

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE E ARTI IN NAPOLI

RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV - VOL. LXXIV - ANNO CXLVI

(2007)



LIGUORI EDITORE

.....

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE E ARTI IN NAPOLI

RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE
FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV - VOL. LXXIV - ANNO CXLVI

(2007)

LIGUORI EDITORE

La pubblicazione è stata resa possibile dai contributi
– della Regione Campania
– della Fondazione Banco di Napoli
– della Università di Napoli “Federico II”

N. 74 - Dicembre 2007

ISSN 0370-3568

Nessuna parte di questa pubblicazione può essere tradotta, riprodotta, copiata o trasmessa senza l'autorizzazione scritta dell'Editore. Il regolamento per l'uso dei contenuti e dei servizi forniti dalla Casa Editrice Liguori disponibile al seguente indirizzo internet:

http://www.liguori.it/politiche_contatti/default.asp?c=legal

Fotocopie per uso personale del lettore possono essere effettuate nei limiti del 15% di ciascuna pubblicazione. Le riproduzioni ad uso differente da quello personale potranno avvenire, per un numero di pagine non superiore al 15% per pubblicazione, solo a seguito di specifica autorizzazione rilasciata da AIDRO, via delle Erbe, n. 2, 20121 Milano, telefax 02 809506, e-mail segreteria@aidro.org

© 2007 by Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche 2007

Tutti i diritti sono riservati

Prima edizione italiana Dicembre 2007

Finito di stampare in Italia nel mese di Dicembre 2007 da OGL - Napoli

ISBN-13 978 - 88 - 207 - 4232 - 4

La carta utilizzata per la stampa di questo volume inalterabile, priva di acidi, a pH neutro, conforme alle norme UNI EN Iso 9706 α , realizzata con materie prime fibrose vergini provenienti da piantagioni rinnovabili e prodotti ausiliari assolutamente naturali, non inquinanti e totalmente biodegradabili.

INDICE

R. Sersale - <i>L'Aggiunta di gesso al cemento Portland: funzione e meccanismo d'azione</i>	pag. 1
G. Chieffi - <i>Duecento anni dall'istituzione a Napoli della prima cattedra di zoologia in Italia (1806-2006)</i>	» 11
R. Sersale - <i>Struttura e composizione delle scorie d'alto forno granulate ed influenza sulle proprietà e sul comportamento del cemento prodotto</i>	» 21
A. Perrotta, B. Volzone - <i>A note on a Sobolev inequality with a remainder term for functions vanishing on part of the boundary</i>	» 35
R. Sersale - <i>Le pomici vulcaniche quale aggregato per calcestruzzi leggeri</i>	» 51
E. D'Aniello, P. de Lucia - <i>On approximate/asymptotic differentiability a.e.</i>	» 61
C. Capozzoli - <i>The G-convergence of some non uniformly elliptic operators in dimension one</i>	» 75
N. Palladino - <i>Dalle Scienze matematiche e fisiche a Scienze dell'informazione</i>	» 87
L. Carbone, R. De Arcangelis - <i>Una conferenza registrata di Ennio De Giorgi*</i>	» 155
R. Sersale - <i>Il cemento di ceneri volanti alcali-attivate e la sua idoneità all'impiego per calcestruzzi</i>	» 171
A. Merlino, F. Sica, L. Mazzarella - <i>Crystallographic detection of low-frequency motions in proteins: the breathing of the β-sheet core in RNase A.</i>	» 177
V. Vitagliano, L. Costantino, G. D'Errico, O. Ortona, L. Paduano, R. Sartorio, A. Vergara - <i>The History of interferometry for measuring diffusion coefficients. The contribution of Neapolitan Group to the studies of mutual diffusion</i>	» 191
T. Alberico - <i>Sharp estimates for the weighted Maximal Operator in Orlicz spaces</i>	» 269
A. Mazzarella, R. Di Cristo, R. Viola - <i>L'Osservatorio Meteorologico di S. Marcellino - Napoli Centro: i dati dell'anno 2007</i>	» 279

* La nota viene collocata di seguito alla nota della dott.sa Palladino per esigenze di stampa a colori.

L'Aggiunta di gesso al cemento Portland: funzione e meccanismo d'azione. Gypsum in Portland Cement: Role and Action Mechanism.

Nota di Riccardo Sersale

(Adunanza del di 2 febbraio 2007)

Riassunto – Vengono puntualizzati funzione e meccanismo d'azione del gesso biidrato, addizionato, in modesta quantità, al cemento Portland, al fine di conseguire un rallentamento del processo di presa che dia il tempo di gettare malte e calcestruzzi, normalizzando anche lo sviluppo della resistenza meccanica.

Viene seguito il processo di presa del cemento Portland privo di gesso e la relativa modifica prodotta dalla sua aggiunta, attribuendo, in massima parte, il rallentamento conseguito non più alla ricristallizzazione dell'ettringite microcristallina, ma, più propriamente, all'inizio della formazione del silicato di calcio idrato.

Si discutono infine tipi e caratteristiche dei gessi addizionati al cemento Portland, con particolare riferimento all'influenza sul processo di presa delle impurezze che essi recano ed alle cause che possono determinare prese anomale (falsa presa e presa all'aria), indicando altresì possibili regolatori della presa.

Parole chiave: Cemento Portland. Gesso. Processo di presa.

Summary – The role and the action mechanism of gypsum added to Portland cement in moderate amount, in order to effectively retard setting course, allow mortars and concrete casting and govern mechanical strength development, have been precisely defined.

Setting course of free-gypsum Portland cement and the related modification due to gypsum addition, have been followed, ascribing firstly the set regulation no longer to the recrystallization of microcrystalline ettringite, but rather to the onset of calcium silicate hydrate formation.

Types and distinctive features of gypsums added to Portland cement, influence on setting course of the impurities in gypsum sources, factors promoting anomalous sets (false and air sets), and possible alternative set regulators, have been finally discussed.

Key words: Portland Cement. Gypsum. Setting course.

Premessa

La pietra da gesso (solfato di calcio biidrato: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) è largamente diffusa in natura.

È solubile in acqua alla temperatura ordinaria in ragione di circa 2.5 g/l e tale solubilità aumenta in presenza di sali alcalini. Riscaldata al di sopra di 97°C perde acqua, dapprima solo parzialmente e forma l'emidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, noto anche come gesso d'opera. Per ulteriore riscaldamento dà l'anidrite solubile (emidrato deidratato o $\gamma\text{-CaSO}_4$). Essa si forma a poco a poco al di sopra di 120°C e finalmente, intorno a $200\text{-}300^\circ\text{C}$, si converte in anidrite insolubile che esiste anche in natura. L'anidrite solubile, in aria umida, si converte rapidamente in emidrato.

Se non troppo fortemente riscaldato per deacquificarlo, l'emidrato è suscettibile di riprendere l'acqua di cristallizzazione, cosicché, impastato con poca acqua, si trasforma in una massa coerente di gesso cristallino e fa presa.

Il solfato di calcio è uno dei sali abbondantemente disciolti nell'acqua marina e, essendo relativamente poco solubile, è il primo composto che si separa per evaporazione.

L'emidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), ottenibile per disidratazione parziale della pietra da gesso, può presentarsi in due modificazioni cristalline: alfa e beta. Non si tratta di modificazioni cristalline diverse, ma di due forme differenti solo per dimensione e grado di perfezione dei cristalli. L'emidrato beta si forma quando la disidratazione della pietra da gesso si compie in ambiente secco. Pertanto si origina, di regola, nella cottura della pietra da gesso in aria e costituisce il componente normale del gesso d'opera.

E. Candlot a Parigi(1), nel corso di ricerche espletate nel 1890, fu tra i primi a porre in luce che l'alluminato tricalcico del clinker reagiva con il gesso per formare ettringite, la forma di alta solfatazione del solfoalluminato di calcio idrato, che si trova anche in natura ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$). Essa si forma anche per attacco esterno del calcestruzzo in opera, quando cioè soluzioni di solfato aggrediscono un calcestruzzo idratato ed indurito. Per tale ragione ha preso anche il nome di "bacillo del Portland". Esiste anche una forma di bassa solfatazione del solfoalluminato di calcio idrato ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) che fu scoperta nel 1929 (2). Entrambi le forme si producono per azione del solfato di calcio sulle soluzioni di alluminato di calcio.

Meccanismo ed azione del gesso biidrato in seno al cemento Portland

Il gesso addizionato al cemento influenza non solo il tempo di presa, ma anche lo sviluppo di resistenza meccanica e la stabilità di volume. Tali influenze si sviluppano in maniera diversa, a seconda della stagionatura del manufatto.

Sembra verosimile supporre che tali effetti siano il risultato di dipendenze differenti che si determinano in maniera diversa, anche ad opera dei solfati alcalini.

Non solo la quantità, ma anche la velocità di dissoluzione del gesso influenza lo sviluppo della resistenza meccanica.

Con riferimento alla stabilità di volume, l'espansione fra 1 e 7 giorni aumenta, di regola, al crescere del contenuto di SO_3 . Mehta (3) ha avanzato l'ipotesi che le particelle di ettringite colloidale, cariche negativamente, attraggano molecole polari d'acqua. Esse, circondando l'ettringite, producono una repulsione fra le particelle e provocano espansione.

E. Candlot, come già sottolineato, fu tra i primi a scoprire l'azione ritardante del gesso sull'idratazione dell'alluminato tricalcico del clinker, attraverso la formazione di ettringite (4).

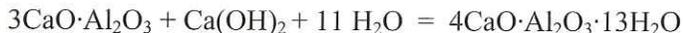
Per effetto di questa scoperta il gesso cominciò ad esser macinato insieme al cemento Portland, al fine di regolare la presa e migliorare lo sviluppo di resistenza meccanica. A partire poi dal 1930 l'aggiunta di gesso al clinker è stata accolta nelle Norme Standard di tutto il mondo.

Quando il clinker di cemento Portland viene macinato da solo e miscelato, da solo, con l'acqua, l'alluminato tricalcico che contiene reagisce rapidamente con l'acqua, con il contributo, sempre più determinante, degli altri costituenti: il silicato tricalcico, la fase ferrica ed il silicato bicalcico (5). Se il contenuto di alluminato tricalcico è piuttosto elevato e se la superficie specifica è abbastanza alta, si determina una presa rapida. L'alluminato reagisce rapidamente con l'acqua per formare C_4AH_{13} (idrocalumite), una fase in lamine esagonali (6), stabile in ambiente ad alto contenuto di calce.

La reazione, accompagnata dall'idratazione di altre fasi, comporta un innalzamento considerevole della temperatura, cui fa seguito un indurimento irreversibile che è indizio di presa rapida.

La solubilità dei solfati alcalini è normalmente maggiore di quella del solfato di calcio. Pertanto l'acqua interstiziale può contenere notevole quantità di ioni solfato in soluzione e molto pochi ioni calcio. In questo caso l'ettringite non può formarsi e si possono presentare problemi di presa rapida.

La reazione che normalmente innesca tale presa è appunto l'idratazione della fase alluminatica ad idrocalumite, in ambiente ad alto contenuto di calce:



Tale reazione è desiderata soltanto per cementi Portland a superficie specifica molto elevata ed a rapidissimo indurimento.

Al fine di far procedere per gradi il decorso della presa ed avere il tempo necessario a gettare malte e calcestruzzi, è oggi prassi normale co-macinare il clinker con aggiunta di modeste quantità di gesso biidrato, intorno al 5%, poiché la pietra da gesso viene generalmente impiegata tal quale.

È buona norma procedere al calcolo del quantitativo ottimale di gesso, per ottenere buona prestazione meccanica ed appropriata richiesta d'acqua.

Secondo Lerch (2) il contenuto di SO_3 che consente di raggiungere il più alto valore di resistenza meccanica a 28 giorni, insieme alla più piccola variazione di volume, per indurimento all'aria o in acqua, dipende dalla finezza di macinazione e dal contenuto di alcali e di alluminato tricalcico.

Per la determinazione del quantitativo di solfato di calcio ottimale richiesto da un determinato cemento Portland, sono importanti sia la quantità totale di SO_3 , sia la sua velocità di dissoluzione.

Nel processo di macinazione della miscela Portland-gesso, la quantità di quest'ultimo si disidrata largamente e forma l'emidrato rapidamente solubile. Il comportamento meccanico del cemento risulta una funzione del grado di disidratazione del gesso. Una reidratazione rapida dell'emidrato, all'atto della miscelazione del cemento con l'acqua, può dare origine ad una falsa presa. Ciò diviene un problema soltanto quando il grado di disidratazione che si determina nel mulino di macinazione raggiunge l'85-90%.

Nel corso della macinazione della miscela clinker-gesso, la temperatura all'interno del mulino deve essere attentamente controllata, perché può superare i 110°C e promuovere il passaggio del biidrato ad emidrato. In alcuni casi, al fine di limitare l'aumento di temperatura nel mulino nel corso della macinazione finale, è stata spruzzata acqua all'interno del mulino di macinazione, per reidratare a gesso l'eccesso di emidrato che sarebbe responsabile di falsa presa. È stato constatato che un 40-50% di trasformazione del gesso ad emidrato costituisce l'optimum (7). Con le moderne tecnologie, però, nella macinazione non si raggiungono temperature preoccupanti.

L'entità di disidratazione raggiungibile in un mulino a cemento, dipende dalla temperatura, ma anche dall'umidità relativa nel mulino. L'emidrato formato non accusa l'esatta composizione indicata dal nome, poiché la medesima struttura cristallina, con modeste variazioni solo nelle dimensioni della cella elementare, consente una variazione del contenuto d'acqua del solfato compresa fra 0.01 e 0.63. Si è dato il nome di "anidrite solubile" al solfato di calcio che reca tale più basso contenuto di acqua. Per semplice variazione di umidità relativa, l'anidrite solubile può subire una conversione, poiché molecole d'acqua possono entrare, od abbandonare, la struttura, esattamente come nelle zeoliti.

I fenomeni che presiedono alla presa ed all'indurimento possono essere così riassunti.

Per effetto dell'impasto con acqua i granuli di cemento si trovano circondati e separati l'uno dall'altro da un sottile velo d'acqua, con la quale iniziano subito a reagire, dando luogo, sulla loro superficie, ad uno straterello di prodotti d'idratazione. Esso aumenta continuamente di volume, a spese dei granuli e dell'acqua, sino a riempire ogni spazio disponibile fra i granelli in via d'idratazione. L'insieme dei prodotti d'idratazione, formati in gran parte da

particelle di dimensioni estremamente piccole e fortemente imbibite di acqua, dà vita ad una massa gelatinosa che, con il progredire della reazione e l'eliminazione di una parte di acqua, subisce un progressivo processo d'indurimento.

Con riferimento al ruolo del gesso va osservato che le reazioni d'idratazione dell'alluminato sono assai veloci e, in assenza di un regolatore, porterebbero ad una presa troppo rapida e, come già detto, non desiderata.

Il gesso biidrato reagisce con priorità con l'alluminato tricalcico e, successivamente, con la fase ferrica ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), per formare il solfoalluminato di alta solfatazione: l'ettringite. Dopo 8-16 ore o più, poiché il gesso viene progressivamente consumato e si forma l'idrocalumite in consistente quantità, la maggior parte del solfoalluminato di alta solfatazione si converte in quello di bassa solfatazione.

Il meccanismo di regolazione della presa da parte dell'aggiunta di gesso è stato molto dibattuto: dalla ipotesi avanzata da Kuhl (8), a quella di Rohland (9), da quella di Forsen (10), alle osservazioni di Kalousek (11) ed a quelle di Boudnikov (12).

Per lungo tempo ha predominato l'opinione in favore della formazione di ettringite, quale immediato prodotto di reazione nelle condizioni normali. Il gesso, reagendo con l'alluminato tricalcico, forma infatti ettringite, che precipita sulla superficie dei granuli di alluminato tricalcico inalterato, rallentandone l'ulteriore idratazione. Per successiva reazione fra ettringite ed alluminato tricalcico inalterato, si può anche formare monosolfoalluminato.

Più tardi è stata avanzata l'ipotesi che attribuiva la presa del cemento Portland alla ricristallizzazione dell'ettringite microcristallina (13).

Benché l'aggiunta di gesso al clinker di Portland viene praticata per assicurare un'agevole regolazione della presa, la formazione di ettringite, da sola, non sembra più l'origine determinante della presa del cemento Portland (14). Essa sembra piuttosto attribuibile all'inizio di formazione del silicato di calcio idrato (C-S-H). L'ettringite avrebbe soltanto un ruolo minore sulla presa, integrando gli effetti fisici del silicato di calcio idrato non appena prodotto. Tale ipotesi poggia sulla considerazione che non esiste alcuna correlazione, anche approssimata, fra tempi di presa iniziale e finale, da un lato, ed ammontare di ettringite prodotta, dall'altro. Se la presa fosse attribuibile alla cristallizzazione dell'ettringite microcristallina in forma di lunghi aghi, la quantità prodotta dovrebbe esser ben maggiore. La considerazione che nella presa debba esser coinvolto anche l'inizio della formazione di silicato di calcio idrato, poggia sul fatto che alcuni campioni di alite (silicato tricalcico), impastati con acqua, hanno fatto presa e sono induriti in maniera analoga alle paste di cemento Portland (15). Inoltre, molti clinker di cemento Portland, a basso contenuto di alluminato tricalcico, senza aggiunta di gesso, hanno denunziato un tempo di presa iniziale non superiore a 45 minuti ed un tempo di presa finale non superiore a 10 ore (16). Ancora, cementi Portland, senza addizione di regolatori

di presa a base di gesso, hanno denunciato una presa normale anche se, dopo idratazione, non si è formata ettringite (15).

Pertanto sulla presa rapida, in assenza di regolatore, hanno influenza determinante il contenuto di alluminato tricalcico e la finezza di macinazione. Nei cementi a presa rapida la superficie specifica supera infatti $700 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Il gesso si rivela anche un coadiuvante della macinazione e rende i clinkers, senza aggiunta di gesso, più difficili da macinare, meno lavorabili e con resistenza a compressione più bassa, a seguito del basso contenuto di solfati.

Caratteristiche dei gessi impiegati come regolatori della presa dei cementi Portland

Il gesso naturale, impiegato nella preparazione del cemento Portland, può provenire da formazioni di gesso puro, nelle quali il tenore di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ raggiunge il 98% in peso, o risultare frammisto ad altri minerali: anidrite, quarzo, calcite, dolomite, minerali delle argille, ecc., in quantità largamente variabili, in funzione della formazione di provenienza. Tali impurezze possono influenzare il comportamento del cemento cui tale gesso viene aggiunto.

L'anidrite, frammista al gesso biidrato, può esplicare un'azione favorevole, poiché, comportandosi da diluente, mitiga la presa attraverso la reidratazione a biidrato di un'aliquota di emidrato, generato dal riscaldamento che si produce per effetto della macinazione. In alcune fabbriche di cemento, l'anidrite naturale viene macinata unitamente al gesso biidrato, per migliorare le caratteristiche di lavorabilità del risultante cemento e mitigare l'eventuale falsa presa.

Calcite, dolomite e magnesite hanno un effetto assai meno sentito, ma se presenti in forte quantità in un gesso impuro, possono accelerare abbastanza la presa. Il quarzo ha normalmente un effetto trascurabile sulla presa e sulla lavorabilità.

I minerali delle argille, in particolare la montmorillonite, possono esercitare un effetto dannoso perché aumentano la richiesta d'acqua, ciò che comporta un'accelerazione della idratazione di quell'aliquota di emidrato generato dal riscaldamento prodotto in fase di macinazione della miscela clinker-gesso, aprendo la strada alla falsa presa. L'illite, pur comportandosi in maniera analoga ha un effetto meno sentito.

Gli effetti delle impurezze della pietra da gesso possono, però, esser mitigati mediante appropriata diluizione con anidrite naturale.

Molti processi portano alla produzione di residui solidi ad alto contenuto di solfato di calcio, residui che vengono denominati "gessi chimici". Rappresentano esempi di tali processi: la produzione di acidi minerali per attacco di rocce naturali con acido solforico, la neutralizzazione di acque di scarico acide in impianti a calce e calcare. Grandi quantità di gesso sono pure

prodotte per desolfurazione di gas di camino negli impianti di produzione di energia da carbone e vengono sempre più impiegate nella produzione di cemento Portland. Tali gessi prendono il nome dalle operazioni industriali dalle quali sono generati come sottoprodotto. Quello che proviene dalla produzione di acido fosforico, per attacco dell'apatite con acido solforico nell'ambito dell'industria dei fertilizzanti, prende, ad esempio, il nome di fosfogesso.

La roccia fosfatica commerciale (apatite) contiene quantità variabili di fluoruri, silice, composti di ferro ed alluminio, insieme ad altre impurezze minori. Il fosfato non reagito e la maggior parte dei contaminanti si aggiungono al solfato di calcio precipitato e l'intero complesso prende il nome di fosfogesso. Elevati tassi di utilizzazione di tale sottoprodotto si registrano in Paesi poveri di pietra da gesso, come ad esempio Giappone e Scandinavia, purché la roccia fosfatica di partenza accusi presenza di radio notevolmente inferiore a 25 pCi / grammo ($\text{pCi} = 10^{-12}$ Curie).

Il fluorogesso deriva dalla produzione di acido fluoridrico ed il solfogesso da quella della desolfurazione dei gas di camino.

Nella utilizzazione dei gessi come ritardanti della presa del cemento Portland, così come in altre applicazioni, occorre tener conto delle impurezze, le quali possono influenzare le caratteristiche di comportamento dei prodotti finiti. In tal caso si rendono necessarie opportune modifiche dei processi di produzione, od appropriati processi di purificazione, al fine di annullare le influenze sgradite. Ampie variazioni di qualità e composizione possono infatti originare significative differenze nei tempi di presa e nello sviluppo di resistenza meccanica.

In dipendenza del tipo di processo si possono formare: solfato di calcio biidrato, emidrato od anidro.

L'impiego di desolfogesso, che può anche essere un prodotto bianco molto puro, appare più sicura di quella del fosfogesso, perché sono insorti molti dubbi sulla presenza di elementi radioattivi in alcune formazioni di rocce fosfatiche. Esistono, però, nel mondo formazioni essenzialmente non radioattive, le quali possono originare un fosfogesso sicuro. Esempi ne sono le formazioni di Kola, in Russia e quelle scoperte in Sud Africa(14).

Con riferimento all'influenza dell'impiego di gessi chimici sul processo d'idratazione del cemento Portland, va osservato che fosfo- e fluoro-gessi possono incrementare fino a due, tre volte, la quantità di ettringite originata dopo due ore d'idratazione. Impiegando il desolfogesso, tale inconveniente non è stato registrato (14). Il sottolineato aumento di formazione dell'ettringite, che dipende dalle modalità di preparazione e dalla composizione del tipo di gesso impiegato, normalmente si verifica a spese della prima formazione di C-S-H.

Ancorché non possa considerarsi un sottoprodotto, l'impiego di gesso sintetico, impiegato in Sud Africa ed in Brasile, stante la scarsità di gesso naturale, ha rappresentato un successo tecnico ed economico come regolatore della presa del cemento Portland. Viene prodotto per attacco del calcare

macinato con acido solforico concentrato e la sua purezza dipende da quella del calcare di partenza.

Falsa presa

Il solfato di calcio biidrato addizionato al clinker, a temperature dell'ordine di 115-130°C raggiunte in fase di macinazione, può disidratarsi ed esser parzialmente presente in una forma più solubile che, miscelata con acqua, origina una soluzione sovrasatura rispetto al biidrato e dalla quale precipita un "gesso secondario" che produce nell'impasto una certa rigidità. Ciò ha l'effetto di produrre un indurimento della malta o del calcestruzzo e rende necessario aggiungere altra acqua, con conseguente abbassamento delle proprietà meccaniche. A tale effetto si dà il nome di "falsa presa", la quale si distingue dalla presa rapida, che è invece accompagnata da sviluppo di molto calore e nella quale l'insufficiente presenza di solfato non riesce a frenare l'idratazione dell'alluminato tricalcico che non può formare ettringite.

Mediante vigorosa agitazione risulta possibile combattere l'indurimento venuto a formarsi.

Alcuni problemi che insorgono con la falsa presa possono però esser alleviati rimpiazzando un'aliquota di biidrato con anidrite naturale. La sua funzione viene attribuita ad una idratazione diretta, che non passa, cioè, attraverso l'emidrato ed in tal modo allevia la reidratazione a gesso di quest'ultimo.

Altri problemi possono insorgere con l'addizione di solfato di calcio quando i clinkers contengono un tenore relativamente alto di SO_3 . Poiché la maggior parte delle Norme sui Cementi fissano il tenore massimo di SO_3 consentito, la quantità addizionabile è abbastanza contenuta. In tal caso esso deve trovarsi in una forma dotata di sufficiente solubilità, così da impedire l'idratazione dell'alluminato tricalcico ad idrocalumite e favorire invece la formazione di ettringite.

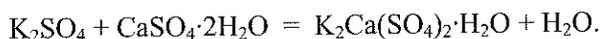
Un certo indurimento può esser anche prodotto a seguito della formazione di singenite.

($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), per reazione del solfato di potassio solubile con il gesso, con l'emidrato o con l'anidrite solubile. La singenite ha una solubilità dell'ordine di quella del gesso e, sottraendo una certa aliquota di solfato di potassio dalla soluzione, aumenta l'effetto d'indurimento.

La moderna macinazione della miscela clinker-gesso in mulini a circuito chiuso, dotati di appropriati sistemi di raffreddamento, non agevola la falsa presa.

Presa all'aria

L'esposizione ad aria umida del cemento Portland e talvolta anche il suo immagazzinamento in silos in condizioni di moderata umidità, possono generare un altro tipo di presa anomala, che si manifesta con la formazione di grumi, i quali normalmente recano elevati tenori di singenite, che viene a formarsi mediante la reazione:



L'assorbimento di umidità e di anidride carbonica dall'atmosfera sono responsabili di una parziale idratazione, che causa presa all'aria con conseguente abbassamento della resistenza a compressione. Lo sviluppo di grumi rende poi più difficile l'impasto del cemento per produrre malte e calcestruzzi.

La singenite reagisce con gli alcali ed il solfato ed entra nelle fasi che si formano a seguito d'idratazione (C-S-H ed ettringite).

Regolatori alternativi della presa del cemento Portland

È stata rivolta attenzione anche alla ricerca di possibili alternative all'impiego del gesso come regolatore della presa. Sono state proposte miscele di ligninsolfonato di calcio e bicarbonato sodico, perché si ritiene che fluidità ed elevata richiesta d'acqua del cemento Portland siano una funzione dello stato di flocculazione indotto dal gesso, che può solo esser superato dall'impiego di un superfluidificante (5). La combinazione di un additivo fluidificante (ligninsolfonato di calcio) con un accelerante (bicarbonato sodico) si è rivelata idonea a disperdere il clinker macinato, a regolare la presa, a ridurre la richiesta d'acqua, ad accelerare fortemente l'idratazione a tempi brevi e ad innalzare la resistenza meccanica. Non viene naturalmente prodotta né ettringite, né suoi analoghi.

È stato anche proposto il rimpiazzo di gesso con calcare, ma la totale sostituzione si è rivelata impraticabile, per una scarsa regolazione della presa e per una riduzione della resistenza meccanica. Nel corso dell'idratazione si originano carboalluminati di calcio idrati.

Conclusioni

Il gesso biidrato esplica una funzione determinante nella regolazione della presa del cemento Portland, nello sviluppo della resistenza meccanica, nella stabilità di volume di malte e calcestruzzi.

Il suo meccanismo d'azione come ritardante della presa, che ha costituito oggetto di lunghe ricerche e che per un po' è stato attribuito ad una ricristallizzazione dell'ettringite microcristallina, è stato rimesso in discussione.

Alla formazione di ettringite è stato riconosciuto un ruolo più limitato nel corso della presa, perché è stato suggerito che essa sia principalmente addebitabile all'inizio della formazione di silicato di calcio idrato (C-S-H).

Nella preparazione del cemento Portland il ruolo del gesso resta comunque fondamentale, sia che venga addizionato il prodotto naturale, sia un sottoprodotto industriale (gesso chimico), al fine di impedire, in tempi brevissimi, il prodursi di una presa che non lascerebbe tempo per gettare malte e calcestruzzi.

Bibliografia

1. Candlot E. Bull. Soc. Encour. Ind. Nat., 682 (1890).
2. Lerch W., Ashton F.W., Bogue R.H. Jour.Res. Natn. Bur. Stand., 2, 715 (1929).
3. Mehta P.K. Cement Concrete Res. 6, 2, 169 (1976).
4. Candlot E. Ciments et Liants Hydrauliques. Dunot, Paris (1906).
5. Bensted J. In: Advances in Cement Technology. S.N. Ghosh Ed. 307-347. Pergamon Press. Oxford (1983).
6. Sersale R. La Ricerca Scientifica. 27, 3 (1957).
7. Aitcin P.C. In: High-Performance Concrete. 112. E&FN Spon. London (1998).
8. Kuhl H. Zement, 13, 362 (1924); 21, 392, 405 (1932).
9. Rohland P. Kolloidzeitschrift, 4, 223 (1909); 8, 251 (1911).
10. Forsen L. Sym. Stockholm, 298 (1938).
11. Kalousek G.L., Jumper C.H., Tregonning J J. Jour. Res. Natn. Bur. Stand., 30, 215 (1943).
12. Budnikov P.P., Strelkov M.I. Spec. Rep. Highw. Res. Bd. 90, 447 (1966).
13. Locher F.W., Richartz W., Sprung S. Zement-Kalk-Gips, 29, 10, 435 (1976); 33, 6, 271 (1980).
14. Bensted J. Gypsum in Cements. In: Structure and Performance of Cements. II Ed. Bensted and Barnes Eds. 253-264. Spon. London (2002).
15. Bensted J. Il Cemento, 92, 2, 87 (1995).
16. Diamond S. World Cem. Techn., 11, 3, 116 (1980).

Duecento anni dall'istituzione a Napoli della prima cattedra di zoologia in Italia (1806-2006)

Nota del socio Giovanni Chieffi¹

(Presentata nell'adunanza del 2 febbraio 2007)

Key word: history of science.

Abstract – The first chair of Zoology in Italy was founded in Naples in the year 1806, at the very beginning of the French Decade, in a climate of modernization not only political, administrative and socioeconomical but also cultural. It was divided into two sections: Vertebrate Zoology and Invertebrate Zoology. The two sections were chaired by Saverio Macri and Giosuè Sangiovanni, respectively. The latter was in exile in Paris because of the revolutionary movements in 1799 and came back to Naples after having attended courses at the Museum of the Botanical Garden held by pioneers such as Cuvier, Lamarck, Geoffrey Saint-Hilaire and Lacépède. Sangiovanni was a highly estimated and loved pupil of Cuvier and Lamarck, and he brought to Naples the theory of evolution as he gathered it by attending their lectures. Since then, the chair of Zoology has seen the passage of eminent teachers and researchers to whom goes the credit of founding the chairs of Comparative Anatomy, Entomology, Genetics and the creation of the world famous *Entomological Collection "Achille Costa"* as well as the *Italian Central Helminthological Collection "Francesco Saverio Monticelli"*, both of which are currently held at the Museum of Zoology. After the year 1873, the history of Zoology in Naples runs in parallel and entwines with that of the Zoological Station when it was founded by Anton Dohrn.

Riassunto – All'inizio del Decennio Francese, in un clima di modernizzazione non solo sul piano politico-amministrativo ed economico sociale, ma anche sul piano culturale, nel 1806, per Decreto di Giuseppe Bonaparte, venne istituita a Napoli la prima cattedra di Zoologia in Italia, ripartita nei due insegnamenti di Zoologia dei Vertebrati e Zoologia degli Invertebrati, coperti rispettivamente da Saverio Macri e Giosuè Sangiovanni. Quest'ultimo esule a Parigi a seguito dei moti rivoluzionari del 1799, rientrava a Napoli dopo aver frequentato presso il Museo del Giardino delle Pianta i corsi di valentissimi professori quali Cuvier, Lamarck, Geoffroy Saint-Hilaire e Lacépède. Il Sangiovanni, allievo caro e stimato di Cuvier e Lamarck, portò a Napoli la teoria evoluzionista raccolta dalla viva voce dei Maestri. Sulla cattedra di Zoologia si sono succeduti valentissimi docenti e ricercatori cui si deve l'istituzione, per la prima volta in Italia, dell'insegnamento dell'Anatomia Comparata, della Entomologia e delle famose: *Collezione Entomologica "Achille Costa"*, e *Collezione Elmintologica Centrale Italiana "Francesco Saverio*

¹ Dipartimento di Medicina sperimentale, Seconda Università di Napoli, Via S. Maria di Costantinopoli 16, 80138 Napoli.

Monticelli", conservate presso il Museo di Zoologia. Dopo il 1873, la storia della Zoologia napoletana si intreccia con quella della Stazione Zoologica inaugurata in quell'anno da Anton Dohrn.

La ricorrenza del bicentenario della istituzione a Napoli della prima cattedra di Zoologia in Italia non poteva, non doveva passare inosservata per il suo significato storico. Agli inizi dell'800 la ricerca biologica a Napoli risentiva delle opere di Galilei, Cartesio, Newton e dei grandi ingegni dell'illuminismo napoletano, che può ben identificarsi con quello italiano, essendo stata Napoli nel '700 una capitale non solo politica, ma a tutto diritto anche scientifica. La risonanza dell'illuminismo napoletano fu principalmente dovuta al carattere internazionale che la città andava assumendo e quindi ai contatti che intratteneva con le maggiori capitali europee, con i centri di pensiero e di ricerca all'epoca rappresentati dalle Accademie, come la Royal Society in Inghilterra. Fu il periodo felicissimo in cui fiorirono gli insegnamenti della matematica, delle scienze naturali e della medicina, che risentirono della rivoluzione scientifica in atto nell'Europa, rivoluzione che portò a una completa trasformazione della società. E ciò grazie alla nuova intelligenza napoletana, che formatasi alla scuola del Genovesi, fornì, entro il panorama europeo, un esempio di raro equilibrio tra istanze ideali e adesione rigorosa della metodologia scientifica, dimostrato dal rafforzamento degli insegnamenti della matematica, della fisica e della chimica.

La celebrazione dell'istituzione a Napoli della prima cattedra di Zoologia in Italia, fa parte di quella dedicata all'inizio del Decennio Francese a Napoli, organizzata dall'Istituto Italiano per gli Studi Filosofici di concerto con l'Università di Napoli Federico II, la Seconda Università di Napoli e l'Istituto Universitario Orientale, cui è stato già dedicato nel marzo del 2005 un Convegno Internazionale; Decennio Francese che rappresenta un momento importante per lo sviluppo del Mezzogiorno in quanto provocò un mutamento rivoluzionario essenziale per creare nuove sintesi e avviare il processo storico su binari nuovi. Infatti Napoli e il Mezzogiorno d'Italia vennero investiti da un impetuoso processo di modernizzazione non solo sul piano politico-amministrativo ed economico-sociale, ma anche sul piano culturale. Per le scienze, in particolare, il momento fu decisivo. In proposito scrive Riccardo De Sanctis, storico della scienza: "*...È in questi anni che gran parte delle discipline trova una propria autonomia. La scienza, in quanto conoscenza della natura, si separa definitivamente dalla filosofia, e incomincia ad esaminare il mondo dividendo nettamente i diversi campi di indagine. Ogni disciplina prende ora in considerazione soltanto un settore; si specializza, in altre parole, anche se poi confronta i risultati con quelli di altri studi e spesso si avvale dei metodi di altri rami della ricerca...*".

Limitando il nostro excursus agli studi zoologici, l'importanza della riforma dell'insegnamento delle Scienze Naturali voluto da Giuseppe Bonaparte è così ricordato dal quotidiano IL PUNGOLO del 23 dicembre 1906²: "...Fin dal 1735 esisteva nell'Università di Napoli una Cattedra di Storia Naturale. Per la riforma universitaria di Giuseppe Bonaparte, questa Cattedra fu scissa nelle due di Mineralogia e Zoologia. S'integrò così ... nella Facoltà di Scienze Naturali, per volere di legge, la Cattedra di Zoologia, che risulta essere la prima autonoma, istituita in Italia.... La Cattedra di Zoologia fu dapprima ripartita nei due insegnamenti di Zoologia dei Vertebrati (che fu affidata a Saverio Macrì, studioso di Biologia marina) e in quello di Zoologia degli Invertebrati data a Giosuè Sangiovanni..."³. Sangiovanni ottenne, con decreto del 1807, che il titolo della sua cattedra fosse cambiato in cattedra di Anatomia Comparata, la prima istituita in Italia. Per inciso, la cattedra di Anatomia Comparata scomparve con la riforma del 1811, per ricomparire in progetto nel 1832, ed essere ripristinata, dopo 50 anni, nel 1861, e assegnata per pubblico concorso, a Paolo Panceri.

Entriamo idealmente, nel 1806, nell'Istituto di Zoologia della Università di Napoli che, insieme agli altri Istituti della Facoltà di Scienze, era situato nel maestoso Collegio del Salvatore che venne occupato dall'Università di Napoli in seguito allo scioglimento della Compagnia di Gesù. Nell'androne d'ingresso di via Paladino v'è una lapide che suona di ringraziamento a Papa Clemente XIV che, abolendo la Compagnia di Gesù, permetteva all'Università di Napoli di acquisire nuovi spazi; infatti vi è scritto: "A Papa Clemente XIV che con bolla del 21 luglio 1773 aboliva la Compagnia di Gesù, l'Università di Napoli il 21 luglio 1873 pone questa lapide". Nel Collegio dei Gesuiti, ancora oggi troviamo alcuni laboratori biologici, essendosi trasferita la Facoltà di Scienze nella nuova magnifica sede di Monte S. Angelo. In questi maestosi locali del Collegio del Salvatore due secoli fa i Professori Giosuè Sangiovanni e Saverio Macrì insegnavano Zoologia.

² IL PUNGOLO. *Pel primo centenario della cattedra di zoologia*. Domenica 23 dicembre 1906. Notizia riportata più brevemente da: IL MATTINO, ROMA, IL GIORNO.

Una breve cronaca della cerimonia della celebrazione del primo centenario della istituzione a Napoli della prima Cattedra di Zoologia in Italia è riportata anche in "L'UNIVERSITÀ ITALIANA. RIVISTA DELL'ISTRUZIONE SUPERIORE": *Pel centenario della cattedra di zoologia nella R. Università di Napoli*. Anno VI: 57-58, 1907. Nonostante una approfondita ricerca bibliografica, non è stato possibile rintracciare il testo del discorso celebrativo del centenario pronunciato dal Prof. F.S. Monticelli, Direttore dell'Istituto di Zoologia dal 1899 al 1927.

³ Per l'esattezza si riporta il Decreto di GIUSEPPE BONAPARTE del 31 ottobre 1806, N. 47: Facoltà di Scienze Naturali. Titolo V. Art.2. Elenco delle cattedre: 1. Chimica – 2. Botanica – 3. Mineralogia e Metallurgia – 4. Zoologia dei quadrupedi, dei cetacei e dei volatili. 5. Zoologia degli insetti, dei vermi, testacei litofiti e animali microscopici.

Il nome di Giosuè Sangiovanni (fig. 1) ricorre frequentemente nelle cronache accademiche del tempo. Nato a Laurino in provincia di Salerno nel 1775, studiò Medicina a Napoli.



Fig. 1

Nel 1799 prese parte attiva alla costituzione della Repubblica Partenopea, partecipando alla difesa del piccolo forte di Vigliena, contro le orde del Cardinale Ruffo. Dopo la restaurazione del Regno Borbonico, venne imprigionato nelle carceri dei Granili, con il suo Maestro Domenico Cirillo, uno dei Martiri del '99. Sangiovanni, dopo 13 mesi di carcere, riuscì a fuggire e a raggiungere Parigi. Nel 1801 si recò a Milano con l'Armata Napoleonica d'Italia in qualità di medico. Nel luglio dello stesso anno si ristabilì di nuovo a Parigi dove studiò Storia naturale seguendo i corsi di valentissimi Professori del Museo del Giardino delle Piante, quali Cuvier, Lamarck, Geoffroy Saint-Hilaire e Lacépède. Fu allievo caro e stimato di Cuvier e Lamarck, di cui portò a Napoli la teoria dell'evoluzione raccolta dalla viva voce dei Maestri. Similmente fece a Torino Franco Andrea Bonelli, Professore di Storia Naturale ai primi dell'Ottocento. Ma, come altrove, queste idee non si diffusero e caddero nella dimenticanza. Lamarck chiamò il Sangiovanni a collaborare all'ordinamento delle collezioni malacologiche, mentre Cuvier lo accolse nel suo Museo, affidandogli uno studio sugli animali fossili. E fu grazie alle lusinghiere referenze di questi studiosi francesi che ottenne, nel 1806, la Cattedra di Zoologia degli Invertebrati a Napoli, mentre era ancora a Parigi. Il Sangiovanni, spirito impaziente e irrequieto, lasciò quest'incarico per prendere altra via (nel 1811 lo troviamo a Salerno come Consigliere d'Intendenza). Richiamato nel 1812 sulla nuova Cattedra di Zoologia, istituita con la riforma universitaria del 1811, si dimise nel 1813, per ragioni di salute, continuando a dedicarsi all'attività amministrativa sino alla seconda restaurazione borbonica, che lo privò del posto. Nel 1819 riuscì a ottenere una sinecura come prefetto della

biblioteca universitaria. In tale carica durò poco per aver partecipato ai moti del '20. Nel 1832 fu rinominato Professore di Zoologia senza insegnamento e Direttore del Museo Zoologico, da lui voluto sin dal 1807 e realizzato nella sede definitiva nel 1845 in occasione del VII Congresso degli Scienziati Italiani. Conservò quest'incarico fino alla morte avvenuta a Pozzuoli nel 1849. Del Sangiovanni si ricordano alcune ricerche sulla rigenerazione dei lombrichi e sul sistema cromoforo dei Cefalopodi. Pietro Omodeo, che del Sangiovanni pubblicò nel 1949 sul Bollettino di Zoologia una esauriente e interessante biografia, lo ha definito "*figura di puro erudito*", sebbene aggiungesse che "*non si può non rimpiangere che il tesoro di cognizioni raccolte dal Sangiovanni sia rimasto inoperante nell'ambiente scientifico napoletano di allora, che pur raccoglieva uomini di notevole valore*".

Saverio Macrì, nato a Siderno nel 1754, medico, fu attratto dallo studio degli animali marini del Golfo di Napoli, di cui pubblicò nel 1778 la sua classica memoria sulla "*Storia naturale del polmone marino*", opera che gli valse importanti riconoscimenti accademici. Nel 1792 vinse per pubblico concorso la cattedra di Storia naturale che tenne fino al 1806, anno in cui Giuseppe Bonaparte lo nominò, come ho già detto, Professore di Zoologia dei Vertebrati. Tenne tale insegnamento fino al 1812 per poi passare a coprire la Cattedra di Materia medica, che occupò fino alla sua morte nel 1836. Malgrado avesse mutato insegnamento, continuò ad occuparsi di Zoologia marina, avviando in quegli studi Filippo Cavolini (1756-1810), altro grande biologo marino, che installò un laboratorio nella propria villa a Posillipo ed eseguì numerose ricerche su piante e animali marini. Cavolini, nel 1808, fu chiamato ad insegnare *Teorie generali della storia naturale*. Si spense prematuramente due anni dopo.

Nel 1813 a seguito del trasferimento del Macrì all'insegnamento di Materia medica, la Cattedra di Zoologia, unificata dopo le dimissioni del Sangiovanni, venne coperta da Luigi Petagna (1779-1832), medico e naturalista, cui venne affidata nel 1816 anche la direzione del Museo Zoologico. Alla sua morte nel 1832, il Sangiovanni, come già ricordato, venne rinominato Direttore del Museo, mentre, dopo un breve incarico a Luigi Laruccia, la Cattedra di Zoologia venne coperta da Oronzo Gabriele Costa.

Oronzo Gabriele Costa, nato ad Alessano d'Otranto (Lecce) nel 1785, si laureò in Medicina nel 1820 presso la famosa Scuola Medica Salernitana, solo dallo scorso anno giustamente rifondata. Questi è ricordato come autore della *Fauna del Regno di Napoli* e della *Paleontologia del Regno di Napoli*, oltre che per aver fondato l'*Accademia degli Aspiranti Naturalisti*, che ebbe sede nella Cappella del Pontano alla Pietrasanta. L'Accademia raccoglieva un gruppo di giovani entusiasti delle scienze naturali tra cui figurano i nomi di Salvatore Tommasi, futuro docente di Clinica Medica nell'Università di Napoli, Salvatore De Renzi, futuro docente di Storia della Medicina nell'Università di Napoli, Vincenzo Tenore e lo stesso giovane figliuolo del fondatore, Achille, allora

quindicenne, ma assai promettente. Nel 1832 il Governo napoletano, per i numerosi incarichi fino allora ricoperti e le opere che andava pubblicando, gli conferì la Cattedra di Zoologia, giusto in tempo per evitare che accettasse l'invito del Governo inglese a ricoprire un incarico all'Università di Corfù. L'infuriare della reazione contro i Borboni portò nel 1849 allo scioglimento dell'Accademia e alla destituzione del Costa, ingiustamente accusato di aver preso parte alle rivoluzioni patriottiche del 1848.

Dal 1850 al 1856 la Cattedra e il Museo di Zoologia, di nuovo riuniti, vennero affidati a Luigi Laruccia e dal '56 al '60 a Ettore Cerulli dei quali non rimangono contributi scientifici degni di rilievo, come per il Petagna.

Siamo così giunti al 1860, quando Ettore Cerulli, per il nuovo ordinamento dell'Università di Napoli voluto dal De Sanctis, venne sostituito da Achille Costa, figlio di Oronzo, del quale era stato aiuto, destituito insieme al padre per ragioni politiche nel 1849.

Achille Costa (1823-1898) fu Professore di Zoologia e Direttore del Museo Zoologico dal 1861 al 1898 anno della sua scomparsa. La sua produzione scientifica, ampia ed eclettica, riguarda ricerche in campo entomologico e faunistico, ma comprende anche note di entomologia applicata sul baco da seta e sull'ape. Creò la prima Cattedra di Entomologia in Italia e la collezione entomologica oggi nota in tutto il mondo come *Collezione Entomologica "Achille Costa"*. Durante la sua lunga docenza, nel 1873 veniva inaugurata a Napoli la Stazione Zoologica. Da quel momento la storia della Cattedra di Zoologia si intreccia con quella della Stazione Zoologica. Mi limito a citare in proposito un passo della commemorazione di Anton Dohrn, il fondatore della Stazione Zoologica, pronunciata da Francesco Saverio Monticelli nell'Aula Magna della Regia Università di Napoli nel 1909: *"...E di quale e quanto vantaggio fosse, particolarmente per l'Italia, la Stazione Zoologica, e per favorevole condizione topografica, più ancora per Napoli, vide e intese, con lucida mente Salvatore Trinchese che fu fra i pochi maestri allora in Italia, che, libero da preconcetti, indirizzò alla Stazione Zoologica quanti poté più giovani naturalisti usciti dall'Università, poiché beneficiassero di quell'ambiente scientifico eccezionalmente favorevole; dal quale vedeva uscir rinnovellata, per larghezza di indirizzi, la scuola zoologica italiana. Le cattedre di zoologia d'Italia sono popolate da coloro, che nella Stazione Zoologica, hanno completata la loro educazione scientifica; e, ad essa legati da profonda riconoscente amicizia, l'additano ai loro allievi..."*. Esattamente trent'anni dopo, nel 1939, gli faceva eco Umberto Pierantoni in una relazione su "Il contributo italiano al progresso della Zoologia negli ultimi cento anni": *"...Si può dire che in tutta la generazione degli studiosi di zoologia italiani, che dalla fine dell'Ottocento si andò sviluppando fino ai giorni nostri e di un buon numero di studiosi dell'ultimo venticinquennio, quasi nessuno manchi di aver frequentato, sia pure per un breve periodo, quel meraviglioso Istituto (la Stazione Zoologica) ove si attuava una possibilità che altrove non poteva*

avverarsi: quella cioè di trovarvi a disposizione ogni giorno materiale di studio vivente e possibilità di indagarne tutte le manifestazioni vitali...". Salvatasi miracolosamente dalle distruzioni della II Guerra Mondiale, tornò ad essere la meta privilegiata di studiosi italiani e stranieri anche per l'organizzazione di una serie di simposi di altissimo livello.

Per vivere l'atmosfera culturale di quel periodo (la seconda metà dell'Ottocento), riporto le parole introduttive di Giovanni Paladino, ordinario di Istologia e Fisiologia Generale, al discorso inaugurale dell'anno accademico letto il 2 novembre 1890 nell'Aula Magna della Regia Università di Napoli:

Signori,

"Tre fondamentali dottrine hanno riformata negli ultimi anni la biologia o la scienza dell'organizzazione della vita. Di esse sono in ordine cronologico: 1) la dottrina cellulare (1838), 2) la dottrina o meglio la legge della conservazione o trasformazione delle forze (1854-1861), 3) la dottrina della trasformazione o dell'evoluzione degli esseri vivi (1859). Le date del loro trionfo vanno annoverate tra le più memorabili del progresso delle conoscenze umane e siano ad esempio quelle della scoperta del nuovo mondo, della legge di universale rotazione, della invenzione della pila di Volta..."

La stessa emozione, gli stessi momenti esaltanti espressi dal Paladino, abbiamo avuto la ventura di vivere noi biologi un secolo dopo con la decifrazione del codice genetico.

Dopo un breve incarico ad Antonio Della Valle, nel 1899 sulla Cattedra di Zoologia venne chiamato Francesco Saverio Monticelli (1863-1927), elmintologo di fama internazionale. Costituì la *Collezione Elmintologica Centrale Italiana* che comprende migliaia di esemplari di vermi parassiti. A lui si deve la scoperta presso la Stazione Zoologica del Placozoo *Treptoplax reptans* che Haeckel definì la "gastrula vivente". Fu tra i fondatori dell'Unione Zoologica Italiana nel 1901. Dal 1917 al 1924 tenne la direzione scientifica della Stazione Zoologica, di cui ottenne nel 1918 la trasformazione in Ente Morale. Suo il discorso celebrativo nel 1906 del primo centenario dell'istituzione della prima cattedra di Zoologia in Italia. Monticelli scompariva nel 1927 nel pieno della sua attività.

Ne raccoglieva l'eredità Umberto Pierantoni (1876-1959), il cui nome rimane senza dubbio legato alle ricerche sulla simbiosi fisiologica ereditaria. Tali ricerche ebbero particolare risonanza all'estero, specialmente in America e in Germania, ove vennero continuate ed estese rispettivamente da Newton Harvey e da Paul Buchner, ritiratosi ad Ischia dopo il pensionamento dall'Università di Lipsia. Il Pierantoni si adoperò perché venisse istituita nel 1943 una cattedra di Genetica, la prima in Italia che venne coperta da Giuseppe Montalenti (1904-1990).

Nel 1948 Mario Salfi (1900-1970) veniva chiamato a coprire la cattedra di Zoologia lasciata dal Pierantoni per raggiunti limiti di età. Allievo di Antonio Della Valle, ne aveva proseguito le ricerche sui Tunicati Ascidiacei, lavorando

attivamente alla Stazione Zoologica. Una parte cospicua dell'attività scientifica del Salfi fu dedicata alla Ortoterologia in particolare agli aspetti sistematici, biogeografici ed ecologici. Molte delle sue energie il Salfi riversò nel restauro del Museo Zoologico fortemente danneggiato dagli eventi bellici. Della ricchezza delle collezioni del Museo ormai non restava molto, ma Salfi integrò quanto rimasto con le collezioni del Gabinetto di Anatomia Comparata, riuscendo così a riorganizzare il Museo che fu riaperto in occasione del XXVIII Congresso Nazionale dell'Unione Zoologica Italiana nel 1956. Aveva da poco raggiunto i limiti di età per l'insegnamento, quando Mario Salfi ci lasciava nel 1970, succedendogli sulla Cattedra di Zoologia Baldassarre De Lerma.

