, 1960); J.P.Vigier, *Found. Phys.* **21**, 125 (1991); P.R. Holland, *Phys. Rep.* **224**, 95 (1993).
4. Ph.Gueret and J.P.Vigier, *Found.Phys.* **12**, 1057 (1982).

5. L.J.Wang, X.Y.Zou and L.Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1111 (1991); X.Y.Zou, T.Grayson, L.J.Wang and L.Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3667 (1992).
6. C. Cormier-Delanoue, *Found.Phys.* **25**, 465 (1995).
7. P.W.Milonni, *The wave - particle dualism* (Reidel, Dordrecht, 1984) p.27; E.T.Jaynes, *Foundation of Radiation theory and Quantum Electrodynamics* (Plenum, New York, 1980) p.37.
8. E.R.Caianiello, *Lett. Nuovo Cimento* **35**,381 (1982); *La Rivista del Nuovo Cimento* **15** n.4 (1992); E.R.Caianiello, G.Marmo and G.Scarpetta, **36**, 487 (1983); **37**, 361 (1983).
9. E.Santamato, *Phys. Rev. D* **29**, 216 (1984) and **D 32**, 2615 (1985).
10. See for example: N.M.J.Woodhouse, *Geometric Quantization* (Clarendon Press, Oxford, 1980); E.Prugovecky, *Quantum Geometry* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
11. J.L.Synge, *Geometrical Mechanics and de Broglie Waves* (University Press, Cambridge, 1954); J.P.Vigier, *C.R. Acad. Sci. Paris* **266**, 598 (1968).
12. P.R.Holland, *Found. Phys.* **17**, 345 (1987).
13. L.Mackinnon, *Found.Phys.* **8**, 157 (1978); *Lett. Nuovo Cimento* **31**, 37 (1981).
14. L.Mackinnon, *Lett. Nuovo Cimento* **32**, 311 (1981).
15. L.de Broglie, *C.R. Acad. Sci.* **180**, 498 (1925).
16. L.D.Landau and E.M.Lifshits, *The classical theory of fields* (Pergamon Press, London, 1971), chapt. XII.
17. A.Feoli and G.Scarpetta, *Found. Phys.* submitted.
18. W.H.Furry and N.F.Ramsey, *Phys. Rev.* **118**, 623 (1960).
19. M.F.Atiyah, *Collected Works, vol. 5: Gauge Theories* (Clarendon Press, Oxford, 1988) chapt. I.
20. Y.Aharonov and D.Bohm, *Phys. Rev.* **115**, 485 (1959).

NOTE PER GLI AUTORI

Il Rendiconto pubblica, di norma in italiano, le comunicazioni fatte dai soci in una delle adunanze ordinarie dell'Accademia. I soci possono presentare anche lavori di altri autori. In questo caso l'accettazione della nota per la pubblicazione è condizionata al parere favorevole di una commissione designata dall'Accademia.

La nota dovrà essere presentata in triplice copia, pronta per la riproduzione fotografica alla stessa grandezza. Ciò richiede che la sua stesura sia conforme al modello che è riportato in Appendice al volume annuale ed esclude che si possano apportare modifiche.

I dattiloscritti devono essere su carta bianca in buona qualità e la parte scritta deve essere contenuta in un rettangolo di 12.5 x 19 cm.. Si suggerisce l'uso di una stampante laser. I disegni di formule e grafici non possono essere accettati se prodotti a mano libera; devono essere ad alto contrasto e non superare, insieme alle intestazioni e alle didascalie, il rettangolo di scrittura della pagina. Le fotografie, anche di grafici e disegni, devono essere in carta lucida ad alto contrasto e già inserite nel manoscritto. In alternativa può essere lasciato libero lo spazio occorrente per l'effettivo inserimento della figura all'atto della riproduzione e le figure presentate in allegato. Le fotografie a mezzi toni e quelle a colori devono rispondere a criteri di riproducibilità ed essere utilizzate solo se necessarie per la completezza dell'esposizione. Le intestazioni delle figure e le eventuali didascalie non devono confondersi con il testo. Ogni pagina, inclusa la prima, deve essere numerata progressivamente con il numero in matita blu inserito in basso a destra, oltre il riquadro dello scritto. I riferimenti bibliografici possono essere indicati nel testo numericamente, in ordine di citazione, o per autore, mantenendo la stessa presentazione nella Sezione Riferimenti bibliografici (References). In ogni caso dovranno riportare nell'ordine necessariamente: i nomi degli autori, l'anno di pubblicazione, il titolo completo, il titolo della rivista, il numero e la pagina di inizio e di fine del lavoro. La struttura del dattiloscritto, i caratteri grafici da utilizzare, le loro grandezze e le spaziature sono indicate nell'esempio in Appendice.