Baldassarre De Lerma (1908-1996) è stato uno dei fondatori della moderna endocrinologia degli Invertebrati. Le sue pionieristiche ricerche lo portarono alla scoperta della funzione endocrina dei corpora allata in alcune specie di Ortoteri, considerata la prima dimostrazione di un'attività endocrina negli Invertebrati.

Qui mi fermo, il resto è storia dei nostri giorni. Gli interessi scientifici dell'Istituto di Zoologia (ormai incorporato nei Dipartimenti di Scienze Biologiche e di Biologia Strutturale e Funzionale dell'Università di Napoli Federico II e in quello di Scienze della Vita della Seconda Università di Napoli) si sono ovviamente diversificati per il moltiplicarsi delle Cattedre di Zoologia e delle discipline affini, come quella di Biologia Marina.

In questa breve storia della Zoologia a Napoli, che ne vanta l'istituzione della prima Cattedra in Italia, mi sono doverosamente soffermato sulle biografie del Sangiovanni e del Macri, i primi docenti di Zoologia in Italia. Ma a tutti i loro successori, a tutti i Biologi della Facoltà di Scienze dell'Università di Napoli che pur lavorando in campi affini erano innanzitutto Zoologi, come Paolo Panceri, Salvatore Trinchese, Antonio Della Valle, Vincenzo Diamare, Giuseppe Montalenti, Mario Galgano, docenti che meriterebbero ben altro che una semplice citazione, a tutti loro va il nostro tributo di riconoscenza per la loro preziosa eredità scientifica.

ELENCO CRONOLOGICO DEI PROFESSORI ORDINARI DI ZOOLOGIA NELL' UNIVERSITÀ DI NAPOLI DAL 1806 AL 2006

1806-1813	Giosuè Sangiovanni
1806-1812	Saverio Macri
1813-1832	Luigi Petagna
1832-1849	Oronzo Gabriele Costa
1850-1856	Luigi Laruccia
1856-1860	Ettore Cerulli
1860-1898	Achille Costa

1899-1927	Francesco Saverio Monticelli
1928-1948	Umberto Pierantoni
1948-1970	Mario Salfi
1970-1978	Baldassarre De Lerma
1974-1979	Giovanni Chieffi
1980-	Pietro Battaglini, Stefano Bianchi, Eugenio Fresi, Mario Milone, Andrew Packard, Rakesh K. Rastogi

Bibliografia essenziale

1. AA.VV. (1934) *Storia dell'Università di Napoli*. Ricciardi, Napoli.
2. AA.VV. (1985) *The Naples Zoological Station and the Marine Biological Laboratory: one hundred years of biology*. Biol. Bull., 168 (suppl.), 1-205.
3. Chieffi G. (2002) *La ricerca biologica*. In: *Napoli e la Campania nel Novecento* (a cura di A. Croce, F. Tessitore e D. Conte). Liguori, Napoli, Vol. III, 859-866.
4. De Sanctis R. (1986) *La nuova scienza a Napoli tra '700 e '800*. Laterza, Bari.
5. Heuss T. (1959) *L' "Acquario" di Napoli e il suo fondatore Anton Dohrn*. Casini, Roma.
6. Monticelli F.S. (1905) *Notizie sulla origine e le vicende del Museo Zoologico della R. Università di Napoli*. Ann. Mus. Zool. R. Università di Napoli (Nuova Serie). 1, 1-46.
7. Monticelli F.S. (1909) *Solenne commemorazione nell'aula magna della Regia Università di Napoli*. Comitato Italiano per le onoranze ad Anthon Dohrn, 3-32.
8. Omodeo P. (1949) *Documenti per la storia delle Scienze Naturali al principio del XIX secolo*. Boll. Zool. 16, 107-117.
9. Paladino G. (1990) *Gl'infinitamente piccoli o i trionfi della dottrina cellulare*. Discorso inaugurale letto nella grande aula della R. Università di Napoli. Anno scolastico 1990-1991, 1-24.
10. Pierantoni U. (1917) *La Stazione Zoologica di Napoli*. La scienza per tutti. N° 23, 2-15.
11. Pierantoni U. (1939) *Il contributo italiano al progresso della zoologia, negli ultimi cento anni*. In: *Un secolo di progresso scientifico italiano, 1839-1939*. Società Italiana per il Progresso delle Scienze, Roma, XVII E. F., 7-59.
12. Salfi M. (1961) *Cento anni di Zoologia in Italia*. Boll. Zool. 28, 81-94.

.....

Struttura e composizione delle scorie d'alto forno granulate ed influenza sulle proprietà e sul comportamento del cemento prodotto.

Composition and microstructural characteristics of granulated blastfurnace slags and influence on the properties and behaviour of the blended cement.

Nota del Socio Ord. Res. Riccardo Sersale

Adunanza del 13 Aprile 2007

Riassunto. Vengono esaminate le modalità operative che inducono reattività nelle scorie d'alto forno e definite le caratteristiche composizionali e microstrutturali di quelle più idonee alla produzione di cemento.

Si passano in rassegna le procedure proposte per definire il valore idraulico delle scorie e si analizzano i tipi di cemento d'alto forno previsti dalla Norma Europea EN 197-1, indicando altresì gli impieghi più appropriati.

Si segue il processo d'idratazione e si individuano le fasi di neoformazione, con considerazioni sulla presa e sviluppo di resistenza meccanica.

Si sottolinea il ruolo giocato dalla scoria sulla diminuzione delle dimensioni dei pori della pasta di cemento e le relative ricadute sulla durabilità dei calcestruzzi.

Si discutono infine le caratteristiche di resistenza agli attacchi chimici dei cementi d'alto forno ed il comportamento alla carbonatazione, al gelo disgelo ed agli agenti disgelanti.

Parole chiave: Cementi d'alto forno. Tipi e caratteristiche.

Summary. The plan of operations being beneficial for reactivity, composition and structure characteristics of blastfurnace slags, more suitable for blended cements production, are examined. The routines suggested for evaluating hydraulic value of the slags are reviewed and types of blastfurnace slag cement according to European Standard EN 197-1 analysed, indicating the suitable employment, too.

Hydration process is then followed and the neoformed phases characterized, together with considerations on setting and mechanical strength development.

The role played by the slag on the lowering of pore size distribution of cement paste and its influence on concrete durability are also stressed.

Chemical resistance of blastfurnace slag cements, carbonation, freeze-thaw and deicing behaviour are at least discussed.

Key words: Blastfurnace slag cements. Types and characteristics.

Con la denominazione di cementi d'alto forno si indicano quei leganti preparati miscelando scoria d'alto forno granulata e clinker di Portland, entrambi macinati.

La scoria d'alto forno è un prodotto non metallico, costituito essenzialmente da silicati ed alluminati di calcio, originatisi nel corso dei processi di riduzione, ad alta temperatura, del minerale di ferro. Essi hanno funzione di rimuovere dalla ghisa impurezze non gradite. L'ossido di ferro viene infatti ridotto dal carbone a ferro metallico, mentre silice ed allumina si combinano con la calce e la magnesia per formare scoria fusa. Lo stesso ferro scioglie, in modesta quantità, alcuni dei costituenti, specialmente silice, manganese e zolfo.

Se la scoria viene lentamente raffreddata in aria, i suoi costituenti risultano cristallini ed essendo termodinamicamente più stabili non reagiscono, alla temperatura ordinaria, con l'acqua. Quando la scoria viene invece rapidamente raffreddata al di sotto di 800°C, la maggior parte della calce, della magnesia, della silice e dell'allumina rimane allo stato vetroso e denuncia caratteristiche idrauliche purché sia presente una sufficiente quantità di calce rispetto alla silice, purché, cioè, la scoria sia basica.

La scoria granulata è comunque un prodotto che viene a formarsi in condizioni che decisamente risultano fuori equilibrio. Pertanto, in aggiunta alla composizione totale ed al contenuto di vetro, altri fattori influenzano la sua attività idraulica.

Utilizzando differenti modalità di raffreddamento si ottengono prodotti notevolmente differenti. Dal trattamento successivo alla formazione dipende pertanto la possibilità di utilizzare la scoria per usi diversi: produzione di materiali cementanti, aggregati per calcestruzzo o per massicciate con bitume, aggregati leggeri, lana di scoria per isolamento termico, sottofondi stradali, ecc.

Quando la destinazione è alla produzione di cemento, la scoria fusa viene versata in un grande eccesso d'acqua, o sottoposta a polverizzazione in getto, sotto una pressione di 0.6 MPa (3m³ di acqua per tonnellata di scoria) (1). A trattamento eseguito, il contenuto d'acqua viene in massima parte eliminato in mulini essiccatori od in bacini filtranti.

Un più nuovo processo di granulazione, semi-secco, comporta un raffreddamento dapprima in acqua e successivamente in aria, mediante un tamburo rotante. Il consumo d'acqua scende a circa 1 m³/tonnellata e l'umidità residua a circa il 10% (1).

La frazione di scoria più minuta (< 4 mm.) ad alto grado di vetrosità, viene impiegata come costituente idraulico dei cementi d'alto forno.

A parità di composizione, una perfetta vetrosità dell'ordine del 100%, non determina una reattività più alta (2), perché nuclei cristallini finemente distribuiti nella scoria, favoriscono la sua solubilità. Nel diagramma di diffrazione dei raggi X un ampio alone, che raggiunge il massimo intorno a 0.3 nm, caratterizza la frazione vetrosa (1). Le fasi cristalline presenti risultano: merwinite, melilite, calcite, quarzo.

Struttura delle scorie

Le scorie granulate o pellettizzate possono essere considerate liquidi surraffreddati. La loro struttura interna è stata ricostruita in base alla teoria classica degli elementi formatori o modificatori di reticolo. È stata riferita ad un reticolo anionico continuo, benché incompletamente collegato, costituito da ossigeno, silicio ed altri elementi relativamente elettronegativi, con carica bilanciata da calcio ed altri elementi elettropositivi.

Una simile concezione, idonea ad interpretare la struttura di vetri a più alta acidità, non sembra poter essere estesa anche alle scorie d'alto forno di composizione tipica.

Per vetri a medio tenore di silice appare più verosimile un modello che rechi gli atomi formatori di reticolo disposti in catene diritte o ramificate di differenti lunghezze (3).

Composizione delle scorie

La composizione della scoria è assai variabile, perché dipende dal minerale di ferro, dalla composizione del calcare, dal consumo di coke e dal tipo di prodotto che deve essere ottenuto. Tali variazioni influenzano il contenuto dei quattro costituenti principali: calce, silice, allumina e magnesia, presenti anche nel cemento Portland, ma non nelle stesse proporzioni, nonché quello dei costituenti minori: ossidi di ferro e manganese e, in piccole quantità, zolfo in forma di solfuro. Esso, nel corso del processo d'idratazione, si trasforma in polisolfuri complessi, di colore azzurro verde. A seguito di contatto con aria si ossidano a solfato, senza causare espansione od instabilità.

La superficie del manufatto acquista allora un normale colore grigio chiaro, più chiaro della maggior parte di altri cementi, ciò che rende il cemento d'alto forno idoneo per realizzazione di strutture a faccia vista.

Il tenore dei costituenti principali: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ed MgO è rispettivamente compreso nell'intervallo: 32-40%; 7-17%; 29-43%; 4-19%.

Le scorie della produzione siderurgica italiana recano un tenore relativamente alto di calce (41-44 % in peso) (4).

È generale convinzione che, in assenza di attivatori, la scoria si comporti da inerte. Benché possieda proprietà idrauliche, a 20°C la reazione della scoria con l'acqua è molto lenta. Al fine di consentire che il processo d'idratazione proceda con una velocità accettabile, deve esser favorita una continua dissoluzione della scoria, mediante attivazione chimica o termica. Il metodo più usato per conseguire tale risultato è la miscelazione della scoria con cemento Portland.

In generale, più basica è la scoria, maggiore la sua attività idraulica in presenza di attivatori alcalini, il più comune dei quali è appunto il cemento Portland. Il valore idraulico cresce infatti con il rapporto CaO/SiO_2 fino ad un certo limite, oltre il quale l'incremento del contenuto di CaO rende difficile la formazione di vetro nel corso del processo di granulazione.

Reattività delle scorie

Per lungo tempo le ricerche hanno studiato la possibilità di mettere a punto indici di idraulicità sulla base dei risultati di analisi chimiche.

La Norma Europea EN 197-1 propone l'impiego del rapporto di basicità:

$$\text{pH} = \text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 \text{ che deve risultare maggiore di } 1.0.$$

Largamente impiegato è anche il valore di F, basato unicamente su componenti vetrosi solubili in acido cloridrico (5):

$$F = \text{CaO} + \text{CaS} + 0.5 \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 + \text{MnO}$$

Per $F > 1.9$, l'idraulicità è alta; per $F = 1.5 \div 1.9$, l'idraulicità è buona; per $F < 1.5$ l'idraulicità è bassa.

Le formule suggerite non considerano anche fattori che influenzano il comportamento della scoria, quali: tipo di attivatore, metodo e durata della stagionatura, macinabilità, qualità del clinker, tipo di regolatore della presa impiegato nella formulazione del cemento.

Anche altre formule che sono state proposte consentono una valutazione del tutto approssimata dell'idraulicità, poiché basicità, contenuto di vetro e moduli di idraulicità non sempre si rivelano criteri appropriati a definire con sicurezza il carattere idraulico di una scoria.

Per un sicuro controllo di qualità di una scoria appare pertanto consigliabile valutare la resistenza a compressione del relativo cemento, prova descritta nella Norma ASTM C 989.

L'idoneità di una scoria per la produzione di cementi di miscela dipende principalmente dalla reattività, che risulta da una pluralità di fattori: composizione chimica, struttura, cristallinità, finezza di macinazione, che gioca un importante ruolo, componenti non graditi e contenuto d'acqua. Più fine è la scoria, più essa è reattiva. Generalmente la resistenza alla macinazione di una scoria,

che incide sul consumo d'energia, supera quella del clinker di Portland. Conviene pertanto macinare separatamente clinker e scoria e successivamente miscelarli in un ampio rapporto, in funzione del comportamento atteso, poiché quando clinker e scoria vengono co-macinati, viene preferenzialmente ridotto in farina il prodotto più tenero: il clinker

Con un contenuto di scoria dell'ordine del 50-60%, la resistenza a compressione del relativo cemento, a tempi più avanzati dipende dalla finezza della scoria, mentre a tempi più brevi è principalmente determinata dalla frazione clinker (1). Per cementi a più alto contenuto di scoria, la sua finezza è elemento determinante a tutte le stagionature. Per cementi a basso contenuto di scoria, è verosimile che la sua finezza eserciti una più modesta influenza e sia invece maggiormente avvertita a tempi brevi, ai fini della resistenza a compressione, quella del clinker.

Poiché la finezza di macinazione dei cementi d'alto forno è più alta di quella del cemento Portland, è verosimile che la richiesta d'acqua d'impasto sia più elevata. I cementi preparati con aggiunte minerali rivelano infatti, in generale, uno "slump" più basso di quello dei cementi Portland, a parità di contenuto d'acqua.

Bisogna pure tener conto del fatto che le scorie, invecchiate per permanenza su piazzale, vanno soggette ad un degrado atmosferico, dovuto a processi d'idratazione/ carbonatazione / ossidazione, responsabili di una perdita di reattività (6) (7).

L'influenza delle modificazioni strutturali della scoria d'alto forno sulla reattività è stata studiata su di una serie di campioni strutturalmente modificati per trattamento termico (8). È stato sottolineato che la reattività dipende in larga misura dalla struttura e, in armonia con le modificazioni strutturali, la resistenza a compressione del risultante cemento diminuisce al crescere della temperatura.

Per quanto concerne l'influenza della composizione del clinker sullo sviluppo della resistenza meccanica del risultante cemento d'alto forno, è stato posto in luce che il contenuto d'alcali del clinker gioca un ruolo altamente positivo (9). Appare pertanto preferibile l'impiego di un clinker a contenuto d'alcali relativamente alto (intorno ad 1.1 ed oltre), particolarmente per le strutture destinate a vivere in ambiente solfatico (10).

Per quanto riguarda invece la composizione della scoria, nei limiti della composizione chimica delle scorie e dei clinkers impiegati per la produzione di cementi d'alto forno, emergono le indicazioni seguenti (11):

- 1) all'aumentare del tenore di ossido di calcio della scoria si registra, a tutte le stagionature, un incremento pressoché regolare della resistenza a compressione del risultante cemento;
- 2) l'ossido di magnesio esercita all'incirca la medesima influenza di quello di calcio; contenuti dell'ordine del 10-12% non incrementano, però, la reattività della scoria;

- 3) la resistenza meccanica, a breve termine, aumenta con il tenore di allumina; un contenuto massimo di allumina fino al 14%, incrementa la resistenza meccanica a tempi più lunghi;
- 4) a parità di ogni altra condizione, il contenuto di ossido di manganese abbassa la resistenza meccanica;
- 5) un contenuto di ossido di titanio dell'ordine dell'1% non influenza la resistenza a compressione del cemento; contenuti più alti abbassano invece la resistenza a compressione del cemento ed allungano i tempi di presa;
- 6) la resistenza del cemento cresce al crescere del contenuto d'alcali, ma il tipo di clinker influenza notevolmente la velocità di crescita.

Tipi di cemento d'alto forno

La Norma Europea EN 197-1 definisce tipi e composizione del cemento Portland/scoria (CEM II) e del cemento d'alto forno (CEM III).

Tabella I -

	Clinker	Scoria	Costituenti minori
CEM II/A	80-94	6-20	0-5
CEM II/B	65-79	21-35	0-5
CEM III/A	35-64	36-65	0-5
CEM III/B	20-34	66-80	0-5
CEM III/C	5-19	81-95	0-5

I valori riportati escludono solfato di calcio ed additivi. I costituenti minori possono esser filler od uno o più costituenti non principali.

Il cemento tipo II comprende composizioni a contenuto di clinker non inferiore all'80% (II A), che sono da considerare cementi Portland modificati (12). I costituenti diversi dal clinker migliorano la reologia delle paste, omogeneizzano la microstruttura e, in molti casi, incrementano resistenza meccanica e durabilità.

I cementi tipo II B, recano un contenuto di scoria maggiore e modificano, in una certa misura, il comportamento del Portland originario.

Entrambi i cementi II/A e II/B, con un contenuto di scoria più basso, sono particolarmente adatti a costituire un legante per la formulazione di calcestruzzi per opere stradali.

I cementi tipo III vengono suddivisi dalla Norma in tre categorie A,B,C, con contenuti di scoria d'alto forno variabili dal 36 al 95%. In Italia si producono normalmente quelli di tipo III/A (36-65%) e III/B (66-80%) di scoria. I cementi a tenore di scoria superiore al 60% (III/B) risultano adatti alla realizzazione di

opere che richiedono un bassissimo calore d'idratazione, alta impermeabilità, elevata resistenza all'attacco di acque marine e solfatiche.

Idratazione del cemento d'alto forno

L'idratazione del cemento Portland con aggiunta di scoria d'alto forno è più complessa di quella del cemento Portland da solo, in quanto entrambi i costituenti reagiscono con l'acqua. L'idratazione della scoria è promossa dall'idrossido di calcio che si libera dalla frazione di cemento Portland. Esso fornisce gli ossidrioni che attaccano la fase vetrosa. Il processo d'idratazione va avanti nella soluzione acquosa per attacco delle catene Si-Si e Al-Al che, in parte, si solubilizzano.

L'idratazione del cemento d'alto forno è stata studiata in dettaglio (13) con l'aggiunta di quantità variabili di scoria. È stato osservato che, come nel cemento Portland, a temperatura ambiente il prodotto principale di neoformazione è il C-S-H. Tale fase si origina per idratazione dell'alite e della belite, così come della fase vetrosa della scoria granulata. È stato anche posto in luce un decremento del contenuto di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dopo 7 giorni, indicativo di una reazione fra scoria e calce e di un contributo, dopo 7 giorni, allo sviluppo della resistenza meccanica.

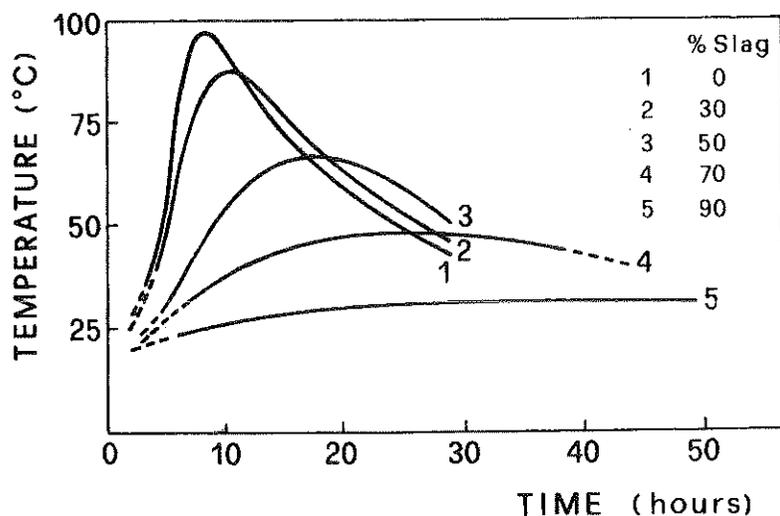


Fig. 1 – Sviluppo di calore in funzione del contenuto di scoria del cemento.

I prodotti d'idratazione delle miscele Portland/scoria alla temperatura ordinaria sono simili, ma non identici, a quelli neoformati nell'idratazione del cemento Portland da solo. Nelle paste di cemento d'alto forno vi è meno portlandite e significative differenze nella stechiometria della fase C-S-H di neoforma-

zione, caratterizzata da un più basso rapporto C/S e C/S+A e da un contenuto di allumina più alto. L'idratazione della scoria genera anche una nuova fase conte

Il gesso è un importante reagente per formare le fasi di tipo ettringite (Aft ed Afn).

Le fasi idrate risultano pertanto: C-S-H, Afn, Aft, idrogranato, una fase di tipo idrotalcite ed anche vicatite ($C_3S_2H_3$). Non tutte queste fasi sono, però, sempre riscontrabili nelle paste.

La reazione del cemento d'alto forno con l'acqua è lenta. Pertanto la velocità di sviluppo del calore e della resistenza meccanica è lenta. Tale lentezza è proporzionale al contenuto di scoria (14), ciò che può costituire un fattore favorevole per la realizzazione di opere di grossa mole.

La Fig. 1 mostra la diminuzione del calore d'idratazione in funzione del contenuto di scoria del cemento.

Il cemento d'alto forno può raggiungere, alle lunghe stagionature, una resistenza meccanica anche più alta di quella del cemento Portland. Un aumento del contenuto di C-S-H a spese dell'idrossido di calcio, una riduzione delle dimensioni dei pori più grandi, prodotta dal loro spostamento verso valori più piccoli (15), con conseguente riduzione della permeabilità della pasta di cemento, un'opportuna stagionatura, sono fattori favorevoli all'incremento di resistenza.

Un più intenso legame pasta/aggregato è inoltre verosimilmente responsabile di una più alta duttilità del cemento d'alto forno rispetto a quello Portland.

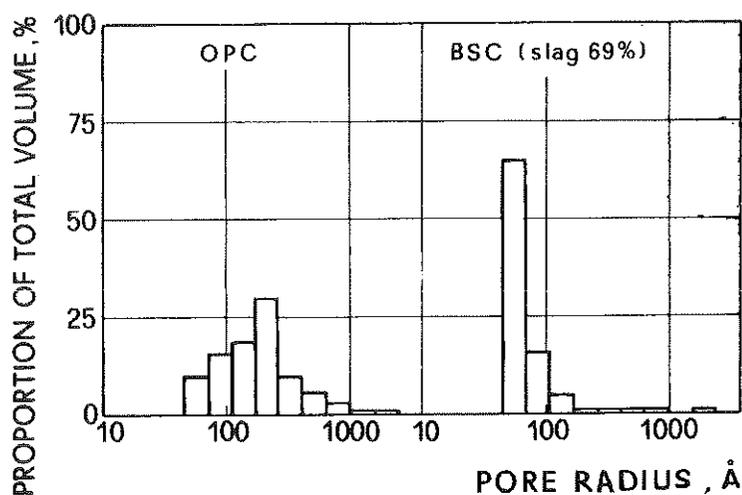


Fig. 2 - Distribuzione della dimensione dei pori in paste di cemento Portland ordinario e di cemento d'alto forno ad alto contenuto di scoria, per stagionatura a 20°C (15).

La Fig. 2 mostra la variazione del raggio dei pori inferiori a 100 \AA , per aggiunta al cemento Portland del 69% di scoria d'altoforno e stagionatura a 20°C .

È stato rilevato che il volume ed il raggio medio dei pori delle paste di cemento Portland addizionate di scoria d'alto forno, aumentano continuamente con la temperatura per effetto della variazione della porosità capillare e sembra che l'esposizione di provini a temperatura compresa fra 100 e 120°C possa risultare dannosa per la residua resistenza a compressione quanto un'esposizione a 440°C (16).

Il tempo di presa dei cementi di miscela è, in generale, maggiore di quello dei cementi Portland, specie per quelli ad alto contenuto di aggiunta attiva. Il tempo di presa di cementi Portland addizionati di scoria d'alto forno, dipende dal contenuto di aggiunta, dal rapporto acqua/cemento ed è relativamente più lento di quello del cemento Portland da solo. Al crescere del contenuto di scoria il tempo di presa si allunga, per un'idratazione iniziale più lenta della scoria, particolarmente a bassa temperatura. Ciò conferma che la scoria non prende parte alla reazione iniziale con un'intensità pari a quella del clinker di Portland e, in un primo tempo, si comporta come diluente.

Il tempo di presa può esser accorciato mediante una più alta finezza di macinazione, ciò che consiglia l'impiego di additivi riduttori d'acqua che favoriscono l'innalzamento della resistenza meccanica.

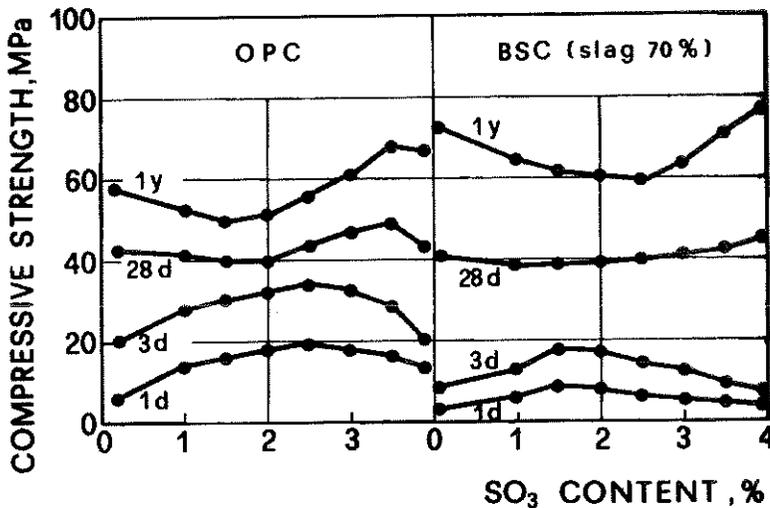


Fig. 3 – Resistenza a compressione in funzione del contenuto di SO_3 (15).

Esiste una relazione fra finezza di macinazione e dosaggio ottimale di SO_3 (15). Il contenuto di SO_3 richiesto per il massimo sviluppo di resistenza meccanica decresce al crescere della stagionatura. Per il cemento d'alto forno la diffe-

renza di contenuto di SO_3 è sensibile, mentre per il cemento Portland ordinario è assai limitata.

La Fig. 3 mostra la variazione di resistenza meccanica di malte Iso-Rilem preparate con cemento Portland ordinario e con cemento d'alto forno al 70% di scoria, rispettivamente. Risalta che l'aggiunta di una quantità ottimale di SO_3 consente finanche il raddoppio della resistenza a compressione, a brevi stagionature, del cemento d'alto forno.

Durabilità dei cementi d'alto forno

Considerevole è l'influenza delle aggiunte attive sulla durabilità.

Lo sviluppo di resistenza meccanica e la durabilità di qualsiasi calcestruzzo dipendono largamente dal grado d'idratazione del cemento ed una via per raggiungerne i massimi valori è quella di assicurare un'appropriata durata della stagionatura alla temperatura ambiente. Per calcolarla, può esser utile misurare la temperatura del manufatto ad una profondità massima di 10 mm al di sotto della superficie del calcestruzzo.

A parità di compattazione, la resistenza all'ingresso di agenti aggressivi dipende dalla composizione e dalla distribuzione delle dimensioni dei pori della pasta di cemento.

Le aggiunte attive giocano un ruolo determinante sulla riduzione delle dimensioni dei pori. Struttura dei pori e densità della pasta di cemento dipendono dal tipo di quello impiegato. A parità di ogni altra condizione, la porosità capillare, ossia la quantità di pori con raggio maggiore di 30 nm che regola la durabilità del calcestruzzo, decresce al crescere del contenuto di scoria d'alto forno. La diminuzione del tenore di pori continui, così come quella dell'idrossido di calcio nelle paste indurite, favorisce una struttura più densa della fase C-S-H, con un rapporto C/S più basso ed un'area superficiale specifica maggiore. Tale riduzione delle dimensioni dei pori riveste specifico interesse anche per i casi di penetrazione degli ioni cloruro nel calcestruzzo, con conseguente corrosione dell'armatura, degrado di costruzioni esposte all'azione di acqua marina, o di opere stradali sottoposte all'azione di agenti disgelanti.

La principale ragione del ritardo del processo di corrosione è rappresentata dall'alta densità della pasta di cemento d'alto forno. Più alta la percentuale di scoria, più alta la resistenza elettrica del calcestruzzo che influenza la velocità di corrosione.

I cementi Portland addizionati di scoria d'alto forno sono stati lungamente impiegati in molti Paesi per costruzioni in genere, comprese quelle in calcestruzzo armato, dighe e prefabbricati (tubi).

Lo sviluppo di resistenza è paragonabile a quello del cemento Portland, ma richiede più attento trattamento a basse temperature, alle quali esso è più lento di quello del cemento Portland.

Per il passato, uno svantaggio presentato dal cemento d'alto forno è stato individuato nella carbonatazione. Ciò principalmente per la constatazione che il contenuto di calce decresce al crescere del contenuto di scoria. Al più alto contenuto di calce del cemento Portland idratato era addebitata la formazione di uno strato superficiale carbonatato che impediva il procedere del processo. Ciò ovviamente non si registra per il cemento d'alto forno. Oggi si ritiene, però, che se il calcestruzzo è ben compattato e stagionato a dovere in ambiente umido, la carbonatazione dei cementi d'alto forno non supera quella del cemento Portland. Essa non compromette neppure la passivazione del rinforzo di acciaio se il copriferro rispetta le prescrizioni della Norma.

La resistenza del cemento d'alto forno ad attacchi da parte di agenti chimici dipende in primo luogo dalla composizione del clinker, dal contenuto di scoria e, in via subordinata, dalla sua composizione.

Rispetto al cemento Portland, la resistenza del cemento d'altoforno è più alta in tutti i casi in cui un più basso tenore di calce è decisivo per resistere ad attacchi chimici, per esempio a quello di acque aggressive per CO_2 o Na_2CO_3 .

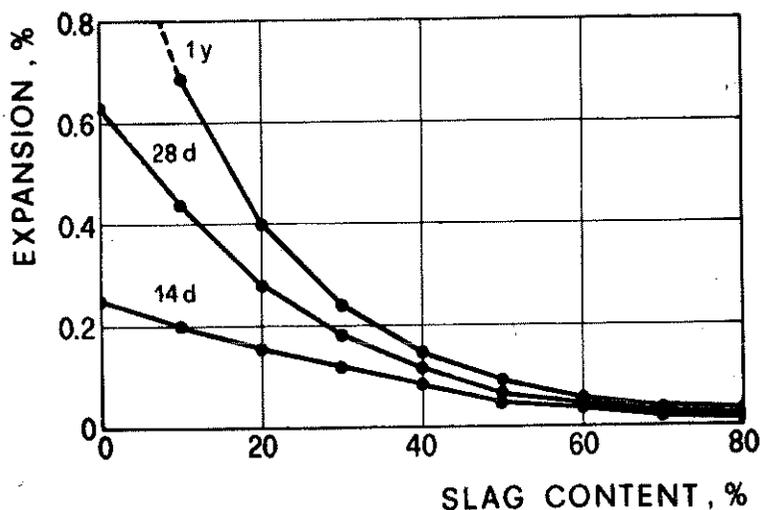


Fig. 4 – Espansione per reazione alcali-aggregato in funzione del rapporto clinker/scoria (15).

L'espansione per reazione alcali-aggregato risulta considerevolmente inferiore a quella del cemento Portland a pari contenuto d'alcali e decresce al crescere del contenuto di scoria. La Fig. 4 mostra l'influenza del rapporto clin-

ker/scoria sulla resistenza di barre di malta alla reazione alcali-aggregato a brevi e lunghe stagionature.

In considerazione di ciò, le Norme Tedesche, riguardanti il tenore di alcali consentito nel cemento, quando gli aggregati impiegabili per la formulazione del calcestruzzo possono esser potenzialmente reattivi, hanno innalzato il limite di Na_2O eq. da 0.6% per il cemento Portland al 2% per il cemento d'alto forno contenente 70% di scoria (1).

La resistenza del calcestruzzo alla penetrazione dei cloruri cresce notevolmente al crescere del contenuto di scoria del cemento e con il rapporto acqua/cemento più basso. La maggior attitudine del cemento d'alto forno, rispetto al cemento Portland, a legare cloruri è anche attribuibile al più alto tenore di cloruri che può esser legato ai silicati di calcio idrati, il che riduce ulteriormente il danno.

Il cemento d'alto forno si rivela anche più resistente di quello Portland ordinario all'attacco da parte di acqua marina e di altri agenti chimici.

La resistenza ai solfati dei cementi d'alto forno dipende dal contenuto di C_3A della frazione di cemento Portland presente e dal contenuto di allumina della scoria. Tale crescita può infatti esercitare influenza negativa.

Quando viene impiegato un clinker di Portland ordinario per la preparazione di un cemento d'alto forno, esso risulta resistente all'acqua marina solo se il tenore di scoria sopra il 60%.

L'alta resistenza dei cementi d'alto forno all'attacco da parte dei solfati e generalmente addebitabile al più basso contenuto di idrossido di calcio libero presente nel manufatto indurito ed alla minore basicità dei silicati di calcio idrati. Anche il tenore di allumina recata dall'alluminato tricalcico, disponibile a neoformare ettringite risulta ridotto, stante il minor contenuto di cemento Portland della miscela.

La resistenza alla scheggiatura, prodotta dai cicli gelo-disgelo, da parte del calcestruzzo preparato con cemento ad alto contenuto di scoria d'alto forno ed addizionato di agenti aeranti, risulta simile a quella del cemento Portland senza agenti aeranti. La resistenza può crescere mediante riduzione del rapporto acqua/cemento e con l'impiego di agenti fluidificanti, quali gli aeranti. Anche la maggior parte dei calcestruzzi preparati con cementi ad alto contenuto di scoria e senza agenti aeranti hanno denunziato alta resistenza al gelo-disgelo (17).

Conclusioni

L'esame delle modificazioni del comportamento tecnico, indotte nel cemento Portland dall'aggiunta di scoria d'alto forno di appropriata composizione ed elevata vetrosità, consente l'ottenimento di calcestruzzi dotati di:

- incrementata durabilità e resistenza chimica;

- sufficiente resistenza all'azione di acque marine, all'ingresso dei cloruri, all'attacco dei solfati;
- idoneità alla realizzazione di opere di grossa mole, in virtù del ridotto calore d'idratazione del cemento.

Per la formulazione di tali calcestruzzi possono inoltre esser impiegati cementi preparati con clinker a più alto contenuto di alcali, in presenza di aggregati potenzialmente reattivi agli alcali, senza pericolo di espansione. Risultano inoltre ridotte le emissioni di CO₂, a parità di quantitativo di cemento prodotto, una caratteristica comune a tutti i cementi di miscela.

È poi risultata infondata la supposizione che le modeste quantità di solfato, recate dalla scoria, potessero costituire un rischio per la corrosione del calcestruzzo precompresso, poiché in un calcestruzzo ben preparato e correttamente gettato, l'armatura giace in un ambiente decisamente alcalino (pH= 12.6) che evita fenomeni di corrosione, né la carbonatazione può compromettere la passivazione dell'armatura.

A fronte dei su indicati vantaggi stanno una presa ed uno sviluppo di resistenza meccanica più lenti rispetto al Portland da solo, effetti peraltro superabili con un aumento della finezza di macinazione e con impiego di additivi chimici.

Bibliografia

1. Moranville-Regourd M. Cements made from blastfurnace slag. In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Fourth Ed. 637-678, P.C. Hewlett Ed. Elsevier. Oxford (2004).
2. Demoulian E., Gourdin P., Hawthorn F., Vernet C. Influence de la composition chimique et de la texture des laitiers sur leur hydraulicité. 7th ICCS, II, III-89-III-94. Paris (1980).
3. Dron R. Brivot F., Approche du problème de la réactivité du laitier granulé. 7th ICCS, II, III-134- III-139. Paris (1980).
4. Sersale R., Frigione G. Solidificazione/stabilizzazione di cationi tossici con matrici cementizie. Nota I. Immobilizzazione di bario e di cromo. *Rend. Acc. Sc. fis. mat., Napoli*, 72, 51-64 (2005).
5. Keil F. *Hochofenschlacke*. Verlag Stahleisen m.b.H. Dusseldorf (1963).
6. Sersale R., Frigione G. Blastfurnace cement mortars manufactured with fresh granulated weathered slag. Influence of gypsum content and ageing on carbonation depth and strength development. *Cement Concr. Res.*, 24, 3, 483-487 (1994).
7. Battagin A.F. Pecchio M. Blastfurnace slag weathering study. 11th ICCS, 2, 905-911. Durban (2003).
8. Wang P.Z., Trettin R., Rudert V. Influence of structural change of granulated blastfurnace slag on the hydraulic activity. 11th ICCS, 2, 1020-1026. Durban (2003).

9. Frigione G., Sersale R. The influence of the chemical composition of the clinker on the strength properties of blastfurnace slag cement. *Cement Concr. Res.*, 15, 159-166 (1985).
10. Mus B. Improved performance of blastfurnace slag cement made with high alkali clinker. 11th ICCS, 2, 958-968 Durban (2003).
11. Lang E. Blastfurnace cements. In: *Structure and Performance of Cement*. II Ed. 310-325 Bensted Barnes Ed. Spon Press. London (2002).
12. Sersale R. Le aggiunte minerali al cemento Portland ordinario e le modificazioni del comportamento tecnico. *Rend. Acc. Sc. fis., mat. Napoli*, 70, 97-109 (2003).
13. Odler I., Hinrichs W. Investigations on the hydration of Portland blastfurnace slag cement, composition, structure and porosities of the hydrated materials. *Advances Cement Res.*, 2, 5, 15-20 (1989).
14. Sersale R. Blended Cements. In: *Cement Concrete Science*. Techn. Ghosh S. N. Ed., 1, 314-343. Books Priv. Ltd. New Dehli (1991).
15. Sersale R., Frigione G. Portland and blastfurnace slag cement: a comparative investigation. Beijing Symp. *Cement Concrete*. 321-336. Pechino (1989).
16. Komonen J., Pentala V. Effect of high temperature on the pore structure and strength of granulated blastfurnace slag modified cement paste. 11th ICCS, 2, 925-933. Durban (2003).
17. Geiseler J., Lang E. Long-term durability of non-air-entrained concrete structures exposed to marine environments and freezing and thawing cycles. 3rd Canmet/ACI Int. Conf. *Durability of Concr. Supplementary Papers*, 715-737. Nice (1994).

A note on a Sobolev inequality with a remainder term for functions vanishing on part of the boundary

Nota di Adamaria Perrotta e Bruno Volzone¹

Presentata dal Socio Angelo Alvino
(Adunanza del 4 maggio, 2007)

Keywords - Rearrangements; Schwarz symmetrization; isoperimetric inequalities, Sobolev inequalities, mixed boundary conditions.

Abstract - In this paper we prove a Sobolev inequality with a remainder term in dimension $n > 2$. We consider a bounded connected domain $\Omega \subset \mathbb{R}^N$, where the boundary is Lipschitz continuous and is given by the union of two manifolds Γ_0 and Γ_1 . We show that there exists a positive constant $C(\Omega)$ such that the following inequality

$$\|Du\|_2^2 \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*}^2 + C(\Omega) \|u\|_{\frac{n}{n-2}, w}^2$$

holds for any function $u \in L^p(\Omega)$ such that $u = 0$ on Γ_0 . Here, $\|\cdot\|_{p, w}$ denotes the weak L^p norm.

Riassunto - In questo articolo viene ottenuta una stima di tipo Sobolev con resto in dimensione $n > 2$. Sia Ω un dominio limitato e connesso di \mathbb{R}^N , la cui frontiera sia Lipschitz continua e sia costituita dall'unione di due varietà Γ_0 e Γ_1 . Si dimostra l'esistenza di una costante positiva $C(\Omega)$ tale che, per ogni funzione $u \in L^p(\Omega)$ con $u = 0$ su Γ_0 , si ha

$$\|Du\|_2^2 \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*}^2 + C(\Omega) \|u\|_{\frac{n}{n-2}, w}^2,$$

¹Dipartimento di Matematica e Applicazioni "Renato Caccioppoli", Università degli Studi di Napoli "Federico II", Complesso Monte S. Angelo, via Cintia - 80126 Napoli, Italy; e-mails: adamaria.perrotta@dma.unina.it; bruno.volzone@dma.unina.it

dove $\|\cdot\|_{p,w}$ denota la norma L^p debole.

1 Introduction

The classical Sobolev inequality in \mathbb{R}^n asserts that

$$\|Du\|_p \geq C_{n,p} \|u\|_q; \tag{1.1}$$

here, $1 < p < n$, $q = p^* = np/(n - p)$ and u is a real valued function with $u \in L^q(\mathbb{R}^n)$ and $Du \in L^p(\mathbb{R}^n)$. The value of the sharp constant $C_{n,p}$ in (1.1) is known to be

$$C_{n,p} = \pi^{\frac{1}{2}} n^{\frac{1}{p}} \left(\frac{n-p}{p-1} \right)^{1-\frac{1}{p}} \left\{ \frac{\Gamma(n/p)\Gamma(1+n-n/p)}{\Gamma(1+n/2)\Gamma(n)} \right\}^{1/n},$$

and the equality sign holds when u is of the form:

$$u(x) = \left[a + b|x|^{p/(p-1)} \right]^{1-n/p},$$

with a, b positive constants (see for example [17]).

When \mathbb{R}^n is replaced by a bounded domain Ω of \mathbb{R}^n and $u \in W_0^{1,p}(\Omega)$, the Sobolev inequality still holds (with L^p norm in Ω), since u can be extended to be zero outside Ω . Also in this case $C_{n,p}$ is the best constant, but it is not achieved. For this reason, several authors studied the problem to improve inequality (1.1) for $u \in W_0^{1,p}(\Omega)$, by adding a suitable *remainder term*.

In particular, for $p = 2$, Brezis and Nirenberg proved that (see [6]):

$$\|Du\|_2^2 \geq C_{n,2}^2 \|u\|_{2^*}^2 + C_s(\Omega) \|u\|_s^2, \tag{1.2}$$

which holds for any $s < n/(n - 2)$; we observe that (1.2) *does not* hold for the *limit* exponent $s = 2^*/2 = n/(n - 2)$ (see [6] for a rigorous counterexample).

The limit exponent $s = 2^*/2$ can be reached by replacing the L^s norm at the right hand side of (1.2) with a *weak* L^s norm, defined as

$$\|f\|_{s,w} = \sup_A |A|^{-\frac{1}{s'}} \int_A |f(x)| dx,$$

with A being a set of finite measure and $\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = 1$. That was done in [5] by Brezis and Lieb, who obtained the following inequality:

$$\|Du\|_2^2 \geq C_{n,2}^2 \|u\|_2^2 + K \|u\|_{\frac{n}{n-2},\omega}^2, \quad (1.3)$$

where K depends only on Ω and n . We notice that (1.3) is a further improvement of (1.2).

A remarkable question is if all the above considerations are still true when, as a framework, we consider, instead of $W_0^{1,p}(\Omega)$, the space $V^p(\Omega)$ of the functions $u \in W^{1,p}(\Omega)$ vanishing on a fixed part Γ_0 of the boundary of the domain Ω , i.e. the spaces:

$$V^p(\Omega) = \{u \in W^{1,p}(\Omega) \mid u \equiv 0 \text{ on } \Gamma_0\}, \quad \text{if } p > 1,$$

and

$$V^1(\Omega) = \{u \in BV(\Omega) \mid u \equiv 0 \text{ on } \Gamma_0\}.$$

As regards the Sobolev inequality, the answer to the question about the existence of the embedding

$$V^p(\Omega) \hookrightarrow L^{p^*}(\Omega)$$

is positive, since in [14] it is shown that there exists a constant $C > 0$ such that

$$\|Du\|_p \geq C \|u\|_{p^*}, \quad \forall u \in V^p(\Omega).$$

This notwithstanding, the first difference with respect to the previous case (i.e. functions in $W_0^{1,p}(\Omega)$) appears when we deal with an estimate of the best constant for the above inequality; in fact we can observe that such constant depends on the choice of the domain Ω and of the remaining part of boundary $\Gamma_1 = \partial\Omega \setminus \Gamma_0$. Besides, as shown in [13], we can not get a lower bound of it for *all* bounded, connected open sets Ω . That is the reason why the authors in [13] introduced a class of open sets Ω defined according to some geometric property of Γ_1 . To this aim, let us now define the isoperimetric constant $Q(\Gamma_1, \Omega)$ relative to Γ_1 :

$$Q(\Gamma_1, \Omega) = \sup_E \frac{|E|^{1-\frac{1}{n}}}{P_\Omega(E)},$$

where the supremum is taken over all the measurable subsets E of Ω such that $\partial E \cap \Gamma_0$ does not contain any set of positive $(n-1)$ -dimensional Hausdorff measure, and $P_\Omega(E)$ denotes the perimeter of E relative to Ω , (see [9], [15]). Notice that $Q(\Gamma_1, \Omega)$ depends not

only on Ω , but also on the choice of Γ_1 .

If Ω is a spherical sector $\Sigma(\alpha, R)$ of radius R and amplitude $\alpha \in]0, \pi]$, let $\tilde{\Gamma}_0 = \{x \in \Sigma(\alpha, R) : |x| = R\}$ and $\tilde{\Gamma}_1 = \partial\Sigma(\alpha, R) \setminus \tilde{\Gamma}_0$, then we can give (see [13]) the following expression for the isoperimetric constant relative to $\tilde{\Gamma}_1$:

$$Q(\tilde{\Gamma}_1, \Sigma(\alpha, R)) = (n\alpha_n^{\frac{1}{n}})^{-1}.$$

Moreover, it can be proved that, for each open set Ω , there exists an angle $\alpha \in]0, \pi]$ such that $Q(\Gamma_1, \Omega) = (n\alpha_n^{\frac{1}{n}})^{-1}$ (see Proposition 2.1); hence, we can define the class \mathcal{E}_{α_n} as made up of all open sets Ω whose isoperimetric constant $Q(\Gamma_1, \Omega)$ relative to Γ_1 is given by $(n\alpha_n^{\frac{1}{n}})^{-1}$. Obviously, the spherical sector $\Sigma(\alpha, R)$ belongs to \mathcal{E}_{α_n} .

If $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$, it is possible to give a good estimate of $S(p, \Omega)$:

$$S(p, \Omega) = \inf_{\substack{u \in V^p(\Omega) \\ u \neq 0}} \frac{\|Du\|_p}{\|u\|_{p^*}},$$

that is the best constant for the embedding $V^p(\Omega) \hookrightarrow L^{p^*}(\Omega)$; indeed, in [13] it is shown that

$$\|Du\|_p \geq S(p, \alpha_n) \|u\|_{p^*} \quad \forall u \in V^p(\Omega), \quad (1.4)$$

where $S(p, \alpha_n)$ is the best constant for any sector $\Sigma(\alpha, R)$, depending on n, p and the amplitude α (see Theorem 2.3). The last inequality allows us to get the estimate

$$S(p, \Omega) \geq S(p, \alpha_n).$$

Another important feature of the best constant $S(p, \Omega)$ is that it can be achieved *even if* Ω is bounded. This really strange phenomenon appears when some geometrical conditions of Γ_1 are satisfied (see Theorem 2.6 and [1] for the proof). On the contrary, there are other conditions, obtained by a Pohozaev-type identity, that guarantee $S(p, \Omega)$ is *not* achieved, and we list some of them in Section 2.

In all mentioned cases, the inequality (1.4) can be improved by adding an L^s norm at the right hand side as a remainder term, in order to get an extension of (1.2) to functions $u \in V^p(\Omega)$. More precisely, in [7] it is proved that

$$\|Du\|_p^p \geq [S(p, \alpha_n)]^p \|u\|_{p^*}^p + C_s(\Omega) \|u\|_s^p, \quad (1.5)$$

for $1 < p < n$, $u \in V^p(\Omega)$ and for every $0 < s < \frac{(p-1)n}{(n-p)}$; here, $C_s(\Omega)$ is still a positive constant which depends only on s and Ω . We can notice that (1.5) represents a generalization of (1.2) when we replace the space $V^p(\Omega)$ with $W_0^{1,p}(\Omega)$ (in fact, (1.5) reduces exactly to (1.2) when $p = 2$); moreover, in analogy with the case of functions $u \in W_0^{1,p}(\Omega)$, (1.5) does not hold for the limit exponent $s = \frac{(p-1)n}{(n-p)}$.

The aim of this paper is to get the analogous of the result (1.3) of Brezis and Lieb; therefore, we shall prove that there exists a constant $C = C(\Omega)$ such that:

$$\|Du\|_2^2 \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*}^2 + C \|u\|_{\frac{n}{n-2}, w}^2 \quad \forall u \in V^2(\Omega). \quad (1.6)$$

This result improves (1.5) in the case $p = 2$ and $n > 2$. More specifically, we can "reach" the limit exponent as still done for the classical Sobolev inequality, i.e. by replacing the norm L^s with the *weak* L^s norm. The outline of the paper is the following.

In Section 2 we recall some basic definitions and results already mentioned in the present section: in particular, we briefly describe how to get (1.4). Finally, in Section 3 we give a detailed proof of the inequality (1.6), where we makes use of some of the techniques introduced in [5].

2 Preliminaries and basic results

Let u be a real-valued measurable function defined in a measurable subset Ω of \mathbb{R}^n . We denote by μ_u the distribution function of u

$$\mu_u(t) = |\{x \in \Omega : |u(x)| > t\}|, \quad t \in [0, +\infty[,$$

and by u^* the decreasing rearrangement of u

$$u^*(s) = \inf \{t \geq 0 : \mu_u(t) \leq s\}.$$

Here we just quote a very important property of rearrangements, known as Hardy-Littlewood inequality (see [10]): if u, v are measurable functions on Ω , then

$$\int_{\Omega} |u(x)v(x)| dx \leq \int_0^{|\Omega|} u^*(s)v^*(s) ds. \quad (2.1)$$

Let $(\rho, \vartheta_1, \dots, \vartheta_{n-1})$ be the polar coordinates in \mathbb{R}^n , $\vartheta_i \in [0, \pi]$, $1 \leq i \leq n-2$, $\vartheta_{n-1} \in [0, 2\pi]$ and define the sector of radius R and amplitude $\alpha \in [0, 2\pi]$ by

$$\Sigma(\alpha, R) = \{x \in \mathbb{R}^n : 0 \leq |x| \leq R, \vartheta_i \in]0, \pi[, \vartheta_{n-1} \in]0, \alpha[\}.$$

For $\alpha \in [0, 2\pi]$ we denote by $C_\alpha(\Omega)$ the sector $\Sigma(\alpha, R)$ having the same measure as Ω and amplitude α , and we define as in [15] the α -symmetrization as the transformation that associates with u the function

$$C_\alpha u(x) = u^*(\alpha_n |x|^n), \quad x \in C_\alpha(\Omega), \tag{2.2}$$

where α_n is the measure of the unitary sector $\Sigma(\alpha, 1)$. As pointed out in [15], the function $C_\alpha u$ has properties similar to those of the Schwarz symmetrization. Notice indeed that $C_\alpha u$ and u are equimeasurable, and then

$$\int_\Omega |u(x)|^q dx = \int_{C_\alpha(\Omega)} |C_\alpha u(x)|^q dx \quad q > 0. \tag{2.3}$$

Now, suppose that Ω is a bounded connected, open subset of \mathbb{R}^n whose boundary is Lipschitz continuous and is given by the union of two manifolds Γ_0 and Γ_1 . We also suppose that Γ_i , $i = 1, 2$, have positive $(n-1)$ -dimensional Hausdorff measure.

Then, denoting by $|D|$ the Lebesgue measure of a set $D \subset \mathbb{R}^n$, we recall the definition of the so called "isoperimetric constant of Ω relative to Γ_1 ," (see [15]):

$$Q(\Gamma_1, \Omega) = \sup_E \frac{|E|^{1-\frac{1}{n}}}{P_\Omega(E)}, \tag{2.4}$$

where the supremum is taken over all measurable subsets E of Ω such that $\partial E \cap \Gamma_0$ does not contain any set of positive $(n-1)$ -dimensional Hausdorff measure. In (2.4) $P_\Omega(E)$ represents the perimeter of E relative to Ω that is (see [9], [15])

$$P_\Omega(E) = \sup \left\{ \left| \int_E \operatorname{div} \psi \, dx \right| : \psi \in [C_0^\infty(\Omega)]^n, |\psi| \leq 1 \right\}.$$

Some properties of $Q(\Gamma_1, \Omega)$ are shown in [15]. In particular, denoting by c_n the measure of the unitary ball in \mathbb{R}^n and supposing that $H_{n-1}(\Gamma_1) > 0$, we deduce $Q(\Gamma_1, \Omega) \geq (n \left(\frac{c_n}{2}\right)^{\frac{1}{n}})^{-1}$. Moreover, from this last property, one can prove:

Proposition 2.1 For each Ω with $H_{n-1}(\Gamma_1) > 0$ there exists $\alpha \in]0, \pi]$ such that

$$Q(\Gamma_1, \Omega) = \left(n\alpha_n^{\frac{1}{n}} \right)^{-1}.$$

Furthermore, if $\Omega = \Sigma(\alpha, R)$ and if we set

$$\tilde{\Gamma}_0 = \{x \in \partial\Sigma(\alpha, R) \mid |x| = R\},$$

$$\tilde{\Gamma}_1 = \partial\Sigma(\alpha, R) \setminus \tilde{\Gamma}_0,$$

then

$$Q(\tilde{\Gamma}_1, \Sigma(\alpha, R)) = (n\alpha_n^{\frac{1}{n}})^{-1}, \quad (2.5)$$

i.e. $(n\alpha_n^{\frac{1}{n}})^{-1}$ represents the isoperimetric constant of $\Sigma(\alpha, R)$ relative to $\tilde{\Gamma}_1$ for such choice of $\tilde{\Gamma}_1$.

From (2.4) we also deduce the following isoperimetric inequality

$$|E|^{1-\frac{1}{n}} \leq Q(\Gamma_1, \Omega) P_\Omega(E), \quad (2.6)$$

for any set E satisfying the condition stated above.

Finally, in the case of α -symmetrization, we can extend the classical Polya-Szëgo inequality (see [4], [17]) for sets Ω having the same relative isoperimetric constant:

Proposition 2.2 If $Q(\Gamma_1, \Omega) = (n\alpha_n^{\frac{1}{n}})^{-1}$ and $p \geq 1$, then

$$\int_\Omega |Du(x)|^p dx \geq \int_{C_\alpha(\Omega)} |DC_\alpha u(x)|^p dx, \quad (2.7)$$

for every $u \in V^p(\Omega)$.

Now we are ready to analyze some aspects related to the embedding of the space $V^p(\Omega)$ in $L^{\frac{np}{n-p}}(\Omega)$; in [14] it is proved there exists a constant $C > 0$ such that

$$\|Du\|_p \geq C \|u\|_q \quad \forall u \in V^p(\Omega), \quad (2.8)$$

where $q = np/(n-p)$. Afterwards, in [13] the authors obtained an estimate of the best

constant in (2.8). More precisely, let $S(p, \Omega)$ be defined as below:

$$S(p, \Omega) = \inf_{\substack{u \in V^p(\Omega) \\ u \neq 0}} \frac{\|Du\|_p}{\|u\|_q}.$$

By this definition, we remark that the constant (2.4) can be interpreted as follows:

$$Q(\Gamma_1, \Omega)^{-1} = S(1, \Omega) = \inf_{\substack{u \in V^1(\Omega) \\ u \neq 0}} \frac{\int_{\Omega} |Du|}{\left(\int_{\Omega} |u|^{\frac{n}{n-1}} dx \right)^{\frac{n-1}{n}}},$$

where $\int_{\Omega} |Du|$ represents the total variation of u . This formula follows from the same arguments used in [8] and [9] to show that the absolute isoperimetric constant $nc_n^{\frac{1}{n}}$ is actually:

$$\inf_{\substack{u \in BV \\ u \neq 0 \\ u=0 \text{ on } \partial\Omega}} \frac{\int_{\Omega} |Du|}{\left(\int_{\Omega} |u|^{\frac{n}{n-1}} dx \right)^{\frac{n-1}{n}}}.$$

In other words, $S(1, \Omega)$ is the best constant for the embedding of $V^1(\Omega)$ in $L^{\frac{n}{n-1}}(\Omega)$.

In order to get an estimate of $S(p, \Omega)$, the idea of [13] is to consider the class \mathcal{E}_{α_n} of open sets $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ previously considered, having the same isoperimetric constant $Q(\Gamma_1, \Omega) = \left(n\alpha_n^{\frac{1}{n}}\right)^{-1}$. This is equivalent to say we are considering the class of those open sets Ω which have the same best constant $S(1, \Omega)$ (see (2.5)). For instance, by Proposition 2 we deduce that the sector $\Sigma(\alpha, R)$ belongs to the class \mathcal{E}_{α_n} .

The following result, described in [13], provides an estimate of $S(p, \Omega)$ by the best constant $S(p, \alpha_n)$ for spherical sectors $\Sigma(\alpha, R)$.

Theorem 2.3 *If $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$ and $1 < p < n$, $q = \frac{np}{n-p}$, then (1.4) holds, that is*

$$\|Du\|_p \geq S(p, \alpha_n) \|u\|_q \quad \forall u \in V^p(\Omega),$$

where

$$S(p, \alpha_n) = \left(\frac{B^{\frac{1}{p}}}{n\alpha_n^{\frac{1}{n}}} \right)^{-1},$$

$$B = \frac{p}{q(p-1)} \left\{ \frac{\Gamma\left(\frac{pq}{q-p}\right)}{\Gamma\left(\frac{q}{q-p}\right)\Gamma\left(\frac{p(q-1)}{q-p}\right)} \right\}^{-1+\frac{q}{p}} \left(q \left(1 - \frac{1}{p} \right) \right)^{q-\frac{q}{p}+1}.$$

Moreover, the constant $S(p, \alpha_n)$ is the best constant for any sector $\Sigma(\alpha, R)$, that is:

$$S(p, \alpha_n) = \inf_{\substack{u \in V^p(\Sigma(\alpha, R)) \\ u \neq 0}} \frac{\|Du\|_p}{\|u\|_q}. \quad (2.9)$$

Here we want just to give an idea of the proof of (1.4).

First, let us denote by $C_\alpha(\mathbb{R}^n)$ the α -symmetrization of \mathbb{R}^n . The inequality (2.8) holds for any $u \in W^{1,p}(C_\alpha(\mathbb{R}^n))$. To prove this we can follow the same argument used in [17] for the classical Sobolev inequality. In particular, from the Bliss's inequality [18], we obtain the estimate:

$$\|u\|_q \leq B^{\frac{1}{q}} \frac{\|Du\|_p}{n\alpha_n^{\frac{1}{q}}}. \quad (2.10)$$

Now we want to show that $S(p, \alpha_n)$, that is

$$S(p, \alpha_n) = \inf_{\substack{u \in W^{1,p}(C_\alpha(\mathbb{R}^n)) \\ u \neq 0}} \frac{\|Du\|_p}{\|u\|_q},$$

is the best constant; we consider the function:

$$v(x) = \frac{1}{\left(1 + |x|^{\frac{p}{p-1}}\right)^{\frac{n}{q}}}, \quad x \in C_\alpha(\mathbb{R}^n).$$

We have that v_t^* is one of the functions which realizes the equality in Bliss's inequality; for such v , the (2.10) becomes an equality, so:

$$S(p, \alpha_n) = \frac{\|Dv\|_p}{\|v\|_q}.$$

Obviously the (2.8) holds also for $u \in V^p(C_\alpha(\Omega))$ with Ω bounded domain in \mathbb{R}^n (it's enough to extend to zero the function u in $C_\alpha(\mathbb{R}^n) \setminus C_\alpha(\Omega)$).

Finally, we notice that $S(p, \alpha_n)$ is still the best constant in $C_\alpha(\Omega)$; in fact, let us consider

$$u_\epsilon(x) = \frac{\varphi(|x|)}{\left(\epsilon + |x|^{\frac{p}{p-1}}\right)^{\frac{n-p}{p}}} \quad \epsilon > 0, \quad x \in C_\alpha(\Omega) = \Sigma(\alpha, R),$$

where $\varphi(t) \in C^\infty([0, +\infty[)$ is a nonnegative function which is equal to 1 in a neighborhood of $0 \in \mathbb{R}^n$ and equal to 0 for $t \geq \frac{R}{2}$.

If we set:

$$S_\epsilon(p, \alpha_n) = \frac{\|Du_\epsilon\|_p}{\|u_\epsilon\|_q},$$

it can be easily proved that $S_\epsilon(p, \alpha_n) \rightarrow S(p, \alpha_n)$ as $\epsilon \rightarrow 0$, and this complete the proof. In the case of functions belonging to $W_0^{1,p}(\Omega)$, where Ω is an open set in \mathbb{R}^n , it is well known that the constant

$$C_{n,p} = \inf_{\substack{u \in W_0^{1,p}(\Omega) \\ u \neq 0}} \frac{\|Du\|_p}{\|u\|_q},$$

does not depend on Ω and it is never achieved if Ω is bounded, while it is achieved if $\Omega = \mathbb{R}^n$ (see [6]). The situation is quite different in our case. First of all, it is easy to see that the infimum

$$S(p, \Omega) = \inf_{\substack{u \in V^p(\Omega) \\ u \neq 0}} \frac{\|Du\|_p}{\|u\|_q},$$

does depend on Ω and that it is not even possible to find a positive constant which bounds from below all the numbers $S(p, \Omega)$.

Now we state some conditions that guarantee $S(p, \Omega)$ is not achieved. Let be $p = 2$ and let us suppose $S(2, \Omega)$ is achieved. Then there exists a positive solution u of the problem:

$$\begin{cases} -\Delta u = u^{\frac{n+2}{n-2}} & \text{in } \Omega \\ u > 0 & \text{in } \Omega \\ u = 0 & \text{on } \Gamma_0 \\ \frac{\partial u}{\partial \nu} = 0 & \text{on } \Gamma_1. \end{cases}$$

It's easy to see that such u verifies the Pohozaev type identity:

$$-\frac{1}{2} \int_{\Gamma_0} \left| \frac{\partial u}{\partial \nu} \right|^2 (x \cdot \nu) ds + \frac{1}{2} \int_{\Gamma_1} |Du|^2 (x \cdot \nu) ds = \frac{n-2}{2n} \int_{\Gamma_1} u^{2^*} (x \cdot \nu) ds.$$

Hence, the best constant $S(2, \Omega)$ is not achieved assuming that Ω satisfies the following geometric properties:

$$\begin{cases} x \cdot \nu = 0 & \text{on } \Gamma_1 \\ x \cdot \nu > 0 & \text{on } \Gamma_0. \end{cases} \quad (2.11)$$

Examples of domains of this type are:

- a cone C_1 obtained by the intersection of a smooth cone C with vertex at the origin with the ball $B_1(0)$: condition (2.11) is satisfied if we set $\Gamma_0 = \partial B_1 \cap C$ and $\Gamma_1 = \partial C_1 \setminus \Gamma_0$;
- any spherical sector $\Sigma(\alpha, R)$;
- any convex set Ω such that Γ_1 is a "flat zone" containing the origin.

Another sufficient condition is obtained as a consequence of an improvement of the Sobolev inequality (2.8). In [13] it is shown that:

$$S(p, \Omega) \geq S(p, \alpha_n) = S^p(\Sigma(\alpha, R)), \quad (2.12)$$

for every $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$, $1 < p < n$. Furthermore, in [7] it has been yet obtained the (1.5), that is:

$$\|Du\|_p^p \geq [S(p, \alpha_n)]^p \|u\|_q^p + C_s(\Omega) \|u\|_s^p,$$

for every $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$, with $1 < p < n$, $u \in V^p(\Omega)$ and for every $0 < s < \frac{(p-1)n}{n-p}$; $C_s(\Omega)$ is a positive constant which depends only on s and on the class \mathcal{E}_{α_n} . Of course (1.5) improves inequality (2.8) by adding a "remainder" term. In particular, (1.5) extends the results of [6] to functions $u \in W_0^{1,p}(\Omega)$. In fact, whenever $u = 0$ on $\partial\Omega$ the space $V^p(\Omega)$ reduces to $W_0^{1,p}(\Omega)$.

As a corollary of (1.5), in [7] the authors deduced a sufficient condition for the infimum $S(p, \Omega)$ not to be achieved:

Corollary 2.4 *Let $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$, $1 < p < n$. If $S(p, \Omega) = S(p, \alpha_n)$, then $S(p, \Omega)$ is not achieved.*

One way of checking the condition $S(p, \Omega) = S(p, \alpha_n)$, with $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$, is to investigate the isoperimetric constant $Q(\Gamma_1, \Omega)$ defined in (2.4). As an example we have the following (see [7]):

Proposition 2.5 *If $Q(\Gamma_1, \Omega) = \left[n \left(\frac{c_n}{2} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-1}$ (i.e. Ω belongs to the class $\mathcal{E}_{\frac{c_n}{2}}$) then $S(p, \Omega)$ is not achieved for $1 < p < n$.*

An example of domains Ω for which $Q(\Gamma_1, \Omega) = \left[n \left(\frac{c_n}{2} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-1}$ is given in [15], example 3.3, by considering the open sets bounded by two concentric spheres. Then, denoting by Γ_1 the boundary of the interior ball, it is possible to prove that $Q(\Gamma_1, \Omega) = \left[n \left(\frac{c_n}{2} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-1}$ whatever radius the two spheres have. We also notice that from this example we deduce that condition (2.11) is only sufficient for $S(p, \Omega)$ to be achieved.

However, there is also a geometrical condition that ensure $S(p, \Omega)$ is achieved in a bounded domain Ω . In ([1], [19]) it is proved that:

Theorem 2.6 *Let $\Omega, \Gamma_0, \Gamma_1$ be as above. Assume that there exists an x_0 in the interior of Γ_1 such that in a neighbourhood of x_0 , Ω lies on one side of the tangent plane at x_0 and the mean curvature with respect to the unit outward normal at x_0 is positive. Then $S(p, \Omega)$ is achieved.*

3 Main Result

In this section we establish an improvement of the Sobolev inequality (??) in the case $p = 2$ and $n > 2$. Suppose that $S(2, \Omega)$ is not achieved; in particular, we may consider the case $S(2, \Omega) = S(2, \alpha_n)$. Now, we are ready to give:

Theorem 3.1 *Let be $\alpha \in]0, \pi[$, $n > 2$ and $\Omega \in \mathcal{E}_{\alpha_n}$. Then, there exists a constant $C = C(\Omega)$ such that (1.6) holds for any $u \in V^2(\Omega)$.*

Proof. Our approach is analogous to the one adopted by Brezis and Lieb in [5]. From (2.7) and thanks to the equimisurability of u and $C_\alpha u$, it is enough to consider the case in which $\Omega = \Sigma(\alpha, R)$, $u \in V^2(\Omega)$, with u being a radially symmetric nonincreasing function. Let $g \in L^\infty(\Omega)$ and define v to be the solution of

$$\begin{cases} \Delta v = C_\alpha g & \text{in } \Omega = \Sigma(\alpha, R) \\ v = 0 & \text{on } \tilde{\Gamma}_0 = \{x \in \partial\Sigma(\alpha, R) \mid |x| = R\} \\ \frac{\partial v}{\partial n} = 0 & \text{on } \tilde{\Gamma}_1 = \partial\Sigma(\alpha, R) \setminus \tilde{\Gamma}_0. \end{cases} \quad (3.1)$$

The solution of the problem (3.1) is (see [15]):

$$v(x) = \frac{1}{n^2 \alpha_n^{\frac{2}{n}} \alpha_n |x|^n} \int_0^{\frac{|\Omega|}{|x|}} \left(r^{-2+\frac{2}{n}} \int_0^r g^*(s) ds \right) dr,$$

and so v is a radial nonincreasing function belonging to $L^\infty(\Omega)$.

Let

$$\Phi(x) = \begin{cases} u + v + \|v\|_\infty & \text{in } \Omega \\ (R/|x|)^{n-2} \|v\|_\infty & \text{in } C_\alpha(\mathbb{R}^n) \setminus \Omega, \end{cases} \quad (3.2)$$

so that $\Phi(x) = 0$ on $\tilde{\Gamma}_0$. Hence Φ is a radially symmetrical nonincreasing function belonging to $H^1(C_\alpha(\mathbb{R}^n))$. The Sobolev inequality (2.8) applied in $C_\alpha(\mathbb{R}^n)$ to Φ yields:

$$\int_\Omega |D(u+v)|^2 dx + k \|v\|_\infty^2 \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*, \Omega}^2, \quad (3.3)$$

since $u \geq 0$ and $v + \|v\|_\infty \geq 0$; here $k = R^{n-2}(n-2)\sigma_n$, where $\sigma_n = n\omega_n$ is the surface area of the unit ball in \mathbb{R}^n . But

$$\begin{aligned} \int_\Omega |D(u+v)|^2 dx &= \int_\Omega |Du|^2 dx + \int_\Omega |Dv|^2 dx + 2 \int_\Omega Du \cdot Dv dx = \\ &= \int_\Omega |Du|^2 dx + \int_\Omega |Dv|^2 dx - 2 \int_\Omega (C_\alpha g) u dx, \end{aligned}$$

therefore, we find

$$\int_\Omega |Du|^2 dx + \int_\Omega |Dv|^2 dx - 2 \int_\Omega (C_\alpha g) u dx + k \|v\|_\infty^2 \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*, \Omega}^2. \quad (3.4)$$

Replacing g by λg , v by $|\lambda|v$ in (3.4) we get:

$$\begin{aligned} \int_\Omega |Du|^2 dx + |\lambda|^2 \left(\int_\Omega |Dv|^2 dx + k \|v\|_\infty^2 \right) - 2|\lambda| \int_\Omega (C_\alpha g) u dx &\geq \\ &\geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*, \Omega}^2. \end{aligned}$$

Optimizing with respect to λ we obtain:

$$\int_{\Omega} |Du|^2 dx \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*, \Omega}^2 + \frac{\left(\int_{\Omega} (C_{\alpha} g) u dx \right)^2}{\left(\int_{\Omega} |Dv|^2 dx + k \|v\|_{\infty}^2 \right)}. \quad (3.5)$$

Using the Hardy-Littlewood inequality (2.1), from (3.5) we deduce:

$$\int_{\Omega} |Du|^2 dx \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*, \Omega}^2 + \frac{\left(\int_{\Omega} gu dx \right)^2}{\left(\int_{\Omega} |Dv|^2 dx + k \|v\|_{\infty}^2 \right)}. \quad (3.6)$$

In view of the definition of the weak norm, we choose $g = 1_A$, the characteristic function of some measurable set A in Ω . We shall now establish some simple estimates for all the quantities in (3.6). If we denote by $G(n)$ a generical constant depending only on n , we have:

$$\int_{\Omega} ug dx = \int_A u dx, \quad (3.7)$$

$$\int_{\Omega} |Dv|^2 dx \leq G(n) |A|^{1+\frac{2}{n}}, \quad (3.8)$$

$$\|v\|_{\infty} \leq G(n) |A|^{\frac{2}{n}}. \quad (3.9)$$

For the proofs of (3.7), (3.8), (3.9), see [5]. So, using inequalities (3.7), (3.8), (3.9) in (3.6) we get:

$$\int_{\Omega} |Du|^2 dx \geq [S(2, \Omega)]^2 \|u\|_{2^*, \Omega}^2 + \frac{1}{C_n R^{n-2}} \left(\frac{1}{|A|^{\frac{2}{n}}} \int_A u dx \right)^2, \quad (3.10)$$

for every A measurable set in Ω , which implies the (1.6) in the case $\Omega = \Sigma(\alpha, R)$. Finally, recalling that $S(p, \Omega) = S^p(\alpha_n)$, we obtain the thesis. ■

References

- [1] Adimurthi and Mancini, G. (1991) *The Neumann problem for the elliptic equations with critical non-linearity*, Scuola Norm. Sup. Pisa, volume in honour of G.Prodi, 9-25.
- [2] Alvino, A. (1977) *Sulla diseguaglianza di Sobolev in spazi di Lorentz*, Boll. U.M.I. (5) **14-A**, 148-156.
- [3] Alvino, A. (1977) *Un caso limite della diseguaglianza di Sobolev in spazi di Lorentz*, Rend. Acc. Scienze Fis. Mat. Napoli **XLIV**, 105-112
- [4] Bandle, C. (1980) *Isoperimetric inequalities and applications*, Pitman, London.
- [5] Brezis, H. and Lieb, E.H. (1985) *Sobolev inequalities with remainder terms*, J. funct. Analysis **62**, 73-86.
- [6] Brezis, H. and Nirenberg, L. (1983) *Positive solutions of nonlinear equations involving critical Sobolev exponents*, Comm. pure appl. Math., **36**, 437-477.
- [7] Egnell, H., Pacella, F. and Tricarico, M. (1989) *Some remarks on Sobolev Inequalities*, Nonlinear Analysis, Theory, Methods and Applications, **Vol 13, No. 6**, 671-681.
- [8] Federer, H. and Fleming, W.H. (1960) *Normal and integral currents*, Annals of Math. **72**, 458-520.
- [9] Fleming, H. and Rishel, R. (1960) *An integral formula for total gradient variation*, Arch. Math. **11**, 218-222.
- [10] Hardy, G. H., Littlewood, J. E. and Polya, G. (1964) *Inequalities*, Cambridge University Press.
- [11] Lions, P.L. (1984) *The concentration-compactness principle in the Calculus of Variations. The locally compact case, Part 1 and 2*, Ann. I.H.P., Anal. Nonlin. **1**, 109-145, 223-283.
- [12] Lions, P.L. (1985) *The concentration-compactness principle in the Calculus of Variations. The limit case, Part 1 and 2*, Riv. Mat. Iberoamericana **1**, 45-121 and 145-201.
- [13] Lions, P.L., Pacella, F. and Tricarico, M. (1988) *Best constants in Sobolev inequalities for functions vanishing on some part of the boundary and related questions*, Indiana Univ. Math. J. **37**, 301- 324.

- [14] Maz'ja, V. (1986) *Sobolev Spaces*, Springer-Verlag, Berlin.
- [15] Pacella, F. and Tricarico, M. (1985-86) *Symmetrization for a class of elliptic equations with mixed boundary conditions*, Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena **XXXIV**, 75-94.
- [16] Pohozaev, S. (1965) *Eigenfunctions of the equation $\Delta u + \lambda f(u) = 0$* , Soviet. Math. Dokl. **6**, 1408-1411.
- [17] Talenti, G. (1976) *Best constant in Sobolev inequalities*, Ann. Mat. Pura e Appl. **110**, 353-372.
- [18] Talenti, G. (1976) *Elliptic equations and rearrangements*, Ann. Scuola Norm. Sup Pisa **3**, 697-718.
- [19] Wang, X.J.(1991) *Neumann problems of semilinear elliptic equations involving critical Sobolev exponents*, J. Diff. Eq., **93**, 283-310.

Le pomici vulcaniche quale aggregato per calcestruzzi leggeri. Volcanic pumices as aggregate for lightweight concretes.

Nota di Riccardo Sersale

(Adunanza del di 8 giugno)

Riassunto – Vengono esaminate le modalità idonee ad alleggerire un calcestruzzo e passate in rassegna le principali proprietà di quelli leggeri: l'isolamento termico, esaltato dalla crisi energetica, il comportamento meccanico, la lavorabilità degli impasti freschi, il ritiro, la permeabilità, l'assorbimento d'acqua. Viene specificato il ruolo della massa volumica dell'aggregato, precisando le modalità di preparazione dei calcestruzzi leggeri e di assortimento degli impasti (mix-design). Viene discusso l'impiego delle pomici vulcaniche in sostituzione, parziale o totale, della frazione grossolana dell'aggregato, utilizzando come fine lo stesso aggregato leggero macinato, oppure quello tradizionale (sabbia normale). Confermato che le pomici vulcaniche denunciano caratteristiche di resistenza meccanica e di durabilità paragonabili a quelle di altri aggregati leggeri minerali (scorie d'alto forno temprate, ceneri volanti ecc.), viene posto in luce che tali pomici sono del tutto idonee alla preparazione di calcestruzzi leggeri, anche strutturali, indicandone altresì le più appropriate utilizzazioni.

Parole chiave: Calcestruzzi leggeri. Aggregati. Pomici vulcaniche.

Summary – The ways suitable for lightening a concrete are examined, together with the most important properties of lightweight concretes: thermal insulation, emphasized by energy crisis, mechanical behaviour, workability of fresh mixtures, drying shrinkage, absorption capacity, permeability. The role of aggregate density is mentioned too, defining the manufacturing ways of lightweight concrete and of the mix-design. The utilisation of volcanic pumices in partial or total replacement of the coarse aggregate fraction, using as fine the same powdered lightweight aggregate, or the conventional one (normal sand), is also discussed. Ascertained that volcanic pumices show mechanical resistance and durability comparable to those of other lightweight mineral aggregates (tempered blastfurnace slags, fly ashes, etc.), it is inferred that volcanic pumices are completely suitable for lightweight, also structural, concretes preparation, pointing out the appropriate uses, too.

Key words: Lightweight concretes. Aggregates. Volcanic pumices.

Vengono definiti calcestruzzi leggeri quelli che generalmente presentano una massa volumica (peso specifico) inferiore a quella dei calcestruzzi ordinari e normalmente compresa fra 300 e 1800 kg/m³ circa. Quelli con massa volumica compresa fra 2200 e 2500 kg/m³ sono calcestruzzi ordinari (1).

I vantaggi dell'impiego dei primi risiede nel fatto che il peso costituisce una notevole aliquota dell'intera struttura, rendendo possibile la riduzione delle sezioni. Tale caratteristica di leggerezza, cui si accompagnano altri requisiti (buon isolamento termico, ecc.), rende questi materiali da costruzione particolarmente adatti, fra l'altro, alla preparazione di elementi prefabbricati.

La più importante proprietà risiede appunto nell'isolamento termico, che ha acquistato particolare interesse per effetto della crisi energetica, che ha imposto la riduzione dei consumi.

La loro utilizzazione si giustifica in base ai vantaggi funzionali connessi alle proprietà, o a quelli economici: più basso costo della realizzazione dell'opera complessiva (meno costosi e più rapidi sollevamento e trasporto), riduzione della spesa per fondazioni e casseforme, risparmio per riscaldamento e raffreddamento degli ambienti.

Le proprietà che più compiutamente differenziano i calcestruzzi leggeri da quelli ordinari, sono: modulo elastico inferiore e coefficiente di conducibilità termica ridotto a circa metà, resistenza al fuoco più elevata. L'adesività alle armature risulta pressoché identica a quella dei calcestruzzi ordinari, sicché possono trovare utilizzazione in quasi tutte le costruzioni per le quali sono validi questi ultimi. Le più diffuse applicazioni restano però la produzione di elementi prefabbricati di ogni tipo: elementi per pareti portanti, lastre di copertura, travi portanti e simili, poiché la lavorabilità di calcestruzzi freschi, contenenti aggregati leggeri, è normalmente inferiore a quella di calcestruzzi con aggregato ordinario.

La resistenza a compressione è strettamente legata alle modalità di produzione. Generalmente risulta inferiore a quella dei calcestruzzi ordinari; in alcuni casi può però non differirne in maniera sensibile.

Parecchie risultano le metodologie di alleggerimento di un calcestruzzo. Si può ricorrere ad un aggregato con massa volumica inferiore a quella dei calcestruzzi ordinari o si può creare in seno alla massa un'appropriata porosità. Questa si ottiene eliminando dall'assortimento granulometrico una o più frazioni fini, producendo fra gli aggregati grossi un gran numero di interstizi. Questo tipo di calcestruzzo costituisce il calcestruzzo monogranulare o calcestruzzo senza fine (no-fine-concrete). Ricorrendo ad aria o a gas diversi si possono produrre cavità (calcestruzzi porosi e calcestruzzi cellulari) e si possono anche produrre calcestruzzi leggeri combinando le metodologie.

I calcestruzzi leggeri si possono anche classificare per funzioni: calcestruzzi da tamponamento, isolanti e non portanti (con massa volumica fra 400 e 1000 kg/m³), calcestruzzi portanti ed isolanti (con massa volumica fra 1100 e 1500 kg/m³, resistenza a compressione 10-30 N/mm²), calcestruzzi strutturali (con

massa volumica 1600-1800 kg/m³ e resistenza a compressione prossima a quella dei calcestruzzi ordinari (20-50 N/mm²) (2).

I più diffusi aggregati sono quelli minerali, naturali od artificiali.

Le modalità di preparazione con aggregati minerali delle miscele per calcestruzzi leggeri, così come il dosaggio dei singoli costituenti, non differiscono gran che da quelle dei calcestruzzi prodotti con aggregati classici, fatta eccezione per l'impiego di aggregati con minor massa volumica.

Tra gli aggregati naturali impiegati in maggior misura troviamo le pomici vulcaniche, facilmente reperibili in alcune regioni italiane (ad esempio la Sicilia). Hanno una massa volumica che varia fra 500 e 900 kg/m³ e si rivelano particolarmente idonee alla produzione di calcestruzzi leggeri, termicamente isolanti.

Si tratta di un prodotto di origine vulcanica, generato per rilascio di gas nel corso della solidificazione delle lave. Viene a crearsi una struttura cellulare mediante formazione di bolle o vuoti d'aria, per effetto dei gas che permeano la lava fusa e vengono intrappolati con il raffreddamento. Le cellette possono risultare allungate, parallele e talvolta anche interconnesse (3).

Sono state usate come aggregato per la produzione di calcestruzzi leggeri in molti Paesi del mondo (4).

Fin'oggi l'impiego di pomici vulcaniche come aggregato per calcestruzzo è dipeso dalla disponibilità e si è limitato a quei Paesi che ne dispongono, o possono agevolmente importarle.

Forniscono calcestruzzi con proprietà applicative soddisfacenti, due o tre volte più leggeri dei calcestruzzi ordinari, con buone caratteristiche d'isolamento (3). La massa volumica del calcestruzzo, preparato impiegando aggregato pomiceo, diminuisce al crescere della percentuale di aggregato. Un calcestruzzo con aggregato pomiceo risulta più leggero di quello ordinario per circa il 30%. Ciò è dovuto al rimpiazzo del normale pietrisco di 12.5 mm con aggregato pomiceo che risulta comparativamente più leggero.

Tutti i calcestruzzi che recano pomici vulcaniche come aggregato grosso in ragione del 50-100% in volume, con resistenza meccanica superiore a 15 MPa e massa volumica sul secco all'aria fra 1850 e 2150 kg/m³, soddisfano le prescrizioni per calcestruzzi strutturali semileggeri.

La produzione mondiale di pomici e di prodotti collegati ha raggiunto nell'anno 2000 12 milioni di tonnellate (4). L'Italia rimane la principale produttrice di pomici, con oltre quattro milioni di tonnellate/anno. Altri Paesi produttori sono: Cile, Ecuador, Etiopia, Francia, Germania, Grecia, Spagna, Turchia e Stati Uniti. Il consumo di pomici e pomicite nell'anno 2000 ha raggiunto negli Stati Uniti 1.06 milioni di tonnellate. Il principale impiego è stata la produzione di blocchi per murature e prodotti diversi per l'edilizia, nei quali ha svolto funzione di aggregato. L'edificio di settantatré piani nel centro di Los Angeles, il World Trade Tower, l'edificio più alto ad ovest del fiume Mississippi, è stato realizzato impiegando calcestruzzo leggero strutturale, a base di pomici (5).

Pomici sono state anche impiegate nella Roma antica, oltre 2000 anni or sono. Per la costruzione del Pantheon (1° secolo a. C.), rimasto per oltre 2000 anni il più grande edificio a cupola del mondo, è stato impiegato un calcestruzzo leggero, con inerte poroso a base di pomici, che ha assicurato una copertura di oltre 43 metri di diametro (6). Calcestruzzi leggeri con impiego di pomici come aggregato sono stati usati in Germania e Francia sin dal 1850 ed ancor oggi costituiscono un importante materiale da costruzione.

Le principali proprietà che caratterizzano un calcestruzzo preparato con inerti leggeri, in aggiunta alla massa volumica, sono: resistenza meccanica, conducibilità termica, lavorabilità, ritiro, permeabilità, assorbimento d'acqua.

L'aggregato leggero può sostituire, in tutto od in parte, quello ordinario (sabbia e ghiaia). Esso costituisce la frazione o le frazioni grossolane, mentre il fine è costituito da aggregato leggero macinato, oppure da sabbia normale.

Le caratteristiche di comportamento di un calcestruzzo leggero risulteranno pertanto differenti caso per caso. Entro certi limiti varierà la massa volumica, la resistenza a compressione, l'isolamento, il ritiro, il modulo elastico, ecc.

Poiché il calcestruzzo leggero presenta una discreta porosità, e conseguentemente una minor compattezza, non è errato presumere che esista una certa proporzionalità fra massa volumica e resistenza a compressione. Per un calcestruzzo preparato con un unico tipo di aggregato si può pertanto ritenere che la diminuzione della massa volumica riduca la resistenza a compressione. Per migliorarne le prestazioni si può aumentare il dosaggio di cemento ed insistere sulla costipazione dell'impasto.

È anche possibile realizzare calcestruzzi leggeri con resistenza a compressione prossima a quella dei calcestruzzi ordinari. Si dovrà scegliere la più idonea granulometria dell'aggregato che generi il minor volume di vuoti. In generale, le frazioni fini, con dimensioni inferiori a 5 mm, costituiscono circa il 50% dell'aggregato. La Norma americana ASTM prescrive per questi tipi di calcestruzzo una resistenza minima a compressione di 250 kg/cm^2 , per calcestruzzi con massa volumica massima di 1760 kg/m^3 .

Al diminuire della compattezza e della resistenza a compressione, per effetto di un maggior rapporto acqua/cemento, diminuisce anche il modulo elastico del calcestruzzo, un fattore non ostativo se il calcestruzzo leggero non è armato. Una maggiore deformabilità può infatti in alcuni casi ridurre il ritiro, sempre apprezzabile in questi tipi di manufatto. È ovvio che nel caso di calcestruzzi armati il modulo di elasticità vada correlato a quello dell'acciaio.

Poiché l'aggregato ordinario presenta un modulo elastico superiore a quello della pasta di cemento, tale modulo aumenta con il rapporto aggregato/pasta. Sarà pertanto raccomandabile che la quantità di pasta sia sufficiente a ricoprire l'intera superficie dell'aggregato ed a riempire gli interstizi fra i granuli.

Il ritiro del calcestruzzo leggero è generalmente più elevato di quello del calcestruzzo ordinario, per effetto dell'eliminazione della maggior quantità di

acqua richiesta dalla diminuita lavorabilità, acqua che viene imbevuta nelle cavità degli inerti.

Il dosaggio dell'acqua, funzione anche di quella assorbita dall'aggregato poroso, può variare da 180 a 280 litri/m³ d'impasto. La quantità di cemento è in generale più alta di quella impiegata per un calcestruzzo ordinario (300-500 kg/m³). Per impedire la segregazione è opportuno limitare il più possibile il rapporto acqua/cemento, ricorrendo ad additivi.

La minor compattezza ed il gran numero di cavità conferiscono ai calcestruzzi leggeri caratteristiche d'isolamento termico.

La resistenza al fuoco è eccellente per la bassa espansione termica degli inerti leggeri e per l'alta temperatura che è necessario raggiungere per registrare una forte riduzione di resistenza meccanica. Buona anche la resistenza al gelo, poiché l'aumento di volume che accompagna il congelamento dell'acqua assorbita, viene bilanciato dall'alta porosità.

L'isolamento acustico dipende dalla continuità della struttura e dalla massa del materiale che la compone, nella quale struttura possono esser presenti zone che si lasciano attraversare dal suono. La riduzione della massa volumica del materiale dovrà pertanto esser bilanciata da un aumento di spessore delle pareti.

I calcestruzzi leggeri preparati con pomici sono, a maturazione ultimata, lavorabili anche alla sega, oppure chiodati. Resistenza all'urto ed all'abrasione risultano inferiori a quelle del calcestruzzo ordinario.

Recentemente sono stati studiati a fondo gli effetti delle pomici vulcaniche e delle scorie vulcaniche impiegabili sia come aggregato per calcestruzzo leggero, sia come materiali di rimpiazzo per la produzione di cementi di aggiunta (5, 7). Lo studio (5) è stato condotto impiegando pomici provenienti dalla Papua New Guinea, dove le pomici sono reperibili a seguito della frequente attività vulcanica. La loro composizione è quella classica: SiO₂ 61%; Al₂O₃ 17%; Fe₂O₃ 7%; CaO 4,5%; Na₂O 5%; K₂O 2,25%. Soltanto la frazione grossa dell'aggregato totale è stata sostituita con pomici, mentre come aggregato fine è stata adoperata sabbia normale. Calcestruzzi ancor più leggeri possono però esser prodotti per parziale o totale sostituzione della sabbia con aggregato pomiceo fine, in unione con quello grosso, seguendo le prescrizioni per l'assortimento consigliate dalla Norma ASTM C 330 (8).

Sono state valutate le proprietà di calcestruzzi preparati impiegando differenti percentuali di pomice vulcanica come aggregato ed effettuando una vasta serie di prove su: lavorabilità, resistenza meccanica, ritiro, permeabilità (5), presentando altresì prospetti idonei a valutare il proporzionamento del calcestruzzo leggero. Quest'ultimo risulta più complicato per quelli strutturali, perché dipende dal tipo di aggregato leggero.

È stato confermato che le pomici vulcaniche possono esser impiegate come aggregato leggero, per produrre calcestruzzi strutturali leggeri, poiché denunciano caratteristiche di resistenza meccanica e durabilità paragonabili a quelle di

altri aggregati leggeri (scorie d'alto forno temprate, ceneri volanti, ecc.) e soddisfano le prescrizioni per aggregati strutturali riportate nella Norma ASTM (8).

L'ammontare di aggregato pomiceo ed il rapporto acqua/cemento costituiscono il fattore chiave che influenza la resistenza meccanica dei calcestruzzi leggeri.

La resistenza a compressione, che decresce al crescere della percentuale di aggregato pomiceo, valutata su cilindri o su cubi, di un calcestruzzo recante il 100% in volume di aggregato pomiceo, è risultata di circa il 30-38% più bassa di quella di un calcestruzzo ordinario. L'aumento del rapporto acqua/cemento al crescere della percentuale di aggregato pomiceo costituisce anch'esso una causa di riduzione di resistenza meccanica.

La lavorabilità del calcestruzzo fresco contenente aggregati leggeri è generalmente minore di quella del calcestruzzo con aggregati ordinari. Può, però, essere migliorata con l'impiego di additivi fluidificanti o superfluidificanti. I calcestruzzi leggeri molto fluidi possono provocare vistosi fenomeni di segregazione, per effetto di un galleggiamento degli inerti leggeri. L'American Concrete Institute (9) raccomanda di migliorarne la lavorabilità, ridurre la segregazione ed incrementare la resistenza al gelo-disgelo, inglobando dal 4 all'8% in volume di aria, per un diametro massimo dell'inerte di circa 20 mm e dal 5 al 9% di aria, per un diametro massimo di circa 10. Miscele appropriatamente formulate non denunciano segregazione, od accumulo sulla superficie, di acqua di essudazione o di "bleeding".

Una soddisfacente lavorabilità, manifestata da un abbassamento del cono di Abrams (slump test) compreso fra 55 e 78 mm, viene assicurata a calcestruzzi leggeri con 50-100% di pomici come aggregato di rimpiazzo del pietrisco. Più leggera è la miscela, minore il valore dell'abbassamento. A causa della più bassa massa volumica dell'aggregato, i calcestruzzi strutturali leggeri non vanno soggetti ad abbassamenti minori di quelli dei calcestruzzi ordinari.

La resistenza a trazione a rottura mostra un andamento simile a quello della resistenza a compressione. Un calcestruzzo leggero con il 100% di aggregato pomiceo, denuncia una resistenza a trazione a rottura minore di circa il 29-36% di quella di un calcestruzzo ordinario.

Il modulo di elasticità decresce al crescere della percentuale di aggregato pomiceo. Quando tale percentuale passa da 0 a 100%, il modulo diminuisce di circa il 42%. Per il calcestruzzo con aggregato leggero, il modulo di elasticità risulta generalmente compreso fra il 40 e l'80% di quello del calcestruzzo ordinario di pari resistenza (10).

Il calcestruzzo con aggregato pomiceo manifesta un grado di porosità maggiore di quello del calcestruzzo ordinario, ciò che determina un sensibile incremento dell'assorbimento d'acqua. Quello iniziale, della superficie di un calcestruzzo con 100% di scoria vulcanica come aggregato, risulta più alto di circa il 36% rispetto al calcestruzzo ordinario. Si può ovviare a questo inconveniente ricorrendo a rivestimenti, che ovviamente aumentano il costo dell'aggregato, o,

più semplicemente, riducendo il più possibile il rapporto acqua/cemento, ciò che si traduce in una impermeabilizzazione dell'inerte poroso (2).

Il ritiro per essiccazione è influenzato dal concorso dell'aggregato e dal rapporto acqua/cemento. Tale ritiro cresce al crescere del rapporto acqua/cemento e decresce al crescere del rapporto aggregato/cemento del calcestruzzo. Un certo ritiro all'essiccazione iniziale ed una bassa resistenza a trazione possono generare fenomeni di cracking. Tale inconveniente può però esser bilanciato dal più basso modulo di elasticità del calcestruzzo leggero.

Il ritiro del calcestruzzo che reca come aggregato pomici vulcaniche rimane ad ogni modo più alto di quello del calcestruzzo con aggregato ordinario, poiché gli aggregati con alte proprietà d'assorbimento d'acqua determinano anche alto ritiro. Quello rilevato per un calcestruzzo con 100% di aggregato pomiceo è risultato di circa il 27% più alto di quello del calcestruzzo ordinario. Un valore medio risulta appena più alto del 30% (11).

La permeabilità del calcestruzzo è funzione di quella della pasta di cemento, della permeabilità e dell'assortimento di aggregato, del rapporto pasta/aggregato e della relativa zona di transizione. Dipende altresì dal rapporto acqua/cemento, cresce con tale aumento e dipende anche dalle condizioni iniziali di stagionatura (12).

La permeabilità del calcestruzzo che reca pomici come aggregato cresce al crescere del loro contenuto in volume, data la loro porosità.

Per risultare impermeabile all'acqua un calcestruzzo strutturale deve esser preparato con un rapporto acqua/cemento non superiore a 0.48 in presenza di acqua dolce e non superiore a 0.44 in presenza di acqua di mare (13).

I risultati dell'indagine di cui si è dato conto nelle linee essenziali (5), consentono di concludere che il calcestruzzo che reca, come aggregato grosso, pomici vulcaniche esibisce sufficiente resistenza meccanica ed appropriata massa volumica per rientrare nella categoria di quelli leggeri, anche strutturali.

La ricerca si è estesa anche alla valutazione degli effetti della sostituzione, fino al 50% in peso, del clinker di Portland con pomici vulcaniche polverizzate, rilevando le proprietà fisiche e chimiche del cemento di aggiunta ottenuto (5).

Le prove standard su varie miscele di cemento di aggiunta hanno fornito risultati incoraggianti, paragonabili a quelli di cementi di aggiunta recanti ceneri volanti in sostituzione di aliquote di clinker di Portland, ciò che, in particolare nelle aree vulcaniche, può abbassare i costi delle costruzioni e ridurre le emissioni di CO₂. Sono state infatti poste in luce buone prospettive per cementi Portland, recanti fino al 15% di pomici vulcaniche polverizzate, con più alto tempo di presa e più basso calore d'idratazione.

Sono state anche valutate le caratteristiche di comportamento meccanico ed all'espansione di cementi di aggiunta, preparati con cementi Portland di tipo I e V (a basso tenore di alluminato tricalcico) e recanti 20% di pomici vulcaniche polverizzate, allorché immersi, per la durata massima di ottanta settimane, in ambienti caratterizzati dalla presenza contemporanea di cloruri e solfati. (14). I

risultati, in termini di riduzione di resistenza meccanica e di comportamento all'espansione, si sono rivelati migliori di quelli del cemento Portland naturale. Il risultato si è dimostrato anche funzione del tipo di cemento Portland (I o V) ed ha posto in luce che la presenza di ioni cloruro in ambiente solfatico ne mitigano l'attacco, sia per il Portland naturale, che per quello di aggiunta, con pomici polverizzate.

Conclusioni

Le esperienze recentemente condotte sull'impiego di pomici vulcaniche come aggregato grosso per la produzione di calcestruzzi leggeri, anche strutturali, hanno posto in luce che esse denunciano caratteristiche di resistenza meccanica e di durabilità del tutto paragonabili a quelle di altri aggregati leggeri e che possono perfettamente essere impiegate per la produzione di tali calcestruzzi, poiché soddisfano le prescrizioni riportate dalla Norma ASTM (8).

Bibliografia

1. Cembureau. Lighthweight aggregate concrete, technology and world applications. G. Bologna Ed. AITEC, Roma (1974).
2. Collepardi M. *Scienza e Tecnologia del Calcestruzzo*. III Ed. 519-523. Hoepli, Milano (1991).
3. Neville A. M. *Properties of concrete*. 4th Ed. Longman, Harlow (1995).
4. Wallace P.B. *Pumice and pumicite*. U.S. Geological Survey Minerals Year Book, 60.1-60.5 (1999).
5. Hossain K.M.A. Development of volcanic pumice based cement and lighthweight concrete. *Magazine Concrete Res.*, 56, 2, 99-109 (2004).
6. Sersale R. Evoluzione del calcestruzzo di cemento da tempi remoti al giorno d'oggi. *Storia dell'Ingegneria*. Atti 1° Convegno Naz., II, 511-514. Napoli (2006).
7. Hossain K.M.A. Properties of volcanic scoria based lighthweight concrete. *Magazine Concrete Res.*, 56, 2, 111-120 (2004).
8. American Soc. Testing Mat., *Specification for lighthweight aggregate for structural concrete*. West Conshohochen, PA. C 330-00 (2000).
9. ACI Committee 213. *Guide for structural lighthweight aggregate concrete*. *Journ. Amer. Concrete Inst.*, 64, 433 (1967).
10. Shideler J.J. *Lighthweight aggregate concrete for structural use*. *Journ. Amer. Concrete Inst.*, 54, 299-328 (1957).
11. Kostmatka S.H., Kerkhoff B., Panarese W.C., Macleod N.F., McGrath K.J. *Design and control of concrete mixtures*. 7th Canadian edn. *Engineering Bull.* 101. Cement Assoc. Canada. Ottawa (2002).

12. Whiting D. Permeability of selected concrete. In: Permeability of concrete. ACI. Farmington Hills, MI: SP 108, 195-222 (1989).
13. ACI Committee 301. Specification for structural concrete for buildings. Journ. Amer. Concrete Inst., 72, 7, 361-362 (1975).
14. Hossain K.M.A. Performance of volcanic ash and pumice-based blended cements in sulphate and sulphate-chloride environments. Advances Cement Res., 18, 2, 71-82 (2006).

ON APPROXIMATE/ASYMPTOTIC DIFFERENTIABILITY A.E.

Nota di Emma D'Aniello^{1*} e Paolo de Lucia ²

Presentata dal socio Paolo de Lucia
(Adunanza dell' 8 giugno, 2007)

Key words: measurable function, approximate limit, \mathcal{D} -limit, asymptotic limit.

ABSTRACT. Let X be a bounded measurable subset of \mathbb{R}^k . It is folklore that the two notions of asymptotic differentiability and of approximate differentiability are equivalent. In this paper, we start with an accurate analysis of the three concepts of approximate limit, \mathcal{D} -limit and asymptotic limit, and then we provide a detailed proof of the equivalence.

RIASSUNTO. Sia X un sottoinsieme di \mathbb{R}^k limitato e misurabile. È ben noto che le due nozioni, di differenziabilità asintotica e di differenziabilità approssimata, sono equivalenti. In questa nota, noi iniziamo con una analisi accurata dei tre concetti, di limite approssimato, di \mathcal{D} -limite e di limite asintotico, e poi dimostriamo dettagliatamente la loro equivalenza.

1. INTRODUCTION

In literature there are several definitions of “weak” limits from which “weak” notions of continuity and differentiability arise. The two concepts of asymptotic convergence and of approximate convergence are classical and they are present in various papers (see, for instance, the two editions of S. Saks ([10], [9])).

At the beginnings of the sixties a new topological notion, throughout the density topology, was added to them ([5], [6]).

The links among these three types of limits are well-known even if it is not simple to find in the literature a detailed comparison ([4], [11]).

In this paper, starting from some researches on approximate differentiability ([2], [3], [7]), we try to exhaustively compare the three types of convergence and hence the three types of differentiability.

¹Dipartimento di Matematica, Seconda Università degli Studi di Napoli, Via Vivaldi 43, 81100 Caserta, ITALIA.
E-mail: emma.daniello@unina2.it

²Dipartimento di Matematica, Università degli Studi di Napoli “Federico II”, Complesso Monte S. Angelo, Via Cintia - 80126 Napoli, ITALIA.
E-mail: padeluci@unina.it

* Author to whom correspondence should be addressed

This paper consists of four sections (this Introduction enclosed). Section 2 contains preliminary definitions and results. In Section 3, we recall the definitions of approximate limit, of asymptotic limit and of \mathcal{D} -limit, and we compare them. Finally, in Section 4, as a consequence of the main result of Section 3, we show that three notions, of approximate differentiability, of \mathcal{D} -differentiability and of asymptotic differentiability, coincide in the measurable case.