I dattiloscritti non conformi alle norme previste non potranno essere accettati per la pubblicazione.

Saranno forniti gratuiti 25 estratti senza copertina, se vi è un solo autore, 50 estratti in caso di più autori. Ulteriori estratti e/o l'aggiunta della copertina sono a carico degli autori che ne dovranno fare richiesta esplicita all'atto della presentazione del dattiloscritto per la opportuna comunicazione preventiva all'editore che comunicherà l'ammontare della spesa.

APPENDICE

NORME PER LA STESURA DI UN DATTILOSCRITTO

Prima pagina.

Si lasciano vuoti quattro righi dall'alto.

Titolo: **Grassetto, Times New Roman (TNR) 13 con testo centrato.**

**La Secca delle Formiche di Vivara
(canale d'Ischia, Campania)
Osservazioni Geomorfologico-strutturali e Faunistiche**

A distanza di 1 rigo digitare gli autori della nota con **caratteri TNR 11:**

Nota di Vincenzo Rosso¹, Nicola Verde² e Pasquale Bianco^{1,*}

A distanza di 0.5 rigi digitare il nome del presentatore e la data dell'adunanza con **caratteri TNR 9:**

Presentata dal socio Michele Russo
(Adunanza del 6 febbraio, 1999)

A distanza di 1.5 rigi digitare in lingua inglese le Key words con **caratteri TNR 9** come indicato:

Key words: stratigraphy, island, DNA, proteinase, etc.

A distanza di 0.5 rigi digitare, come indicato, due riassunti con **caratteri TNR 9** di cui uno in italiano e l'altro in inglese:

BIBLIOGRAFICI (REFERENCES). I riferimenti, di cui si forniscono esempi per periodici e libri, vanno scritti in **TNR 9 con i titoli in corsivo:**

Hudson, T.H. and Grillo, F.G. (1993) *Reactivation of an inactive human X chromosome*. Science, 230, 157-163.

Abrahams, R. and Marsden, J. (1978) *Foundation of mechanics*. Benjamin, New York, NY

Eventuali Ringraziamenti (Acknowledgements) per finanziamenti o altro vanno inseriti a piè di pagina al termine di RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI usando **TMS 9**.

Es:

Acknowledgements: i contributi economici, i ringraziamenti per notizie, altro.

Ricordare che come note a piè pagina della prima pagina, dopo una linea di divisione, vanno inseriti in **Times New Roman 9** i richiami e le eventuali annotazioni riguardanti il titolo e gli autori come nell'esempio:

¹ Dipartimento 1, indirizzo 1; Dipartimento 2, indirizzo 2 e così per i vari numeri che nel titolo distinguono gli autori.

* Author to whom correspondence should be addressed (Autore a cui indirizzare la corrispondenza)

Esempio di prima pagina

**Analisi sismologiche fatte
nella terra d'Otranto nel decennio 1970-1980**
Nota di Vincenzo Rosso¹, Nicola Verde² e Pasquale Bianco^{1*}

Presentata dal socio Michele Russo
(Adunanza del 6 febbraio, 1999)

Key words: : stratigraphy, Apulia, protein, hemoglobin etc.

Abstract - Abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified; abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified; abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified; abstract written in English language, in Times New Roman 9, justified;

Riassunto - Scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano; scritto giustificato in Times New Roman 9, in italiano.

1 - INTRODUCTION

Primo capoverso dell'introduzione primo capoverso dell'introduzione, primo capoverso dell'introduzione.

(Al termine della prima pagina, a piè pagina si inserisce)

^{1,2}.. Indirizzi e le varie affiliazioni; tanti quanti necessari per i vari autori

* Author to whom correspondence should be addressed

(qui termina la nota a piè pagina e la pagina 1)