2. PRELIMINARIES

We denote by λ^* and λ the Lebesgue outer measure and the Lebesgue measure in \mathbb{R}^k , respectively. If X is a subset of \mathbb{R}^k , we denote by $\delta(X)$ its diameter (with respect to the Euclidean metric). By \mathcal{I} we denote the collection of all closed non-degenerate intervals of \mathbb{R}^k and, if \mathbf{x} is a point of \mathbb{R}^k , by $\mathcal{I}(\mathbf{x})$ we mean the collections of the elements in \mathcal{I} containing \mathbf{x} .

Definition 2.1. ([8], [10], [1]) *Let X be a non-empty subset of \mathbb{R}^k and \mathbf{x} a point of \mathbb{R}^k . By writing*

$$\lim_{I \rightarrow \mathbf{x}} \frac{\lambda^*(X \cap I)}{\lambda(I)} = l, \quad l \in [0, 1],$$

we mean that for every $\epsilon > 0$ there exists $\delta > 0$ such that

$$\left| \frac{\lambda^*(X \cap I)}{\lambda(I)} - l \right| < \epsilon$$

whenever $I \in \mathcal{I}(\mathbf{x})$ with $\delta(I) < \delta$. In particular, we call \mathbf{x} is a density point of X if

$$\lim_{I \rightarrow \mathbf{x}} \frac{\lambda^*(X \cap I)}{\lambda(I)} = 1.$$

If

$$\lim_{I \rightarrow \mathbf{x}} \frac{\lambda^*(X \cap I)}{\lambda(I)} = 0$$

we call \mathbf{x} a dispersion point of X .

In the sequel, given a subset X of \mathbb{R}^k , by X_d we denote the set of all its density points. It is well-known that X_d is Lebesgue measurable.

Theorem 2.2. ([8], [10]) *Let X be a non-empty subset of \mathbb{R}^k . Then, almost every point of X is a density point of X . Moreover, if X is measurable then almost all the points of the complement of X , $\mathbb{R}^k \setminus X$, are dispersion points of X .*

The following proposition allows us to restrict our attention, in the case when \mathbf{x}_0 is a density point or a dispersion point, to intervals containing it in their interior.

Proposition 2.3. *Let X be a non-empty subset of \mathbb{R}^k and let $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^k$. Then, the following are equivalent:*

- (1) \mathbf{x} is a density point (resp. a dispersion point) of X ,
- (2) $\lim_{h \rightarrow 0^+, t \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x-h, x+t] \cap X)}{(h+t)^k} = 1$
(resp. $\lim_{h \rightarrow 0^+, t \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x-h, x+t] \cap X)}{(h+t)^k} = 0$),

where \mathbf{h} and \mathbf{t} are the points of \mathbb{R}^k having each co-ordinate equal to the positive numbers h and t , respectively.

Proof. (1) \Rightarrow (2) This is straightforward.

(2) \Rightarrow (1) To prove this implication, before considering the general case, let us focus our attention on $k = 1$ first.

Case $k = 1$:

for every $t > 0$,

$$\begin{aligned} 1 &\geq \frac{\lambda^*([x, x+t] \cap X)}{t} \geq 2 \frac{\lambda^*([x-t, x+t] \cap X)}{2t} - \frac{\lambda^*([x-t, x] \cap X)}{t} \\ &\geq 2 \frac{\lambda^*([x-t, x+t] \cap X)}{2t} - 1 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\lambda^*([x, x+t] \cap X)}{t} \leq 2 \frac{\lambda^*([x-t, x+t] \cap X)}{2t}, \text{ resp.} \right).$$

Hence, by hypothesis (2),

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x, x+t] \cap X)}{t} = 1 \quad \left(\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x, x+t] \cap X)}{t} = 0, \text{ resp.} \right).$$

Analogously, we can show that

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x-t, x] \cap X)}{t} = 1 \quad \left(\lim_{t \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x-t, x] \cap X)}{t} = 0, \text{ resp.} \right).$$

Hence, the thesis.

Case $k \geq 2$:

Let $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$. Without loss of generality, we can consider only the intervals having \mathbf{x} on their boundary of type $[x_1, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]$, for every $t, s_i > 0$ and $h_i \geq 0$, with $2 \leq i \leq k$.

Then

$$\begin{aligned}
1 &\geq \frac{\lambda^*([x_1, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} \\
&\geq 2 \frac{\lambda^*([x_1 - t, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{2t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} \\
&\quad - \frac{\lambda^*([x_1 - t, x_1] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} \\
&\geq 2 \frac{\lambda^*([x_1 - t, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{2t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} - 1
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\lambda^*([x_1, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} \leq 2 \frac{\lambda^*([x_1 - t, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{2t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)}, \text{ resp.} \right).$$

Hence, by hypothesis (2),

$$\lim_{t, h_i, s_i \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x_1, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} = 1$$

$$\left(\lim_{t, h_i, s_i \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x_1, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} = 0, \text{ resp.} \right).$$

Analogously, we can show that

$$\lim_{t, h_i, s_i \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x_1 + t, x_1] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} = 1$$

$$\left(\lim_{t, h_i, s_i \rightarrow 0^+} \frac{\lambda^*([x_1, x_1 + t] \times \prod_{i=2}^k [x_i - h_i, x_i + s_i]) \cap X}{t\pi_{i=2}^k(s_i + h_i)} = 0, \text{ resp.} \right)$$

Therefore the thesis is proved.

□

Proposition 2.4. *Let $\{X_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a sequence of subsets of \mathbb{R}^k and let $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_k)$ be a dispersion point of X_n , for any $n \in \mathbb{N}$. Then there exists a decreasing sequence of positive numbers, $\{h_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, converging to 0 such that \mathbf{x} is a dispersion point for*

$$X = \cup_{n \in \mathbb{N}} (X_n \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_n, \mathbf{x} + \mathbf{h}_n]),$$

where, for every $n \in \mathbb{N}$, \mathbf{h}_n is the point of \mathbb{R}^k having each co-ordinate equal to the number h_n and $[\mathbf{x} - \mathbf{h}_n, \mathbf{x} + \mathbf{h}_n]$ is an interval of \mathbb{R}^k , precisely the Cartesian product $\pi_{j=1}^k [x_j - h_n, x_j + h_n]$.

Proof. As, for every $n \in \mathbb{N}$, \mathbf{x} is a dispersion point of X_n , there exists a positive number δ_1 such that

$$\frac{\lambda^*(X_1 \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}, \mathbf{x} + \mathbf{t}])}{(h+t)^k} < \frac{1}{2},$$

for every positive numbers h and t both less than δ_1 and, for every $n \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$, there exists a positive number $\delta_n < \delta_{n-1}$ such that

$$\frac{\lambda^*(X_i \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}, \mathbf{x} + \mathbf{t}])}{(h+t)^k} < \frac{1}{n 2^n}, \forall i \in \{1, \dots, n\},$$

for any positive numbers h and t both less than δ_n .

Denoted by $\{h_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ be a decreasing and convergent to 0 sequence of positive numbers with $h_n < \delta_n$ for any $n \in \mathbb{N}$, we show that \mathbf{x} is a dispersion point for

$$X = \cup_{n \in \mathbb{N}} (X_n \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_n, \mathbf{x} + \mathbf{h}_n]).$$

Fix $n \in \mathbb{N}$ and let h and t be positive numbers both less than δ_{n-1} and greater than δ_n . Then

$$\begin{aligned} \lambda^*(X \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}, \mathbf{x} + \mathbf{t}]) &\leq \sum_{i \in \mathbb{N}} \lambda^*(X_i \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_i, \mathbf{x} + \mathbf{t}_i] \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}, \mathbf{x} + \mathbf{t}]) \\ &\leq \sum_{i \in \mathbb{N}} \lambda^*(X_i \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_i', \mathbf{x} + \mathbf{t}_i']), \end{aligned}$$

where h_i' and t_i' are two positive numbers, both less than δ_n if i is less than or equal to n and both less than δ_i if i is greater than n . So,

$$\frac{\lambda^*(X_i \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_i', \mathbf{x} + \mathbf{t}_i'])}{(h+t)^k} \leq \frac{\lambda^*(X_i \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_i', \mathbf{x} + \mathbf{t}_i'])}{(h_i + t_i)^k}$$

and

$$\frac{\lambda^*(X_i \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}_i', \mathbf{x} + \mathbf{t}_i'])}{(h_i + t_i)^k} \leq \begin{cases} \frac{1}{i 2^i} & \text{if } i \leq n \\ \frac{1}{i 2^i} < \frac{1}{2^i} & \text{if } i > n. \end{cases}$$

Hence, for every positive numbers h and t both less than δ_{n-1} and greater than δ_n ,

$$\frac{\lambda^*(X \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}, \mathbf{x} + \mathbf{t}])}{(h+t)^k} \leq \frac{1}{2^n} + \sum_{i > n} \frac{1}{2^i}.$$

Therefore,

$$\lim_{h \rightarrow 0, t \rightarrow 0} \frac{\lambda^*(X \cap [\mathbf{x} - \mathbf{h}, \mathbf{x} + \mathbf{t}])}{(h+t)^k} = 0.$$

By, Proposition 2.3, the thesis is proved.

□

3. APPROXIMATE LIMIT, ASYMPTOTIC LIMIT AND \mathcal{D} -LIMIT**Approximate limit**

Definition 3.1. Let X be a subset of \mathbb{R}^k , $f : X \rightarrow \mathbb{R}$, \mathbf{x}_0 a density point of X and $l \in [-\infty, +\infty]$. We say that l is the approximate upper limit (resp. the approximate lower limit) of f at \mathbf{x}_0 if l is the lowest upper bound (resp. the greatest lower bound) of the set of the real numbers y having the property

$$\mathbf{x}_0 \text{ is a dispersion point of } \{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) > y\}$$

(\mathbf{x}_0 is a dispersion point of $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) < y\}$, resp.).

We denote the approximate upper limit and the approximate lower limit of f at \mathbf{x}_0 by

$$\limsup ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) \text{ and } \liminf ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}),$$

respectively. If they coincide, we call their common value the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 and we denote it by

$$\lim ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}).$$

Proposition 3.2. Let X be a subset of \mathbb{R}^k , \mathbf{x}_0 a density point of X , f a finite function defined in X and l a real number. Then the following are equivalent:

- (1) l is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 ,
- (2) for every $\epsilon > 0$, the point \mathbf{x}_0 is a dispersion point of the set $\{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \epsilon\}$.

Proof. “ \Rightarrow ” Let l be the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 . Then, for any $\epsilon > 0$, \mathbf{x}_0 is a dispersion point of $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) > l + \epsilon\}$ and $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) < l - \epsilon\}$, the union of which is $\{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \epsilon\}$.

“ \Leftarrow ” For every $\epsilon > 0$, the point \mathbf{x}_0 is a dispersion point of the set $\{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \epsilon\}$, hence \mathbf{x}_0 is a dispersion point of the sets $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) > l + \epsilon\}$ and $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) < l - \epsilon\}$. As ϵ is arbitrary,

$$l \leq \liminf ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) \leq \limsup ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) \leq l.$$

Hence,

$$\lim ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = l.$$

□

Proposition 3.3. Let X be a subset of \mathbb{R}^k , \mathbf{x}_0 a density point of X , f a finite function defined in X . Then, the following are equivalent:

- (1) $+\infty$ (resp. $-\infty$) is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 ,

(2) for every $\epsilon > 0$, the point \mathbf{x}_0 is a dispersion point of the set $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) < \epsilon\}$ (resp. $\{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) > -\epsilon\}$).

Proof. The result is obvious if we remember that $+\infty$ (resp. $-\infty$) is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 if and only if $\liminf ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = +\infty$ ($\limsup ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = -\infty$, resp.). \square

Let us recall that the following inequalities hold between approximate and ordinary extreme limits:

$$\liminf_{x \rightarrow x_0} f(x) \leq \liminf ap_{x \rightarrow x_0} f(x) \leq \limsup ap_{x \rightarrow x_0} f(x) \leq \limsup_{x \rightarrow x_0} f(x)$$

and hence the approximate limit exists and is equal to the ordinary limit, wherever the latter exists. We refer the reader to [10] and [9] for the necessary definitions.

Asymptotic limit

Definition 3.4. Let X be a subset of \mathbb{R}^k , $f : X \rightarrow \mathbb{R}$, \mathbf{x}_0 a density point of X and $l \in [-\infty, +\infty]$. We say that l is the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 if there exists a measurable subset Y of X such that \mathbf{x}_0 is a density point of Y and, denoted by f_Y the restriction of f to Y , it is

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f_Y(\mathbf{x}) = l.$$

In the sequel we denote the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 by

$$\lim as_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}).$$

The following proposition is well-known and proves that the definition of an asymptotic limit is well posed.

Proposition 3.5. Let X be a subset of \mathbb{R}^k , \mathbf{x}_0 a density point of X and V and W two subsets of \mathbb{R}^k such that \mathbf{x}_0 is a density point of both. Moreover, let $f : X \rightarrow \mathbb{R}$ and let f_V and f_W be the restrictions of f to V and to W , resp.. Then, if both the limits, of f_V and of f_W , exist at \mathbf{x}_0 , it is

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f_V(\mathbf{x}) = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f_W(\mathbf{x}).$$

Proof. As V and W are measurable, \mathbf{x}_0 is a dispersion point of $\mathbb{R}^k \setminus V$ and of $\mathbb{R}^k \setminus W$ and, therefore, of $(\mathbb{R}^k \setminus V) \cup (\mathbb{R}^k \setminus W)$. So, \mathbf{x}_0 is a density point of $V \cap W$. If we call g the restriction of f to $V \cup W$, we have

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f_V(\mathbf{x}) = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} g(\mathbf{x}) = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f_W(\mathbf{x}).$$

\square

Approximate limit/asymptotic limit

Next we show that the two concepts, the one of an approximate limit and the one of an asymptotic limit, coincide under the hypothesis of measurability.

Theorem 3.6. *Let X be a measurable subset of \mathbb{R}^k , f a measurable finite function defined in X and $l \in [-\infty, +\infty]$. Then, l is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 if and only if l is the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 .*

Proof. “ \Rightarrow ” Let $l \in \mathbb{R}$ be the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 . For every $n \in \mathbb{N}$, let

$$X_n = \{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \frac{1}{n}\}.$$

By Proposition 3.2., \mathbf{x}_0 is a dispersion point of X_n . By Proposition 2.4, there exists a decreasing sequence of positive numbers $\{h_n\}_{n \in \mathbb{N}}$, converging to 0, such that \mathbf{x}_0 is a dispersion point of

$$Y = \bigcup_{n \in \mathbb{N}} (X_n \cap [\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}_n, \mathbf{x}_0 + \mathbf{h}_n]).$$

As f and Y are measurable and \mathbf{x}_0 is a dispersion point of $\mathbb{R}^k \setminus X$ and of Y , it is a density point of $X \setminus Y$.

We observe that, for any choice of $p \in \mathbb{N}$, if \mathbf{x} is a point of $(X \setminus Y) \cap [\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}_p, \mathbf{x}_0 + \mathbf{h}_p]$, we have that \mathbf{x} does not belong to X_p , as

$$|f(\mathbf{x}) - l| \leq \frac{1}{p},$$

and this ensures that the restriction of f to $X \setminus Y$ converges to l as \mathbf{x} tends to \mathbf{x}_0 . Hence, l is the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 .

If $l = +\infty$ (resp. $l = -\infty$), we proceed in an analogous way defining

$$X_n = \{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) < n\} \text{ (resp. } X_n = \{\mathbf{x} \in X : f(\mathbf{x}) > -n\})$$

and applying Proposition 3.3.

“ \Leftarrow ” In order to show that, if l is the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 , it also is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 , we denote by Y a measurable part of X such that \mathbf{x}_0 is a density point of Y and moreover such that, if f_Y is the restriction of f to Y , it is

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f_Y(\mathbf{x}) = l.$$

Without loss of generality we can assume that \mathbf{x}_0 does not belong to Y .

If l is a real number then, for any $\epsilon > 0$, there exists $\delta > 0$ such that

$$|f(\mathbf{x}) - l| \leq \epsilon, \quad \forall \mathbf{x} \in]\mathbf{x}_0 - \delta, \mathbf{x}_0 + \delta[\cap Y.$$

Hence, for any positive numbers h and t , both less than δ , it is

$$(*)[\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}, \mathbf{x}_0 + \mathbf{t}] \cap \{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \epsilon\} \subseteq [\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}, \mathbf{x}_0 + \mathbf{t}] \setminus Y.$$

On the other hand, as Y is measurable, \mathbf{x}_0 is a dispersion point of $\mathbb{R}^k \setminus Y$, and so

$$\lim_{\mathbf{h} \rightarrow \mathbf{0}, \mathbf{t} \rightarrow \mathbf{0}} \frac{\lambda([\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}, \mathbf{x}_0 + \mathbf{t}] \setminus Y)}{(h + t)^k} = 0,$$

from which it follows, taking into account $(*)$ as well, that \mathbf{x}_0 is a dispersion point of $\{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \epsilon\}$, for any $\epsilon > 0$. By Proposition 3.2., l also is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 .

The case $l = +\infty$ and the case $l = -\infty$ can be treated analogously with the obvious modifications. \square

Remark 3.7. *We point out that, as the hypothesis of measurability of f and X have been applied only in the first part of the proof, the next proposition holds.*

Proposition 3.8. *Let X be a subset of \mathbb{R}^k , f a finite function defined in X and \mathbf{x}_0 a density point of X . Then, if the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 exists, the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 also does and the two limits are equal.*

\mathcal{D} -limit

Definition 3.9. *The definition of a density point allows us to introduce a new topology on \mathbb{R}^k . We call a subset X of \mathbb{R}^k \mathcal{D} -open if*

- (1) X is measurable
- (2) $X \subseteq X_d$, i.e. each point of X is a density point of X .

It is well-known that the collection of all \mathcal{D} -open sets is a topology for \mathbb{R}^k ([11], [4]), and that the \mathcal{D} -topology is finer than the Euclidean topology. It is straightforward that the complements of zero Lebesgue measure sets are \mathcal{D} -open sets.

Definition 3.10. *Let X be a subset of \mathbb{R}^k , f a finite function defined in X and \mathbf{x}_0 a density point of X . We consider in X the density topology and in \mathbb{R} the Euclidean topology. If $l \in [-\infty, +\infty]$ is the limit of $f(\mathbf{x})$ as \mathbf{x} tends to \mathbf{x}_0 with respect to these two topologies, we say that l is the \mathcal{D} -limit of f at \mathbf{x}_0 and we write*

$$\mathcal{D} - \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = l.$$

It is straightforward that, in the previous hypotheses,

Proposition 3.11. *If $l \in \mathbb{R}$, then*

$$\mathcal{D} - \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = l$$

if and only if for every $\epsilon > 0$ there exists a measurable subset J of \mathbb{R}^k containing \mathbf{x}_0 and such that

$$|f(\mathbf{x}) - l| < \epsilon, \quad \forall \mathbf{x} \in (J \setminus \{\mathbf{x}_0\}) \cap X.$$

Propositions analogous to the previous one hold in the cases when $l = +\infty$ and $l = -\infty$.

Approximate limit/asymptotic limit/ \mathcal{D} -limit

Let us now investigate the links among these three types of limit: the approximate limit, the asymptotic limit and the \mathcal{D} -limit just defined.

Theorem 3.12. *Let X be a subset of \mathbb{R}^k , f a finite function defined in X , \mathbf{x}_0 a density point of X and l an element of $[-\infty, +\infty]$. The following hold:*

- (i) *If l is the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 , then l also is the \mathcal{D} -limit of f at \mathbf{x}_0 .*
- (ii) *If l is the \mathcal{D} -limit of f at \mathbf{x}_0 , then l also is the approximate limit of f at \mathbf{x}_0 ;*
- (iii) *If f is measurable, then the three limits are equivalent, in the sense that, if any one of the three exists at \mathbf{x}_0 , the other two also exist and the three limits are equal.*

Proof. (i) Let us suppose that l is a real number and let

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = l.$$

Then, there exists a measurable subset Y of X such that \mathbf{x}_0 is a density point of Y and, moreover, for any $\epsilon > 0$ there exists $\delta > 0$ with the property that

$$|f(\mathbf{x}) - l| < \epsilon, \quad \forall \mathbf{x} \in (Y \setminus \{\mathbf{x}_0\}) \cap]\mathbf{x}_0 - \delta, \mathbf{x}_0 + \delta[.$$

As Y_d is measurable, by Theorem 2.2, $\lambda(Y) = \lambda(Y \cap Y_d)$. Hence, each point of $Y \cap Y_d$ is a density point of $Y \cap Y_d$. Therefore, $Y \cap Y_d$ is a \mathcal{D} -open set.

As

$$] \mathbf{x}_0 - \delta, \mathbf{x}_0 + \delta [\cap ((Y \cap Y_d) \cup \{\mathbf{x}_0\})$$

also is a \mathcal{D} -open set, to which \mathbf{x}_0 belongs, i.e. it is a \mathcal{D} -neighborhood of \mathbf{x}_0 , it follows that

$$\mathcal{D} - \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = l.$$

(ii) Given $\epsilon > 0$ there exists a measurable subset J of \mathbb{R}^k such that each point of J is a density point of J and to which \mathbf{x}_0 belongs with the property that

$$|f(\mathbf{x}) - l| \leq \epsilon, \quad \forall \mathbf{x} \in (J \setminus \{\mathbf{x}_0\}) \cap X.$$

Then

$$\{\mathbf{x} \in X : |f(\mathbf{x}) - l| > \epsilon\} \subseteq X \setminus (J \setminus \{\mathbf{x}_0\}),$$

and, as J is measurable, \mathbf{x}_0 is a dispersion point of the complement of J . So, from Theorem 3.6, it follows that

$$\lim_{ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0}} f(\mathbf{x}) = l.$$

(iii) This follows from (i) and (ii) and from Theorem 3.6.

If $l = +\infty$ or $-\infty$ we proceed in an analogous way. \square

The next theorem shows that, even if f is not measurable, the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 exists if and only if \mathcal{D} -limit of f at \mathbf{x}_0 exists, and they coincide.

Theorem 3.13. *Let X be a measurable subset of \mathbb{R}^k , f a finite function defined in X , \mathbf{x}_0 a density point of X . Then the asymptotic limit of f at \mathbf{x}_0 exists and equals l if and only if the \mathcal{D} -limit of f at \mathbf{x}_0 exists and equals l .*

Proof. By Theorem 3.12 (i), it only remains to show that if

$$\mathcal{D} - \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} f(\mathbf{x}) = l,$$

then it also is

$$\lim_{as_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0}} f(\mathbf{x}) = l.$$

Let $l \in \mathbb{R}$. For every $n \in \mathbb{N}$, let J_n be a \mathcal{D} -open set containing \mathbf{x}_0 such that

$$|f(\mathbf{x}) - l| < \frac{1}{n}, \quad \forall \mathbf{x} \in J_n \setminus \{\mathbf{x}_0\}.$$

As X is measurable, so is $X \cap X_d$ and, as $\lambda(X \setminus X_d) = 0$, it follows that X and $X \cap X_d$ have the same density points, hence $X \cap X_d$ is a \mathcal{D} -open set, and we can therefore assume $J_n \subseteq X \cup \{\mathbf{x}_0\}$. For every $n \in \mathbb{N}$, from the measurability of J_n , it follows that \mathbf{x}_0 is a dispersion point of the complement of J_n , $J_n^c = \mathbb{R}^k \setminus J_n$. By Proposition 2.4, there exists a decreasing sequence $\{h_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ of positive numbers, converging to zero, such that \mathbf{x}_0 is a dispersion point of

$$\cup_{n \in \mathbb{N}} ((J_n^c \cap [\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}_n, \mathbf{x}_0 + \mathbf{h}_n]),$$

hence a density point of

$$Y = \cap_{n \in \mathbb{N}} (J_n \cup (X \setminus [\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}_n, \mathbf{x}_0 + \mathbf{h}_n])).$$

Fixed $p \in \mathbb{N}$, if $\mathbf{x} \in (Y \setminus \{\mathbf{x}_0\}) \cap [\mathbf{x}_0 - \mathbf{h}_p, \mathbf{x}_0 + \mathbf{h}_p]$, then $\mathbf{x} \in J_p$ and hence $|f(\mathbf{x}) - l| < \frac{1}{p}$. It follows then that the restriction of f to Y converges to l as \mathbf{x} tends to \mathbf{x}_0 .

If $l = +\infty$ or $-\infty$, we proceed in an analogous way. \square

4. APPROXIMATE DIFFERENTIABILITY/ \mathcal{D} -DIFFERENTIABILITY/ ASYMPTOTIC DIFFERENTIABILITY

Definition 4.1. Let $f : X \rightarrow \mathbb{R}$, where X is a bounded measurable subset of \mathbb{R}^k . We call f approximately differentiable at the density point $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, \dots, x_{0k})$ of X if there exist k numbers a_1, \dots, a_k that satisfy

$$\lim_{ap_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0}} \frac{f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) - \sum_{i=1}^k a_i(x_i - x_{0i})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} = 0.$$

Definition 4.2. ([7]: page 13) Let X be a measurable subset of \mathbb{R}^k and let f be a finite measurable function defined in X . Then, f is said to be asymptotic differentiable at a density point $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, \dots, x_{0k})$ of X if there exist k numbers a_1, \dots, a_k that satisfy

$$\lim_{as_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0}} \frac{f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) - \sum_{i=1}^k a_i(x_i - x_{0i})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} = 0,$$

i.e. if there exists a measurable subset U of X such that \mathbf{x}_0 is a density point of U and, denoted by f_U the restriction of f to U , it is

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} \frac{f_U(\mathbf{x}) - f_U(\mathbf{x}_0) - \sum_{i=1}^k a_i(x_i - x_{0i})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} = 0.$$

Definition 4.3. Let X be a measurable subset of \mathbb{R}^k and let f be a finite measurable function defined in X . Then f is said to be \mathcal{D} -differentiable at a density point $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, \dots, x_{0k})$ of X if there exist k numbers a_1, \dots, a_k that satisfy

$$\mathcal{D} - \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_0} \frac{f(\mathbf{x}) - f(\mathbf{x}_0) - \sum_{i=1}^k a_i(x_i - x_{0i})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} = 0.$$

Next follow the links among these three concepts of differentiability which arise from the results in Section 3.

Theorem 4.4. Let X be a measurable subset of \mathbb{R}^k , f be a finite measurable function defined in X , $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, \dots, x_{0k})$ a density point of X and l be an element of $[-\infty, +\infty]$. Then the following are equivalent:

- (i) f is asymptotically differentiable at \mathbf{x}_0 ,
- (ii) f is \mathcal{D} -differentiable at \mathbf{x}_0 ,
- (iii) f is asymptotically differentiable at \mathbf{x}_0 .

REFERENCES

- [1] Bruckner, A.M., Bruckner, J.B. and Thomson, B.S. (1997) *Real Analysis*. Prentice-Hall, New Jersey.
- [2] de Lucia, P. (1970) *On almost everywhere differentiability of a measurable function*. Ricerche di Matematica, **XIX**, 79-92 (Italian).
- [3] de Lucia, P. (1975) *On differentiability of functions*. Bollettino U.M.I. (4), **11** (Suppl. fasc. 3), 56-69 (Italian).
- [4] Foran, J. (1991) *Fundamentals of Real Analysis*. Monographs and Textbooks in Pure and Applied Mathematics, **144**, Marcel Dekker Inc., New York.
- [5] Goffman, C, Neugebauer, C.J. and Nishiura, T. (1961) *Density topology and approximate continuity*. Duke Math. J., **28**, 497-505.
- [6] Goffman, C and Waterman, D. (1961) *Daniel Approximately continuous transformations*. Proc. Amer. Math. Soc., **12**, 116-121.
- [7] Guariglia, E. (1975) *On the asymptotic differentiability*. Le Matematiche, **XXXV** (fasc. 1), 1-14 (Italian).
- [8] Munroe, M.E. (1971) *Measure and Integration* (Second Edition), Addison-Wesley Series in Mathematics, **XII**, Reading, Mass.
- [9] Saks, S. (1933), *Théorie de l'intégrale*. Monografie Matematyczne, Warszawa, (available on line: <http://matwbn.icm.edu.pl/ksspis.php?wyd=10>).
- [10] Saks, S. (1937) *Theory of the integral*. Monografie Matematyczne, Warszawa-Lwów, (available on line: <http://matwbn.icm.edu.pl/ksspis.php?wyd=10>).
- [11] Wilczynski, W. (2002) *Density topologies*. Handbook of Measure Theory, North-Holland, Amsterdam, 675-702.

Acknowledgements: This research has been partially supported by G.N.A.M.P.A. of Istituto Nazionale di Alta Matematica.

The G-convergence of some non uniformly elliptic operators in dimension one

Nota di Costantino Capozzoli

Presentata dal Socio Carlo Sbordone

(Adunanza del 8 giugno 2007)

Abstract: We extend to the $\sigma(L^1, L^\infty)$ context some classical results of G-convergence relative to the $\sigma(L^\infty, L^1)$ context.

1 INTRODUCTION

Our aim here is to extend to weakly coercive functionals of the one dimensional Calculus of Variations some Γ -convergence and G-convergence results, which are well known under more restrictive assumptions.

For example we have that for a sequence $a_j \geq 0$ of measurable functions on the real interval $[\alpha, \beta]$ under the assumption

$$(1.1) \quad a_j \in L^1_{loc}(\mathbb{R}), \quad \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} \in L^1_{loc}(\mathbb{R}) \quad \text{and} \quad \int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} dx \leq M$$

then the sequence of functional

$$(1.2) \quad F_j(u) = \int_{\alpha}^{\beta} a_j(x) |u'|^p dx \quad (p > 1)$$

Γ -converges in $W_0^{1,1}(\alpha, \beta)$ with respect to weak topology to

$$F(u) = \int_{\alpha}^{\beta} a(x) |u'|^p dx$$

if and only if

$$\int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} dx \rightarrow \int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx$$

for any $[\gamma, \delta] \subset [\alpha, \beta]$.

In this general setting it is convenient to compare the G-convergence, i.e. the $w - W^{1,1}$ convergence of solutions of boundary value problems, with the Γ -convergence of the functionals (1.2) in the space $W^{1,1}$ equipped with its weak convergence.

Despite the fact that, enlarging the $W^{1,1}$ space, the Γ -limit may degenerate into a non integral functional (see [MS1],[B]) see also Section 4, we confirm the equivalence which is well know when the natural space of coerciveness is $W_{loc}^{1,1+\epsilon}$, ($\epsilon > 0$).

We point out another interesting feature of functionals (1.2) when we assume only (1.1). Thanks to the formula (see [M])

$$(1.3) \quad \inf_{v \in V} \int_0^1 a_j(x) |v'|^p dx = \left(\int_0^1 \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} dx \right)^{1-p}$$

where V is the space of C^∞ nondecreasing functions v on $[0, 1]$ such that $v(0) = 0, v(1) = 1$, we have that under the assumption (1.1) the infimum in (1.3) equals the minimum of the same functional on the natural space $x + W_0^{1,1}(0, 1)$, and the G-convergence is also equivalent to the convergence of infima on qualified but not natural spaces.

2 DEFINITIONS AND PRELIMINARY RESULTS

In this paper we consider the G-convergence of some linear and nonlinear degenerate elliptic operators in divergence form in dimension one.

Namely, we study the G-convergence of operators of the form

$$(2.1) \quad A_j = -\frac{d}{dx} \left(a_j(x) \left| \frac{d}{dx} \right|^{p-2} \frac{d}{dx} \right) : W_0^{1,p} \longrightarrow W^{-1,p'}$$

where $\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1$ and under the only assumption (1.1).

By Γ -convergence we mean the following.

Let (X, τ) be a topological space.

Definition 2.1. We say that a sequence $F_j : X \longrightarrow \mathbb{R} \cup \{-\infty, +\infty\}$ Γ -converges in X with respect to τ topology to $F : X \longrightarrow \mathbb{R} \cup \{-\infty, +\infty\}$, if for all $u \in X$ we have

1. for every sequence $(u_j) \subset X$ such that $u_j \xrightarrow{\tau} u$,

$$F(u) \leq \liminf_j F_j(u_j)$$

2. there exists a sequence $(u_j) \subset X$ such that $u_j \xrightarrow{\tau} u$ and

$$F(u) = \lim_j F_j(u_j).$$

The function F is called Γ -limit of sequence F_j , and we write

$$F = \Gamma - \lim_j F_j.$$

Definition 2.2. Let $F_j : X \longrightarrow \mathbb{R} \cup \{-\infty, +\infty\}$ and $u \in X$. The quantity

$$\Gamma - \liminf_j F_j(u) = \inf\{\liminf_j F_j(u_j) : u_j \xrightarrow{\tau} u\}$$

is called the Γ -lower limit of the sequence F_j at u . The quantity

$$\Gamma - \limsup_j F_j(u) = \inf\{\limsup_j F_j(u_j) : u_j \xrightarrow{\tau} u\}$$

is called the Γ -upper limit of the sequence F_j at u . If we have

$$\Gamma - \liminf_j F_j(u) = \lambda = \Gamma - \limsup_j F_j(u)$$

then we write

$$\lambda = \Gamma - \lim_j F_j(u)$$

and we say that λ is the Γ -limit of sequence F_j at u .

By G-convergence we mean the following.

Definition 2.3. The sequence A_j defined by (2.1) under the assumption (1.1) G-converges to the operator

$$(2.2) \quad A = -\frac{d}{dx} \left(a(x) \left| \frac{d}{dx} \right|^{p-2} \frac{d}{dx} \right) : W_0^{1,p} \longrightarrow W^{-1,p'}$$

with $a = a(x)$ satisfying corresponding inequality (1.1), if the solutions of the Dirichlet problem

$$(2.3) \quad \begin{cases} A_j u_j = 0 & \text{in } [\alpha, \beta] \\ u_j \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta) \end{cases}$$

converge weakly in $W^{1,1}$ to the solution of the Dirichlet problem

$$(2.4) \quad \begin{cases} Au = 0 & \text{in } [\alpha, \beta] \\ u \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta) \end{cases}$$

First of all let us show that under assumption (1.1) the Dirichlet problem (2.3) admits unique solution.

We will follow an idea of [DV].

Theorem 2.1. *Let $a = a(x) : [\alpha, \beta] \rightarrow \mathbb{R}$ be a nonnegative function, $a \in L^1(\alpha, \beta)$ and $\frac{1}{a^{1/(p-1)}} \in L^1(\alpha, \beta)$.*

Then there exists a unique minimum u_p for the functional:

$$(2.5) \quad F(v) = \int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v'|^p dx$$

satisfying the condition

$$v \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta).$$

Proof. Let v_j be a minimizing sequence in $x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta)$ for the functional (2.5), that is

$$\int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v_j'|^p dx \rightarrow \inf_{v \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta)} \int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v'|^p dx = I;$$

let E be a measurable subset of $[\alpha, \beta]$.

By Hölder's inequality and arguing as in [DV] we have

$$\int_E |v_j'| dx = \int_E |v_j'| \sqrt[p]{a(x)} \frac{1}{\sqrt[p]{a(x)}} dx \leq \left(\int_E |\sqrt[p]{a(x)}| |v_j'|^p dx \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_E \left| \frac{1}{\sqrt[p]{a(x)}} \right|^{\frac{p}{p-1}} dx \right)^{1-\frac{1}{p}}$$

then

$$\int_E |v_j'| dx \leq \left(\int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v_j'|^p dx \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_E \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx \right)^{\frac{p-1}{p}}$$

so

$$\left(\int_E |v_j'| dx \right)^{\frac{p}{p-1}} \leq \left(\int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v_j'|^p dx \right)^{\frac{1}{p-1}} \int_E \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx$$

then

$$\left(\int_E |v_j'| dx \right)^{\frac{p}{p-1}} \leq (\sigma + I)^{\frac{1}{p-1}} \int_E \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx \quad \text{for } j > j_0(\sigma)$$

hence

$$(2.6) \quad \left(\int_E |v'_j| dx \right)^{\frac{p}{p-1}} \leq c_\sigma \int_E \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx \quad \text{for } j > j_0(\sigma).$$

By absolute continuity of the integral of $\frac{1}{a^{1/(p-1)}}$, we have that for any $\epsilon > 0$ there exists $\delta > 0$ such that

$$\text{if } |E| < \delta \text{ then } \int_E \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx < \epsilon$$

therefore (2.6) implies

$$\left(\int_E |v'_j| dx \right)^{\frac{p}{p-1}} \leq c_\sigma \epsilon \quad \text{for } j > j_0(\sigma)$$

consequently

$$v'_j \text{ is equiintegrable,}$$

and then there exists a weakly converging subsequence

$$v'_{j_r} \rightharpoonup w \text{ in } L^1(\alpha, \beta).$$

Let

$$w = v'$$

then for every x

$$v_{j_r}(x) = \int_\alpha^x v'_{j_r}(t) dt = \int_\alpha^\beta v'_{j_r}(t) \chi_{[\alpha, x]}(t) dt \rightarrow \int_\alpha^\beta w(t) \chi_{[\alpha, x]}(t) dt = \int_\alpha^x w(t) dt = v(x)$$

therefore

$$v_{j_r} \rightarrow v \text{ in } W^{1,1}(\alpha, \beta).$$

By well known lower semicontinuity results we have

$$\int_\alpha^\beta a(x) |v'|^p dx \leq \liminf_r \int_\alpha^\beta a(x) |v'_{j_r}|^p dx$$

consequently there exists a minimum u_p for the functional (2.5).

The uniqueness follows from the strict convexity of our functionals. \square

Theorem 2.2. *Under the assumption of Theorem 2.1 we have*

$$\min_{v \in \mathcal{X} + W_0^{1,1}(\alpha, \beta)} \int_\alpha^\beta a(x) |v'|^p dx = \frac{\beta - \alpha}{\left(\int_\alpha^\beta \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx \right)^{p-1}};$$

Proof. Let $v \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta)$ we have

$$\beta - \alpha = \int_{\alpha}^{\beta} |v'| \, dx = \int_{\alpha}^{\beta} |v'| \sqrt[p]{a(x)} \frac{1}{\sqrt[p]{a(x)}} \, dx \leq \left(\int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v'|^p \, dx \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a^{1/(p-1)}} \, dx \right)^{\frac{p-1}{p}}$$

then

$$\int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v'|^p \, dx \geq \frac{(\beta - \alpha)^p}{\left(\int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a^{1/(p-1)}} \, dx \right)^{p-1}};$$

so

$$\min_{v \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta)} \int_{\alpha}^{\beta} a(x) |v'|^p \, dx \geq \frac{\beta - \alpha}{\left(\int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a^{1/(p-1)}} \, dx \right)^{p-1}};$$

□

Theorem 2.3. *Let us assume that the sequence $a_j \geq 0$ a.e. on $[\alpha, \beta]$, $a_j \in L^1(\alpha, \beta)$ and $\frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} \in L^1(\alpha, \beta)$, satisfy*

$$(2.7) \quad \int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} \, dx \leq M.$$

Then the sequence of minimum points u_j have derivative $|u'_j|$ equiintegrable if and only if the integrals in (2.7) are equiintegrable.

Proof. Let u_j be the sequence of minimum points.

The assert follows from the fact that let $[\gamma, \delta] \subset [\alpha, \beta]$ we have

$$\begin{aligned} \left(\int_{\gamma}^{\delta} |u'_j| \, dx \right)^{\frac{p}{p-1}} &\leq \left(\int_{\alpha}^{\beta} a_j(x) |u'_j|^p \, dx \right)^{\frac{1}{p-1}} \int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} \, dx = \\ &= \frac{(\beta - \alpha)^{\frac{1}{p-1}}}{\int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} \, dx} \int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} \, dx. \end{aligned}$$

□

3 THE G-CONVERGENCE RESULTS

Our aim is to prove the following.

Theorem 3.1. *Let $a_j = a_j(x)$, $a = a(x)$ be coefficients verifying assumption of the type (1.1). Then the condition*

$$\int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} dx \rightarrow \int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx$$

for any $[\gamma, \delta] \subset [\alpha, \beta]$ is equivalent to

$$A_j = -\frac{d}{dx} \left(a_j(x) \left| \frac{d}{dx} \right|^{p-2} \frac{d}{dx} \right) \xrightarrow{G} A = -\frac{d}{dx} \left(a(x) \left| \frac{d}{dx} \right|^{p-2} \frac{d}{dx} \right)$$

Proof. By compactness it will be enough to prove that

$$\int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} dx \rightarrow \int_{\gamma}^{\delta} \frac{1}{a^{1/(p-1)}} dx$$

for any $[\gamma, \delta] \subset [\alpha, \beta]$, implies

$$A_j = -\frac{d}{dx} \left(a_j(x) \left| \frac{d}{dx} \right|^{p-2} \frac{d}{dx} \right) \xrightarrow{G} A = -\frac{d}{dx} \left(a(x) \left| \frac{d}{dx} \right|^{p-2} \frac{d}{dx} \right).$$

The assert follows from the fact that the minima values of the integral for the sequence of the solutions of the Dirichlet problem (2.3) are exactly

$$\frac{\beta - \alpha}{\left(\int_{\alpha}^{\beta} \frac{1}{a_j^{1/(p-1)}} dx \right)^{p-1}}.$$

□

4 THE EXAMPLE

For the sake of clarity let us develop a well know example of a sequence of functionals of the type (1.2) under assumption (1.1) where not only the Γ -limit's domain is not the same as that of the functionals (1.2), but the form of the Γ -limit is not an integral if one extends it to larger space than $W^{1,1}$.

Consider the functionals

$$F_j(u) = \begin{cases} \int_{-1}^1 a_j(x) |u'|^2 dx & \text{if } u \in W^{1,1}(-1,1) \\ +\infty & \text{otherwise} \end{cases}$$

where

$$a_j(x) = \begin{cases} \frac{1}{j} & \text{if } |x| \leq \frac{1}{2j} \\ 1 & \text{if } |x| > \frac{1}{2j} \end{cases}$$

Then

$$a_j > 0 \text{ on } (-1,1), a_j \in L^1(-1,1), \frac{1}{a_j} \in L^1(-1,1) \text{ and}$$

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{a_j} dx = \int_{-1}^{-\frac{1}{2j}} dx + \int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} j dx + \int_{\frac{1}{2j}}^1 dx = 3 - \frac{1}{j} \leq 3, \quad \text{for all } j.$$

We want to compute the Γ -limit with respect to the L^2 -convergence.

For each fixed k we have

$$\liminf_j F_j(u_j) \geq \liminf_j \int_{-1}^{-\frac{1}{k}} |u'_j|^2 dx + \liminf_j \frac{1}{j} \int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} |u'_j|^2 dx + \liminf_j \int_{\frac{1}{k}}^1 |u'_j|^2 dx.$$

By Jensen's inequality

$$\frac{\int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} |u'_j|^2 dx}{\frac{1}{j}} \geq \left| \frac{\int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} u'_j dx}{\frac{1}{j}} \right|^2$$

so

$$(4.1) \quad \int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} |u'_j|^2 dx \geq \frac{1}{j} \left| j \int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} u'_j dx \right|^2 = j \left| u_j \left(\frac{1}{2j} \right) - u_j \left(-\frac{1}{2j} \right) \right|^2.$$

Therefore (4.1) implies

$$\liminf_j F_j(u_j) \geq \int_{-1}^{-\frac{1}{k}} |u'|^2 dx + \int_{\frac{1}{k}}^1 |u'|^2 dx + \lim_j \left| u_j \left(\frac{1}{2j} \right) - u_j \left(-\frac{1}{2j} \right) \right|^2.$$

Since

$$\lim_j u_j \left(\pm \frac{1}{2j} \right) = \lim_j u \left(\pm \frac{1}{2j} \right) = u(0 \pm)$$

we have

$$\liminf_j F_j(u_j) \geq \int_{-1}^{-\frac{1}{k}} |u'|^2 dx + \int_{\frac{1}{k}}^1 |u'|^2 dx + |u(0+) - u(0-)|^2.$$

By taking the supremum over all k we get that

$$\Gamma - \liminf_j F_j(u) \geq \int_{(-1,1) \setminus \{0\}} |u'|^2 dx + |u(0+) - u(0-)|^2$$

if $u \in W^{1,2}((-1,1) \setminus \{0\})$.

Conversely, if $u \in W^{1,2}((-1,1) \setminus \{0\})$ a recovery sequence is readily constructed by taking

$$u_j(x) = \begin{cases} j(u(0+) - u(0-))x + \frac{u(0+) + u(0-)}{2} & \text{if } |x| \leq \frac{1}{2j} \\ u\left(x - \frac{x}{2j|x|}\right) & \text{if } |x| > \frac{1}{2j} \end{cases}$$

to show that

$$\Gamma - \limsup_j F_j(u) \leq \int_{(-1,1) \setminus \{0\}} |u'|^2 dx + |u(0+) - u(0-)|^2.$$

Therefore

$$\Gamma - \lim_j F_j(u) = \int_{(-1,1) \setminus \{0\}} |u'|^2 dx + |u(0+) - u(0-)|^2.$$

Now consider the Dirichlet problem

$$\begin{cases} -\frac{d}{dx} \left(a_j(x) \frac{du_j}{dx} \right) = 0 & \text{in } [\alpha, \beta] \\ u_j \in x + W_0^{1,1}(\alpha, \beta) \end{cases}$$

where still

$$a_j(x) = \begin{cases} \frac{1}{j} & \text{if } |x| \leq \frac{1}{2j} \\ 1 & \text{if } |x| > \frac{1}{2j} \end{cases}.$$

By

$$-\frac{d}{dx} \left(a_j(x) \frac{du_j}{dx} \right) = 0$$

we have

$$\frac{du_j}{dx} = \frac{c_j}{a_j(x)}.$$

Since

$$2 = \int_{-1}^1 u'_j dt = c_j \int_{-1}^1 \frac{1}{a_j(t)} dt$$

we have

$$c_j = \frac{2}{\int_{-1}^1 \frac{1}{a_j(t)} dt}$$

so

$$u_j(x) + 1 = \int_{-1}^x u'_j dt = c_j \int_{-1}^x \frac{1}{a_j(t)} dt = \frac{2}{\int_{-1}^1 \frac{1}{a_j(t)} dt} \int_{-1}^x \frac{1}{a_j(t)} dt.$$

Therefore

$$\begin{aligned} u_j(x) &= \frac{2}{\int_{-1}^1 \frac{1}{a_j(t)} dt} \int_{-1}^x \frac{1}{a_j(t)} dt - 1 \\ \frac{du_j}{dx} &= \frac{1}{a_j(x)} \frac{2}{\int_{-1}^1 \frac{1}{a_j(t)} dt} \\ a_j(x) \frac{du_j}{dx} &= \frac{2}{\int_{-1}^1 \frac{1}{a_j(t)} dt} \end{aligned}$$

where

$$\int_{-1}^x \frac{1}{a_j(t)} dt = \begin{cases} \int_{-1}^x dt = x + 1 & \text{if } -1 \leq x < -\frac{1}{2j} \\ \int_{-1}^{-\frac{1}{2j}} dt + \int_{-\frac{1}{2j}}^x j dt = jx + \frac{3}{2} - \frac{1}{2j} & \text{if } -\frac{1}{2j} \leq x \leq \frac{1}{2j} \\ \int_{-1}^{-\frac{1}{2j}} dt + \int_{-\frac{1}{2j}}^{\frac{1}{2j}} j dt + \int_{\frac{1}{2j}}^x dt = x + 2 - \frac{1}{j} & \text{if } \frac{1}{2j} < x \leq 1 \end{cases}$$

hence

$$\int_{-1}^x \frac{1}{a_j(t)} dt \rightarrow g(x) = \begin{cases} x + 1 & \text{if } -1 \leq x < 0 \\ +\infty & \text{if } x = 0 \\ x + 2 & \text{if } 0 < x \leq 1 \end{cases}$$

so

$$u_j(x) = \frac{2}{3 - \frac{1}{j}} \int_{-1}^x \frac{1}{a_j(t)} dt - 1 \rightarrow u(x) = \begin{cases} \frac{2}{3}x - \frac{1}{3} & \text{if } -1 \leq x < 0 \\ +\infty & \text{if } x = 0 \\ \frac{2}{3}x + \frac{1}{3} & \text{if } 0 < x \leq 1 \end{cases}$$

$$\frac{du_j}{dx} = \frac{1}{a_j(x)} \frac{2}{3 - \frac{1}{j}} \rightarrow \frac{2}{3} \quad \text{for any } x \in (-1, 1)$$

$$a_j(x) \frac{du_j}{dx} = \frac{2}{3 - \frac{1}{j}} \rightarrow \frac{2}{3} \quad \text{for any } x \in (-1, 1).$$

References

- [B] Braides, (2002) *Γ -convergence for beginners*, J. Oxford Lecture Series in Mathematics and its Application, **22**, 58-59.
- [DV] D'Onofrio, L. and Verde, A. (To appear) *A note on the existence of minima of degenerate functionals of Calculus of Variations*.
- [MS1] Marcellini, P. and Sbordone, C. (1977) *An approach to the asymptotic behaviour of elliptic-parabolic operator*, J. Math. Pures Appl., **56**, 157-182.
- [MS2] Marcellini, P. and Sbordone, C. (1977) *Dualità e perturbazione di funzionali integrali*, Ricerche Mat., **26**, 383-421.
- [M] Maz'ja, V.G., (1985) *Sobolev Spaces*, Springer, Berlin, 102-103.
- [S] Sbordone, C. (1977) *Sur une limite d'intégrales polynômiales du calcul des variations*, J. Math. Pures Appl., **56**, 67-77.

Dalle Scienze matematiche e fisiche a Scienze dell'informazione Il caso della Facoltà di Scienze (MM. FF. NN.) dell'Università di Salerno e dei suoi primi computer

Nota di Nicla Palladino¹

Presentata dal socio Paolo de Lucia
(Adunanza del 10 Novembre 2007)

Key words: Computer science, University of Salerno, early computer, history.

Riassunto – Si descrive la storia della nascita del corso di laurea in Scienze dell'Informazione (poi corso di laurea in Informatica) all'Università degli Studi di Salerno – tra i primi ad essere aperto in Italia – e si danno notizie del Centro di calcolo elettronico della Facoltà di Scienze matematiche, fisiche e naturali della stessa Università.

Si descrive, ancora, il quadro delle conoscenze che in Italia si andavano acquisendo, dopo la Seconda Guerra Mondiale, intorno ai calcolatori elettronici, ma si forniscono anche ampie informazioni su “una certa tradizione italiana” riguardante gli strumenti di calcolo automatico, elementi che insieme, anche se in varia misura, ispirarono Eduardo Caianiello nel progetto di realizzare, a Salerno, il sogno di un centro di studi caratterizzato, principalmente, da due dimensioni: fisica e cibernetica/scienze della computazione; dall'azione di Caianiello, favorita dal rettore di allora, Gabriele De Rosa, nacquero la Facoltà di Scienze e il corso di laurea in Scienze dell'Informazione.

1. Introduzione. Le origini della facoltà di scienze matematiche, fisiche e naturali dell'Università di Salerno

Ricordava, nel 1995, Roberto Racinaro – tra i passati rettori dell'Università di Salerno –, in *Dentro l'Istituzione. Cronache di un Ateneo Meridionale, 1987-*

¹ Dipartimento di Matematica e Informatica dell'Università degli Studi di Salerno.

E-mail: nicla_palladino@hotmail.com

Questa nota è stata composta nell'ambito dell' “Assegno di Ricerca” avente per titolo «La realizzazione di *oggetti virtuali* utili per la didattica e l'allestimento di musei matematici», responsabile prof. *Antonio Di Nola*.

1995,² che l'Università di Salerno trae la sua origine dall'Istituto Universitario di Magistero costituito nel 1944 e statizzato nel 1968 (8 marzo), anno in cui nasce (18 dicembre) pure la Facoltà di Lettere e Filosofia. Nel 1970 (16 luglio) avviene, inoltre, l'apertura della Facoltà di Economia e Commercio e nel 1971 quelle di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali (6 agosto) e di Giurisprudenza (11 agosto). Nel 1983 sarà poi istituita la Facoltà di Ingegneria.

Con il R.D. del 9 marzo 1944 viene fondato, precisamente, l'Istituto pareggiato superiore di Magistero (con la limitazione di essere esclusivamente maschile, tale da fare da *pendant*, a parte il genere dei frequentanti, al suo omologo "Suor Orsola Benincasa" di Napoli, esclusivamente femminile), che diviene in seguito Facoltà di Magistero nel momento in cui nasce l'Università statale di Salerno.

Gabriele De Rosa, illustre storico, anch'egli tra gli ex rettori dell'Università di Salerno, teneva a sottolineare (nell'*Annuario 1970-1971*) che "in occasione dell'approvazione della legge di statizzazione [del Magistero], la VI Commissione della P.[ubblica] I.[struzione] della Camera dei Deputati, in data 8 febbraio 1968, approvò un ordine del giorno, accolto dal Governo, in cui si invitava «il governo a disporre fin d'ora il riconoscimento di una nuova sede universitaria a Salerno prevedendo l'istituzione di altre Facoltà anche al fine di consentire l'organizzazione per dipartimenti»".

Successivamente, nel 1996, nella biografia scientifica, dal titolo *Eduardo R. Caianiello*,³ verrà riferito: "[...] quando alla fine del 1970 gli fu proposto di fondare, all'Università di Salerno, la *Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali*, egli [Caianiello] fu di nuovo in prima fila, spinto in quest'impresa dall'allora Preside del Magistero prof. Fulvio Tessitore e dal Rettore dell'Università di Salerno prof. Gabriele De Rosa". Rettore che si adoperò in modo particolare nel compito di conferire all'Università, all'interno della quale aveva ricevuto i voti per assumere il massimo incarico di responsabilità, un carattere non provinciale decidendo di puntare perciò sulla chiamata di studiosi il cui nome fosse accompagnato da una certa risonanza, almeno in ambito nazionale.⁴

Ancora, dalla raccolta dei *Verbali – Anno Accademico 1971-'72* del "Comitato tecnico della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali", si legge (verbale n° 1, del 19 novembre 1971):

[...] in una sala del Rettorato dell'Università di Salerno si sono riuniti i Proff. Corrado Beguinot, Eduardo Caianiello, Francesco Iovane, Lorenzo Mangoni e Paolo Santini, componenti del Comitato Tecnico [...].

² Napoli, Edizioni Scientifiche Italiane, 1995.

³ Curata da M. Marinaro e G. Scarpetta, Napoli, Società Nazionale di Scienze, Lettere e Arti, 1996.

⁴ Ciò è anche dichiarato dallo stesso De Rosa nell'*Annuario 1970-1971* (p. 8): "[...]studiosi di livello nazionale, che tengano alto il prestigio culturale della nostra Università".

All'inizio della seduta, il Rettore, prof. Gabriele De Rosa, in un indirizzo di saluto, traccia una breve storia delle origini dell'Università di Salerno, passando poi ad illustrare la localizzazione del futuro insediamento universitario. Egli, infine, rende noto ai presenti la disponibilità di un edificio per la Facoltà di Scienze matematiche, fisiche e naturali.

[...] viene quindi distribuito lo Statuto della Facoltà di Scienze. [...]

Il Comitato procede alla elezione del Presidente. Questi, all'unanimità, viene eletto nella persona del Prof. Eduardo Caianiello.

I membri del Comitato tecnico prima elencati (il segretario era Iovane), provenivano, rispettivamente, dalle seguenti Università: Napoli, Facoltà d'Ingegneria; Napoli, Facoltà di Scienze; Bari, Facoltà d'Ingegneria; Napoli, Facoltà di Scienze; Roma, Facoltà d'Ingegneria. Si trattava di due "scienziati" e tre "ingegneri". Il presidente, Caianiello, era nato a Napoli da una famiglia originaria di Aversa, nel 1921 (mori il 22 ottobre del 1993); e a Napoli si era laureato nel 1944, dopo un'interruzione degli studi dovuta alla Seconda Guerra Mondiale. Egli aveva cinquant'anni all'inizio della sua attività a Salerno e aveva già svolto, sia all'Università di Napoli – *Istituto di Fisica teorica* – sia, dal 1968, al *Consiglio Nazionale delle Ricerche (C.N.R.) – Laboratorio di Cibernetica* di Arco Felice (Pozzuoli) – un notevole lavoro di stimolo a favore della ricerca scientifica e dell'organizzazione scientifica e didattica.⁵

L'edificio cui si allude nell'indirizzo di saluto del rettore De Rosa era rappresentato dai locali della Scuola Media Pirro, in via Prudente, concessa in uso dal Comune di Salerno; ma nel verbale n° 2, del 7 dicembre 1971, veniva contemporaneamente annotato che i locali proposti erano "appena adeguati alle esigenze iniziali della Facoltà e che occorre sin d'ora orientarsi verso la costruzione di prefabbricati nella zona prescelta per l'insediamento definitivo dell'Università". Ad ogni modo, col successivo punto 4 del medesimo verbale, si deliberava che i corsi di laurea in *Fisica* e *Scienze dell'Informazione*, entrambi quadriennali, nonché il *Biennio propedeutico di Ingegneria* (qui nel seguito sarà citato come *Biennio di Ingegneria*), dovessero aver inizio il 1° novembre 1972.

In effetti, dal primo giugno 1972, fu insediata la Presidenza della nascente Facoltà di Scienze matematiche, fisiche e naturali presso l'edificio che era già stato il salone d'esposizione del mobilificio *Ansalone* in via dei Due Principati, a Salerno. Dal 15 gennaio 1973 tutte le attività burocratiche, didattiche (i primi corsi di lezioni iniziarono, in ritardo, proprio in questa data) e scientifiche furono ospitate in un diverso edificio cittadino, quello dell'ex Collegio Pascoli, in

⁵ Per questo aspetto si rimanda non solo alla pubblicazione citata alla nota 3, ma anche alle seguenti altre: lo scritto, di Settimo Termini, *Appunti per una storia dell'Istituto di Cibernetica "E. Caianiello"* (in www.cib.na.cnr.it/cibcnr/news/newsletter/art.3.pdf) e il volume, S. Termini (Editor), *Imagination and Rigor. Essays on Eduardo R. Caianiello's Scientific Heritage*, Milano, Springer-Verlag Italia, 2006.

via Vernieri 42 (essendo stata l'anzidetta, potenziale sede di via Prudente "stor-nata ad altra Facoltà" – verbale n° 6 del 10 giugno 1972 –); e lì continuarono a svolgersi fino al trasferimento, avvenuto nel 1978, dalla città di Salerno alla sede posta, in provincia, nel comune di Baronissi ma insistente per la maggior parte della sua estensione sul territorio del comune di Fisciano (frazione di Lancusi).

Mediante la riunione del "Comitato tecnico" del 7 aprile 1972 fu programmato l'avvio dell'attività didattica: si decise di attivare, per l'anno accademico di partenza, 1972-'73, i corsi del primo anno delle lauree in *Fisica e Scienze dell'Informazione* e del *Biennio di Ingegneria* e quelli del secondo anno relativi alla laurea in *Fisica* e al *Biennio di Ingegneria* (evidentemente si confidava, in questo caso, che studenti provenienti dall'area salernitana e iscritti presso altre università, principalmente quella di Napoli, si sarebbero trasferiti a Salerno); si decise ancora di attivare, complessivamente, trentuno insegnamenti mediante conferimento di incarichi e, rispetto alle quattro cattedre promesse, quale dotazione di partenza della nuova Facoltà, si stabilì che una fosse immediatamente destinata all'insegnamento di Fisica teorica e la sua copertura avvenisse mediante trasferimento.

A quest'ultima decisione fu data esecuzione nella riunione del 25 luglio 1972 nella quale veniva deliberato il trasferimento di Eduardo Caianiello, dall'Università di Napoli a quella di Salerno (per conseguenza questi veniva ad essere il primo professore a entrare nei ruoli della nuova Facoltà), e presa la determinazione che la *Scuola di Perfezionamento in Scienze Cibernetiche e Fisiche*, istituita il 10 giugno precedente, iniziasse con decorrenza immediata la sua attività.⁶

Infatti, con la riunione del 10 giugno del 1972 (verbale n° 6), il "Comitato tecnico" aveva preso le prime importanti decisioni:

- a) fondare la *Scuola di Perfezionamento in Scienze Cibernetiche e Fisiche*;
- b) creare un *Servizio di Calcolo Elettronico*;
- c) fondare gli Istituti della Facoltà (in numero di tre distinti: Istituto di Fisica, di Informatica e d'Ingegneria) e di nominarne provvisoriamente "per incarico" (procedura inusuale: il Ministero della Pubblica Istruzione approverà, per decreto pubblicato, nel 1974, sulla Gazzetta Ufficiale, solo il primo Istituto, non riconoscendo gli altri due⁷) i rispettivi direttori: Maria Marinaro, Francesco Lauria (gli succederà, poco più di un anno dopo – 20 novembre 1973 – Mario Troisi), Francesco Iovane.

⁶ Sembra che Caianiello affermasse, in confidenza, di "fare fisica con la mano destra e cibernetica con la sinistra" e in base a questa prassi che, come si vede in realtà, viene impostata la nascita della Facoltà di Scienze MM. FF. NN. dell'Università di Salerno.

⁷ Si veda verbale della riunione del "Comitato tecnico della Facoltà di Scienze matematiche, fisiche e naturali" del 9 maggio 1974.

La *Scuola di Perfezionamento in Scienze Cibernetiche e Fisiche* partì subito. Essa, che ebbe sempre Caianiello per direttore (la *Scuola* terminò di esistere per effetto del D.P.R. n° 162 del 10 Marzo 1982), doveva diventare, nel progetto di Caianiello, il motore della nascente *mini-Facoltà*, poiché la *Scuola* “oltre a consentire di creare e mantenere i rapporti con il mondo scientifico internazionale, può consentire la costituzione di un numero qualificato di docenti ed offrire un supporto scientifico alla costituzione ed esistenza dei corsi di laurea in Fisica e Scienze dell’Informazione” (verbale n° 2, 7 dicembre 1971).

Per quanto riguarda il *Servizio di Calcolo Elettronico*, auspicato, si precisava che esso doveva essere posto alla diretta dipendenza della Presidenza della Facoltà e collocato nello stesso edificio in cui era ospitata la Facoltà.

2. Il servizio di calcolo elettronico

2.1. Una certa tradizione italiana

È da sottolineare che il convincimento, fatto proprio da Caianiello e posto in essere a Salerno, di istituire strutture di calcolo automatico, con macchine a tecnologia elettronica, aveva ricevuto, in Italia, intorno al 1954, un forte impulso proveniente dalla ricerca in fisica nucleare la quale venne a rinforzare le non poche, preesistenti, richieste provenienti da un vasto fronte che andava dal settore tecnico-scientifico all’insieme della società civile, in un paese che lavorava alla propria ricostruzione dopo la catastrofe della Seconda Guerra Mondiale.

Una parte del merito riguardante lo slancio impresso alla costruzione e all’uso dei calcolatori elettronici, in Italia, è da attribuire alle ampie vedute e alle intuizioni di Enrico Fermi (1901-1954). Questi aveva avuto modo di apprezzare tutti i vantaggi che venivano dall’elaborazione dei dati sperimentali – raccolti con l’entrata in funzione, nel 1951, del sincrotrone installato a Chicago, negli Stati Uniti d’America – con le applicazioni fatte mediante uno dei più potenti calcolatori elettronici allora esistenti, il *MANIAC 1* di Los Alamos (New Mexico – U.S.A.), da lui utilizzato nelle estati degli anni 1952 e 1953.

Proprio Fermi, in visita in Italia, nel partecipare (estate del 1954, si noti che egli morì a Chicago il 28 novembre dello stesso anno) alla “scuola estiva” che si teneva nella sede della *Scuola Internazionale di Fisica “A. Volta”* di Varenna, sul lago di Como, aveva consigliato di utilizzare quei fondi, già messi a disposizione dall’Università di Pisa e dai comuni e le province di Pisa, di Lucca e di Livorno (formanti il “Consorzio Interprovinciale Universitario” che contribuiva finanziariamente alle attività dell’Ateneo pisano) allo scopo di realizzare, a Pisa, l’elettrosincrotrone “nazionale” che l’*Istituto Nazionale di Fisica Nucleare* – I.N.F.N. – intendeva costruire (l’installazione sorse invece a Frascati, nei pressi di Roma, ed entrò in funzione nel 1959), per progettare e realizzare, in alternati-

va, una calcolatrice elettronica. Macchina che, scriveva Gilberto Bernardini – 1906-1995 – (allora presidente dell'I.N.F.N.) a Mauro Picone – 1885-1977 – (direttore dell'I.N.A.C., *Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo*), sarà “buona seconda, a quella dell'Istituto [Nazionale per le Applicazioni del] Calcolo, e destinata a interessi più vasti”, poiché per Bernardini era da condividersi l'opinione di Fermi e di altri scienziati secondo cui “in pochi anni il livello scientifico di un Paese sarà più o meno misurato dal numero di calcolatrici elettroniche che esso avrà in uso”.⁸

Bisogna, a questo proposito, ricordare pure che l'Italia poteva contare, nel settore del calcolo automatico (all'inizio funzionante su base meccanica e poi, dopo la Prima Guerra Mondiale, anche elettromeccanica), di un'iniziativa singolare (durante i suoi primi anni di vita sembra proprio che fosse l'unica, nel suo genere, esistente al mondo⁹), partita molto tempo prima e in “ambito matematico”. Si tratta dell'*Istituto di Calcolo per l'Analisi numerica* sorto, nel 1927, per merito di Mauro Picone, e vissuto in simbiosi con il *Gabinetto di Calcolo infinitesimale* a sua volta collegato alla cattedra di *Calcolo infinitesimale*, presso l'Università di Napoli, della quale Picone era titolare. L'*Istituto* verrà “spostato” a Roma nel 1932, anno in cui il suo fondatore sarà chiamato dall'Università romana¹⁰ dove si trasferirà per poter dirigere, contemporaneamente, l'*Istituto cen-*

⁸ Si veda G. Battimelli (a cura di), *L'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare*, Roma-Bari, Gius. Laterza & Figli S.p.a., 2002, p. 111.

⁹ Scriveva Gaetano Fichera (1922-1996) nel necrologio di Aldo Ghizzetti – 1908-1992 – (*Ricordo di Aldo Ghizzetti*, in *Scritti matematici dedicati a Aldo Ghizzetti*, «Rendiconti di Matematica e delle sue applicazioni», s. VII, vol. 14, Roma (1994), pp. 9-36): “L'INAC, sotto la direzione di Picone, aveva raggiunto una posizione di primissimo piano internazionale nel campo dell'Analisi matematica, dell'Analisi numerica (per la quale era il primo Istituto sorto nel mondo!) e della Matematica applicata.” (Fichera e Ghizzetti, matematici di notevole valore, furono due validissimi collaboratori di Picone). Sull'affermazione, condivisa dalla comunità degli storici, secondo cui l'I.N.A.C. sia stato il primo istituto di ricerca i cui interessi fossero specificamente rivolti ai problemi di calcolo derivanti dalle questioni di analisi (infinitesimale) numerica si può vedere anche C. Brezinski – L. Wuytack, *Numerical Analysis in the Twentieth Century*, in C. Brezinski – L. Wuytack (Editors), *Numerical analysis: Historical Developments in the 20th Century*, Amsterdam, North-Holland, 2001, pp. 1-40; e M.R. Hestenes – J. Todd, *Mathematicians Learning to Use Computer. The Institute for Numerical Analysis UCLA 1947-1954*, “National Institute of Standard and Technology” and “The Mathematical Association of America”, Washington (D.C.), 1991.

¹⁰ Per chiamare Picone all'Università di Roma – egli vi insegnerà Analisi superiore – si utilizzerà la cattedra resasi vacante per l'estromissione di Vito Volterra (1860-1940) – professore ordinario di Fisica matematica –. La “messa a riposo”, a partire dal 1° gennaio 1932, di Volterra assieme ad altri dieci professori ordinari di Università italiane, a cui va aggiunto un dodicesimo professore “incaricato di ruolo” (decreti ministeriali del 28 dicembre 1931), è conseguenza del loro rifiuto di assoggettarsi alla nuova formula di giuramento, coniata per i professori universitari, nella quale vi era espressa fedeltà al regime fascista. La rivista mensile *L'Università Italiana. Rivista dell'Istruzione Superiore*, Bologna (Anno XXVIII, n° 4, aprile 1932) dà notizia (pp. 61-62) di questo fatto in un apposito articolo, non firmato (quindi da intendersi come redatto dai direttori della stessa rivista: senatore Pietro Albertoni e Raffaele Gurrieri), nel quale viene premessa anche una breve storia dei “giuramenti” universitari. L'articolo comincia così: “La vecchia legge Casati

trale di calcoli tecnici (appartenente al C.N.R.) appositamente fondato (26 giugno 1932); quest'ultimo verrà ridenominato, nel 1933, *Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo* – I.N.A.C. – e alloggiato successivamente (anno 1936) nella nuova sede del C.N.R. edificata nel Piazzale delle Scienze (ora piazzale A. Moro). A partire dal 1969 e fino ad oggi esso si chiama *Istituto per le Applicazioni del Calcolo (I.A.C.)* ed è dedicato al nome di *Mauro Picone*.

L'*Istituto centrale di calcoli tecnici* – subito poi I.N.A.C. – nasceva nell'ambito del “riordinato” C.N.R.,¹¹ ente che il regime fascista aveva adoc-

non prescriveva alcun giuramento speciale per i professori universitari ...” e, dopo aver dato l'elenco dei professori messi a “riposo forzato” (per il primo della lista: “Bonaiuti prof. Ernesto, O. di Storia del Cristianesimo all'Università di Roma. È nato il 25 giugno 1881”, è aggiunto, prima della data di nascita: “Questo professore è anche in rotta, per le sue pubblicazioni, col Vaticano”), è scritto: “Non facciamo commenti al provvedimento; ognuno ha già fatto il suo. Notiamo solo che fra gli usciti sono Uomini [*sic*] di alto valore, veri, provati patrioti, fedeli alla Casa Regnante”. Ma dalla “Casa Regnante” – i Savoia – non venne alcuna risposta al profondo lealismo espresso dai cittadini italiani.

¹¹ Il C.N.R. fu creato nel 1923 (R. D. del 18 novembre, n. 2895 firmato dal Re, Vittorio Emanuele III, dal Presidente del Consiglio dei Ministri e Ministro degli Esteri, Benito Mussolini, e dal Ministro della Pubblica Istruzione, Giovanni Gentile) quale articolazione italiana del *Conseil International des Recherches* – ente coordinatore con sede a Bruxelles – sorto a seguito delle conferenze, tenutesi a Londra e a Parigi, tra le potenze dell'*Intesa*, vincitrici della Prima Guerra Mondiale. L'intenzione era quella di organizzare una rete, internazionalmente coordinata dal *Conseil*, di collaborazioni capace di soddisfare i bisogni delle ricerche riguardanti i settori scientifico, industriale e militare. Il matematico Vito Volterra fu il fondatore e primo Presidente del C.N.R. (in carica dal 1923 al 1927) e Vicepresidente del *Conseil*. Per più diffuse notizie al riguardo si possono consultare il contributo di P. Nastasi, *Il contesto istituzionale*, edito in S. Di Sieno – A. Guerraggio – P. Nastasi (a cura di), *La matematica italiana dopo l'unità. Gli anni tra le due guerre mondiali*, Milano, Marcos y Marcos, 1998, pp. 817-935 (in particolare le pp. 840-842); e R. Simili – G. Paoloni (a cura di), *Per una storia del Consiglio Nazionale delle Ricerche*, Roma-Bari, Gius. Laterza & Figli S.p.a., 2001, due voll. Con l'anno 1927, “licenziato” Volterra per la sua opposizione al fascismo (aveva, tra l'altro, firmato il “manifesto antifascista” scritto da Benedetto Croce su “Il Mondo”, il 1° maggio nel 1925, in risposta al “Manifesto degli intellettuali del fascismo”, scritto da Giovanni Gentile e diffuso il 21 aprile precedente sui giornali quotidiani nazionali), il “riordinato” C.N.R., strettamente legato al regime politico – fascista – allora vigente, passa (con D.L. del 31 marzo 1927) sotto la presidenza di Guglielmo Marconi (1874-1937), che terrà la carica fino alla morte, e l'insediamento ufficiale avviene il 2 febbraio del 1929. Nel 1932, mediante la promulgazione di una nuova legge, il C.N.R. viene sganciato dal *Conseil International des Recherches* e diventa sempre più un organo di ricerca avente il compito di esercitare la consulenza scientifica e tecnica al servizio dello Stato e su cui Mussolini ha già espresso l'intenzione di esercitare un rigido controllo politico, in pratica appropriandosi di questa istituzione. Infatti, è del 1° gennaio 1928 un “Messaggio del Primo Ministro, Mussolini al Presidente del Consiglio delle Ricerche On. Senatore Guglielmo Marconi” (si veda, per il testo, *L'Università Italiana. Rivista dell'Istruzione Superiore*, cit., Anno XXIV, n° 2, febbraio 1928, pp. 25-26), avente per titolo *Ordinamento e Disciplina nelle Ricerche Scientifiche* e per sottotitoli *Una rigida organizzazione – La Bibliografia scientifico-tecnica*, in cui vi è enunciato tra l'altro:

“Signor Presidente,

la necessità di un coordinamento e di una disciplina nelle ricerche scientifiche, ora così attivamente legate al progresso tecnico e economico del paese, mi spinse a costituire un organo bene attrezzato a questo altissimo compito nazionale. [...]

chiato per farne un'istituzione, distinta da quella universitaria, in cui più marcatamente fossero evidenti i segni "di nuova vita nazionale".¹² Stando ai comportamenti sociali e politici, Picone fu un fascista fervente, della prima ora,¹³ assiduo partecipante delle sue enfatiche celebrazioni, che riuscì a ben inserirsi nei circuiti del regime;¹⁴ stando alla sua operosità di matematico e di organizzatore culturale, il suo fervore per la scienza fu sicuramente di qualità superiore, genuino e incrollabile: certamente più utile all'Italia. Con maggior precisione, si può dire che se l'*Istituto di Calcolo per l'Analisi numerica*, ossia l'"Istituto napoletano", fu un frutto, essenzialmente spontaneo, dovuto all'ispirazione scientifica di Picone e maturato, a Napoli, in un ambiente scientificamente fecondo, la fondazione invece dell'*Istituto centrale di calcoli tecnici* – poi I.N.A.C. –, e cioè dell'"Istituto romano", fu possibile grazie all'inserimento di Picone nei circuiti istituzionali-culturali del regime fascista: ma, va osservato, che questo

Un paese come il nostro, povero di materie prime, denso di popolazione, ha assoluto bisogno di una rigida organizzazione per poter risolvere rapidamente alcuni problemi, per evitare sperperi di energia, di denaro e di tempo. Al Consiglio Nazionale delle Ricerche ho affidato questo compito pieno di responsabilità. Esso può contare nell'aspra sua opera su tutto il mio appoggio. Ed a tal uopo intendo fissare alcune direttive fondamentali, che dovranno ispirare l'azione sua e di tutti gli Enti che devono con esso collaborare.

1) Occorre sistemare in Italia laboratori di ricerche bene attrezzati e musei viventi, dove i progressi della scienza, della tecnica e dell'industria siano resi evidenti. [...]

2) Il Consiglio delle Ricerche dovrà curare che le rappresentanze italiane all'estero nelle riunioni, ora così frequenti di tecnici e di scienziati, rappresentino degnamente il nostro Paese [...]. Intendo che queste mie direttive siano rispettate nel modo più rigido. Nessuna delegazione ufficiale dell'Italia dovrà recarsi all'estero a rappresentarvi il nostro Paese nel campo della scienza e della tecnica, se non nominata da me, su proposta del Consiglio delle Ricerche. [...]

3) Anche per i Congressi scientifici e tecnici che si tengono in Italia, sia nazionali, che internazionali, occorre una disciplina. Le riunioni saranno organizzate da me, su proposta del Direttore [del C.N.R.]. Nessun delegato italiano ha facoltà di proporre riunioni di Congressi internazionali scientifici in Italia, senza la mia esplicita autorizzazione.

4) Ho affidato al Consiglio nazionale delle Ricerche il compito non facile di provvedere alla bibliografia scientifico-tecnica italiana. [...] alle richieste del Consiglio nazionale deve essere risposto con disciplina. Intendo che tutti gli Enti di Stato e gli Enti pubblici in genere diano il loro appoggio a quest'opera veramente fascista.

5) Molte volte agli organi tecnici del Governo occorrono informazioni e notizie sui progressi tecnici e scientifici realizzati in determinate discipline. Il Consiglio delle Ricerche deve provvedere affinché queste informazioni siano date con rapidità e precisione agli Enti interessati. [...]"

¹² Per ulteriori informazioni si vedano P. Nastasi, *I primi quarant'anni di vita dell'Istituto per le Applicazioni del Calcolo «Mauro Picone»*, «Bollettino dell'Unione Matematica Italiana – La Matematica nella Società e nella Cultura», Serie VIII, Vol. IX-A, Dicembre 2006/2, pp. 17-21 e R. Simili, *La Presidenza Marconi*, in R. Simili – G. Paoloni (a cura di), *Per una storia del Consiglio Nazionale delle Ricerche*, cit., I, p. 138.

¹³ Ciò è documentato da una sua lettera, (Catania – presso la cui Università Picone si era trasferito dopo aver vinto il concorso di professore ordinario di Analisi infinitesimale a Cagliari – 5 giugno 1923) indirizzata a Giovanni Gentile. La lettera è pubblicata in A. Guerraggio – P. Nastasi, *Gentile e i matematici italiani. Lettere 1907-1943*, Torino, Bollati Boringhieri, 1993, p. 185.

¹⁴ Tanti dati lasciano pensare che fu Luigi Amoroso, matematico ed economista, di cui si parlerà specificamente più avanti, a dare a Picone questa opportunità.

non sarebbe bastato se, nello stesso tempo, l'ambizione di Picone non fosse stata accompagnata da un entusiasmo e da una tenacia pressoché senza limiti, visto che concrete difficoltà scaturivano, oltre che da incomprensioni scientifiche provenienti dall'ambiente matematico¹⁵ e dalla scarsa disponibilità di risorse economiche statali, dal fatto che, col "suo Istituto", Picone creava spazi nuovi, non assimilabili a quelli dei tradizionali circuiti universitari – ovvero tendeva, per alcuni aspetti, ad "uscire fuori dal seminato" o anche a "mettere la testa fuori dal sacco", come si sarebbe detto ai suoi tempi –, e ciò gli procurava l'opposizione della maggioranza dei professori costituenti l'*establishment* matematico universitario, indipendentemente dal loro grado di adesione al fascismo. Comunque, ciò non impedì a Picone di arrivare ad avere, nell'ultimo periodo di esistenza del regime fascista, il controllo, assieme a Francesco Severi (1879-1961), della scena matematica italiana.

Nel secondo dopoguerra, l'I.N.A.C., presieduto come sempre da Picone, svolgeva ancora una valida attività per l'utilizzazione del calcolo numerico, nella risoluzione matematica dei problemi posti dalle "scienze applicate", mediante l'uso abituale di strumenti (si veda qui la nota 41) in grado di andare oltre le possibilità del *regolo calcolatore*. Strumenti – meccanici ed elettromeccanici – per il calcolo appartenenti sia alla categoria dei "continui" o "analogici" che a quella dei "digitali" ovvero "numerici" (o "aritmetici" o a "cifra" come pure si diceva).

Tra la fine degli anni Quaranta e agli inizi dei Cinquanta, presso l'I.N.A.C. si andava acquisendo, oscillando tra le ipotesi di costruirlo in proprio o di acquistarlo, un calcolatore elettronico. Intorno alle due ipotesi anzidette vi fu, come spesso si suole dire in questi casi, un ampio dibattito¹⁶ che venne ad intrec-

¹⁵ Per questo fatto si rimanda più oltre alla nota 80.

¹⁶ Notizie al riguardo si possono trovare in P. Nastasi, *I primi quarant'anni di vita dell'Istituto per le Applicazioni del Calcolo «Mauro Picone»*, cit., pp. 171-181.

Al dibattito partecipò anche Francesco Giordani (1896-1961), chimico (fu un valente elettrochimico e aveva forte predilezione per la fisica-matematica), presidente del Comitato per la Chimica del C.N.R., professore di Chimica presso l'Università di Napoli (in questa città egli era nato), presidente dell'I.R.I. (Istituto per la Ricostruzione Industriale) dal 1936 al 1943 e del C.N.R. dal 1940 al 1943. Giordani, che, oltre a quelle prima menzionate, ricoprì numerose cariche, scientifiche e istituzionali, di prestigio (compresa la Presidenza dell'Accademia dei Lincei), rappresentò, conclusasi la Seconda Guerra Mondiale, l'Italia "negli Organi Direttivi della Banca Internazionale per la Ricostruzione e lo Sviluppo" a Washington, dove stette per due anni (in *Francesco Giordani. Commemorazione*, Accademia Nazionale dei Lincei, anno CCCLIX -1962-, «Quaderno N. 56», p. 16), allora che governatore della Banca d'Italia era il foggiano Donato Menichella, (1896-1984), tra i più validi e onesti servitori dello stato che l'Italia abbia mai avuto, uso tra l'altro ad autoridursi lo stipendio. Giordani era dell'opinione, più larga, che bisognava convogliare le risorse italiane sull'istituendo «Centro Internazionale di Calcolo» patrocinato dall'UNESCO. Egli indicava, comunque, nell'ipotesi che si fosse voluto costruire (o assemblare) in Italia un calcolatore, di ricorrere, almeno per l'importantissimo aspetto che allora rivestiva la manutenzione straordinaria (a quei tempi la manutenzione era a carattere preventivo e correttivo), a tecnici dell'azienda *Microlambda*. Va segnalato, per inciso, che la *Microlambda* fu fondata nel 1951 co-

ciarsi con altre iniziative, nazionali e internazionali, che si andavano prospettando in Italia: il «Centro Internazionale di Calcolo», patrocinato dall'UNESCO, da stabilirsi a Roma,¹⁷ l'acquisto, deciso dal Politecnico di Milano, di un calcolatore (cosa che avvenne nel 1954 e fu il *CRC102A*:¹⁸ in assolu-

me *joint-venture* fra la *Finmeccanica*, azienda I.R.I. e la statunitense *Raytheon*, per la produzione di radar per la N.A.T.O., e che a Napoli, nella zona di Bagnoli, si era insediato, con la fine della Seconda Guerra Mondiale, la base N.A.T.O. sede del comando delle "Forze alleate" del Sud-Europa, mentre vicino, sulla stessa costa tirrenica, località Licola, comune di Pozzuoli, era stata installata una potente base di avvistamento mediante radar. La *Microlambda*, con sedi a Napoli e provincia, assumerà prima il nome di *Selenia* e poi di *Alenia* – dalla fusione societaria di *Aeritalia* e *Selenia* –, che ha ancora attualmente. Il medesimo Giordani, inoltre, sulla base delle sue aggiornate informazioni internazionali, consigliava di utilizzare la tecnologia dei *transistor*, che allora si andava affermando, al posto di quella fondata sulle valvole elettroniche.

¹⁷ Determinante per questa scelta fu la relazione di Hermann H. Goldstine – 1913-2004 – (si può vedere per questo il saggio di P. Nastasi, cit., p. 165). Goldstine, che svolse un ruolo di primo piano nella progettazione e costruzione di macchine calcolatrici a partire dalla Seconda Guerra Mondiale (egli è anche autore del libro *The Computer from Pascal to von Neumann* [trattasi ovviamente di *Blaise Pascal*], Princeton, N.J. – U.S.A., Princeton University Press, 1972), redasse al riguardo un dettagliato rapporto, che reca la data del 26 novembre 1951, di cui si riproduce qui il brano esposto orgogliosamente da Gaetano Fichera, (in *Mauro Picone. Commemorazione*, «Atti dell'Accademia delle Scienze di Bologna», s. 13, vol. 5, 1978, pp. 245-261):

"I fisici e i matematici italiani sono certamente fra i migliori del mondo; l'attività del Centro internazionale sarà grandemente stimolata dalla loro vicinanza. Il nuovo Centro beneficerà grandemente della lunga esperienza dell'Istituto italiano del Calcolo, il quale è un rimarchevole laboratorio di matematica applicata che, dalla sua creazione, datante da un quarto di secolo, funziona sotto la direzione del prof. M. Picone. Durante questo periodo l'Istituto di Roma ha fatto pubblicare numerosi lavori su problemi di matematica applicata e di matematica pura, dando tutte le prove di un'attiva organizzazione e di un grande valore scientifico [...]. Due fattori predominanti militano a favore della proposta italiana. In primo luogo il suo carattere di solidità ed, in conseguenza, il lungo e ricco passato del Centro italiano. Esaminando le diverse pubblicazioni di questo Centro, si resta sorpresi per la vastità di indirizzi che la direzione accorda alle ricerche matematiche, e si rimane impressionati dall'ampiezza dei calcoli eseguiti e dell'elevatezza dell'analisi matematica che essi hanno comportato."

¹⁸ Il *CRC102A*, racconta Luigi Dadda (si veda l'articolo *Il primo calcolatore del Politecnico di Milano nel 1954*, inserito nel volume *50 anni di informatica in Italia*, «PRISTEM/Storia – Note di Matematica, Storia e Cultura», Università Commerciale Luigi Bocconi, Milano, 2005, pp. 36-37) che partecipò, recandosi negli Stati Uniti d'America, non soltanto alla messa a punto ma anche alla costruzione di questa macchina avvenuta presso la *Computer Research Corporation of California*, una piccola ditta californiana partorita (prodotta per *spin off*, oggi si direbbe) dalla *Northrop Aircraft* di Los Angeles e che al tempo della commessa italiana era stata acquistata dalla N.C.R. (*National Cash Register*) come azienda di partenza (*start-up*) per entrare e svilupparsi nel mercato della produzione delle macchine calcolatrici, "utilizzava numeri in binario puro, con memoria a tamburo magnetico di 1024 (2¹⁰) parole di 42 *bit*, istruzioni a 3 indirizzi e memoria ausiliaria a nastro magnetico. L'entrata e l'uscita dei dati [...] fu realizzata mediante] una telescrivente speciale (Flexowriter) dotata di lettore e perforatore di nastro (a 7 *bit*) operante a 10 caratteri/sec." E, inoltre, egli racconta ancora: "Il calcolatore fu fornito di due tipi di programmi. Il primo era destinato alla ricerca dei guasti ed era stato da me sperimentato in USA: assicuro di averlo messo alla prova, ma di non aver mai potuto risolvere con esso nessun guasto. Il programma, infatti, non teneva in alcun conto dell'architettura della macchina essendo basato sulle sole proprietà elementari del sistema binario. Più tardi, ne costruii uno che rifletteva invece l'architettura della

to, il primo calcolatore elettronico a programma memorizzato¹⁹ a operare in Italia), la nascita del «Centro Studi Calcolatrici Elettroniche» di Pisa (18 aprile 1955): avvenimento, quest'ultimo, che condusse, dapprima, alla realizzazione (nel 1958) di una «macchina pilota», detta *macchina ridotta*, allo scopo di sperimentare i criteri di progettazione sia logici che elettronici,²⁰ e poi (nel 1960) della macchina definitiva, la *Calcolatrice Elettronica Pisana – CEP* –.

Rispetto a tutte queste iniziative, che denotano lo sbocciare di un benefico policentrismo, è da ricordare pure l'adozione, «anche prima del 1954», da parte delle «Università di Napoli e Bologna e del Politecnico di Torino» – scrive Bonfanti²¹ con qualche leggerezza, anche se forse parziale, inesattezza cronologica –

macchina e che mi fu di grande aiuto anche nella messa a punto di nuovi circuiti. L'altro insieme di programmi era costituito da quattro sottoprogrammi per l'esecuzione delle operazioni aritmetiche con numeri in *floating point* [a virgola mobile] (120 istruzioni in tutto). Raccolsi anche, dalla letteratura, una numerosa serie di parametri atti a realizzare programmi per la valutazione dei vari tipi di funzione di cui prevedevo la richiesta (funzioni trigonometriche, iperboliche, statistiche, di Bessel, ecc.). Era comunque ancora troppo poco per offrire un qualsiasi servizio di calcolo. Me ne ero reso conto già in USA, dove sviluppai un programma generale per la soluzione di sistemi di equazioni lineari (secondo il classico metodo di Gauss).”

¹⁹ Un *Calcolatore elettronico a programma memorizzato (Stored Program Computer)* aveva la capacità, diversamente da tutte le macchine da calcolo precedenti (ad esempio, pallottoliere, aritmetometro di Thomas de Colmar e, in genere, calcolatore meccanico o elettromeccanico costruito fino allo scoppio della Seconda Guerra Mondiale), di operare in base al programma registrato in una memoria dinamica, comune per programmi e dati; programma che poteva quindi modificare le proprie istruzioni nel corso dell'esecuzione: questa capacità, che connota i moderni calcolatori, è l'essenza, il “principio tecnico” dell' “architettura di von Neumann” espressa nel *First Draft of a Report on the EDVAC* (sigla che sta per *Electronic Discrete Variable Automatic Computer*), un testo di dieci pagine (un *Report prepared for U.S. Army Ordnance Department and the University of Pennsylvania under Contract W-670-ORD-4926*, June 30, Summary Report 2, ed. by J.P. Eckert, J.W. Mauchly and S.R. Warren, 1945), scritto da John von Neumann (1903-1957), nel quale questi sintetizzava le proprie idee e quelle di J. Prosper Eckert (1919-1995) e John W. Mauchly (1907-1980) allora che alla *Moore School* dell'Università della Pennsylvania, a Philadelphia, i tre scienziati cominciavano ad impostare il progetto per la costruzione dell'*EDVAC* (a tal proposito, si veda anche la nota 110).

²⁰ F. Denoth (in *I primi calcolatori: la CEP pisana*, saggio compreso nel volume *50 anni di informatica in Italia*, cit., p. 69), partecipe della costruzione, racconta che la “macchina pilota” fu impiegata “in un gran numero di calcoli attinenti i reticoli cristallini, in studi sullo *scattering* pione-protone, nel calcolo delle autofunzioni del momento angolare totale, in studi sul metodo di Montecarlo”.

²¹ C. Bonfanti, *L'informatica italiana compie cinquant'anni*, cit., p. 2. Su questo punto e in relazione all'Università di Napoli (con gli anni Ottanta del XX secolo intitolata “Federico II”) altre notizie, utili anche a precisare meglio l'accento di Bonfanti, si ricavano dall'intervento di Bruno Fadini, *50 anni di Informatica nell'Ateneo Federico II* (disponibile in rete all'indirizzo: www.dis.unina.it/pdf/50_anni_Informatica.pdf), pronunciato il 21 dicembre 2005, allorché l'aula multimediale della Facoltà di Ingegneria napoletana venne dedicata a “Giorgio Savastano, il fondatore dell'Informatica nella Federico II”. Fadini, nel suo intervento (quelli degli altri convenuti non sono stati pubblicati), fa coincidere l'inizio di ciò che allora si chiamava, più propriamente, *calcolo automatico*, col momento dell'acquisto, avvenuto nel 1955, di una macchina *DDA* (per concludere poi il suo discorso con le seguenti parole: “La storia iniziata nel '55 ha prodotto una scuola di Ingegneria Informatica che si è sviluppata ed espansa in tutta la Campania, nel Lazio –

dei calcolatori elettronici analogici (*DDA – Digital Differential Analyzer*). Queste macchine ebbero un forte successo durante gli anni Cinquanta del secolo trascorso: utilizzate per la risoluzione di sistemi di equazioni differenziali,²² erano dei calcolatori analogici che usavano anche alcuni circuiti digitali (per questa ragione erano detti “ibridi”). La loro natura è riconducibile a quella del *planimetro* (e non, si precisa, a quella dell'*integrato*)²³ e la successione evolutiva è

Cassino, Roma –, in Calabria, che ha inciso sul territorio attraverso i suoi Enti pubblici e le sue Aziende private, che ha avuto riconoscimenti nazionali ed internazionali”). E, a proposito dell'acquisto della *DDA*, Fadini menziona, tra i documenti, una nota dell'allora Preside della Facoltà d'Ingegneria di Napoli, Luigi Tocchetti (1902-1995), e alcuni brani tratti dai verbali delle riunioni del Consiglio della stessa Facoltà. Dalla nota di Tocchetti si legge:

“Per la solerte opera delle Autorità Accademiche dell'Università di Napoli, il Ministro della Pubblica Istruzione, avvalendosi dei fondi del piano E.R.P. [*European Recovery Program*, comunemente noto col nome di *Piano Marshall*, n.d.r.], ha ritenuto opportuno assegnare un analizzatore differenziale digitale *Bendix D-12* alla facoltà di Ingegneria della suddetta Università. Le lunghe trattative commerciali con la casa costruttrice americana sono state condotte dall'ARAR [cioè dall'Azienda Rilievo Alienazione Residuati, ovvero dall'azienda statale la quale raccoglieva e vendeva residuati bellici, n.d.r.] e costantemente seguite nei loro sviluppi dalla Commissione Tecnica Italiana (I.T.D.) presso la nostra Ambasciata a Washington.”

Con l'installazione della calcolatrice nel Politecnico (il quale aveva la sua sede in via Mezzocanone, 16), precisamente nell'Istituto di Elettrotecnica (la calcolatrice non era in dotazione di nessun particolare Istituto ma dell'Università di Napoli nel suo complesso e affidata alla Facoltà d'Ingegneria), fu decisa anche la costituzione di un “Centro di calcolo elettronico” sotto la direzione di un comitato formato da Tocchetti, quale Presidente, e dai “Proff. Carlo Miranda (Facoltà di Scienze), Jacopetti, Maione, Nobile, Viterbo e Mazzoleni” (verbale del Consiglio della Facoltà d'Ingegneria del 7 novembre 1956). Il Centro fu inaugurato con l'intervento del Rettore e “del Presidente del C.N.R., S.E. il Prof. Francesco Giordani, del direttore generale dell'Istruzione Superiore, dott. Mario Di Domizio, [...]” (verbale del 19 dicembre del 1956).

Si noteranno le presenze, ancora una volta, di Carlo Miranda e di Francesco Giordani.

Tutta la vicenda dell'acquisto, dell'installazione e della messa in esercizio della macchina era stata seguita dal prof. Giorgio Savastano (1925-1990) che si era recato negli U.S.A., presso la sede della *Bendix* a Los Angeles, per prendere conoscenza dell'uso della macchina e che aveva provveduto ad addestrare in Napoli, con l'aiuto del tecnico della *Bendix* inviato per l'installazione, nuovi collaboratori, tra cui – ricorda Fadini – Rosario Spampinato, Francesco Ferrazzano, Renato Vinciguerra, Antonio Langella. Con l'istituzione del “Seminario in Elettronica” (30 ottobre 1958), Vinciguerra, che era un matematico, vi tenne il corso di Matematica complementare mentre Savastano quello di Calcolo elettronico.

²² Da un rapporto di Giorgio Savastano (in Fadini, *50 anni di Informatica nell'Ateneo Federico II*) si legge che il *DDA Bendix D-12* fu usato per “[...] numerosi problemi di interesse per l'elettrotecnica, l'idraulica, l'aerodinamica, la fisica teorica, fornendo la soluzione di equazioni differenziali ordinarie ed alle derivate parziali, con speciali condizioni iniziali e al contorno, trattando problemi asintotici, determinando i valori di parametri inerenti a particolari sistemi fisici.”

²³ Il *planimetro* dà il risultato finale di un'operazione di integrazione di una data funzione estesa a un campo piano (per esempio, l'area di una superficie a contorno curvilineo). La sua funzione si giustifica matematicamente in base alla cosiddetta “Formula di Gauss-Green” poiché si ha la trasformazione di un integrale di linea in uno di campo. Il *planimetro* fu ideato, nella sua forma tecnologicamente sicura e scientificamente consapevole, dal livornese Tito Gonnella (1794-?), professore di matematica e meccanica nell'Istituto e Accademia delle Belle Arti di Firenze. Egli lo concepì allora, negli anni Venti dell'Ottocento, in una visione lagrangiana, settecentesca, del cal-

scandita dai seguenti stadi: Planimetro di Gonnella (a cui si è qui accennato in nota); planimetro realizzato, intorno al 1876, da James Thomson (1822-1892)²⁴ – fratello di William Thomson (1824-1907) meglio noto come Lord Kelvin –; planimetro di Vannevar Bush (1890-1974), costruito, nel 1930 circa, per integrare equazioni differenziali riguardanti la rete di distribuzione di energia elettrica e poi, con la Seconda Guerra Mondiale, per comporre tavole balistiche.²⁵ La *DDA* era una macchina completamente digitale con memoria costituita da un'unità aritmetica con programma fisso – e quindi “non programmabile” – ma parametrico e perciò si potrebbe dire “semiprogrammabile”.

In particolare, la *Bendix D-12* fu accompagnata, alla Facoltà di Ingegneria di Napoli, a partire dall'aprile 1962, da un calcolatore *general purpose*, il *G-20*, ancora della *Bendix Computer* (ma essendo stata questa società comprata dalla *Control Data Computer* esso fu anche conosciuto con la sigla *CDC G-20*).

Così pure, scrutando rapidamente la realtà napoletana, vicinissima a Caia-niello, al fine di cogliere la presenza di altri poli, specialmente nel campo della biofisica,²⁶ è da segnalare che subito dopo la chiamata, nel 1960, di Alfonso

colo infinitesimale. Per il suo strumento, Gonnella fu insignito del massimo riconoscimento, la *Council Medal*, all'*Exhibition of the Work of Industry of all Nations*, tenutasi a Londra nel 1851. Ancora oggi questo strumento viene usato, nei settori più diversi, per calcolare aree nel caso di tracciati che si presentano, per esempio, nello svolgimento della ricerca biologica e medica, nella costruzione e lettura di mappe catastali, ecc. Per curiosità, si aggiunge qui che il libretto d'istruzione del *Planimetro polare a disco mod. 307* (un planimetro relativamente moderno, ad alta precisione, costruito dalla *Filotecnica Salmoiraghi* di Milano, un esemplare del quale è posseduto dal Dipartimento di Matematica “F. Enriques” dell'Università di Milano) recita, per quanto in termini un po' generici, così: “Il planimetro è uno strumento che risolve meccanicamente i vari problemi di misura di un'area, di una figura piana irregolare della quale sarebbe impossibile calcolare l'area con le usuali formule geometriche.” (I più moderni sono digitali e hanno un computer incorporato).

Per ulteriori approfondimenti si rimanda a F. Palladino, *Planimetri e Integrafì*, «L'insegnamento della matematica e delle scienze integrate», vol. 18B – N. 1, 1995, pp. 52-79. In questo stesso articolo si mette in evidenza che se il *planimetro* dà il valore di un'area, l'*integrafo*, così come concepito dal suo originario progettista, il polacco Abdank-Abakanowicz (1852-1900) che realizzò lo strumento, in Francia, nella seconda metà dell'Ottocento, permette, a sua volta, data una curva, detta *curva differenziale*, di tracciare la corrispondente *curva integrale*.

²⁴ Questi, essenzialmente, sostituisce, rispetto alla struttura classica del Planimetro di Gonnella, la *rotella integrante*, la quale riceve i giri dal *piatto girevole* e li trasmette al *contagiri*, con un sistema fatto di “sfera e cilindro (dei risultati)” onde tendere ad annullare l'usura del *piatto* e della *rotella* dovuta non tanto all'attrito utile per trasmettere le rotazioni ma a quello prodotto dal movimento di “scivolamento” della stessa *rotella* lungo il *piatto*.

²⁵ L'analizzatore differenziale di Bush era munito di un “amplificatore di potenza” capace di uniformare gli sforzi necessari per mettere in azione le parti ruotanti e poi, nell'ultima e più evoluta versione, di collegamenti elettronici sostitutivi di quelli meccanici (quest'ultima macchina fu denominata con la sigla *RDA2*, cioè *Rockefeller Digital Analyzer n. 2*).

²⁶ Lo stesso Renato M. Capocelli (1940-1992), al cui nome è dedicato il *Dipartimento di Informatica e Applicazioni* dell'Università di Salerno, dopo essersi laureato in Fisica (all'Università di Napoli, il 27 novembre del 1968) aveva lavorato anche presso un dipartimento di Biologia: era stato (a quanto si legge dal verbale del Consiglio di Facoltà del 5 maggio 1973, dove, nel riportare

Maria Liquori (1926-2000)²⁷ sulla cattedra di Chimica-fisica, alla Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali dell'Università di Napoli (vi rimase fino al 1966), fu costituito, sulla spinta delle aggiornate iniziative scientifiche e delle ricerche in biofisica dello stesso A.M. Liquori,²⁸ un "comitato direttivo per il calcolatore elettronico", da questi presieduto, avente per direttore tecnico (e consigliere) Renato Vinciguerra (1920-1998)²⁹ e contando tra i membri Carlo Miranda. Un calcolatore *IBM 1620*, al servizio della Facoltà di Scienze MM. FF. NN., nel suo complesso, fu allora installato nell'Istituto di chimica dell'Università, in via Mezzocannone, 4: fu il germe del Centro di Calcolo della stessa Facoltà di Scienze (e del gruppo di Analisi numerica dell'Università di Napoli) – dove arrivò successivamente un *IBM 360/44* –, il quale trovò accoglienza nei locali dell'ex Istituto di Aerodinamica della Facoltà di Ingegneria, in via Mezzocannone, 16, allora che questa Facoltà fu trasferita nei nuovi edifici

i *curricula* dei candidati per l'assegnazione degli incarichi di *Calcolo numerico* e *Calcolo delle probabilità e Statistica*, per il corso di laurea in Scienze dell'Informazione, vi si trova un succinto *curriculum* di Capocelli) "visiting research associate al Department of Theoretical Biology dell'Università di Chicago, senior scientist presso il Dept. of Electrical Engineering dell'Università del Wisconsin, a Madison, e research associate ancora presso il Department of Theoretical Biology dell'Università di Chicago" per poi diventare "ricercatore nel Laboratorio di Cibernetica del C.N.R. di Arco Felice [per il quale si veda la nota 30, n.d.r.]".

²⁷ Di famiglia napoletana, era nato a Napoli e si era laureato in Chimica all'Università di Roma nel 1948. Fu un chimico-fisico e un biofisico di grande valore (le sue ricerche sulle *proteine*, sul *DNA*, ecc., sono state internazionalmente molto stimate, come pure i suoi *modelli di strutture molecolari*). Dopo la laurea, grazie a una borsa di studio conferitagli dall'UNESCO, lavorò all'*Institute of Polymer Science* del *Polytechnic Institute di Brooklyn* - New York, diretto dal noto chimico-fisico viennese Herman Mark. Passò come ricercatore, presso il *Medical Research Council* di Cambridge, in Inghilterra, nella piccola "unità", operante nel celebre *Cavendish Laboratory* (diretto da Sir Lawrence Bragg), guidata da Max F. Perutz – questi vincerà il premio Nobel per la Chimica –, che lo aveva invitato a collaborare. Liquori racconta (si veda la presentazione, da lui fatta, del volume di M.F. Perutz, *Le molecole dei viventi*, Roma, Di Renzo editore, 1998) che egli arrivò a Cambridge, proveniente direttamente dall'*Institute of Polymer Science*, portando, in un thermos, dei cristalli di *emoglobina-SCA* (*Sickle Cell Anemia*, cioè dell'*anemia drepanocitica* o *anemia a cellule falciformi*). Studioso di vasta cultura, scientifica e umanistica, A.M. Liquori fu anche per molti anni direttore di una delle sezioni del *Centro nazionale di chimica delle macromolecole* del C.N.R. fondato nel 1961.

²⁸ Egli dà indiretta notizia dell'uso del computer nelle sue ricerche nell'articolo *Sistemi termodinamici e sistemi economici* (pubblicato in «Scienza 2000» -novembre 1986- e raccolto in A.M. Liquori, *Termodinamica e sistemi complessi*, Napoli, Istituto Italiano per gli Studi Filosofici, La Città del Sole, 1994 – dove vi è la dedica: "In memoria del mio amico, il fisico teorico Eduardo Caianiello" –, pp. 51-80), allorquando scrive (p. 55): "A suo tempo io e miei collaboratori, quando ero all'Università di Napoli, e il fisico molecolare [Alexandre Isaakovic] Kitaigorodskij e i suoi collaboratori all'Università di Mosca, abbiamo indipendentemente dimostrato in modo piuttosto sistematico che è possibile, con l'ausilio di un computer, prevedere con notevole precisione la struttura interna di un cristallo molecolare, cioè di un solido organico cristallino, calcolando la sua energia potenziale in base alle interazioni intermolecolari e cercando il valore minimo di tale funzione."

²⁹ A tal riguardo si veda P.L. De Angelis, C. Sbordone (a cura di), *Matematici all'Istituto Universitario Navale (1926-1976)*, Napoli, Istituto Universitario Navale, RCE edizioni, 1999, pp. 39-41.

sorti nel quartiere di Fuorigrotta. Mentre tutto ciò prendeva corpo, accadeva pure che, tra Istituto di Fisica Teorica, della stessa Università e, successivamente, Laboratorio di Cibernetica del C.N.R., ad Arco Felice,³⁰ Caianiello, il quale intendeva affrontare con i metodi propri della fisica-matematica, allora disponibili (equazioni differenziali alle derivate parziali), lo studio dei processi mentali e che fu autore di un noto saggio, nel settore delle reti neurali, intitolato *Outline of a theory of thought processes and thinking machine* (pubblicato nel 1961³¹), provava – scrive Termini³² – ad allestire un modello di rete neuronica, con conseguente realizzazione hardware di reti

[...] volte a simulare e a verificare la teoria, in previsione di sue concrete applicazioni tecnologiche. A titolo d'esempio di come certe idee fossero innovative e d'avanguardia, si possono ricordare EDUCANDA – prototipo di una rete che “impara” – e DIANA (il cui nome richiama la sintesi DIGitale e ANalogico), modello di ciò che oggi potrebbe essere definito un sistema ibrido.

Per quanto concerne l'iniziativa dell'I.N.A.C., essa portò all'acquisto di un calcolatore presso la ditta inglese “Ferranti Ltd.” di Manchester³³: calcolatore denominato, poi, FINAC, cioè “Ferranti-I.N.A.C.-Computer”,³⁴ e che raggiunse Roma nel gennaio del 1955.

La “Ferranti Ltd.” costruiva e commercializzava, dal 1951 (il primo esemplare entrò in funzione nel febbraio 1951 e la sua costruzione era partita a fine 1949), alcune macchine (al termine del ciclo produttivo saranno una decina) basate sul prototipo inglese, noto come MARK I: prototipo meglio denominato con “Manchester MARK I” per evitare di confonderlo con un altro notevole MARK I, l’“Harvard MARK I” calcolatore di tipo elettromeccanico – funzionava a relè –, progettato da Howard H. Aiken (1900-1973), docente di matematica applicata alla *Graduate School of Engineering* dell'*Harvard University* (Cambridge, Massachusetts), e realizzato con un cofinanziamento, come oggi si direbbe, della Marina degli Stati Uniti (Aiken era un ufficiale – un *commodore*, vale a dire il comandante di una divisione navale – della *U. S. Naval Reserve*, apparteneva quindi alla *Riserva della Marina*) e, ancora, con la col-

³⁰ Notizie sul Laboratorio di Cibernetica si trovano anche in A. Borrelli, *La ricerca extra-universitaria*, articolo inserito in *Napoli e la Campania nel Novecento. Diario di un secolo*, vol. III, Napoli, Edizioni del Millennio – Distribuzione Librerie Guida, 2002, pp. 631-673.

³¹ Apparso nel *Journal of Theoretical Biology*, 2, pp. 204-235.

³² In *Appunti per una storia dell'Istituto di Cibernetica “E. Caianiello”*, citato. Al riguardo, si veda pure R. Cordeschi, *The Discovery of the Artificial*, Dordrecht-Boston-London, Kluwer Academic Publisher, 2002, pp. 211-213; e G. Tamburini, *I matematici e le macchine intelligenti*, Milano, Bruno Mondadori, 2002, pp. 119.

³³ Ditta fondata originariamente da Sebastian Ziani de Ferranti (1864-1930), discendente da una famiglia italiana proveniente dal Veneto. La ditta venne ereditata da suo figlio Vincent (1895-1980) e, negli anni a cui si riferiscono i fatti qui raccontati, era diventata ormai un'industria multinazionale.

³⁴ L'acronimo fu inventato dall'ingegnere Enzo Aparo (1921-2003), cfr. P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 183.

laborazione di alcuni ingegneri dell'IBM (il calcolatore fu costruito nello stabilimento IBM di Endicott, New York, durante gli anni decorrenti dal 1939 al 1943 e da questa società, che lo donò all'Università di Harvard, fu etichettato come *ASSC, Automatic Sequence-Controlled Calculator*).³⁵ L'"Harvard MARK 1" fu utilizzato dalla marina militare per eseguire calcoli matematici necessari a comporre tavole balistiche.

Il "Manchester MARK 1" – ritenuto il primo calcolatore elettronico al mondo a funzionare realmente e il primo che abbia mai eseguito un programma memorizzato – era stato progettato e realizzato (entrò in funzione per la prima volta il 21 giugno 1948), sotto forma di prototipo,³⁶ nel minuscolo *Royal Society*

³⁵ La costruzione si protrasse fino all'esemplare *Mark IV* dopo di che Aiken continuò ad insegnare ad Harvard istruendo molti giovani che entreranno a formare la seconda generazione di scienziati, americani e non, dediti alla realizzazione di calcolatori. L'"Harvard MARK 1" funzionava, elettromeccanicamente, servendosi ancora delle ruote dentate, al modo di un aritmometro di Thomas de Colmar (per il quale si può vedere l'articolo recente di N. Palladino, *L'aritmometro donato da Thomas de Colmar a Ferdinando II di Borbone Re delle Due Sicilie. Conservato alla Reggia di Caserta*, «Rendiconto dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli», (IV), vol. LXXIII (2006), pp. 457-479, e la bibliografia e sitografia ivi indicata), le quali ruotavano passando per dieci posizioni differenti in modo da memorizzare una cifra da 0 a 9, e con una procedura che nel caso, per esempio, della moltiplicazione tra numeri interi rassomigliava al modo con cui si combinano, per lo stesso scopo, i "bastoncini di Nepero" (per una buona descrizione sia del *principio tecnico* che dei *dispositivi tecnologici* usati per costruire i quattro tipi di *Mark* si può consultare M.R. Williams, *A History of Computing Technology*, 1985, trad. italiana *Dall'abaco al calcolatore elettronico*, Franco Muzzio editore, 1989, pp. 290-307).

Quella di de Colmar, sia detto per informazione, fu la prima macchina calcolatrice realmente commerciabile (le altre dell'epoca non risolvevano i problemi dei grandi calcoli in quanto, in pratica, ogni operazione richiedeva continui interventi manuali che ne limitavano enormemente le possibilità d'impiego; inoltre il gran numero di ruote dentate, non sempre perfette, creavano parecchi problemi lasciando sempre molti dubbi sui risultati ottenuti). Prodotta su scala industriale (ne vennero realizzati circa 1500 esemplari) fu venduta a prezzo accessibile. Il meccanismo che permetteva di effettuare le quattro operazioni e l'estrazione della radice quadrata si basava sostanzialmente su innovazioni apportate da de Colmar ai cilindri a gradini inventati da Leibniz. Thomas de Colmar progettò il primo aritmometro nel 1820. Per la realizzazione egli si serviva di esperti in macchine di precisione che, all'inizio, furono specialmente orologiai. Uno stimolo forte a pensare alla possibilità di avere a disposizione una macchina per il calcolo automatico gli venne dal servizio prestato sia presso l'amministrazione reale francese e sia, con qualifiche di alto livello, nelle armate francesi operanti in Spagna e in Portogallo in età napoleonica: attività amministrative e contabili fatte specialmente durante il servizio svolto presso il generale N.-J. de Dieu Sault, duca di Dalmazia, il quale fu, tra l'altro, governatore generale dell'Andalusia, che procurarono a Thomas de Colmar la nomina a *Chevalier de la Légion d'Honneur* nel 1821; attività che egli proseguì, dal 1819, nel settore delle assicurazioni: ne creò persino una, ben riuscita, contro gli incendi, dal nome "*le Soleil*", autorizzata ad operare nel 1829. È con l'ingresso negli anni Settanta dell'Ottocento che la macchina ebbe, però, veramente successo poiché l'inventore, Thomas de Colmar, suo figlio, Louis, e suo nipote continuarono a perfezionarla per risolvere notevoli problemi al fine di mettere a punto le doti funzionali caratteristiche di un moderno aritmometro del tipo di quelli ancora in uso per un pezzo del XX secolo.

³⁶ Per verificare il funzionamento di questa macchina, molto semplice, le furono fatti risolvere dei problemi elementari. Fu creato un programma per eseguire divisioni con il "metodo a danda" (quello che ancora oggi ordinariamente s'insegna ad eseguire con carta e penna), utilizzato per

Computer Laboratory, alla *Victoria University of Manchester*, in Inghilterra, sotto la direzione di Max H. A. Newmann (1897-1984). Questi era un matematico di notevoli capacità – dal 1939 socio della rinomata *Royal Society* di Londra –, particolarmente esperto in topologia combinatoria e interessato agli aspetti teorici della nascente *computer science*. Era stato, inoltre, alla *Research Section* della *Government Code and Cipher School* di Bletchley Park (località presso Londra) dove aveva stimolato la costruzione del famoso *Colossus*, calcolatore (costruito con tecnologia completamente elettronica, precisamente a valvole termoioniche) utilizzato per decifrare, a vantaggio degli alleati anglo-americani, al tempo della Seconda Guerra Mondiale, i messaggi tedeschi che venivano spediti dopo essere stati cifrati mediante la macchina “cifrante”, annessa all'apparecchiatura di trasmissione, *Lorenz SZ 40* e poi *42* (dove *SZ* sta per *Schlüsselzusatz*: essa, usata per comunicazioni di alto livello, era una corrispondente della famosa, più agile, *Enigma*). Per curiosità, si vuol far notare che i due tipi di *Colossus* costruiti furono contrassegnati dalle etichette *Colossus Mark 1* e *Colossus Mark 2* ed entrambi furono progettati dall'ingegnere Thomas (Tommy) H. Flowers (1905-1998), responsabile della *Post Office Research Station* delle poste inglesi.

Al prototipo “Manchester MARK 1” avevano lavorato Frederic (Freddie) C. Williams (1911-1977), ingegnere capo responsabile della realizzazione del progetto e autore della memoria interna basata sulla tecnologia *CRT* (*Cathode Ray Tubes*), cioè dei tubi a raggi catodici, allora di recente introduzione per schermi radar e televisione, Tom Kilburn (1921-2001), inizialmente suo assistente (il metodo per memorizzare informazioni binarie mediante *CRT* divenne noto come “Williams Tube” o, meglio, come “Williams-Kilburn Tube”) e Alan M. Turing³⁷ (1912-1954).

Ritornando all'acquisto fatto della “FINAC”, questo esemplare, che arrivò in Italia, era stato etichettato dalla “Ferranti Ltd.” come *Manchester Universal*

dividere $(2^{30} - 1)$ per 31, ottenendo la risposta in un secondo e mezzo circa, e per dimostrare che 314.159.265 e 271.828.183 (che sono, rispettivamente, i valori approssimati alle prime otto cifre decimale dei numeri π ed e moltiplicato, ciascun valore approssimato, per 10^8) erano primi tra loro. Il programma più lungo creato al riguardo fu quello che portava alla determinazione del più grande fattore in cui era scomponibile il numero $(2^{30} - 1)$, a partire dal fattore $(2^{18} - 1)$ a scendere in giù, eseguendo le divisioni mediante sottrazioni ripetute (questo programma dimostrò che la macchina era in grado di funzionare senza commettere errori per almeno 52 minuti eseguendo tre milioni e mezzo di istruzioni).

³⁷ Alan Mathison Turing, noto matematico e logico britannico, considerato tra i fondatori della moderna informatica. Nel 1936, a 24 anni, Turing pubblicò l'articolo *On computable numbers, with an application to the “Entscheidungsproblem”* (in «Proceedings of the London Mathematical Society», (II), 42 (1936), pp. 230-265; *A Correction*, stessa rivista, 43 (1937), pp. 544-546; dove il nome composto *Entscheidungsproblem* sta a significare “problema della decisione”) in cui dimostrava l'esistenza di categorie di problemi che non hanno soluzioni algoritmiche e nel quale descriveva una macchina ideale di uso generale per la soluzione di tutti i problemi matematici che illustrava esattamente limiti e possibilità del computer, prima che questo venisse effettivamente costruito; una “macchina astratta” che era praticamente la base teorica del moderno computer.

Electronic Computer DC.4 (o *Mark I**)³⁸ ed era il quarto costruito dalla ditta inglese (i precedenti tre erano andati all'Università di Manchester e a quella di Toronto – questi due ancora sotto l'etichetta di *Mark I* –, e alla *Shell olandese*, nota azienda petrolifera). Prima che la macchina partisse per l'Italia, Corrado Böhm e Enzo Aparo (1921-2003) ne avevano controllato il funzionamento, a Manchester (ottobre 1954), sottoponendole la soluzione di dieci sistemi di 25 equazioni lineari algebriche in 25 incognite; poi, a Roma (22 giugno 1955), la verifica fu fatta mediante un analogo sistema di 62 equazioni, in altrettante incognite (in questo caso la risposta fu data con cinque cifre significative esatte). Naturalmente, per poter verificare il grado di affidabilità della macchina, essi avevano già le soluzioni, calcolate con altri strumenti. Questo è un modo tipico di fare che riporta alla mente, per citare un altro caso storicamente notevole, gli “accertamenti” che gli inventori e i primissimi cultori del calcolo differenziale effettuavano (tra la fine del Seicento e i primi anni del Settecento) sulla efficacia del nuovo algoritmo servendosi dei pochi risultati, che già si possedevano, sia sul calcolo dell'area di figure a contorno mistilineo e sia sulla determinazione della tangente a una curva, a partire dai lavori di Archimede e fino, più o meno, a Fermat e Cartesio.

La “FINAC” venne inaugurata, nelle sede di Roma del C.N.R., il 14 dicembre del 1955 e durante la cerimonia, avvenuta alla presenza del Presidente della Repubblica italiana, Giovanni Gronchi, vi furono, come si evince da un articolo apparso sulla *Ricerca scientifica* – il bollettino d'informazione del C.N.R. –, i discorsi di Gustavo Colonnetti (1886-1968), Presidente del C.N.R., di Picone e di Sir Vincent de Ferranti subentrato alla guida della “Ferranti Ltd.”, alla morte del padre Sebastian, nel 1930.³⁹

Per fornire qualche dato sulle caratteristiche della “FINAC”, si può ricorrere, per esempio, all'opuscolo di 59 pagine edito dal Consiglio Nazionale delle Ricerche, dal titolo *L'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo «I-NAC». Argomenti di ricerca – Struttura – Pubblicazioni*, 1^a Edizione, Aggiornata al 1° Maggio 1959⁴⁰ (bisogna tener conto, quindi, che le caratteristiche della macchina sono un poco migliorate rispetto allo stato iniziale). Sotto la voce *Attrezzature particolari* è scritto:

Macchina calcolatrice elettronica Ferranti «FINAC».

Caratteristiche:

Memoria rapida a tubi Williams: 16640 cifre binarie – Memoria a tamburo magnetico: 655360 cifre binarie – Entrata: con fotolettore a 200 caratteri di 5

³⁸ Il prezzo di acquisto fu di 108.800 sterline pagate con fondi provenienti in parte dal C.N.R. e in parte dall'A.R.A.R. la quale vendeva, come si è detto, residuati bellici.

³⁹ Si veda *L'inaugurazione della calcolatrice elettronica dell'Istituto nazionale per le applicazioni del calcolo*, «La ricerca scientifica», anno 26, 1956, 1, pp. 3-10 – INAC, «Pubblicazioni», serie II, n° 452.

⁴⁰ “Finito di stampare a Roma nella tipografia Pio X il 10 Giugno 1959”.

bit al secondo – Uscita: telescrivente (7 caratteri al secondo), perforatore di zona (30 caratteri al secondo), stampatrice parallela (150 righe al minuto).

Tempi di esecuzione:

- operazioni organizzative: 0,96 ms;
- addizione e sottrazione su parole di 40 bit: 1,2 ms;
- moltiplicazione „ „ „ „ „ : 2,16 ms;
- addizione e sottrazione „ „ „ 80 „ : 1,68ms;
- moltiplicazione „ „ „ „ „ : 7,44 ms.

Le operazioni riferentesi all'accumulatore avvengono in modo seriale: la moltiplicazione avviene in serie-parallelo. Le operazioni in doppia precisione (80 bit) sono automatiche. Le istruzioni sono completamente B-modificabili.

Sono in via di installazione due unità a nastro magnetico (della capacità di circa 2,3 megabit per nastro) dotate di una memoria ausiliaria a nuclei magnetici della capacità di 2560 bit.⁴¹

Onde cogliere gli elementi di novità portati dall'arrivo della "FINAC" nella vita dell'Istituto diretto da Picone, si può scorrere un brano tratto da uno scritto di Aparo del 1991, *Mauro Picone e l'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo*,⁴² dove è detto:

Con l'avvento del computer, entra all'Istituto, come nuovo filone di ricerca, quella che ancora non si chiamava informatica, e ad essa si dedicano con entusiasmo e successo giovani di grande valore quali Corrado Boehm, Giorgio Sacerdoti, Paolo Ercoli, Roberto Vacca⁴³ e, più tardi, Giuseppe Jacopini. Il primo di essi prosegue i suoi studi sui compilatori, gli altri tre, ingegneri, si occupano dell'hardware ed io, più modestamente, di mettere insieme un software che ha

⁴¹ Sotto la stessa voce, continuando, è pure scritto:

Oltre alla sopradetta calcolatrice elettronica, l'Istituto possiede le seguenti macchine e strumenti:

n. 31 Macchine calcolatrici elettriche da tavolo (3 Monroe mod. L.A. 6/200 – 5 Monromatic mod. CAA/10 – 10 Marchant mod. F.A. – 11 Marchant mod. 10/D – 1 Mercedes/Euklid mod. 26/W – 1 Walther mod. EMK);

n. 25 Macchine calcolatrici a mano da tavolo (18 Brunsviga mod. 20 – 2 Brunsviga mod. IV/a – 2 Brunsviga mod. 13/Z – 3 Thales mod. Der.);

n. 3 Macchine addizionatrici elettriche (1 Olivetti mod. Divisumma – 1 Brunsviga mod. 1407/E – 1 Duconta mod. LC/2302);

n. 1 Differentio-Integrafo «Askania»;

n. 1 Planimetro polare «Salmoiraghi»;

n. 1 Apparecchio riproduttore eliografico «Anthara Bambino»;

n. 1 Apparecchio fotoriproduttore-lampo «Develop-Combi», mod. DC/36.

Alcuni di questi tipi di macchine sono presenti già nel periodo napoletano come si può vedere dalla Tabella II (in Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 101) che elenca le "Calcolatrici elettromeccaniche in servizio all'INAC nel periodo 1929-1942".

⁴² In *Atti Precongressuali del «Convegno Internazionale sulla Storia e la Preistoria del Calcolo Automatico e dell'Informatica»*, (Siena, 10-12 settembre 1991), Milano, AICA – Associazione Italiana per l'Informatica e il Calcolo Automatico –.

⁴³ Il brano è riportato anche in P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 185, che intercala tra questi nomi, mediante parentesi quadre, anche quello di Franco Berenga.

inizio con le operazioni a virgola mobile e prosegue con programmi sulla risoluzione di sistemi lineari, sul calcolo delle radici di polinomi, su equazioni integrali e così via. La FINAC lavorò sino al giugno 1967; oggi ne rimane la consolle, qualche nastro di carta perforato, qualche foglio di programma ingiallito, nonché un mio piccolo manuale di programmazione del '55.

Essa diede uno straordinario impulso all'attività dell'Istituto nel campo dell'Analisi funzionale, dove alla grande mole di risultati teorici si opponevano talvolta ridotti risultati pratici per l'impossibilità di risolvere grandi sistemi di equazioni algebriche o sviluppare serie al di là di pochi termini.

Ricordo, fra i lavori più importanti, quello relativo ai calcoli per la costruzione della diga del Vajont (1956),⁴⁴ che comportò la risoluzione di un sistema di 207 equazioni lineari algebriche.

Questi sono alcuni peculiari elementi del quadro di conoscenze, alcune delle quali facenti parte di “una certa tradizione italiana” – che Caianiello senz'altro avvertì –, informazioni, esperienze (anche personali) entro cui lo stesso Caianiello maturò le proprie convinzioni a partire poi dalle fasi iniziali della nascita dell' “informatica”⁴⁵ in Italia.

⁴⁴ Com'è noto, la diga costruita (dalla SADE, Società Adriatica di Elettricità) sul torrente Vajont (un affluente del fiume Piave), in alto rispetto all'abitato sottostante del comune di Longarone, in provincia di Belluno e a confine di quella di Pordenone, pur essendo coinvolta nel disastro dell'alluvione del 9 ottobre 1963, non cedette allora che un pezzo del monte Toc franò (tra le cause: la “fragilità” dello stesso monte, acuitasi proprio in occasione della precedente costruzione della diga; e il livello troppo alto dell'acqua contenuta, in quel periodo, nel bacino) cadendo nel lago artificiale da essa formato: accadde, semplicemente e drammaticamente, che dall'invaso – diventato “troppo pieno” – venne fuori all'improvviso un'enorme massa d'acqua che, dopo aver lambito gli abitati di Erto, Casso e S. Martino, posti ad una certa altezza, investì le abitazioni a valle distruggendo in pochi minuti Longarone, il centro più grande, ed altri centri minori.

⁴⁵ È comunemente ritenuto che il termine *informatica* (in francese *informatique*) sia stato coniato, nel 1962, dal francese Philippe Dreyfus, ex direttore del *Centre National de Calcul Électronique* della *Compagnie des Machines Bull* (fondata nel 1932, essa aveva realizzato nel 1959 “un petit ordinateur de gestion” – un calcolatore commerciale che ebbe un buon successo di vendita – e divenne proprietà della *General Electric* nel 1964). Dreyfus, nel coniare la ragione sociale, cioè il nome della sua impresa privata *Société d'Informatique Appliquée – SIA* – ideò il neologismo fondendo le parole *information* (informazione) e *automatique* (automatica). Il nuovo termine, reso come *informatique* in lingua francese, sarà *Informatik* in tedesco mentre nel Regno Unito e negli Stati Uniti d'America sarà adottata l'espressione *computer science*.

È più o meno con gli inizi degli anni Sessanta del XX secolo che si fissa l'avvenuta distinzione, da considerarsi tuttavia configurata per grandi linee, tra l'*informatica* cosiddetta *primitiva*, o *prima informatica*, caratterizzata dall'attività scientifica (e tecnica) volta a realizzare macchine calcolatrici, con i relativi problemi riguardanti la matematica (alla realizzazione del *software* furono destinati i matematici-programmatori) e le scienze applicate (erano gli ingegneri a progettare e costruire le macchine e quindi erano applicati all'*hardware*), e la *cibernetica* intesa come scienza che si occupa del confronto, dei rapporti tra sistema nervoso e cervello, da un lato, e macchine dall'altro. Distinzione di cui non si teneva ancora conto, per esempio, nelle importanti conferenze – dieci – organizzate, negli U.S.A., dalla “Josiah Macy, Jr. Foundation” di New York, negli anni compresi tra il 1946 e il 1953, dove, sotto il tema di *Cybernetics*, si cercava prioritariamente la confluenza, la fusione tra settori diversi del sapere: antropologia, biofisica, elettronica, ingegneria,

L'I.N.A.C., infatti, era un ben noto polo di riferimento per Caianiello e per altri fisici capaci di scrutare ampi orizzonti; inoltre, tutti quanti, questi studiosi, erano a conoscenza, naturalmente, dell'acquisto e del funzionamento della "FINAC" (che lavorò fino a giugno del 1967⁴⁶). Tra l'altro, Edoardo Amaldi (1908-1989), fisico, professore all'Università di Roma e al quale Caianiello era molto legato, aveva iniziato, a partire dal 1949 e, più intensamente, tra la fine del 1951 e gli inizi del '52, proprio insieme a Picone (entrambi erano membri del Comitato per la Fisica e la Matematica del C.N.R.) l'avventura per la costruzione di un calcolatore elettronico italiano.⁴⁷

Ma, più significativo di ogni altro, vi è il dato rappresentato dal fatto che Caianiello risulta essere tra i presenti alla riunione, tenutasi nel gennaio 1955, all'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa e presieduta dal Rettore dell'Ateneo pisano, Enrico Avanzi (1888-1974), in cui Alfonso Caracciolo di Forino,⁴⁸ ma-

matematica, neurofisiologia, psicologia, sociologia, ecc., con la presenza nel nocciolo pressoché costante dei partecipanti (il *core group*) di Gregory Bateson, Margaret Mead, Heinz von Förster, Warren McCulloch, John von Neumann, Walter Pitts, Norbert Wiener, ecc. È invece in un altro famoso convegno, a carattere *cibernetico* (il titolo era: *Les machines à calculer et le pensée humaine*) tenutosi a Parigi dall'8 al 13 gennaio 1951 che si prospetta la necessità di effettuare delle distinzioni. Il *colloque*, patrocinato dalla *Rockefeller Foundation*, fu organizzato a nome del *Centre National de la Recherche Scientifique - C.N.R.S.* - da Louis Couffignal (1902-1966), che aveva compiuto, finita la Seconda Guerra Mondiale, un'apposito "viaggio d'istruzione" sulle "Grosse machines à calculer" negli Stati Uniti, e Jean Pérès (1877-1962), i quali erano al vertice dell'*Institut Blaise Pascal* creato nell'ambito del C.N.R.S., nel 1946, per cercare di migliorare una situazione, qual era quella francese, di retroguardia, derivata in forte misura dalla circostanza che la realtà matematica era dominata dal cosiddetto *Gruppo Bourbaki* il quale tendeva a favorire la "matematica pura" e a considerare marginali le ricerche in "matematica applicata" e in logica matematica. Il convegno parigino (i cui atti apparvero nel 1953 sotto il n° 47 della serie *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique*, senza indicazioni editoriali) fu aperto da Louis de Broglie (1892-1987), premio Nobel per la Fisica nel 1929, Segretario dell'*Académie des Sciences* di Parigi, che annunciò la decisione di dividere il *colloque* in tre sezioni, di cui la prima dedicata ai progressi, registratisi nei sette o otto anni precedenti, nella tecnica delle grandi macchine calcolatrici, la seconda ai problemi di matematica e scienze applicate derivanti dalla costruzione delle grandi macchine (problemi di *software* e di *hardware*), la terza dedicata ancora alle grandi macchine calcolatrici considerate però in rapporto alla logica e alla fisiologia del sistema nervoso.

Su cosa si voglia intendere per *prima informatica* (come pure per *seconda* e *terza*), si rimanda a Ph. Bretton, *Histoire de l'informatique*, Paris, Éditions La Découverte, 1987; ediz. ital. *La storia dell'informatica*, Bologna, Cappelli Editore, 1992, pp. 130-131.

⁴⁶ P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 185.

⁴⁷ *Ivi*, pp. 161 e 167-183.

⁴⁸ Era nato in Abruzzo, a Penne in provincia di Pescara, il 18 maggio del 1925; morì a Roma il 9 marzo del 1996. E, sia detto per curiosità, per quanto egli, nell'ultimo periodo della sua vita professionale, allora che era docente all'Università LUISS di Roma (professore ordinario di "Organizzazione dei sistemi informativi aziendali" e fondatore del dottorato di ricerca in "Sistemi informativi aziendali"), raggiungesse il luogo di lavoro con uno sgangherato motoveicolo, la composizione del suo cognome evoca, per contrasto, la discendenza da un ramo della potente dinastia nobiliare dei principi Caracciolo di Avellino, e cioè i Caracciolo di Forino (quest'ultimo è il nome di un piccolo comune presso la città di Avellino).

tematico, che allora era presso l'I.N.F.N. all'Università di Roma, presentò la sua relazione sulle caratteristiche delle calcolatrici di più recente costruzione, rispetto a quel momento, la cui potenza fosse confrontabile con la *ILLIAC* (*Illinois Automatic Computer*) che si trovava a Urbana, dove aveva la sede l'Università dell'Illinois: in questa riunione fu in sostanza deciso di costruire la *CEP*.⁴⁹ (E Caracciolo di Forino fece parte del gruppo dei progettisti: diresse la sezione "logico-matematica" che curò l'architettura logica della *CEP* e poi lo sviluppo del *software* – egli era un pioniere, di livello internazionale, della semantica dei linguaggi di programmazione –, mentre l'altra sezione, "ingegneria-elettronica", fu diretta da Giovanni Battista Gerace (1925-1987).⁵⁰)

2.2. *L'istituto di calcolo per l'analisi numerica: dagli strumenti di calcolo alla soglia dei computer*

Prima di andare oltre si vuole dare, per illustrare più approfonditamente la tesi a favore di "una certa tradizione italiana", che aveva avuto un'originale e feconda fase di avviamento all'Università di Napoli, qualche informazione sui *Gabinetti* annessi alle corrispondenti cattedre del *corso di laurea in Matematica* dell'Università di Napoli, il quale era anche l'unico corso della *Facoltà di Scienze Matematiche* di questa Università (infatti, precedentemente all'unificazione, avvenuta nell'anno scolastico – allora così era denominato l'anno accademico – 1923-'24, in un'unica *Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali* – effetto della "riforma Gentile" del 1923 –, a Napoli vi erano, distinte, e ciò rappresentava una singolarità in Italia, le *Facoltà di Scienze Matematiche* e quella di *Scienze Naturali*; la seconda aveva, però, diversamente dalla prima, tre corsi di laurea: *Chimica, Fisica e Storia Naturale* – per quest'ultimo intendasi, propriamente, *Scienze Naturali* –).

L'istituzione dei *Gabinetti scientifici*, sicuramente databile almeno all'anno scolastico 1905-'06,⁵¹ e, qualche anno dopo, del *Seminario matematico* rappresentavano delle iniziative tendenti ad arricchire l'insegnamento e ad approfondire la preparazione di una certa categoria di studenti. E cioè di quelli che, dopo

⁴⁹ Cfr. F. Denoth, *I primi calcolatori: la CEP pisana*, cit., p. 62.

⁵⁰ Si veda C. Bonfanti, *L'informatica italiana compie cinquant'anni*, cit., p. 22.

⁵¹ Testimonianze sull'esistenza dei *Gabinetti scientifici* a partire almeno dall'anno scolastico 1905-'06 sono riportate in F. Palladino, *Le collezioni museali del Dipartimento di Matematica e applicazioni "R. Caccioppoli" dell'Università di Napoli "Federico II"* (articolo inserito in *Atti del Convegno in onore di Carlo Ciliberto*, Napoli 25-26 Maggio 1995, a cura di T. Bruno, P. Buonocore, L. Carbone, V. Esposito, Napoli, La Città del Sole, 1997, pp. 119-138). In particolare è ivi (p. 126) inserita la seguente minuta di lettera di Ernesto Cesàro (1859-1906) al Rettore, il giurista Carlo Fadda (1853-1931), da cui si legge: "Ho l'onore di trasm[ettere] la fattura, di un conto di marchi 223,50, da pagare dirett[amente], dal Ministero, al si[gnor] Martin Schilling, Halle a. S. (Germania), per modelli forniti al Gabin[etto] di Cal[colo] inifini[tesimale], sul fondo di L. 800 [...] assegnato alla mia Cattedra per l'anno 1905-06".

aver frequentato il primo biennio del *corso di laurea in Matematica* (biennio condiviso con gli altri studenti – la maggioranza – che poi avrebbero proseguito, previa frequenza di alcuni corsi integrativi, i loro studi al triennio della *R. Scuola Superiore Politecnica*, nome vigente dal 1887 al 1923 – o, come in precedenza, dal 1863 al 1887, si diceva, alla *R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri* – per ottenere la laurea in Ingegneria), continuavano, con un secondo biennio, per laurearsi in Matematica (dal 1910 il *Seminario* fu aperto anche agli studenti del *corso di laurea in Fisica della Facoltà di Scienze Naturali*).

È del 19 luglio 1906 la *Lettera ministeriale che approva la istituzione del Seminario matematico presso la R. Università degli Studi di Napoli* sulla base della *Relazione e progetto di massima sulla istituzione di un Seminario matematico presso la Facoltà di Scienze Matematiche della R. Università di Napoli* (seduta della Facoltà dell'8 luglio 1905) e di un *Regolamento generale*, in “via d'esperimento” approvato dalla stessa Facoltà, il 7 febbraio 1906.⁵²

Il *Seminario* iniziò la sua attività poco dopo: il primo Consiglio Direttivo – l'organo di gestione costituito dal Direttore, che era anche Presidente del Seminario, e da due Consiglieri, tutti professori della *Facoltà di Scienze Matematiche* – risulta essere composto, per il triennio 1907-'08 / 1909-'10 dal Presidente, Ernesto Pascal (1865-1940), e da Domenico Montesano (1863-1930) e Nicola Salvatore-Dino (1843-1919). Per il triennio 1910-'11 / 1912-'13 al posto di Salvatore-Dino subentra Gabriele Torelli (1849-1931).

I *Gabinetti scientifici* e il *Seminario matematico* cominciarono a essere meglio strutturati quando si poterono utilizzare i nuovi locali ricavati sul “Rettifilo” (oggi Corso Umberto I) dove furono sistemati, tra l'altro, l'ufficio del Rettore (oggi ancora lì) e quelli dell'amministrazione universitaria.⁵³ assegnataria di una parte degli spazi già occupati da questi uffici, ai piani alti dell'antico palazzo (di età medievale) posto al numero 8 dell'attuale via Mezzocannone, la *Facoltà di Scienze Matematiche* fu in grado di dare, per conseguenza, una degna sede al *Seminario matematico* (la cui Biblioteca fu sistemata nella “Sala Battaglini”) e dare respiro, con l'anno scolastico 1911-'12, ai *Gabinetti scientifici* e ciò anche grazie alla determinazione di Ernesto Pascal⁵⁴ che per l'anno scolasti-

⁵² *Annuario della R. Università degli Studi di Napoli*, anno 1906-1907, Tipografia della R. Università, 1907, pp. 395-415.

⁵³ A seguito delle ricorrenti epidemie di colera che anche nella seconda metà dell'Ottocento (anni: 1854 – 1855 – 1865 – 1866 – 1867 – 1873 – 1884) investirono la città di Napoli, fu progettata un'opera di bonifica igienico-sanitaria e connessa ristrutturazione edilizia con la creazione di una *Società per il Risanamento di Napoli*. A questo secondo aspetto del progetto si collegò anche l'iniziativa consistente nell'ampliamento e risistemazione degli edifici universitari, per la quale si può consultare la pubblicazione: *Società per il Risanamento di Napoli. Progetto di Ampliamento e Sistemazione degli Edifici Universitari di Napoli. Redatto per incarico di S.E. il Ministro della Pubblica Istruzione e dell'illustrissimo signor Rettore della R. Università di Napoli. Relazione descrittiva*, Napoli, R. Tipografia Francesco Giannini & Figli, 1893.

⁵⁴ Ernesto Pascal si era laureato all'Università di Napoli, dove era stato pure allievo di Giuseppe Battaglini (1826-1894) alla cui memoria sarà sempre legato da affettuosa riconoscenza. Nel per-

co 1910-'11 assunse la carica di Preside della *Facoltà di Scienze Matematiche*. Ecco quanto Pascal esprimeva, poco tempo prima, nella *Relazione letta alla Facoltà Matematica dell'Università di Napoli, nella seduta del 5 maggio 1909, circa l'adattamento degli antichi locali degli Uffici Universitarii a nuova sede della Facoltà stessa*.⁵⁵

I lavori di restauro e di adattamento degli antichi locali degli ufficii universitarii a nuova e degna sede della nostra Facoltà, sono compiuti [...].

Come sapete, questi locali sono costituiti da quella lunga fuga di stanze situate a mezzogiorno e a ponente del secondo piano dell'antico palazzo universitario e che si aprono sulle due lunghe gallerie ad angolo retto fra loro. [...]

D'altra parte voi lo sapete, onorevoli Colleghi; le Facoltà matematiche di oggi non sono più quelle dei nostri antichi, ai quali bastava una lavagna e una matita.

Un movimento di progresso e di sviluppo cominciato fuori d'Italia da alcuni decenni e seguito lentamente anche da noi, non rende più possibile un semplicismo così nudo, e anche noi sentiamo il bisogno, se vogliamo mantenerci all'altezza dei tempi, di avere gabinetti nei quali si possano raccogliere, ordinare, studiare e far studiare, perfino costruire e far costruire, tutte quelle rappresentazioni grafiche e spaziali, quei modelli, quegli apparecchi e quegli strumenti che negli ultimi tempi si son venuti ideando come indispensabile sussidio a più ampia e completa concezione dell'idea matematica.

Questo movimento di progresso le facoltà matematiche non possono oramai più non seguirlo, perché, come sapete, in fatto di ordinamento di studii e di coltura il fermarsi equivale a retrocedere. Ecco perché anche la Facoltà matematica napoletana istituisce i suoi Gabinetti. [...]

Vi dirò solo che ora finalmente sono pronte oltre le sale di convegno pei professori, quella della Presidenza, quelle della Biblioteca del Seminario matematico e le nuove sedi dei Gabinetti di Geometria proiettiva, di Geometria descrittiva, di Calcolo infinitesimale, d'Analisi superiore, e di Geometria superio-

correre le rapide tappe che lo portarono a vincere per concorso, a soli venticinque anni, la cattedra di Calcolo infinitesimale a Pavia, Pascal (dotato tra l'altro di una impressionante capacità di lavoro) partiva dall'assegnazione, per un anno – 1887-'88 –, di una borsa di studio di perfezionamento, per l'interno, a Pisa presso Enrico Betti (1823-1892): "Il giovane E. Pascal (che ho avuto per un anno come scolaro in questa Università) ha ottenuto un posto di perfezionamento negli studi di matematica; per tale scopo egli si reca a Pisa. Mi prendo la libertà di raccomandarlo caldamente, essendo un buono e studiosissimo giovane", in questi termini scriveva da Napoli, nel novembre del 1887, Battaglini a Betti (la lettera è presso la *Biblioteca della Scuola Normale Superiore* di Pisa, contenitore I, busta 26, lettera 31). L'anno successivo, ancora col beneficio di una borsa di studio, per l'estero, Pascal andava "a perfezionarsi" ulteriormente a Gottinga presso Felix Klein (1849-1925) – al riguardo si veda l'interessante corrispondenza epistolare, ad ampio spettro di argomenti trattati, da lui avuta con Federico Amodeo (1859-1946) e contenuta nel volume di F. Palladino - N. Palladino, *Dalla "moderna geometria" alla "nuova geometria italiana"*, Firenze, Olschki, 2006 – conservando poi rapporti continuativi col mondo matematico germanico.

⁵⁵ Napoli, Tipografia della R. Università, A. Cimmaruta, 1909, pp. 4-5.

re, dei quali Gabinetti il materiale s'era venuto già accumulando da varii anni per merito di alcuni dei nostri chiari colleghi.

I Gabinetti avevano una propria dotazione economica, una biblioteca e quasi tutti un assistente addetto al loro funzionamento.⁵⁶

Pascal, nella sua fondamentale memoria, del 1913, dal titolo *I miei integrali per equazioni differenziali*,⁵⁷ scriveva ancora:

I matematici puri hanno avuto sinora, a mio parere, il torto di non rivolgere sufficiente attenzione agli apparecchi per l'esecuzione meccanica delle operazioni analitiche.

Essi hanno forse creduto che tali problemi non entrassero nell'ambito di quelli a cui deve rivolgersi la speculazione matematica, e che il loro studio dovesse lasciarsi ai pratici di professione. E così è avvenuto che, lasciate queste ricerche a coloro che, o per le loro abitudini mentali, o per la ristrettezza degli studii, o per la mancanza di quello spirito indagatore e generalizzatore che è proprio dei matematici puri, non sono i più adatti ad assurgere a dei principi generali, esse non hanno fatto quei progressi che avrebbero potuto conseguire.

Le figure di Ernesto Pascal e Roberto Marcolongo (1862-1943) hanno un ruolo chiave al fine di intendere sia il clima di operoso ottimismo (prodotto anche da quel vento di rinascita che a periodi, nel corso dei secoli, si è visto soffiare “miracolosamente” su Napoli: una città ricca di fantasia e di iniziative ma troppo spesso incapace di portare, e più ancora di reggere, a un eccellente regime di funzionamento le cose che crea) maturato all'Università di Napoli negli anni precedenti la Prima Guerra Mondiale (detta pure, si ricorda per curiosità, la *Guerra europea* e la *Grande Guerra*) e sia la ricchezza, l'importanza e l'elevata considerazione che la ricerca in “matematica applicata”, svolta accanto alla “matematica pura”, aveva nella stessa Università fino, all'incirca, agli anni Trenta del Novecento. È specialmente per le cure che si prestavano alle applicazioni che Picone resta favorevolmente impressionato quando “nel viaggio di trasferimento”, dall'Università di Catania a quella di Pisa (dove stette solo un anno, sulla cattedra di Analisi superiore), visita l'Università di Napoli (vi verrà chiamato l'anno successivo, nel 1925). Così egli scrive, infatti, a Marcolongo il 4 agosto del 1924:⁵⁸

⁵⁶ Nell'*Annuario della R. Università degli Studi di Napoli* dell'anno scolastico 1912-'13 si legge che risultano attivati i seguenti *Gabinetti*: Analisi superiore, Calcolo infinitesimale, Disegno di Architettura, Disegno di Ornato, Fisica matematica, Geodesia, Geometria analitica, Geometria descrittiva, Geometria proiettiva, Geometria superiore, Meccanica razionale.

⁵⁷ «Atti dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche», Napoli, (2), XV, memoria n. 16. Questa memoria fu ripubblicata, in Napoli, con lo stesso titolo, per i tipi della Libreria scientifica ed industriale di B. Pellerano, Successore L.C. Pellerano, nel 1914.

⁵⁸ In P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 11. La lettera fa parte della corrispondenza epistolare di R. Marcolongo custodita presso la Biblioteca del Dipartimento di Matematica “G. Castelnuovo” dell'Università “La Sapienza” di Roma.

[...] *Ti basti sapere che quando feci conoscere Napoli a Jole [Maria Jole Agonigi, di famiglia pisana, moglie di Mauro Picone, n.d.r.], quando visitai la vostra ricca Università e i vostri gabinetti, già nel viaggio di trasferimento a Pisa, il nostro cuore fu stretto fin da allora, dalla inesorabile morsa del pentimento!*

Anche Marcolongo, professore di Meccanica razionale all'Università di Napoli dal 1907-'08, fondò, in simbiosi con il *Gabinetto di Meccanica razionale* a sua volta annesso alla corrispondente cattedra, un Istituto molto ben strutturato, secondo una descrizione che egli ne fece nel 1935, quando lasciò l'Università; descrizione che qui si riporta nelle linee essenziali.⁵⁹

La biblioteca è ricca di più di ottocento volumi quasi tutti rilegati [...] riguardano principalmente la Meccanica, il Calcolo vettoriale e la Storia della scienza. [...] oltre 6500 opuscoli di matematici italiani e stranieri [...] si conservano strumenti e modelli matematici che fanno dell'Istituto il più ricco e il più completo di quanti ne esistano in Italia e all'estero. [...]

L'Istituto possiede: a) la completa raccolta degli eleganti modelli cinematici dello Schilling; b) i modelli di H. Grassmann J. pel moto alla Poincot; c) una serie di modelli di giroscopi simmetrici, uno dei quali molto grandi; giroscopio di Gruy; pendolo giroscopico; bilancia giroscopica; grande apparecchio giroscopico di Prandtl; modello di giroscopio della Kowaleswski; ecc. d) l'autovibratore armonico; e) il Wondergraph per la composizione dei moti rotatori; f) vari modelli di sistemi articolati; [...] i) l'integralo di Abdank Abakanowicz e per le equazioni differenziali ordinarie di Pascal [...].

In grandi tavole sono raccolte tutte le particolarità della composizione dei moti armonici e le fotografie delle curve giroscopiche ottenute per la prima volta nell'Istituto.

Qualche ulteriore puntualizzazione si vuole ora fare sugli "Integrali di E. Pascal", strumenti che, giustamente, Hermann H. Goldstine, al capitolo quinto del suo citato *The Computer from Pascal to von Neumann*, considera appartenenti alla classe, dei *computing instruments*, denominata "continuous or measurement" (mentre quella dei moderni calcolatori è detta essere del tipo "digital or arithmetical").

Nel 1947, Guido Ascoli (1887-1957) redigeva un'interessante nota, dal titolo *Vedute sintetiche sugli strumenti integratori*,⁶⁰ cominciando col ricordare:

Ho ancora vivo il ricordo del giorno in cui dal mio professore di matematica – ero allora uno scolarotto di Istituto tecnico – sentii per la prima volta parlare di certi apparecchi [si tratta dei planimetri, come è detto al successivo capoverso,

⁵⁹ Cfr. R. Marcolongo, *Quaranta anni di insegnamento*, Napoli, SIEM, 1935.

⁶⁰ «Rendiconti del Seminario Matematico e Fisico», Milano, 18, 1947, pp. 36-54. L'articolo era scritto con l'intento di rispondere, con un'interpretazione teorica di valore generale, al quesito: "Qual era la ragione profonda che consentiva ad essi il singolare ufficio di integratori?" (La risposta stava nel concepire un sistema rotolante *anolonomo*, capace cioè di raggiungere un qualsiasi punto del piano da disegno ma a patto di rispettare certi vincoli, certe condizioni cinematiche).

n.d.r.] nei quali una punta poteva farsi scorrere lungo il contorno di una figura piana, e una rotella ad essa collegata segnava, alla fine del percorso, in una certa scala, l'area racchiusa. Confesso che la cosa mi fece strabiliare.

Ebbi più tardi l'occasione di conoscere qualcuno di questi miracolosi strumenti – il planimetro ortogonale di Amsler, quello ortogonale di Coradi – ed altri ancora più sorprendenti, capaci di tracciare le curve integrali di una curva data o di risolvere complicate equazioni differenziali [sono gli integrali, n.d.r.]. E mi piace ricordare fra questi i numerosi e ingegnosi integrali ideati da Ernesto Pascal, che il compianto Maestro ebbe a mostrarmi con legittimo orgoglio, in un giorno del lontano 1913, nelle vetrine del suo gabinetto [di Analisi superiore] dell'Università di Napoli.

A prova del “legittimo orgoglio” di Pascal (e, verosimilmente, di Pasquale Moreno, meccanico o, meglio, “meccanico di precisione” dell'Osservatorio astronomico di Capodimonte, in Napoli, il quale materialmente li costruiva) vi sono vari fatti.

Per prima cosa, vi è l'elenco (che si trova nel summenzionato *I miei integrali per equazioni differenziali*) pressoché completo, delle istituzioni scientifiche italiane che avevano, al 1913, acquistato esemplari d'integrali:

Gabinetto di Geometria pratica del Politecnico di Torino, Scuola navale superiore di Genova, Gabinetto di Geometria superiore dell'Università di Padova, Gabinetto di Fisica matematica dell'Università di Roma, Gabinetto di Geodesia della Scuola di Applicazione per gli Ingegneri e Gabinetto di Calcolo infinitesimale dell'Università di Palermo, Gabinetto di Meccanica razionale e Gabinetto di Calcolo infinitesimale dell'Università di Napoli.

Ma vi saranno state sicuramente altre istituzioni che avranno acquistato integrali di Pascal, per esempio l'Università di Pavia dove è conservato, presso l'attuale Dipartimento di Matematica, un esemplare di integrale di Coradi⁶¹ e un altro realizzato proprio da Pascal (che a Pavia tenne la cattedra di Calcolo infinitesimale fino al 1906-'07; quasi certamente, l'integrale fu acquisito dall'Università pavese dopo che Pascal era tornato a Napoli, sua città natale).

Vi sono, in secondo luogo, i riferimenti bibliografici, come, per esempio, l'articolo di Friedrich Adolf Willers (1883-1959), *Zum Integrator von E. Pascal*⁶² e il volume di Andreas Galle, *Mathematische Instrumente*.⁶³

⁶¹ È Gottlieb Coradi (1847-1929), un colto e abile “meccanico di precisione”, titolare del famoso *Mathematisch-mechanisches Institut*, che aveva fondato a Zurigo. Notizie biografiche su di lui si trovano nell'opuscolo dal titolo *Ein Jahrhundert Coradi* (con testo in inglese a fronte sotto il titolo di *A Century of Coradi History*) una copia del quale si trova presso la *ETH-Bibliothek* di Zürich (collocazione: 4 Conv 2612).

⁶² «*Zeitschrift für Mathematik und Physik*», Leipzig, 1911, Bd. 59. Willers fu anche autore del noto volume *Mathematische Maschinen und Instrumente*, Berlin, Akademie-Verlag, 1951, un'evoluzione del volume sulle macchine matematiche che egli aveva pubblicato fin dal 1926.

⁶³ Leipzig und Berlin, Druck und Verlag von B.G. Teubner, 1912, cap. IX, pf. 56: *Integrator von Pascal*.

Vi è, in terzo luogo, il diploma d'onore, ricevuto da Pascal, per uno dei suoi modelli d'integrali, all'Esposizione internazionale di Torino, del 1911; e vi è, ancora, la constatazione che nell'elenco dei *Contributors and Exhibitors*, compreso nel volume, curato da Ellice Martin Horsburgh, *Modern Instruments and Methods of Calculation. A Handbook of the Napier Tercentenary Exhibition*, egli è l'unico italiano ad essere presente.⁶⁴ Nello stesso volume (pagina 181 e seguenti) è posto nel debito risalto il determinante contributo di Pascal all'invenzione di nuovi e numerosi integrali; ciò avviene per opera del redattore (Charles Tweedie) incaricato di illustrare la sezione, *Other mathematical laboratory instruments*, nella quale sono compresi gli integrali:

For many years the integrator of Abdank-Abakanowicz was the only one in use, but in recent years, more especially through the researches of Professor Pascal of Naples, numerous integrators have been invented and constructed to solve differential equations of a more complicated character. We proceed to give some examples of these.

Gli esempi di integrali illustrati da Tweedie – che era *Lecturer in Mathematics* all'Università di Edinburgo –, sono due pezzi classici della produzione di Pascal: l'*Integrator for the Linear Differential Equations $ay' + y = Q(x)$, in which "a" is a Constant*; e l'*Integrator for a Canonical Form of Riccati's Equation ($y' = Ay^2 + By + C$ in which A, B, C are functions of x)*.

Integrali che Picone prometteva, nel celebrare la scomparsa di Pascal – adunanza dell'8 novembre 1941 dell'accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli – di trasferire presso la sede dell'I.N.A.C. a Roma.⁶⁵

Questo è l'ambiente felicemente favorevole, capace di offrire, come si diceva – tra il Seicento e il Settecento – ispirandosi ai moniti filosofici di Francis Bacon, alcuni "comodi" (tra cui il Gabinetto di Calcolo infinitesimale che già da venti anni prima Ernesto Cesàro aveva cominciato ad attrezzare), nel quale s'inserisce Mauro Picone allora che, da Pisa, viene chiamato a Napoli sulla cattedra di Calcolo (o Analisi) infinitesimale.

Ma non vi sono soltanto queste constatazioni da fare poiché, venendo a Napoli, Picone ritrovò Luigi Amoroso (1886-1965), napoletano, che era stato suo compagno di studi, in Matematica, alla Scuola Normale Superiore di Pisa. Amoroso era diventato molto presto una figura di rilievo internazionale nel campo dell'economia matematica.⁶⁶ Professore ordinario a Bari dal 1914, è dal 1921

⁶⁴ L'*Handbook*, pubblicato nel 1914 (London: G. Bell and Sons, Ltd. and The Royal Society of Edinburgh), riguardava l'esposizione, dal titolo *Napier Tercentenary Exhibition*, tenutasi in Edinburgo nel luglio del 1914, organizzata in occasione del tricentenario della pubblicazione dell'opera famosa di Nepero *Mirifici Logarithmorum Canonis Descriptio*.

⁶⁵ Si veda M. Picone, *Ernesto Pascal*, «Rendiconto dell'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (IV)», vol. XII (1941-1942), pp. 55-82, alla p. 70.

⁶⁶ Su di lui si può consultare il contributo di A. Guerraggio, *Economia matematica*, in S. Di Sieno – A. Guerraggio – P. Nastasi (a cura di), *La matematica italiana dopo l'unità. Gli anni tra le due guerre mondiali*, cit., pp. 735-764; l'articolo di J.H. Keppler, *Luigi Amoroso (1886-1965): Ma-*

titolare, all'Università di Napoli, della cattedra di matematica finanziaria; dal 1926, un anno dopo l'arrivo di Picone a Napoli, si trasferirà all'Università di Roma – Facoltà di Scienze politiche – sulla cattedra di Economia politica, mentre a Napoli conserva l'insegnamento presso l'*Istituto Superiore di Scienze Economiche e Commerciali* (da cui ha avuto origine quella che attualmente è la Facoltà di Economia e Commercio dell'Università di Napoli "Federico II"); *Istituto Superiore* dove pure Picone andò a tenere, molto probabilmente introdottovi proprio da Amoroso, per incarico, un insegnamento (Matematiche generali) e del quale egli divenne persino "R. Commissario nel biennio 1930/32".⁶⁷

Similmente a quanto si potrà dire per il molto più giovane Bruno de Finetti (1906-1985),⁶⁸ Amoroso faceva parte di quel gruppo di matematici interessati e collocati in settori allora meno tradizionali, ma non per questo meno importanti, della ricerca matematica: Calcolo delle probabilità, Matematica per l'Economia, Matematica finanziaria, Statistica. L'iniziale formazione di Amoroso avviene sostanzialmente nel solco della "matematica pura": egli collabora, ancora studente della Normale di Pisa, con Francesco Severi e, trasferitosi, ancora da studente, a Roma, dove si laurea nel 1907, diventa subito assistente di Guido Castelnuovo (1865-1952). Amoroso è dotato di quell'eclettismo culturale, robusto e fecondo – tipico degli ingegni appartenenti al Meridione d'Italia, così come si è rivelato essere a partire almeno, non volendo andare più indietro del XVIII secolo, da Antonio Genovesi (1713-1769), uno dei "grandi intellettuali" dell'illuminismo europeo – che lo porta a cogliere il fascino dell'economia matematica, attratto com'è dalle lezioni, da lui seguite con passione, date da Maffeo Pantaleoni (1857-1924) all'Università di Roma. Non è questo il luogo per illustrare gli aspetti teorici delle opere di Amoroso il quale contribuì in maniera determinante affinché l'Economia matematica diventasse una disciplina autonoma, nonostante le difficoltà che ordinariamente s'incontrano nell'approntare modelli matematici adatti, a causa del numero, generalmente enorme, di variabili e vincoli. Ciò che si vuole qui rilevare è l'uso che egli fa di strumenti matematici non banali (calcolo delle variazioni, per esempio) e di modelli della meccanica razionale. È forse perciò molto suggestivo evocare, in coincidenza col

thematical Economist, Italian Corporatist, «History of Political Economy», 1994, vol. 26, n° 4, pp. 589-611; e il necrologio redatto da M. Picone e V. Travaglini, *Luigi Amoroso. Commemorazione*, apparso nella serie delle «Celebrazioni Lincee», n° 2, 1967.

⁶⁷ Si veda C. Miranda, *Mauro Picone. Discorso Commemorativo*, «Celebrazioni Lincee», n° 114, Roma, Accademia Nazionale dei Lincei, 1978, p. 4.

⁶⁸ De Finetti era molto esperto nel calcolo, applicato alle scienze statistiche e attuariali, eseguito con calcolatori meccanici e poi elettronici. Collaborò con l'Istituto di Picone e con gli "informatici" che si andavano raggruppando a Pisa. La sua attenzione rivolta anche alla divulgazione scientifica lo portò ben presto a scrivere, per la rivista *Sapere* (numero di febbraio 1949), un articolo dal titolo *Come funzionano le macchine calcolatrici* che è anche evidenziato nel volume (si veda ivi p. 65), prevalentemente iconografico, avente per titolo *Tre secoli di elaborazione dei dati*, edito, a cura di Roberto De Prà, dalla IBM Italia – Direzione Comunicazioni (Milano, I.G.I.S., 1980).

cenno che ora si sta facendo alla figura di Luigi Amoroso, che la prima cattedra di "economia pubblica" sorta in Europa, voluta e finanziata, all'Università di Napoli, da Bartolomeo Intieri (1667-1757) per Antonio Genovesi (che tenne la prima lezione il 5 novembre del 1754) fu chiamata di "Commercio e meccanica" e che Genovesi fu autore dell'opera *Elementa physicae experimentalis*⁶⁹ oltretché curatore, assieme a Giuseppe Orlandi (1713-1776) della pubblicazione, avvenuta a Napoli nel 1745, degli *Elementa physicae* composti dall'olandese Pieter van Musschenbroek (1692-1761), opera (a cui Genovesi premise la notevole *Disputatio physico-historica*)⁷⁰ che suggellò il definitivo prevalere della scienza newtoniana nella cultura napoletana.

Ciò che accadde, dal reincontro, a Napoli, di Picone e Amoroso, può essere riferito con le parole che Carlo Miranda (1912-1982) impiega in *Mauro Picone. Discorso Commemorativo*, precedentemente menzionato:

[Amoroso] era consigliere di amministrazione del Banco di Napoli, allora diretto dal leggendario Don Nicola Miraglia [1835-1928], un grande servitore dello Stato che in trent'anni di rigorosa amministrazione aveva ridato vigore al Banco. Tramite Amoroso, Don Nicola, che pure era incline a una politica della lesina, si persuase della bontà delle idee di Picone e concesse [via Consorzio universitario – di cui il Banco di Napoli era cofinanziatore – e amministrazione universitaria, n.d.r.] un contributo di 50.000 lire, circa 30 milioni di adesso, con cui Picone potette dare il via nel 1927 all'Istituto di Calcolo per l'Analisi numerica.

Più significativamente, si può dire che Amoroso andava unendo al suo valore di matematico ed economista quelle esperienze negli istituti bancari e assicurativi (oltre a essere stato nominato consigliere del Banco di Napoli, è vice-commissario dell'I.N.A. – Istituto Nazionale delle Assicurazioni – dal 1925, diventandone poi consigliere; e sarà, dal 1929, amministratore delegato delle Assicurazioni d'Italia, ecc.) che molto probabilmente gli conferiranno la sensibilità adeguata – che è dote anche di De Finetti, come si è accennato – per apprezzare i benefici che vengano dal sorgere di un istituto per il calcolo automatico.⁷¹

⁶⁹ L'opera uscì postuma nel 1779 (Neapoli, Terres), curata da Nicola Fergola (1753-1824). Essa ebbe una seconda edizione in latino (Venetiis, apud Thomam Bettinelli, 1781) e un'edizione in lingua italiana, in due volumi: *Elementi di fisica sperimentale ad uso de' giovani principianti, di Antonio Genovesi. Trasportati dal latino all'italiano dall'abate Marco Fassadoni*, Venezia, Appresso Francesco di Niccolò Pezzana, 1783.

⁷⁰ Neapoli, Typis Petri Palumbi.

⁷¹ Ciò si vede chiaramente scorrendo la lettera che Nicola Miraglia invia a Ferruccio Zambonini (1880-1932), Rettore dell'Università di Napoli, il 19 novembre 1925 (in P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 14), nel comunicare il contributo deciso a favore del Gabinetto di Calcolo diretto da Picone:

"Sono autorevolmente informato che il Gabinetto di Calcolo infinitesimale della Università di Napoli non possiede una sufficiente dotazione di macchine calcolatrici, le quali tanto sono utili nelle ricerche di matematica applicata in generale ed in particolare nelle applicazioni alla Economia, alla Statistica, alla Finanza. Ciò è tanto più doloroso in quanto l'attuale titolare di calcolo

Scorrendo le pagine seguenti, si potrà verificare che Amoroso sarà uno dei “committenti” di Picone. Inoltre, l’azione, a vasto raggio, svolta da Amoroso e Picone, si rivela anche dall’attivazione, negli anni Trenta, del corso d’insegnamento in *Calcoli numerici e grafici*, tenuto dallo stesso Picone, per gli studenti del corso di laurea in *Scienze Statistiche e Attuariali*, all’Università di Roma.

Le considerazioni fatte permettono di confermare che Picone trovò a Napoli il clima adatto per sviluppare al meglio le sue capacità. Nel “clima adatto” è da comprendersi un aspetto, un po’ nascosto ma significativo, che è utile mettere in evidenza: la tradizione di studi sulle tavole di tiro – le tavole balistiche – portata a Napoli, col suo alto livello di contenuti scientifici, da Francesco Siacci (1839-1906).⁷² E, cosa importante, l’“applicazione della Matematica alla risoluzione dei problemi dell’Artiglieria”, dichiarerà Picone nella *Commemorazione di Antonio Signorini*, farà “sorgere l’idea della fondazione dell’Istituto [...], avvenuta nel 1927, presso la mia Cattedra di Calcolo infinitesimale di Napoli”.⁷³

Siacci, con le ricerche condotte, approntò un nuovo metodo, che reca il suo nome, per il calcolo del tiro di artiglieria, che sarà utilizzato fino alla Prima Guerra Mondiale. Egli compose, sulla base del suo metodo, delle *Tavole di tiro*, internazionalmente usate per il loro alto grado di accuratezza,⁷⁴ e un libretto, avente per titolo *Puntamento e tiro delle bocche di fuoco*, che per molti anni costituì il volume settimo delle *Istruzioni pratiche d’artiglieria*: era il manuale che il *Comando superiore d’artiglieria* dava in dotazione agli ufficiali per l’istruzione pratica delle truppe. Il metodo di Siacci, elaborato per campi di battaglia che venivano a trovarsi sostanzialmente in pianura (con bersagli posti sullo stesso piano orizzontale del cannone) e per “bocche di fuoco” di un certo tipo di gittata e propellente, si rivelò non più attendibile, al tempo della Prima Guerra Mondiale, quando furono costruiti potenti cannoni, terrestri (come il *Kaiser*

della Università, il Prof. Mauro Picone, Suo collega, è ben noto a me come uno dei migliori rappresentanti in Italia del nuovo indirizzo di studi di matematica numerica, e sono conosciuti i successi da lui ottenuti in questo campo, durante la guerra, per il calcolo delle Tavole di Tiro. [...]

⁷² Era nato a Roma (dove compirà pure gli studi universitari) da padre di origine corsa che era stato un valoroso soldato dell’esercito napoleonico. Siacci fu poi, a Torino, sia professore di Balistica alla Scuola di Applicazione d’Artiglieria e Genio e sia professore di Meccanica superiore all’Università.

⁷³ Pubblicato in *Atti e Memorie dell’Accademia Petrarca – Lettere Arti e Scienze*, Arezzo, 37 (1958-’64), pp. 378-402. Signorini (1888-1963), ricorda Picone, ebbe a far parte di quel gruppo di ufficiali applicati ai problemi della Balistica, che insieme allo stesso Picone operarono tra il 1917 e il ’18 presso il Comando d’artiglieria della VI Armata, sull’Altopiano di Asiago. Anche Signorini era a Napoli (fu professore di Meccanica razionale prima e di Meccanica superiore poi, continuativamente dal 1923 al 1938) al tempo in cui Picone fondava il suo Istituto e fu “ufficialmente” consulente dell’I.N.A.C., scrive Picone nella *Commemorazione*, dal 1940 al 1960.

⁷⁴ Il cosiddetto “Siacci approximation method” è ricordato anche da H.H. Goldstine in *The Computer from Pascal to von Neumann*, cit., p. 74. Siacci pubblicò un *Corso di Balistica*, a Torino, per la Stamperia dell’Unione Tipografico-Editrice, in 3 voll.; vol. I 1870, vol. II 1875-’84, vol. III 1884.

Wilhelm Geschütz – il *Cannone dell'Imperatore Guglielmo [II]*, oggi conosciuto con l'espressione gergale di *Paris gun* – di produzione germanica⁷⁵ che sparò su Parigi da circa 120 chilometri di distanza) e navali, e si dovettero prevedere, per alcuni fronti di guerra, considerevoli dislivelli, nel calcolo delle traiettorie dei proiettili, come quelli esistenti tra le valli e le cime delle montagne costituenti il fronte alpino (dove gioca un fattore, la densità dell'aria, a cui sembra che Picone non faccia esplicito riferimento ma di cui sicuramente si accorse, come pure se ne accorsero i tedeschi in un'analoga situazione concernente la gittata dei grandi cannoni navali da essi costruiti: in mare, la densità dell'aria era circa la metà di quella al suolo delle pianure, per conseguenza la gittata era circa doppia di quella indicata nelle "antiche tavole di tiro"). Come per uno scherzo del destino, il "sottotenente della territoriale" Mauro Picone, siciliano nato a Palermo, che aveva studiato in varie città d'Italia, già bene avviato alla carriera di professore universitario, si ritrovò, nel 1916, sulle Alpi del Trentino a comporre *ex novo* delle apprezzatissime *Tavole di Tiro di montagna*, un impegno che rappresentò per lui la scintilla che gli accese l'interesse per la "matematica applicata" e, in particolare, per il calcolo numerico.⁷⁶ Così lo sguardo ora gettato verso la qualificata presenza a Napoli di studi dedicati alla balistica, porta a segnalare, per necessaria completezza d'informazione, un notevole *integrafo* realizzato ancora da Ernesto Pascal e descritto nell'articolo, del 1913, dal titolo *Integrafo per l'equazione differenziale dell'odografo relativo al movimento di un proiettile in un mezzo comunque resistente*.⁷⁷

⁷⁵ Da non confondersi con la *Dicke Bertha*, ovvero con la *Grande* (o *Grassa*) *Bertha*.

⁷⁶ Tutta questa vicenda è dettagliatamente raccontata da Picone in *La mia vita* (un opuscolo di 18 pagine che riporta il *Discorso pronunciato al magnetofono, su invito della Direzione della «Discoteca di Stato» dei «Servizi informazione e proprietà artistica, scientifica e letteraria» della Presidenza del Consiglio dei Ministri della Repubblica italiana*, Roma, Tip. Bardi, 1972), compreso quel passaggio del colloquio tra il colonnello Federico Baistrocchi (1871-1947), comandante il 21° Raggruppamento di artiglieria d'assedio, operante fra Vallarsa e Valleogra, alle falde del Pasubio, in cui alla candida dichiarazione, fatta da Picone, di non avere nessuna nozione di Balistica, "il Colonnello tirò fuori da una cassetta d'ordinanza un ingiallito voluminoso libro e mi disse:

«Qui c'è il trattato di Balistica di Francesco Siacchi, le dò l'ordine di studiarlo e di ricavarne, entro un mese da oggi, il calcolo dei dati di tiro per le nostre artiglierie d'assedio, contro i capisaldi dello schieramento nemico».

Cosa che Picone eseguì.

⁷⁷ «Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali», Serie 5^a, vol. XXII (1913), pp. 749-756. È interessante riportare la parte introduttiva dello scritto di Pascal: "È un problema celebre della Meccanica classica, e che interessa specialmente i cultori della Balistica, quello della determinazione del movimento di un proiettile in un mezzo che resiste con una legge qualunque.

Con i principi elementari della meccanica si giunge facilmente a stabilire l'equazione differenziale *intrinseca* del movimento (la cosiddetta equazione differenziale dell'*odografo*), cioè la relazione differenziale fra l'angolo α di inclinazione all'orizzonte, e la velocità del mobile, ma, stabilita questa equazione, si vide sin dai tempi di D'Alembert, che essa non potea integrarsi, se non ricorrendo a speciali forme della legge di resistenza. E così prima D'Alembert, ed in epoca recen-

Oltre al richiamo, ora effettuato, ad una certa tradizione, si deve aggiungere, anche in riferimento alle altre argomentazioni più su esposte, che Picone venne a trovare a Napoli non soltanto il “clima adatto” ma anche “pane e companatico” – per usare un’espressione tipica dei suoi tempi – più che sufficiente per costruire i primi, fondamentali, livelli di un’opera che a Roma fu svolta, stando al termine scelto da Miranda, nel *Discorso Commemorativo*, in modo “titanico”. Infatti, come in un crescendo di opportunità, Picone ebbe a Napoli, ben presto, Renato Caccioppoli – 1906-1959 – (questi si era laureato con Ernesto Pascal), dapprima come assistente e, negli anni seguenti, quale consulente dell’I.N.A.C.; e, ancora, ebbe la possibilità di circondarsi del giovane Carlo Miranda il quale, laureatosi direttamente con lui, nel 1931 (a 19 anni), lo seguì nel trasferimento a Roma. Con ciò non dimenticando Gabriele Mammama (1893-1942) che, da professore ordinario qual era, era stato chiamato dall’Università di Napoli, per trasferimento, e un altro paio di giovani, pure laureatisi con lui, destinati a una brillante carriera: il napoletano Gianfranco Cimmino (1908-1989), laureato a solo 19 anni, nel 1927,⁷⁸ e Giuseppe Scorza Dragoni (1908-1996),⁷⁹ laureato nel 1929 (era figlio dell’illustre matematico calabrese Gaetano Scorza – 1876-1939 –, professore per molti anni nella stessa Università di Napoli), che ebbe intensi rapporti, umani e scientifici con Caccioppoli.

Partendo da Napoli, dove Picone “reclutò e addestrò quel gruppo di esperti calcolatori che portò con sé a Roma”, secondo le parole usate da Miranda nel *Discorso Commemorativo* da lui redatto, egli proseguì arruolando valenti studiosi da tutta Italia e anche dall’estero, mirando più di ogni cosa alle loro capacità. Fu bravo, perché grazie al suo intuito, al suo entusiasmo e alla sua generosità, riuscì a reclutare ricercatori altamente qualificati convincendoli della validità della sua iniziativa. Fu fortunato, poiché nell’aprire un nuovo settore di ricerca, dove quasi tutto era da fare, potette realizzare tante cose, una volta dotosi della necessaria tenacia.

Tra gli studiosi, di varia provenienza geografica, di cui Picone si circondò nel corso degli anni, vanno ricordati, tra ricercatori e consulenti, oltre a quelli

te Siacci, Appell, Ouivet, ecc. cercarono i cosiddetti casi d’integrabilità, cioè quelle leggi di resistenza per le quali l’equazione dell’odografo può ridursi alle quadrature.

Ma l’equazione generale è rimasta sempre insoluta.

Lo strumento che ho oggi l’onore di presentare all’Accademia e che è stato costruito, sulle mie indicazioni, a Napoli dal valente meccanico del R. Osservatorio astronomico, sig. Pasquale Moreno, risolve graficamente il problema nella sua generalità; la legge di resistenza è rappresentata da una curva che si traccia arbitrariamente. [...]”.

⁷⁸ Per notizie intorno alla figura di G. Cimmino, tenendo conto dell’argomento trattato in questo saggio, si pensa opportuno segnalare l’articolo di Michele Benzi dal titolo *Gianfranco Cimmino’s contributions to numerical mathematics*, in «Atti del Seminario di Analisi Matematica – Dipartimento di Matematica dell’Università di Bologna», Volume speciale: “Ciclo di Conferenze in Memoria di Gianfranco Cimmino”, Marzo-Aprile 2004, Bologna, TecnoPrint, 2005, pp. 87-109.

⁷⁹ Si veda il necrologio, redatto da Enrico Magenes, *Giuseppe Scorza-Dragoni*, «Annali di Matematica Pura ed Applicata», vol. 172, 1 (dicembre 1997), pp. 1-3.

già menzionati – come Ghizzetti, Fichera, ecc. –, e a quelli che si citeranno in seguito, Carlo Tolotti (1913-1991), Lamberto Cesari (1910-1990), il tedesco Wolfgang Gröbner (1899-1980), Fabio Conforto (1909-1954), Renato Einaudi (1909-1976), Mario Salvadori (1907-1997), Luigi Sobrero (1909-1979), Leonida Tonelli (1885-1946), il polacco Wolf Gross (1920-1971), Maria Sofia Roma, Luigi Amerio (1912-2004), Enrico Volterra, Giulio Krall (1901-1971), Ennio De Giorgi (1928-1996), il portoghese José Sebastião e Silva (1914-1972), e tanti altri ingegneri e informatici tra cui Corrado Böhm e Giuseppe Jacopini.

Nel medesimo *Discorso Commemorativo*, Miranda, con una precisazione di carattere, si può dire, epistemologico, ritiene anche utile chiarire l'essenza del metodo scientifico di Picone, vale a dire esplicitare cosa questi intendesse per “analisi [infinitesimale] costruttiva” verso la quale avviava i suoi discepoli e collaboratori a compiere ricerche:

Egli non si accontentava di dimostrare la possibilità di maggiorare la soluzione di un certo problema, richiedeva piuttosto delle formule di maggiorazione numericamente calcolabili. Così la dimostrazione di un teorema di esistenza lo soddisfaceva pienamente solo se corredata da un procedimento di calcolo della soluzione.

Picone era fondamentalmente un “analista”, come si dice, cresciuto nel clima favorevole creato dagli illustri analisti italiani del secondo Ottocento – Genocchi, Peano, Casorati, Dini, Arzelà, Giulio Ascoli, Pincherle, Cesàro, Pascal e così via –; il suo ideale scientifico era perfettamente compreso nel nome, *Istituto di Calcolo per l'Analisi numerica*, dato alla sua “creatura” napoletana, perciò la produzione scientifica, sua e dei suoi collaboratori, era saldamente impostata sul rispetto del rigore teorico: un “gusto” che non sempre fu condiviso da tutti i “matematici applicati”.⁸⁰

⁸⁰ Benzi, nell'articolo prima citato, *Gianfranco Cimmino's contributions to numerical mathematics*, mette in evidenza, in nota 2, le opinioni non favorevoli verso il “gusto” o “stile Picone” e verso lo stesso I.N.A.C., menzionando l'atteggiamento di “matematici applicati” germanici e rimandando per questo alle pp. 91, 102-103, 318, del volume di S.L. Segal, *Mathematicians under the Nazis*, Princeton, N. J. – U.S.A., Princeton University Press, 2003.

Viceversa, sul fronte opposto, riferimenti allo “scetticismo” mostrato dai “matematici puri” italiani, per la “geniale iniziativa” di Picone, si ritrovano, per esempio, in un passaggio del discorso pronunciato da Caccioppoli nel 15 gennaio 1956 (all'Istituto Matematico dell'Università di Roma, in occasione delle onoranze per il settantesimo compleanno di Picone); nel donargli il volume di *Scritti Matematici* a lui dedicati da 55 autori, di cui 34 italiani e 21 stranieri, Caccioppoli afferma (si veda *Onoranze a Mauro Picone*, a cura del Comitato per le onoranze, Roma. Tipografia Pio X, 1956, pp. 40-43):

“Signori, ho accennato alla fondazione dell'Istituto per le Applicazioni del Calcolo; si tratta per me di un ricordo personale, perché ero giovane assistente di Picone quando l'Istituto sorse a Napoli quasi trent'anni fa. Altri ha già autorevolmente parlato di questa geniale iniziativa, un tempo tanto discussa, che tanto scetticismo incontrò sul nascere (anche da parte mia, devo confessarlo) – e che ha assicurato all'Italia un invidiabile primato. Le vedute di Picone si sono oramai imposte a tutto il mondo scientifico ed è stato variamente ripreso il Suo programma organizzativo delle ap-

Vi è ancora da segnalare che nel *Discorso*, prima menzionato, Miranda fornisce un'aggiunta alla "considerazione epistemologica" concernente la dialettica tra affermazione di esistenza della soluzione di un problema, esposizione di un algoritmo analitico risolvete lo stesso problema e la messa a punto di "buoni algoritmi analitici" capaci di permettere – secondo l'espressione di Picone⁸¹ – la "effettiva esecuzione di un calcolo, *fino al numero*". Miranda fornisce, infatti, un elenco dei metodi di calcolo più importanti utilizzati dallo stesso Picone per risolvere una certa classe di problemi. E, nel concludere l'elencazione, scrive:

Tutti i metodi indicati furono saggiati da Picone nello studio delle equazioni dell'elasticità con ricerche interessanti sia dal punto di vista numerico che teorico. Fra queste però ve n'è una, che ebbe grande risonanza, riguardante il problema dell'equilibrio di un corpo elastico soggetto a vincoli di incastro anch'essi elastici. In una nota al riguardo Picone propose lo studio di nuovi tipi di problemi al contorno che vanno adesso sotto il nome di problemi di trasmissione e che sono stati oggetto di studio da parte di molti analisti di chiara fama: J.L. Lions, G. Stampacchia, S. Campanato, M. Schechter, M. Troisi e altri.

Mario Troisi ha assolto i suoi compiti di professore ordinario (e di responsabile di ricerca nel suo settore) all'Università di Salerno fino al 1° ottobre 2002, quando – decano della Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali – ha chiesto di essere collocato fuori ruolo. Oggi è professore emerito.

plicazioni dell'Analisi alle Scienze esatte e particolarmente tecniche, soprattutto ai fini dei calcoli numerici. Grazie a Lui, il nostro Paese è alla testa del progresso scientifico in questa direzione."

Su quest'ultimo fronte vengono a collocarsi anche le "osservazioni" di Guido Fubini (1879-1943) presentate, con le risposte di Picone, in P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., pp. 86-94.

⁸¹ La quale è contenuta in una lettera che egli scrive, il 4 luglio 1935, a Guido Fubini, lettera trascritta in P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., p. 89. Che "effettivo" stia per "numerico" è affermato anche da Caccioppoli nel discorso ricordato alla nota precedente; vi è infatti un passo in cui questi dice:

"Picone ha una concezione profondamente realistica dei compiti del matematico, e nella relazione dialettica fra Analisi pura e applicazioni vede la ricerca teorica nascere all'occasione del problema applicativo, e questo abbisognare per la sua risoluzione effettiva – cioè numerica – delle risorse più svariate e spesso riposte della teoria."

E, nello stesso discorso, Caccioppoli accenna al grande impulso che i moderni calcolatori elettronici possono dare al calcolo numerico:

"La prima fondamentale Memoria [di Picone] è sul metodo dei minimi quadrati [...] vi si inaugura un indirizzo nuovo, quanto mai fecondo, nello studio dei problemi al contorno per le equazioni a derivate parziali. A quest'indirizzo appartengono il metodo cosiddetto variazionale, particolarmente efficace nell'integrazione dei problemi di propagazione, il metodo dei momenti e quello delle trasformate (a intervallo finito), che ha ricevuto varie brillanti applicazioni.

Si tratta di procedimenti che riconducono la risoluzione dei problemi al contorno a quella di un sistema di equazioni integrali di Fischer-Riesz, e però, in ultimo, di sistemi di equazioni lineari. Dal punto di vista numerico, cioè del calcolo approssimato delle soluzioni, la potenza di questi metodi è da prevedersi praticamente illimitata, *con l'impiego delle moderne macchine calcolatrici elettroniche* [il corsivo è aggiunto, n.d.r.] ma grande ne è anche la portata teorica, ed essi hanno profondamente influito sui più recenti sviluppi delle ricerche di carattere esistenziale [delle soluzioni]".

Sia perché era tenuto a rendicontare la sua attività sia per l'esigenza di far conoscere l'istituto e attrarre così "commesse" e finanziamenti, Picone produceva una grande quantità di pubblicazioni che, in forma tecnicamente dettagliata, davano conto del lavoro che veniva progressivamente fatto.

Interessante, allo scopo di avere un'idea delle "commesse" (e, corrispondentemente, anche dei suoi variegati "customers") che arrivavano a Picone (e al suo *Istituto di Calcolo per l'Analisi numerica*, secondo il nome originario) durante il periodo napoletano, è la consultazione di uno scritto (una relazione sull'attività svolta fino a dicembre del 1932), a sua firma, uscito nella prima metà del 1933 (sono trascorsi pochi mesi dal suo trasferimento a Roma⁸²), dal titolo *Istituto per le Applicazioni del Calcolo*.⁸³

Da quest'ultimo articolo si vede pure in che misura, assieme alle richieste di calcoli che gli venivano da vari posti d'Italia e dall'estero, fosse ben radicata la collaborazione con il Politecnico dell'Università di Napoli, una scuola che ha sempre espresso un'attività scientifica di avanguardia. Politecnico che, a sua volta, era ben collegato alla realtà industriale di Napoli e della Campania (e, ancora, per quanto di esile portata, a quella dell'Italia meridionale) la quale annoverava significative presenze nei settori del tessile (e della chimica per la tessitura e la tintoria), della siderurgia e produzioni derivate, degli armamenti, dei cantieri navali, delle applicazioni dell'elettrochimica (galvanostegia), della produzione dell'energia elettrica e delle grandi stazioni di trasformazione di quest'energia, ecc., oltre che nel settore dei lavori pubblici. E, tra le altre cose, si colgono, dal medesimo articolo, i primi, lontani segni in direzione della nascita, a partire dalle questioni poste dalle scienze matematiche e fisiche (e, naturalmente, anche dalle loro applicazioni all'ingegneria), di ciò che diventerà la scienza dell'informazione.

L'articolo di Picone inizia al modo seguente:

Il Consiglio Nazionale delle Ricerche ha fondato un Istituto per le applicazioni del Calcolo, con sede a Roma (via Verona n. 22, telefono 81-557), il quale ha il compito di prestare la sua opera di collaborazione e di consulenza in tutti quei problemi di Analisi matematica sollevati dalle scienze sperimentali e di applicazione [...]

La relazione che pubblichiamo sull'attività svolta dall'Istituto fino al dicembre 1932 dà un'idea chiara delle larghe possibilità dell'Istituto stesso [...]

⁸² Picone ha partecipato, nel settembre del 1932, al *Secondo Congresso Internazionale dei Matematici*, tenutosi a Zurigo, presentandosi, ovviamente, ancora come professore dell'Università di Napoli. (Egli vi tenne due comunicazioni, come si può vedere nella sezione *Analysis* del volume di atti intitolato *Internationaler Mathematiker-Kongress. Zürich. Band II, Sektions-Vorträge*. Esse sono: *Sommazione col procedimento di Poisson delle serie doppie di Fourier* e *Una nuova proprietà integrale delle soluzioni dell'equazione del calore e sue applicazioni*).

⁸³ L'articolo apparve, contemporaneamente, su *La Ricerca Scientifica*, del C.N.R. (1933, 4, pp. 571-581 e 638-655), su la *Rassegna delle Poste, dei Telegrafi e dei Telefoni*, e sulla rivista *L'Elettrotecnica* ("Giornale ed Atti della AEI - Associazione Elettrotecnica Italiana").

*L'«Istituto per le applicazioni del calcolo» accoglie ricerche:
– di calcolo approssimato delle radici di un'equazione o di un sistema di equazioni;*⁸⁴

⁸⁴ Questo settore di ricerca fu molto studiato presso l'Istituto di Picone, sin dagli anni in cui l'attività veniva svolta a Napoli. Proprio in quel periodo Gianfranco Cimmino escogitò un metodo di approssimazione delle soluzioni dei sistemi di equazioni lineari come attesta lo stesso Picone nel presentare per la *La Ricerca Scientifica* (s. 2, 8, 1938, vol. I, n° 7-8, pp. 326-333) l'articolo di Cimmino *Calcolo approssimato per la soluzione dei sistemi di equazioni lineari*.

Sull'importanza della risoluzione di questo tipo di sistemi risultano di forte efficacia divulgativa le considerazioni svolte da Tullio Viola – 1904-1985 – (appartenente anch'egli alla “numerosa ed eletta schiera dei valorosi discepoli che, per mia fortuna, ho avuto all'Università e all'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo” – si cita dalla p. 23 ed ultima del dattiloscritto di M. Picone, *La mia produzione scientifica nel dodicennio 1927, V-1938, XVII* –), nell'articolo avente per titolo *L'importanza del calcolo numerico e l'opera dell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo*, «Sapere», n. 152 (30 aprile 1941), alle pagine 235-236: “[...] la teoria delle equazioni differenziali [è] uno degli argomenti principali dell'Analisi ai nostri giorni. Si può dire che allo studio di questa teoria sono oggi direttamente, intimamente interessate tutte le scienze esatte. Le equazioni differenziali, specialmente quelle cosiddette «lineari», costituiscono il capitolo sempre aperto e sempre vivo del Calcolo Infinitesimale. Ciò che interessa principalmente, nello studio di tali equazioni, è naturalmente la loro risoluzione o, come si dice, la loro «integrazione». Orbene è cosa ormai provata (ed è forse questo uno dei maggiori titoli di benemerenzza dell'Istituto nazionale per le Applicazioni del Calcolo, della cui opera parleremo) che l'effettiva integrazione di un sistema di equazioni differenziali (traducendo fenomeni della natura nelle condizioni più generali) conduce sempre alla risoluzione di un sistema di equazioni lineari algebriche, cioè ad un sistema di certe n equazioni [...]».

«Risolvere» il sistema significa trovare n valori per le incognite, tali che, sostituiti nelle n equazioni del sistema, queste risultano soddisfatte. In tutte le scuole medie italiane si studiano e s'imparano a risolvere tali sistemi lineari di equazioni, per i primi valori di n , cioè $n = 1, 2, 3, \dots$. Nei primi elementi di ogni corso universitario di analisi, si danno poi le formule risolutive valide genericamente per ogni n . Nel caso più tipico (e al quale sempre ci si può ricondurre) che il cosiddetto determinante dei coefficienti sia diverso da zero, si hanno le note formule di Cramer, le quali permettono di esprimere ciascuna incognita razionalmente mediante i coefficienti e i termini noti: cioè ogni incognita viene ottenuta dai coefficienti e dai termini noti, operando successivamente su questi con sole moltiplicazioni, somme (algebriche) e divisioni. Dal punto di vista teorico o puramente formale, la risoluzione di un sistema di equazioni algebriche lineari è dunque assai semplice. Ma, qualora si richieda l'effettiva risoluzione numerica di un sistema, sarebbe grave errore il ritenere che la regola di Cramer possa dispensare da ogni preoccupazione al riguardo. È anzi facile riconoscere che le formule del Cramer non sono che un diverso modo di scrivere le equazioni stesse da risolvere! Esse, escluso il caso di due equazioni in due incognite, non sono, in generale, adatte al calcolo numerico delle soluzioni. Infatti il numero delle operazioni (somme, prodotti e divisioni) che occorrerebbe eseguire per calcolare i valori delle incognite secondo le formule del Cramer, cresce molto rapidamente al crescere di n [com'è noto, il “costo totale” dell'algoritmo di eliminazione di Gauss è dell'ordine di $n^3/3$ operazioni, n.d.r.], onde il duplice inconveniente della perdita di tempo (con conseguente maggiore possibilità di errori) e del difetto di approssimazione. Quest'ultimo è tanto più grave in quanto generalmente i coefficienti e i termini noti delle equazioni sono già essi stessi (come risultati di calcoli precedenti più o meno complessi) noti con approssimazione e dei più diversi ordini di grandezza per modo che, ciascuna operazione elementare apportando un suo proprio contributo nel difetto d'approssimazione, facilmente potrebbe accadere che i valori delle soluzioni ottenuti alla fine, fossero assolutamente errati.

- di calcolo di integrali;
- di studio e di tracciamento di curve di assegnata equazione;
- di analisi armoniche;
- di sommazione di serie;
- di ricerca di massimi o di minimi, per funzioni comunque definite e, per esempio, anche da equazioni differenziali ordinarie o alle derivate parziali o da equazioni integrali;
- di tabellazione numerica di funzioni, di una o più variabili comunque definite, per esempio da integrali, dal dover soddisfare a equazioni differenziali

Perciò si deve oggi ritenere, a malgrado dei continui e pur preziosi studi tendenti a scoprire sempre nuovi metodi rapidamente convergenti di calcolo delle soluzioni dei sistemi di equazioni algebriche lineari, che un tale calcolo non può essere effettivamente eseguito, nella maggioranza dei casi, se non con l'aiuto di calcolatori [ovviamente nel significato di persone addette al calcolo, n.d.r.] tecnicamente addestrati e dotati di apposite macchine calcolatrici. Si pensi che si può avere la necessità di risolvere sistemi di equazioni lineari il cui numero può ben superare il venti, e con ciò sarà facile comprendere come l'ingegnosità degl'inventori abbia voluto esercitarsi particolarmente in questo campo."

Viola accenna al fatto che l'effettiva integrazione di un sistema di equazioni differenziali conduce sempre alla risoluzione di un sistema di equazioni lineari algebriche, cioè ad un sistema di certe n equazioni, eccetera. Naturalmente si vuole pure ricordare che altre applicazioni classiche in cui si fa uso dei sistemi lineari sono, per esempio, quelle riguardanti i circuiti o reti elettriche (i cui bilanci sia energetici e sia di carica elettrica sono regolati dalle due leggi di Kirchhoff), le scienze delle costruzioni (analisi delle strutture, elasticità), ecc.

Molto probabilmente, quando Viola scrive questo suo articolo, a carattere divulgativo, ritiene che sia ancora presto per accennare ai cosiddetti *metodi iterativi* per la risoluzione dei sistemi di equazioni lineari (a cui l'I.N.A.C., con i suoi "consulenti" Gianfranco Cimmino e Lamberto Cesari, dette contributi molto apprezzati). In effetti, una decina di anni prima, 1929, era stato pubblicato un importante lavoro, per la risoluzione, mediante un procedimento pratico, di equazioni, redatto dal "nobiluomo" Richard von Mises – 1883-1953 – e da Hilda Pollaczek-Geiringer – 1893-1973 –, sua assistente all'Istituto di Matematica applicata all'Università di Berlino (Hilda Geiringer sposerà, in seconde nozze, von Mises, nel 1943) col titolo *Praktische Verfahren der Gleichungsauflösung* (apparso sulla rivista «Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik» – fondata nel 1921 proprio da von Mises –, 9 (1929), pp. 58-77 e 152-164) con cui si gettavano le basi per una teoria generale riguardante lo sviluppo dei *metodi iterativi* di soluzione dei sistemi lineari i quali vengono a rappresentare un'utile alternativa (nel caso di matrici di ordine, n , "elevato" e di tipo *sparso* – matrici per cui il numero di elementi che possono essere diversi da zero è proporzionale all'ordine n o, detto in termini qualitativi, quando l'ordine della matrice è "sufficientemente" elevato ma i termini sono "prevalentemente" nulli –) ai preesistenti *metodi diretti* (consigliati per risolvere sistemi lineari di dimensioni medio-piccole). Come si sa, con i *metodi iterativi* la soluzione è ottenuta quale *limite* di una successione di soluzioni di *sistemi lineari più semplici*. Tra i metodi iterativi classici si possono ricordare quello introdotto da C.G.J. Jacobi (in *Über eine neue Auflösungsart der bei der Methode der kleinsten Quadrate vorkommenden linearen Gleichungen*, «Astronomische Nachrichten», 22 (1845), n° 523, pp. 297-306 e poi raccolto in *C.G.J. Jacobi's gesammelte Werke*, Berlin, G. Reimer, 8 tomi, 1881-1891, III, pp. 469-478), detto pure *metodo delle sostituzioni simultanee*, e quello sviluppato da P.L. Seidel (in *Über ein Verfahren, die Gleichungen, auf welche die Methode der kleinsten Quadrate führt, sowie lineäre Gleichungen überhaupt, durch successive Annäherung aufzulösen*, «Abhandlungen der Bayerische Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse», 11 (1874), n. 3, pp. 81-108), detto pure *metodo delle sostituzioni successive*.

ordinarie o alle derivate parziali con condizioni ulteriori atte a determinarle, a equazioni integrali o integro-differenziali, ecc.;

– di calcolo di autovalori (velocità critiche degli alberi motori, comunque sollecitati e a sezione comunque variabile; frequenze nelle oscillazioni, ecc.);

– di calcolo delle variazioni (determinazione di intervalli entro cui varia un determinato funzionale).

L'Istituto può anche assumersi il controllo di calcoli già eseguiti ed anche la materiale esecuzione di calcolo per lunghe tavole numeriche, che possono per avventura riuscire di compilazione difficile o lunga.

A questo punto, Picone espone, ripartito per paragrafi, un campionario dei problemi (sono 32) affrontati, all'interno dell'Istituto (dove la figura della persona addetta all'esecuzione dei calcoli, il "calcolatore", è quasi sempre femminile) dei quali qui di seguito si dà un cenno adoperando, prevalentemente, passi dello stesso articolo. I problemi sono:

§ 1. Costruzioni civili e Teoria dell'Elasticità.

1°) *Per la verifica della pressione di una rete del gas illuminante.* (Francesco Carlo Dondi⁸⁵).

È stato richiesto il calcolo delle radici del seguente sistema di equazioni

$$\begin{cases} 144x_1^2 + 144x_2^2 + 180,6x_3^2 + 58x_1 + 58x_2 + 58x_3 + 0,97 = 0 \\ 144x_1^2 + 315x_2^2 + 36,6x_3^2 - 23x_1 - 23x_2 + 1 = 0 \\ 240x_1^2 - 459x_2^2 = 0 \end{cases}$$

Presentatosi nella verifica delle pressioni di una rete del gas.

Si è risposto che il sistema non ammette soluzioni reali.

2°) *Per il calcolo di una trave iperstatica.* (Carlo Luigi Ricci⁸⁶).

È stata richiesta la risoluzione dell'equazione:

$$\text{sett} \cosh x + \sqrt{x^2 - 1} - \pi = 0.$$

Si è trovato per la radice di detta equazione il valore $x = 2,05392$ con un errore inferiore a $1/1000000$.

3°) *Per il calcolo di una trave di eguale resistenza (iperstatica) uniformemente caricata con sezione variante omoteticamente e semidistanza 1 fra i due punti di flesso.* (Carlo Luigi Ricci).

È stato richiesto il grafico della funzione

⁸⁵ Si tratta dell'ingegnere milanese F.C. Dondi che aveva sottoposto il quesito per il calcolo della pressione nella rete di distribuzione del gas illuminate nella città di Milano. Molto probabilmente alla soluzione di questo tipo di sistemi di equazioni si applicò specificamente, mentre era professore all'Università di Napoli, Gabriele Mammana, stando ad alcune testimonianze indirette offerte dalla stesso Picone e per le quali si può vedere P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., pp. 42-43 e 69.

⁸⁶ C.L. Ricci era professore di "Scienza delle costruzioni nella R. Scuola di Ingegneria di Napoli", cosa che Picone esplicherà anche al punto 6° di questo stesso paragrafo.

$$y = \int_0^x dr \int_0^r \frac{dt}{\sqrt[3]{1-t^2}}$$

E la risoluzione dell'equazione

$$\int_{-1}^x \frac{t+1}{\sqrt[3]{1-t^2}} dt = 0.$$

Il grafico richiesto è riprodotto nella fig. 1 [...] e per la radice dell'equazione è stato trovato il valore $x = 1,918$.

4°) *Per un progetto di fognatura.* (Giulio Supino⁸⁷).

È stato richiesto il calcolo della radice della seguente equazione [...]

5°) *Per uno studio sul profilo di riguardo nei canali a contorno chiuso.* (Giulio Supino).

È stata richiesta la tabellazione delle due seguenti funzioni di due variabili [...].

6°) *Per lo studio della torsione di un cilindro retto omogeneo a forma quadrata.* (Carlo Luigi Ricci).

Il Prof. Carlo Luigi Ricci, di Scienza delle costruzioni nella R. Scuola di Ingegneria di Napoli, ha segnalato l'opportunità che del celebre *problema di Saint-Venant*, riguardante la torsione di un cilindro retto omogeneo, siano date formole risolutive che si prestino ad un più rapido calcolo numerico e al tracciamento, con buona approssimazione, delle traiettorie delle tensioni tangenziali. [...]

7°) *Per lo studio della torsione di un cilindro retto omogeneo cavo il cui contorno è costituito da due quadrati, omotetici rispetto al loro centro comune.* (Carlo Luigi Ricci). [...]

§ 2. Costruzioni di macchine.

8°) *Primo contributo al calcolo delle velocità critiche degli alberi motori.* (Rendiconto della R. Accademia Nazionale dei Lincei – Settembre 1930).

Il Prof. Pietro Enrico *Brunelli*⁸⁸ di Macchine nella R. Scuola [di Ingegneria] di Napoli ha segnalato un problema di alta analisi numerica, la cui soluzione in-

⁸⁷ G. Supino (1898-1978) apparteneva alla R. Scuola d'Ingegneria dell'Università di Bologna. Fu professore di costruzioni idrauliche e anche Preside della Facoltà d'Ingegneria di Bologna dal 1965 al 1968. Fu tra i professori universitari, di razza ebraica, ad essere estromesso dall'insegnamento, dal 14 dicembre 1938, poiché colpito dalla cosiddetta "Dispensa dal servizio del personale di razza ebraica" (Provvedimenti del Ministro dell'Educazione Nazionale in data 30 novembre 1938, in applicazione dei "RR. DD. LL. [Regi decreti legge] 15 e 17 novembre 1938-XVII, nn. 1728 e 1729").

⁸⁸ (1876-1947), fu professore ordinario di Macchine termiche a Napoli dal 1905 al 1932, e poi, fino alla morte, al Politecnico di Torino. Durante la Prima Guerra Mondiale fu ufficiale della Marina Militare.

teressa profondamente la costruzione delle macchine. Si tratta della preventiva calcolazione delle velocità critiche degli alberi motori, cioè di quelle velocità di rotazione nelle quali è pericoloso mantenere l'albero. Il problema è stato posto in equazione fin dal 1883 per opera di *G. Greenhill*⁸⁹, secondo il quale [...]

9°) *Secondo contributo al calcolo delle velocità critiche degli alberi motori.* [...] ⁹⁰

10°) *Terzo contributo al calcolo delle velocità critiche degli alberi motori.*

L'Ing. *Karas* della Scuola d'Ingegneria di Brünn in uno studio pubblicato nell'«*Ingenieur Archiv*» (I Band), sulla determinazione delle velocità critiche di un albero motore [...].⁹¹

11°) *Contributo al calcolo delle frequenze nelle oscillazioni delle bielle di sezione variabile.*

Il Prof. *P.E. Brunelli* considerando il caso in cui il fusto della biella si possa assimilare al solido generato dalla rotazione intorno all'asse del fusto di un arco di parabola che, prolungato, resulti tangente allo stesso [...].

12°) *Per lo studio della fase di aspirazione di un motore.* (F. Bonavoglia⁹²). [...]

§ 3. Aerodinamica.

13°) *Studio e tabellazione di una particolare funzione definita da un integrale improprio.* (Enrico Pistolesi⁹³) [...]

14°) *Per il bilanciamento dinamico delle eliche.* (Carlo Luigi Ricci). [...]

§ 4. Elettrotecnica.

15°) *Tavola del potenziale di una lamina magnetica con orlo circolare.* (Luigi Puccianti⁹⁴). [...]

⁸⁹ A.G. Greenhill – 1847-1927 –, il quale fu anche Presidente della *London Mathematical Society* e professore di matematica all'*Artillery College* di Woolwich.

⁹⁰ Dalla consultazione della citata pubblicazione *L'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo «INAC». Argomenti di ricerca-Struttura-Pubblicazioni*, si vede (p. 23) che il calcolo fu eseguito da Maria Nasta e pubblicato, mediante apposito articolo (*Rend. R. Acc. Lincei*, (6), 12(1930)).

⁹¹ Karl Karas, allora che era libero docente (*privat-dozent*) all'Istituto (o Scuola) Tecnico Superiore (*Technische Hochschule*, oggi si usa la denominazione *Technische Universität*), cioè al Politecnico, tedesco, della città di Brünn (oggi Brno, nella Repubblica Ceca), fu autore di un volume sulla velocità critica dei rotor; esso è: Dr.-Ing. Karl Karas, *Privat-und Honorar-dozent a. d. Deutsch. Techn. Hochsch. Brünn, Die kritischen Drehzahlen wichtiger Rotoren*, Wien, Verlag Julius Springer, 1935.

⁹² Nell'articolo è precisato che l'ingegnere F. Bonavoglia era di Milano.

⁹³ E. Pistolesi (1889-1968) era professore di Aerodinamica nella Scuola di Ingegneria dell'Università di Pisa. In P. Nastasi, *I primi quarant'anni*, cit., pp. 30-31, si trova trascritto il brano di lettera (Pisa, 17 dicembre 1929/ VII) con cui Pistolesi chiedeva la consulenza dell'Istituto di Picone. Dalla pubblicazione *L'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo «INAC». Argomenti di ricerca-Struttura-Pubblicazioni*, si ricava (p. 21) che il calcolo fu eseguito da Giuseppina Della Moglie e pubblicato, mediante apposito articolo (*Rend. R. Acc. Lincei*, (6), 12(1930)).

⁹⁴ L. Puccianti era professore di Fisica nell'Università di Pisa. Dalla pubblicazione *L'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo «INAC». Argomenti di ricerca – Struttura – Pubblicazio-*

16°) *Regole per il calcolo del potenziale di una lamina magnetica con orlo qualsivoglia.* [...]

17°) *Per uno studio sul comportamento in esercizio di un trasformatore oscillante.* (Basilio Focaccia⁹⁵). [...]

18°) *Per lo studio della fase di avviamento a inserzione diretta di un motore a corrente continua con momento resistente quadratico.* (L. Finzi⁹⁶). [...]

19°) *Per lo studio delle condizioni di raffreddamento di un trasformatore elettrico.* (Francesco Giordani⁹⁷).

È stato proposto il calcolo della temperatura nei primi istanti di funzionamento e della temperatura di regime di un trasformatore. [...]

20°) *Per il calcolo della media aritmetica delle lunghezze di tutti i possibili segmenti rettilinei contenuti in un cerchio o in un quadrato.* (Luigi Sacco⁹⁸). [...]

21°) *Per la costruzione dei condensatori differenziali.* (Luigi Sacco). [...]

§ 5. Fisica sperimentale, Fisica tecnica, Fisica teorica.

22°) *Per uno studio della trasparenza del mare.* (Gaetano Platania⁹⁹). [...]

23°) *Per il calcolo della distribuzione della temperatura in un solido conduttore riscaldato da un fili elettrico in esso inserito.* (Antonio Sellerio¹⁰⁰). [...]

In corso di compilazione.

24°) *Per uno studio sulle correnti termoioniche.* (Adolfo Campetti¹⁰¹). [...]

In corso di compilazione.

25°) *Saggio del metodo dei minimi quadrati per l'integrazione numerica delle equazioni differenziali lineari.* (Rendiconti della R. Accademia Nazionale dei Lincei, marzo 1930).

ni, si vede (p. 21) che il calcolo fu eseguito da Bice Pelini e pubblicato, mediante apposito articolo (*Rend. R. Acc. Lincei*, (6), 12, 1930).

⁹⁵ Basilio Focaccia (1889-1968), nato a Montecorice, una località del Cilento, in provincia di Salerno, professore nella Scuola d'Ingegneria dell'Università di Napoli.

⁹⁶ Era un ingegnere e stava a Napoli.

⁹⁷ Francesco Giordani, citato in nota 16, professore all'Università di Napoli.

⁹⁸ Nell'articolo è indicato: "Col. L. Sacco, Direttore dell'Officina radiotelegrafica ed elettrotecnica del Genio Militare - Roma". L. Sacco (1883-1970), esperto in crittografia, nel percorrere la carriera militare fu tenente colonnello, poi generale, capo dell' "Officina elettrotecnica e radiotelegrafica" del Genio militare e posteriormente del "Reparto di Radiocomunicazioni e televisione". Fu anche Presidente del "Comitato nazionale per la radiotecnica e le telecomunicazioni" del C.N.R.

⁹⁹ Nell'articolo è indicato: "Prof. Gaetano Platania, Istituto Superiore Navale [diventato poi *Istituto Universitario Navale*, da cui ha avuto origine l'attuale *Università Parthenope*, n.d.r.] - Napoli".

¹⁰⁰ Nell'articolo è indicato: "Prof. A. Sellerio, R. Scuola d'Ingegneria - Palermo". A. Sellerio, professore di Fisica tecnica, fu anche, nel secondo dopoguerra, Preside della Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Palermo e riuscì a dotare la Facoltà di un singolare reattore nucleare didattico universitario chiamato *Costanza*.

¹⁰¹ Nell'articolo è indicato: "Prof. A. Campetti, R. Università, Pavia". A. Campetti (1886-1936?) era professore di Fisica all'Università di Pavia e conduceva studi sulla radioattività e sulla spettrografia.

In recenti ricerche in fisica atomica il Prof. E. Fermi ha dovuto considerare l'integrale nell'intervallo $(0, +\infty)$ della seguente equazione differenziale:¹⁰²

$$(14) \quad y'' = \frac{y^{3/2}}{\sqrt{x}}$$

verificante le condizioni terminali:

$$(15) \quad y(0)=1, \quad y(+\infty)=0,$$

per calcolare la tavola numerica. Per la compilazione di questa tavola, valutandone altresì l'errore di approssimazione, serve assai bene la conoscenza nell'intervallo $(0, +\infty)$ dell'integrale dell'equazione lineare:

$$(16) \quad y'' = \frac{y}{\sqrt{x}}$$

con le stesse condizioni terminali (15), poiché da un ben approssimato calcolo di tale integrale, si può, con successive approssimazioni, dedurre due successioni di funzioni rapidamente convergenti entrambe verso l'integrale della (14) verificante le (15), l'una per difetto e l'altra per eccesso, e quindi avere il calcolo approssimato di questo integrale, con la simultanea maggiorazione dell'errore. Si dimostra, per altro, che l'integrale della (16) verificante le (15) coincidendo, nel punto zero, con l'integrale della (14) verificante le stesse (15), ne rimane poi tutto al disotto.

Il metodo dei minimi quadrati fornisce per l'integrale della (16) l'ottima approssimazione [...].¹⁰³

¹⁰² Come si sa, verrà soprannominata "Equazione di Fermi". Fu studiata da Carlo Miranda che compose l'importante articolo: *Teoremi e metodi per l'integrazione numerica della equazione differenziale di Fermi*, «Memorie della R. Accademia d'Italia», 5 (1934), pp. 285-322. Essa è detta pure "Equazione di Fermi-Thomas" e scaturisce, nell'ambito della fisica atomica, dal modello statistico o "a gas" sviluppato da Enrico Fermi e, contemporaneamente, dal fisico inglese Llewellyn Hilleth Thomas (1903-1992), modello che descrive gli elettroni attorno al nucleo atomico al modo di un sistema di *fermioni* interagenti tramite un potenziale $U(r)$, agente sul singolo *fermione*, che contiene l'interazione con tutti gli altri (*approssimazione di campo medio*). I *fermioni* sono particelle che presentano uno *spin* (momento angolare intrinseco) multiplo dispari di $\frac{1}{2}$. Ve ne sono due tipi: i *quark* (che costituiscono i protoni e i neutroni) e i *leptoni* (come sono gli elettroni). Nel cosiddetto *modello standard*, i *fermioni* – nome dato in onore di Fermi – sono ritenuti essere le *particelle elementari* costituenti la materia ordinaria.

¹⁰³ Su questo problema si sofferma dettagliatamente Luigi Amerio, che fu, come ricordato, uno degli illustri matematici che fece parte dell'I.N.A.C. (nel suo caso ad iniziare dal 1940), nell'articolo da lui stesso redatto, *Mauro Picone e l'Istituto per le Applicazioni del Calcolo* (inserito in *La Matematica Italiana tra le Due Guerre Mondiali*, con prefazione di A. Guerraggio, Bologna, Pitagora, 1987, pp. 15-23), precisando che "Si trattava ovviamente di un problema ai limiti [in questo caso $y(0)=1, y(+\infty)=0$], di natura «singolare» rispetto alla teoria usuale: il secondo

26°) *Per il calcolo degli spettri degli ioni.*

Nella memoria del Prof. E. Fermi sul calcolo degli spettri degli ioni, pubblicata nel vol. I delle «Memorie della R. Accademia d'Italia», è segnalato il seguente problema di analisi:

Assegnata la quantità R , trovare nell'intervallo $(0, +\infty)$ una soluzione dell'equazione differenziale:

$$(17) \quad y'' = \frac{y^{3/2}}{\sqrt{x}}$$

tale che verifichi la condizione:

$$(18) \quad y(0) = 1 \text{ [...]}$$

27°) *Per il calcolo dello spettro di un atomo.*

Per il calcolo dello spettro di un atomo è necessario conoscere una rappresentazione asintotica dell'integrale dell'equazione (17) verificante le condizioni:

$$y(0) = 1, \quad y(+\infty) = 0. \text{ [...]}$$

28°) *Teorema di esistenza.* (Enrico Fermi).

È stata richiesta una dimostrazione del seguente teorema:

«Siano P e Q due punti dello spazio, r_1 e r_2 le distanze da essi di un punto variabile (x, y, z) . Esiste un'unica soluzione della equazione:

$$\Delta_2 u = k u^{3/2}$$

regolare in tutto lo spazio, tranne che in P e in Q , nel cui intorno ha la forma $u_1 + a/r_1, u_2 + b/r_2$, con u_1 e u_2 continue, e di più nulla all'infinito; k, a, b essendo costanti positive».¹⁰⁴

È stata conseguita la dimostrazione del teorema.

membro dell'equazione presenta infatti una singolarità nell'origine e l'intervallo di integrazione è illimitato. Ammessa l'esistenza della soluzione, Fermi ne calcolò i primi termini di uno sviluppo in serie, in prossimità dell'origine:

$$y(x) = 1 - 1,58 + 4/3x^{3/2} + \dots$$

valutando perciò il valore iniziale della derivata [ovvero dell'inclinazione]:

$$y'(0) = -1,58.$$

Successivamente [Arnold] Sommerfeld [1868-1951] calcolò lo sviluppo asintotico, per $x \rightarrow +\infty$.

È chiaro che – continua Amerio –, nonostante questi importanti risultati, le questioni relative all'esistenza e unicità dell'integrale cercato restavano completamente aperte. Esse furono risolte, in senso positivo, da Miranda in un'ampia Memoria (*Acc. d'Italia*, 1934), utilizzando anche un risultato di Scorza Dragoni (*Lincci*, 1928). Insieme a un secondo problema posto da Fermi, il valore $y'(0)$ fu calcolato con un errore $< 10^{-6}$, ottenendosi

$$y'(0) = -1,588046.$$

Ed anche lo sviluppo asintotico trovò espressione assai precisa, il tutto essendo completato da tabulazioni accuratissime.”

¹⁰⁴ Si tenga presente che $\Delta_2 u$ sta per Δu ovvero per il laplaciano di u .

§ 6. Balistica.

29°) *L'applicazione del metodo Cauchy-Lipschitz all'integrazione del sistema di equazioni differenziali della balistica esterna.*

Si è voluto compiere uno studio approfondito del moto di un proietto pesante, lanciato a grande velocità iniziale, applicando il metodo d'integrazione Cauchy-Lipschitz che consente rapidità di calcolo e soddisfacente approssimazione. [...]

30°) *Calcolo della perturbazione nel moto dei proietti dovuta alla rotazione terrestre e alla variazione, durante il moto, dell'attrazione esercitata sul proietto dalla terra.*

Si è considerato il calcolo di tale perturbazione nel moto del proietto di cui al numero precedente, pervenendo a conclusioni che si tengono riservate a disposizione dei Ministeri della difesa Nazionale.

§ 7. Statistica demografica ed economia teorica.

31°) *Per il calcolo della logistica di migliore adattamento per la popolazione italiana dal 1771 al 1931.* (Volrico Travaglini¹⁰⁵).

Assunta la funzione di Verhulst:¹⁰⁶

¹⁰⁵ Nell'articolo è indicato: "Prof. V. Travaglini, – Perugia". Il friulano Volrico Travaglini (1894-1985) fu docente di economia politica alle Università di Camerino, Perugia, Catania, Genova e Roma. Allora che fu professore di Politica Economica all'Università di Genova, fondò presso la Camera di Commercio genovese, insieme ad alcuni studiosi (tra cui Luigi Einaudi – che fu pure Presidente della Repubblica italiana – e Luigi Amoroso), l'Istituto di Economia Internazionale, inaugurato il 4 novembre del 1946, del quale fu il primo direttore. Fu anche presidente della *Società italiana degli economisti* e direttore della rivista "Economia internazionale". Accademico dei Lincei dal 1953, compose con Mauro Picone, il menzionato necrologio *Luigi Amoroso. Commemorazione*.

¹⁰⁶ Trattasi del biologo belga Pierre-François Verhulst (1804-1849) che propose nel 1837 una variante della legge di crescita proposta negli anni precedenti da Thomas R. Malthus (1755-1834) in *An Essay on the Principle of Population as It Affects the Future Improvement of Society, with Remarks on the Speculations of Mr. Godwin, M. Condorcet, and Other Writers*, London, J. Johnson, 1798 (è la prima edizione, mentre la seconda, rivista e aumentata, in due volumi, uscì nel 1803, per lo stesso editore, reca per sottotitolo "or a View of its past and present Effects on Human Happiness; with an Inquiry into our Prospects respecting the Removal or Mitigation of the Evils which it occasions").

Secondo Malthus, il *tasso istantaneo di crescita* di una *popolazione P* era costante; ovvero la *velocità istantanea di crescita* veniva descritta dall'equazione differenziale del primo ordine

$\frac{dP}{dt} = kP(t)$ (*), dove *k* è una costante caratteristica della *popolazione* studiata, per cui il *tasso*

istantaneo di crescita veniva ad essere $\frac{dP}{dt} / P(t) = k$; quindi, dalla (*), la *legge di crescita mal-*

thusiana è $P(t) = P(t_0) e^{kt}$, dove $P(t_0)$ è la *popolazione iniziale* (all'istante $t=0$): al variare del tempo una *popolazione* verrebbe a crescere, *illimitatamente*, seguendo un andamento che è tipico della *curva esponenziale*; cosa che in realtà si accorda abbastanza bene con i fatti sperimentali quando però la *popolazione* da cui si parte è *poco numerosa*, cioè la *densità ambientale* della *popolazione* non pone problemi di *saturatione dell'ambiente*.

$$P = \frac{b}{c + e^{-at}}$$

come capace di rappresentare in funzione del tempo t la popolazione italiana dal

La variante, ideata da Verhulst (i suoi scritti al riguardo sono: *Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement*, «Correspondance mathématique et physique», vol. 10, 1838, pp. 113-121; e *Recherches mathématiques sur la loi d'accroissement de la population*, «Nouveaux Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles», vol. 18, 1845, Art. 1, pp. 1-45), all' "equazione malthusiana" (*) tiene conto del limite imposto dall'aumento della densità ambientale che si ha in conseguenza della crescita della popolazione iniziale $P(t_0)$; e perciò al posto della (*) va considerata la seguente equazione differenziale del primo ordine:

$$\frac{dP}{dt} = kP(T) - h[P(t)]^2 \quad (**), \text{ con } h \text{ costante;}$$

questa velocità istantanea di crescita, *verhulstiana*, tende ad essere uguale a quella *malthusiana* per una popolazione $P(t)$ poco numerosa.

Dalla (**) si ha che il relativo tasso istantaneo di crescita è: $\frac{dP}{dt} / P(t) = k - hP(t)$; ciò comporta che per $P(T) = k/h$ esso è zero e questo valore di $P(t)$ è detto *popolazione limite*, l , o numero massimo di posti disponibili nell'ambiente considerato.

La (**) può anche scriversi al seguente modo:

$$\frac{dP}{dt} = kP(T) - h[P(t)]^2 = kP(t) \left(1 - \frac{h}{k} P(t)\right) = kP(t) \left(1 - \frac{P(t)}{l}\right) = kP(t) \left(\frac{l - P(t)}{l}\right) \quad (***)$$

nella quale compaiono il "fattore malthusiano" di crescita $kP(t)$, detto *potenziale biotico*, e il "fattore frenante" della stessa crescita, $\left(\frac{l - P(t)}{l}\right)$, detto pure *resistenza dell'ambiente alla crescita*,

dove $l - P(t)$ può essere interpretato come il "numero di posti disponibili" (per quest'argomento si veda pure G. Israel, *La visione matematica della realtà*, Roma-Bari, Gius. Laterza & Figli, 1996, capp. 4 e 7).

Considerata la (***) nella forma

$$\frac{dP}{dt} = kP(t) \left(1 - \frac{P(t)}{l}\right),$$

essa, separate le variabili e integrata, fornisce la soluzione:

$$P(t) = \frac{lP(t_0)e^{kt}}{l + P(t_0)(e^{kt} - 1)},$$

dove $P(t_0)$ è la *popolazione iniziale*, come si è detto, e $\lim P(t)$ è uguale a l quando t tende all'infinito; soluzione che è chiamata *funzione logistica* o *curva logistica*.

Se si tiene conto che la *funzione logistica standard* ha la forma

$$P(t) = \frac{1}{1 + e^{-t}}$$

(essa è detta anche *funzione sigmoide* o *curva sigmoide* poiché il grafico evoca un'analogia con la S dell'alfabeto latino, per quanto poi sia stato scelto di usare il termine *sigma* dell'alfabeto greco che però denota la lettera Σ , il cui andamento grafico è diverso), allora quella che, nel testo, è stata chiamata "funzione di Verhulst" viene ad essere una sorta di "funzione logistico-sigmoidale" di cui si cerca "la migliore determinazione possibile" dei coefficienti a , b , e c affinché essa esprima i dati, noti, rappresentati dalla "popolazione italiana" rilevata – le fonti non sono esplicitate – dal 1771 al 1931, con cadenza decennale (si noti, però, che manca il dato relativo al 1891).

1771 al 1931, è stata richiesta la determinazione delle costanti a , b , c , in modo che detta rappresentazione sia consentita col minimo errore quadratico medio.

Si sono trovati per le costanti i valori:

$$a = 0,0038845$$

$$b = 11,8502148$$

$$c = -0,236371.$$

Con tali valori delle costanti si consegue effettivamente un'ottima approssimazione, come si rileva dalla seguente tabella:

Anno	Valori osservati di p [in milioni]	Valori calcolati di p [in milioni]	Scarti
1771	16.033	15.5183446	0.5146554
1781	16.967	16.3332715	0.6337285
1791	17.479	17.2022023	0.2767977
1801	17.860	18.1299756	-0.2699756
1811	18.257	19.1219951	-0.8649951
1821	19.000	20.1843364	-1.1843364
1831	21.089	21.3238774	-0.2348774
1841	22.355	22.5483835	-0.1933835
1851	24.162	23.8667177	-0.2952823
1861	25.017	25.2888897	-0.2718897
1871	26.801	26.8265531	-0.0275531
1881	28.450	28.4930395	-0.0330395
1901	32.475	32.2769040	0.1980960
1911	34.671	34.4334176	0.2375824
1921	37.143	36.7984246	0.3445754
1931	39.548	39.4015223	0.1464777

[...]

32°) *Per un problema di economia matematica.* (Luigi Amoroso¹⁰⁷).

È stata richiesta una tavola della funzione:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^{z(x)} e^{-t^2} dt,$$

dove:

$$z(x) = 1,84998 \cdot \text{Log}_{10} x - 0,91168$$

¹⁰⁷ Nell'articolo è indicato: "Prof. Amoroso, R. Università - Roma".

per i valori di x :

3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24.

Si è ottenuto:

x	$P(x)$
3	0,48364
6	0,77235
9	0,88634
12	0,93751
15	0,96311
18	0,97698
21	0,98499
24	0,98987

Accanto a questo specifico campionario di problemi affrontati, sostanzialmente durante il periodo napoletano, all'*Istituto di Calcolo per l'Analisi numerica*, non si può dimenticare lo studio dei problemi di propagazione del calore, proposti da Francesco Giordani, professore di chimica all'Università di Napoli (alla cui figura qui si è già accennato), che Picone inquadra nella più generale modellistica matematica attinente ai problemi di propagazione.¹⁰⁸

¹⁰⁸ Picone dà un interessante resoconto del lavoro che va svolgendo intorno a questo tipo di problemi in un articolo dal titolo *Recenti contributi dell'Istituto per le Applicazioni del Calcolo all'Analisi quantitativa dei problemi di propagazione* («Reale Accademia d'Italia – Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», vol. VI, 1935, pp. 643-667). Nell'introduzione Picone scrive: «Messo dinnanzi ai problemi di propagazione [...] ho dovuto dedicarmi allo studio dei metodi di calcolo delle soluzioni che potessero effettivamente fornire le richieste valutazioni numeriche con un sufficiente grado di approssimazione. Vi ho a lungo pensato, fin da quando, or sono ormai tre anni, Francesco Giordani ebbe, per il primo, a formulare all'Istituto un interessante problema di propagazione del calore. Si riuscì allora, a prezzo di molte fatiche, a calcolare, con la temperatura di regime, quella nei primi venti secondi del fenomeno, rimanendo però ignoto il comportamento di essa fra il ventesimo secondo e l'istante, che rimase ignoto pur esso, in cui la temperatura poteva praticamente considerarsi come pervenuta al valore di regime, e lasciando insoluta la questione, che maggiormente interessava il costruttore, di decidere se, durante la propagazione del calore, la temperatura poteva, e di quanto, superare il suo valore di regime.

Presentatesi poi all'Istituto richieste di calcoli in vari problemi di propagazione interessanti, in modo essenziale, le costruzioni ferroviarie e quelle aeronautiche, ho dovuto considerare a fondo l'urgente necessità di pervenire ad una sistemazione di quei calcoli che potesse reggere alle difficoltà dei nuovi problemi e alle pratiche esigenze delle modalità di risoluzione.

Nel presente scritto espongo la sistemazione oggi conseguita, in grazia alla quale, e specialmente al metodo d'inversione coi polinomi di Legendre, che trovasi qui esposto al n. 8 del § 2, l'Istituto ha molto allargato il campo delle sue possibilità. Il primitivo problema di Giordani, coi risultati indicati al § 3, ha potuto, dopo ciò, essere completamente e facilmente risoluto, e così pure un altro problema proposto da Antonio Sellerio, laddove i sopradetti più difficili problemi interessanti le costruzioni ferroviarie e le aeronautiche stanno conseguendo, essi pure, in modo soddisfacente, la soluzione che si imponeva.»

In questo articolo Picone formula alcuni personali ringraziamenti. Infatti, al § 3 –*Risultati numerici per il problema di Giordani*– scrive in nota: «Mi è caro ringraziare il prof. Giuseppe Scorza Dragoni, nell'anno X [dell' "era fascista", quindi 1932, n.d.r.] assistente alla cattedra di Calcolo

Uno sguardo al problema n. 25 permette di cogliere un passaggio significativo nell'uso degli strumenti di calcolo. A questo scopo, si vuole mettere in rilievo il seguente episodio. Ernesto Pascal, maestro nella progettazione e nell'uso degli integrali, negli ultimi anni della sua vita laboriosa e scientificamente brillante, scrisse una memoria avente per titolo *Sull'integrazione meccanica delle equazioni differenziali, e in particolare di quella lineare di 2° ordine ausiliaria dell'altra non lineare che è fondamentale per la fisica atomica*.¹⁰⁹ Tra l'altro, prima di giungere alla specifica trattazione di quanto enunciato nel titolo della sua memoria, Pascal compie un lungo *excursus* storico, una sorta di riepilogo, che va dall'ottocentesco integrale di Abdank-Abakanowicz, "che serve solo per la quadratura delle funzioni rappresentate da curve", fino alla varietà di integrali da lui ideati per risolvere particolari tipi di equazioni differenziali.

Per ciò che interessa qui cogliere, bisogna andare al § 6 dove egli viene ad esporre, propriamente, l'argomento nuovo promesso:

Nelle ricerche della moderna fisica atomica – egli scrive – si è presentata la necessità di considerare l'integrale dell'equazione non lineare

$$y'' = \frac{y^{3/2}}{\sqrt{x}}$$

verificante le condizioni terminali $y(0) = 1$, $y(+\infty) = 0$, per calcolarne la tavola numerica.

È stato visto che per la compilazione di tale tavola serve assai bene la conoscenza in $(0, +\infty)$ dell'integrale dell'equazione lineare

infinitesimale dell'Università di Napoli, e la dottoressa Maria D'Ascia, allora e oggi apprezzatissima nostra collaboratrice, che, coi più ingegnosi accorgimenti, seppero superare le molte difficoltà che si opponevano agli eseguiti calcoli numerici"; alla fine dell'articolo scrive ancora: "Mi sia consentito, nel chiudere queste pagine, di rivolgere parole di vivo ringraziamento ai professori Carlo Miranda e Fabio Conforto, assistenti all'Istituto per le Applicazioni del Calcolo, che hanno diretto e assiduamente sorvegliato lo svolgimento dei calcoli numerici, e al sig. Niccolò Caldarella che, con perizia e abnegazione, li ha eseguiti".

¹⁰⁹ «Atti della Reale Accademia d'Italia – Memorie della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali», Vol. XI, Parte prima, Roma, Reale Accademia d'Italia, 1941, pp. 209-243. La memoria giunse all'Accademia (Ernesto Pascal ne era membro aggregato) il 10 novembre del 1939 e fu presentata all' "Adunanza del 18 novembre 1939-XVIII". Pascal morì al momento della correzione delle bozze. Nella nota I, alla stessa memoria, il figlio Mario scrive: "Questo lavoro chiude la copiosa, varia e profonda produzione matematica di Ernesto Pascal, e vede la luce quando Ernesto Pascal non è più.

Egli non aveva ancora finito di corregger le bozze, quando nel tardo pomeriggio del 25 gennaio la malattia che l'insidiava ebbe ragione della sua forte fibra, e la stroncò. Altri dirà certamente quale posto ha occupato e occupa tuttora mio Padre nella Scienza e nella Scuola universitaria italiana; ma io, nel rivedere le prove della sua ultima fatica, voglio rendere un reverente ed accorato omaggio alla memoria di Colui che mi fu padre due volte, perché mi fu Padre e Maestro."

$$(29) \quad y'' = \frac{y}{\sqrt{x}}$$

colle stesse condizioni terminali, poiché da essa si possono, con successive approssimazioni, dedurre due successioni di funzioni rapidamente convergenti entrambe verso l'integrale di sopra, una per difetto e l'altra per eccesso. Si dimostra poi che l'integrale di (29) è un minorante rispetto a quello dell'altra equazione.

Vediamo ora, a conclusione di tutta la Memoria, come si può, servendosi di quanto abbiamo detto di sopra, costruire un apparecchio per la equazione (29).

Posto

$$(30) \quad \begin{cases} z' = -fz \\ y' = fy + z \end{cases}$$

si ha

$$\begin{aligned} y'' &= f'y + fy' + z' = \\ &= f'y + fy' - fz = \\ &= f'y + fy' - f(y' - fy) = \\ &= (f' + f^2)y \end{aligned}$$

che paragonata con (29) dà

$$(31) \quad f' + f^2 = \frac{1}{\sqrt{x}}$$

Si tratta di integrare un'equazione di Riccati (31) e a ciò fare possiamo servirci, opportunamente modificandolo, dell'apparecchio descritto nel §4.

La funzione F ivi adoperata bisogna immaginarla eguale a $-f$, e quindi l'asta Ef bisognerà piegarla verso destra, facendola muovere tangente al ramo [...].

In quest'ultima affermazione di Ernesto Pascal si avverte, concettualmente, la linea di passaggio tra il vecchio modo di eseguire calcoli automatici (sia quando si offrivano soluzioni a carattere numerico approssimato – come si tendeva a fare all'Istituto diretto da Mauro Picone – sia quando si tracciava una soluzione grafica esatta ottenuta con strumenti cinematici – come faceva Pascal –) e il modo nuovo che di lì a pochi anni (alla fine, circa, della Seconda Guerra Mondiale) si sarebbe concretizzato con l'avvento dei calcolatori (elettronici) a

programma memorizzato secondo l'“architettura di von Neumann” espressa nel *First Draft of a Report on the EDVAC*¹¹⁰.

La cosa è particolarmente evidente, infatti, per gl'integrafi di Pascal: un cambiamento della funzione da f a $-f$ comportava la costruzione di un nuovo tipo d'integrafo.

3. Le prime macchine della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

3.1. La fase di partenza del corso di laurea in Scienze dell'informazione

Avendo, si pensa, messo adeguatamente in rilievo i fruttuosi legami tra mondo della ricerca, *in primis* di quella universitaria, e la realtà produttiva industriale esistente a Napoli – da dove Caianiello proveniva – e in Campania (incrementatasi, nel Secondo dopoguerra, grazie al forte sviluppo della chimica industriale, e farmaceutica, e dell'aeronautica), si vuole ora riprendere a raccontare più da vicino di Salerno e di quella che fu, con l'istituzione di una Facoltà di Scienze che contenesse al suo interno Scienze dell'Informazione, una scommes-

¹¹⁰ Nel 1944, John von Neumann definì la prima completa teoria formale del calcolatore elettronico, come si è accennato in nota 19. Lo schema di progettazione di calcolatori elettronici da lui concepito si basa sulle seguenti componenti fondamentali:

1. unità di memoria che contiene le informazioni e i programmi;
2. l'unità di controllo, che organizza il funzionamento interno della macchina;
3. unità di input e di output, tramite le quale i dati vengono inseriti nel calcolatore per essere elaborati e restituiti all'operatore.

Von Neumann suggerì di immagazzinare il programma di funzionamento all'interno della macchina e di dotare il computer di un proprio sistema operativo, capace di interpretare le istruzioni comunicate al computer mediante le *schede perforate* e memorizzate all'interno della macchina stessa. Inoltre, le informazioni sono elaborate l'una dopo l'altra nell'unità logica e, soprattutto, il computer così concepito è una macchina a stati discreti, capace, cioè, di elaborare solo informazioni di tipo digitale. Da queste premesse, derivarono le altre proposte di von Neumann: quella di trattare dati ed istruzioni in forma numerica e di esprimere questi in forma binaria, la numerazione più adatta alla tecnologia dei tubi a vuoto, caratterizzati da due livelli di potenziale elettrico.

Sulla base del progetto di von Neumann, entrò in funzione nel 1950, presso l'Istituto di Studi Avanzati dell'Università di Princeton, negli Stati Uniti, l'*EDVAC* (*Electronic Discrete Variable Automatic Computer*). Questa nuova macchina era basata sul concetto di “programma memorizzato”, cioè venivano registrati al proprio interno, nella memoria, sia i dati su cui lavorare, sia le istruzioni per il suo funzionamento. Il calcolatore diventava *elaboratore*, capace cioè di eseguire non solo operazioni aritmetiche ad alta velocità, ma di prendere decisioni logiche, previste da un programma creato dall'uomo, elaborando quindi qualsiasi tipo di informazione.

La combinazione di queste due caratteristiche permetteva di alterare la normale sequenza delle istruzioni in base all'esito di un confronto: permetteva cioè di trasferire, all'interno della macchina, quelle funzioni di controllo che prima richiedevano un intervento esterno, facendo compiere un notevole incremento alla “velocità di esecuzione” del calcolo ed alla sua “garanzia di correttezza”, che erano state auspiccate da Leibniz e delineate da Babbage.

sa lanciata, difficile da realizzare e sviluppare ma non classificabile certamente come appartenente al filone delle “cattedrali nel deserto”, le quali, in Italia meridionale e insulare, si venivano talvolta a insediare negli anni Sessanta e Settanta del secolo scorso.

Dal verbale n° 35 relativo al Consiglio di Facoltà del 25 Gennaio 1977 – convocato in preparazione della sessione di apertura della *Conferenza di Ateneo*, dell'Università di Salerno, fissata per l'8 febbraio 1977 –, si legge un lungo e articolato intervento di Andrea Maggiolo Schettini, oggi professore di “Computer Science” all'Università di Pisa (laureatosi in Fisica a Genova e iniziate le sue ricerche presso l'I.N.F.N., intorno al 1968 aveva rivolto la sua attenzione all'informatica diventando, a Napoli, ricercatore del C.N.R.), che ha lo spessore di una relazione sulla nascita e sui primi anni di vita del corso di laurea di Scienze dell'Informazione e, inoltre, sulle prossime strutture di ricerca, i Dipartimenti, da realizzare. Si pensa di fare cosa utile nel riportarlo per intero.

[...] la scelta di chiedere un corso di laurea in Scienze dell'Informazione (che sarebbe stato il quarto dopo le esperienze di Pisa, Torino e Bari) nell'ambito della costituenda Facoltà di Scienze, a Salerno, fu a suo tempo motivata dal desiderio di offrire agli studenti la possibilità di specializzarsi in una materia che pareva diventare sempre più importante a seguito della forte richiesta di automazione che rappresentava una condizione essenziale per lo sviluppo industriale del Paese. La scelta del curriculum degli studi era limitata dalla legge già approvata che istituiva i corsi [di durata quadriennale] di Pisa, Torino e Bari. Tale legge prevedeva, dopo un biennio [di studi] comune, tre indirizzi: uno generale, ossia più fondamentale e teorico, rivolto allo studio dei principi della scienza dell'informazione; uno tecnico, ossia rivolto allo studio delle macchine (calcolatori) e dei problemi tecnici del loro funzionamento, del loro collegamento alla strumentazione da controllare e della loro programmazione; e un terzo indirizzo, applicativo-aziendale, volto a formare un laureato che con una conoscenza di base dei calcolatori avesse anche la conoscenza dei principi di organizzazione delle aziende e dei processi informativi in cui applicare le tecniche informatiche.

Si decise di chiedere, inizialmente, l'istituzione del corso con le solo due specializzazioni generale e tecnica. I motivi di scelta furono due: primo, ma non più importante, la difficoltà, che si presagiva, di reperimento di docenti in campi così nuovi e quindi la necessità di una certa gradualità nell'avvio del corso; secondo, e più importante, perché parve che il corso avrebbe avuto un ambito più preciso, ossia la scienza e le tecnologie informatiche. La liberalizzazione dei piani di studio avrebbe consentito agli studenti più interessati alle applicazioni di studiare presso altre facoltà le materie inerenti ai campi in cui usare le tecniche informatiche.

Sullo sviluppo, nella Facoltà, di un corso di laurea in Fisica (istituito fin dall'inizio con un corso in Scienze dell'Informazione), si contava per lo svolgimento dei corsi di Elettronica e di Fisica dello Stato Solido per chi fosse anche

interessato agli aspetti costruttivi dei calcolatori. Sullo sviluppo di un corso di laurea in Matematica (non ancora avviato ma nei piani della Facoltà) si conta [sia] per lo svolgimento dei corsi di Analisi numerica, Calcolo numerico, etc., per chi fosse più interessato agli aspetti dell'approssimazione di calcoli fatti col calcolatore, e [sia] di corsi di Algebra, Logica, Teoria dei numeri per chi fosse interessato ai principi di materie che forniscono strumenti a chi definisce linguaggi, compilatori, sistemi operativi.

La ricerca in Informatica che si è sviluppata nell'Istituto di Scienze dell'Informazione è stata una logica conseguenza della scelta fatta. Sono state portate avanti ricerche in Teoria dell'Informazione, Teoria dell'elaborazione di testi letterari e del riconoscimento automatico di forme, teoria dei linguaggi di programmazione, teoria della computazione, definizione di sistemi operativi, definizione di banche dati e di algoritmi per la loro costituzione e il loro accesso.

All'inizio del quinto anno di esistenza del corso, i laureati sono tre, un'altra decina si laureerà entro il luglio 1977. Di questi alcuni stanno preparando tesi di un notevole contenuto originale e si può guardare a questi studenti per costituire le nuove leve di ricercatori e di docenti.

La politica di apertura condotta a livello didattico nei confronti di altri corsi di laurea (economia, sociologia, lettere) ha avuto anche una controparte scientifica. Partendo da tesi curate in comune da informatici e ricercatori di altre materie si è avviato un discorso nella linea dello sviluppo di conoscenze informatiche e di utenza di strumenti nuovi in altre discipline che quelle scientifiche che tradizionalmente li usano. Questo discorso sulla diffusione dell'uso di strumenti informatici è andato al di là dell'ambito delle facoltà universitarie coinvolgendo la struttura amministrativa dell'Università in primo luogo e successivamente la struttura portante dalla Provincia di Salerno a partire dagli enti pubblici (Camere di Commercio, Comune, Ospedali, etc.). Quello che finora è stato un discorso principalmente di impostazione, per diventare operativo dovrà poter fare affidamento sullo sviluppo di mezzi di calcolo adeguati.

Gli informatici hanno, negli anni scorsi, creato un piccolo Centro di Calcolo della Facoltà appena bastante per le necessità più elementari della didattica. Ci si attende che l'Università ora, nel suo nuovo assetto, si faccia carico di portare avanti la creazione di un Centro di Calcolo universitario che contribuisca a rendere operante il discorso informatico al livello di tutta l'Università, della Provincia e del territorio, in connessione con altre iniziative esistenti a livello regionale (vedi anche Documento della Commissione Istitutiva della Conferenza di Ateneo sul modello delle grandi unità funzionali – riunione di Bracigliano [Salerno], gennaio 3 - 5, 1977).

Alla discussione sulla divisione in Dipartimenti dell'Università, gli informatici si presentano con un ambito ben preciso di competenze e di attività di didattica e di ricerca, con un rapporto ovvio di interessi comuni con i matematici all'interno della Facoltà e con un discorso avviato con altre componenti (eco-

nomica, pedagogica) all'interno dell'Università. Il prof. Maggiolo conclude affermando che gli informatici si collocano, naturalmente, in un Dipartimento incentrato sullo studio dell'informatica di base e della matematica del calcolo, con interessi verso l'informatica orientata e aperto a relazioni interdipartimentali al fine di creare uno spettro ampio di competenze di docenti e di laureati da offrire per le esigenze dello sviluppo sociale.

Facendo un passo indietro, si verifica che col mese di gennaio del 1973 i corsi universitari iniziarono, come si è precisato. E scorrendo il verbale del 5 febbraio 1973, risulta, in base all'esame dei "piani di studio" presentati, che gli studenti erano una quarantina per il corso di laurea in *Fisica*, una novantina per *Scienze dell'Informazione* e 170 circa per il *Biennio di Ingegneria*.

A questo punto, sia detto, per inciso, che per quanto concerne, invece, l'attivazione, nell'ambito della Facoltà di Scienze, dei corsi di laurea in *Matematica* e in *Chimica*, pur essendo stati essi richiesti abbastanza presto al Ministero della Pubblica Istruzione, si registrò un forte ritardo nella loro effettiva apertura, spiegabile sulla base del fatto che quello di Caianiello, *leader carismatico* della stessa Facoltà, era, come si può capire, un sogno a due dimensioni: fisica e cibernetica/scienze della computazione, e che quindi le tradizionali, immancabili pressioni da esercitarsi, presso il Ministero, per ottenerli non fossero praticate con la necessaria intensità.

3.2. *Le prime macchine della Facoltà di Scienze MM. FF. NN. custodite al Dipartimento di informatica e applicazioni "R.M. Capocelli"*

Alcuni dei primi computer che furono acquistati all'Università di Salerno negli anni Settanta e che venivano utilizzati da docenti e studenti del corso di laurea in *Scienze dell'Informazione* (il quarto, in ordine di tempo, come si è detto, ad essere aperto in Italia nel giro di pochi anni, dopo l'avvio di questo corso di laurea a Pisa, 1969, e poi a Torino e a Bari) e da diversi altri docenti e, ancora, dagli operatori del *Centro di Calcolo* della Facoltà di Scienze, sono ancora oggi custoditi presso il *Dipartimento di Informatica e Applicazioni – D.I.A. – "R.M. Capocelli"* della stessa Università.

Risalendo, grazie ai verbali delle riunioni del "Comitato tecnico del Consiglio della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali", alle origini dell'acquisizione di queste macchine da parte dell'Università di Salerno, si viene a sapere che nell'agosto del 1973 venne approvata la relazione della "Commissione d'indagine" (nominata il 10 giugno 1973) per l'acquisto di un sistema di elaborazione dati utile a costituire il primo nucleo per l'allestimento di un *Centro di Calcolo* della Facoltà. La spinta principale ad aprire il *Centro di Calcolo* fu data dalla convenzione stabilita con l'*Opera universitaria* per meccanizzare il servizio relativo alla corresponsione degli "assegni di studio" per gli studenti (meccanizzazione che partì utilizzando le *schede perforate*), cosa che e-

merge dalla discussione registrata nel verbale del Consiglio di Facoltà del 13 luglio 1976. Lo stesso *Centro*, si era prestato, per redigere ed elaborare il questionario proposto agli studenti nuovi iscritti all'Università di Salerno, nell'anno accademico 1975-1976.¹¹¹

Il passo significativo conseguente è descritto nel verbale del Consiglio di Facoltà del 22 gennaio 1975: scorrendo la ripartizione dei fondi della Facoltà, si vede che tra gli impegni di spesa risultano il calcolatore elettronico, della *Hewlett & Packard, HP 2100S* (per una cifra di L. 27.216.000) e l'*Honeywell G105* (per una cifra di L. 11.891.588).

Ancora, nel verbale del Consiglio di Facoltà del 13 ottobre del 1975, è presente un elenco di richieste riguardanti attrezzature didattiche e scientifiche, l'ultima delle quali consisteva in 600 milioni per il *Centro di Calcolo* della Facoltà, ed era pure annotato che il *Centro* era dotato di un calcolatore *Honeywell G105*, preso in fitto con contratto rescindibile annualmente; macchina che risultava però insufficiente a far fronte alle richieste di lavoro che cominciavano a pervenire da altri settori dell'Università, dal Comune di Salerno e dalla Regione Campania.

Nella riunione del Consiglio di Facoltà dell'11 novembre 1975, furono stabiliti i primi mandati riguardanti i professori del corso di laurea in Scienze dell'Informazione dell'Università di Salerno e i tecnici assunti come operatori presso l'Istituto di Scienze dell'Informazione. Ciò sia per la cura delle strutture che dovevano accogliere e far funzionare l'elaboratore *Honeywell G105*, come anche dell'addestramento del personale addetto, e sia per la conduzione del *Centro di Calcolo* per il periodo necessario a renderlo funzionante.

Da un altro verbale del maggio del 1976 si apprende che, in seguito alla decisione della Facoltà di affidare, per l'anno che correva, il funzionamento del *Centro di Calcolo* alla direzione dell'Istituto di Scienze dell'Informazione, il preventivo per le spese di funzionamento del suddetto Istituto subiva una notevole variazione, come di seguito riportato:

Canoni di manutenzione per il 1975-76:

-*HP 2100S* [Istituto di Scienze dell'Informazione, n.d.r.] L. 3.000.000

¹¹¹ Di ciò è fatto cenno nel volumetto *La fase istitutiva della Conferenza di Ateneo (luglio 1976 – gennaio 1977)*, Università degli Studi di Salerno – Segretariato generale per la Conferenza di Ateneo, Salerno, Arti grafiche Boccia, 1977, in appendice, a p. 207. Qui è specificato che il questionario fu preparato, congiuntamente, dagli Istituti di Sociologia (proff. Beccalli e Quintano) e di Scienze dell'Informazione (proff. Petraglia, Germano e Maggiolo Schettini) e fu elaborato (mediante analisi della coerenza, perforazione di schede, uscita delle prime sequenze semplici), nell'autunno del 1976, utilizzando il *Centro di Calcolo* (il personale tecnico e alcuni studenti si prestarono per l'operazione di perforazione delle schede) nonché il programma predisposto opportunamente dal prof. Gennaro Petraglia (il quale, laureato in Chimica – ma la circostanza non dovrebbe ormai destare meraviglia, per quanto descritto nelle pagine precedenti – all'Università di Napoli, aveva cominciato a interessarsi dei calcolatori proprio per le esigenze della ricerca in chimica). È pure aggiunto, nel volumetto, che presso il Segretariato generale per la Conferenza di Ateneo erano disponibili le “distribuzioni di frequenza” riguardanti i singoli quesiti.

-Perforatrici	L. 1.259.916
-IBM EXEC. (Centro di Calcolo)	L. 36.000
-IBM 82 ISI [dove ISI sta per Istituto di Scienze dell'Informazione, n.d.r.]	L. 36.000
-AB DICK offset	L. 260.000
-Calcolatrice Olivetti	L. 38.000

(Per l'AB DICK offset vi è da precisare che esso era un ciclostile ad inchiostro le cui matrici si componevano mediante macchina da scrivere).

Nel verbale del Consiglio del 10 marzo 1976 era stato già specificato che l'Istituto di Scienze dell'Informazione disponeva di un calcolatore HP 2100S (acquistato) e gestiva, per conto della Facoltà, il Centro di Calcolo (dove vi era l'Honeywell G105, preso in fitto) a disposizione per le esigenze di didattica e di ricerca di tutta la Facoltà.

Il 6 luglio del 1976, la Facoltà, accogliendo la proposta del professore decano, E.R. Caianiello, nominò una commissione con il mandato di accertare le condizioni di funzionamento del Centro di Calcolo e di predisporre uno schema di proposte di sviluppo da sottoporre alla discussione in Facoltà entro la fine di quell'anno accademico. Nella stessa data, venne data lettura di una duplice offerta della ditta Honeywell che proponeva, in primo luogo, di sostituire, mantenendo la formula dal fitto, il calcolatore G105 –allora in uso, si è detto, presso il Centro di Calcolo della Facoltà– con un H 62/40 (che veniva costruito, a Pregnana milanese, nei laboratori della società Olivetti), la cui configurazione poteva così essere riassunta:

- Memoria centrale: 64 Kbytes;
- Unità disco: 11,6 Mbytes;
- Stampante parallela a 200 linee al minuto;
- due unità di cassette magnetiche.

La ditta Honeywell offriva, ancora, l'ampliamento del sistema a 128 Kb, a cui aggiungeva un terminale video sincrono VIP 7750 con la fornitura aggiunta di un sistema operativo GCOS, un COBOL,¹¹² un FORTRAN¹¹³ e del software applicativo.

¹¹² La sigla GCOS deriva da *General Comprehensive Operating System* e denota una famiglia di sistemi operativi (i primi esemplari furono sviluppati dalla *General Electric* a partire dal 1962); originariamente la sigla era GECOS, che sta per *General Electric Comprehensive Operating Supervisor*. Il nome COBOL deriva da *Common Business Oriented Language*, ossia "linguaggio orientato alle applicazioni commerciali comuni". È uno dei primi linguaggi di programmazione ad essere stato sviluppato. Progettato nel 1959, ha subito continue evoluzioni: con l'ISO/IEC 1989-2002, iniziato nel 1989 e terminato nel 2002, si è giunti allo standard internazionale definitivo, tuttora in uso.

¹¹³ Il FORTRAN deriva da *Formula Translation* (o *Translator*); è uno dei primi linguaggi di programmazione, sviluppato a partire dal 1954; il compilatore (si veda nota 116) fu disponibile dal 1957. Il FORTRAN è un linguaggio progettato principalmente per il calcolo scientifico e numerico, e ancora oggi molto utilizzato.

L'H 62/64 era più potente dell'elaboratore G105 nello svolgere le funzioni primarie e, in più, permetteva la gestione delle linee telefoniche.

La doppia offerta fu accettata nel luglio del 1976 ed in definitiva il sistema risultava composto di *unità centrale con memoria principale da 128 Kb*, due unità di *lettura/registrazione* con cassette magnetiche, *consolle operativa*, *stampante parallela da 200 linee al minuto*, *sottosistema a dischi magnetici tipo MSUO112* comprendente un'unità a due moduli di cui uno fisso e uno rimovibile con capacità complessiva da 11 Mb, *terminale video* sincrono VIP 7750 con dispositivo per il collegamento locale di una linea sincrona, *software*, *sistema operativo GCOS*, *COBOL*, *FORTRAN*, perforatrice, quadro elettrico, una seconda unità a disco tipo MSUO112 fuori contratto di locazione, *Data Entry DE 520*, lettore di schede CR 300 forniti, provvisoriamente, in locazione gratuita dalla società Olivetti.

In conclusione, tra la fine del 1976 e gli inizi del 1977, nella dotazione della Facoltà di Scienze, e quindi dell'Università di Salerno, erano presenti *tre* calcolatori: l'HP 2100S per Scienze dell'Informazione, posti presso la sede della Facoltà, nella città di Salerno, via Vernieri 42, l'H 62/40 per il *Centro di Calcolo*, ancora in Salerno, nei locali (appartenenti all'*Opera universitaria*) di via Zottoli, e un HP 2100A acquistato e installato originariamente pur'esso presso la sede della Facoltà, in via Vernieri, al servizio del *Biennio di Ingegneria*.¹¹⁴

Oggi, presso il *Dipartimento di Informatica e Applicazioni* "R.M. Capocelli" dell'Università di Salerno, è ancora conservato il calcolatore HP 2100A – acquistato per il *Biennio di Ingegneria* e poi trasportato nella nuova sede della Facoltà di Scienze, a Baronissi e di qui a Fisciano, sede attuale –, con il corrispondente *loader* (caricatore) costituito da una banda (cioè un nastro) perforata del tipo di quello usato per telescriventi (non portava ancora l'unità a disco). È conservato pure, presso il D.I.A., l'HP 2100S (che costituisce una forma più evoluta dell'HP 2100), installato, in origine, nei locali di via Vernieri, come si è detto. Questo secondo calcolatore, che ha il caricatore fatto di un'unità disco a unico piatto, è micro-programmabile grazie alla possibilità di accedere direttamente alla memoria tramite un'opportuna pulsantiera.¹¹⁵ Esso porta al suo interno un generatore *Eprom* ed è stato il primo computer ad essere provvisto di *auto-loader*, e perciò capace di partire da solo.

Questi primi computer, costruiti negli anni Settanta, erano macchine fisicamente di grandi dimensioni che funzionavano grazie ad una *consolle* (esse erano conservate, insieme alle macchine stesse, al D.I.A. ma durante l'ultimo trasloco, presso la sede di Fisciano, sembra che siano andate perdute). L'addetto alla programmazione, ovvero il *programmatore*, scriveva il programma e poi provve-

¹¹⁴ Responsabile ne era il professore ingegnere Michele Pappalardo.

¹¹⁵ Progettare l'unità di controllo come un programma che implementa le istruzioni macchina facendo uso di istruzioni più semplici (*microistruzioni*) prende il nome, come si sa, di *microprogrammazione*.

deva ad avviarlo direttamente dalla *console*. Il *programma* veniva prima di tutto caricato manualmente in memoria, tramite gli interruttori del pannello frontale, a partire da un *nastro perforato* o da una *scheda perforata*. Mentre il programma era in esecuzione, il programmatore (che aveva, quindi, anche funzione di operatore) poteva controllarne l'esecuzione attraverso le luci sul display della console. Se venivano riscontrati errori, il programmatore poteva fermare l'esecuzione del programma, esaminare i contenuti della memoria, e rimuovere gli eventuali errori dal programma, facendo tutto direttamente dalla console. I dati, infine, potevano essere stampati, o registrati su carta o su scheda.

Per quanto riguarda l'*H 62/40*, acquistato per il *Centro di Calcolo*, esso fu spostato nella nuova sede del *Centro*, a Baronissi, ma, ancora prima del recente trasferimento a Fisciano, presso il *Dipartimento DIA*, era presente, a Baronissi, il solo lettore di *schede perforate Olivetti CR 300* (concesso, a suo tempo, in comodato d'uso dalla società *Olivetti*), necessario per trasferire i dati (per esempio, la "Banca dati" riguardante l'*Opera universitaria*) dal supporto a *schede perforate* nella memoria dell'*H 62/40* il quale funzionava sia a dischi che con le cassette magnetiche a nastro, le allora molto diffuse *Stereo 7*, usate comunemente per ascoltare musica.

Con il passaggio alla sede di Baronissi, gli studenti dei primi anni lavoravano con le *schede perforate* programmabili, mentre quelli che dovevano preparare la tesi di laurea potevano accedere ai cosiddetti "computer nobili" prima citati, e cioè agli *HP* e poi al calcolatore *H 62/40*, quest'ultimo condiviso con gli altri studenti.

Successivamente, vennero acquistati, per la generalità degli studenti, circa 15 calcolatori *AIM 65*, costruiti dalla *Rockwell*, i quali erano in grado di programmare in *Assembly*¹¹⁶ mentre, restituito l'*H 62/40* alla *Honeywell*, venne acquistato il *Digital PDP-11* che fu il primo *minicomputer* dotato di *disk-pack* (pacchetto di dischi), caratteristico per avere schede a logica integrata.

Di lì a poco, le "macchine" per la ricerca e la didattica furono di tipo distinto. Per la ricerca si passò ai sistemi a *multi-processori*, per la didattica ai *Personal IBM a floppy-disk* e poi ai *Personal computer XT* della *IBM*.

¹¹⁶ Com'è noto, i linguaggi di programmazione possono essere suddivisi in tre categorie: *linguaggi macchina*, *linguaggi assembly* e *linguaggi di alto livello*. Ogni computer può comprendere direttamente solo il proprio linguaggio macchina, strettamente correlato con la progettazione dell'hardware del computer. Man mano che i computer sono divenuti più popolari, i programmatori hanno cominciato ad usare delle abbreviazioni (simili all'inglese) per rappresentare le operazioni elementari del computer. Tali abbreviazioni hanno costituito le basi per i *linguaggi assembly*. Per convertire in linguaggio macchina i programmi scritti in *assembly*, sono stati ideati i *programmi traduttori* chiamati *assembler*. Per accelerare il processo di programmazione, sono poi stati sviluppati programmi ad alto livello, i cui programmi traduttori sono stati chiamati *compilatori*.

3.3. *Gli Hewlett-Packard 2100A e 2100S, e il PDP-11*

La *Hewlett-Packard*, multinazionale statunitense dell'informatica, nata come produttrice di componenti elettroniche, fu fondata nel 1939 due ingegneri elettronici laureatisi a Stanford, in California: William Hewlett (1913-2001) e David Packard (1912-1996). La prima sede della società da loro creata fu un piccolo garage in legno, posto sul retro della casa di Packard, a Palo Alto vicino Santa Clara (California), luogo che, nel 1987, è stato dichiarato monumento nazionale dallo stato californiano.

Il primo prodotto dell'azienda fu un oscillatore audio, l'*HP 200A*, che Walt Disney utilizzò, nel 1940, per verificare la sonorizzazione di *Fantasia*, il lungometraggio d'animazione che per primo fece uso della stereofonia nei "cartoni animati" (*cartoon*). Da notare, come curiosità, il valore del numero che compone la sigla dell'apparecchio: i due ingegneri scelsero appositamente di numerare il componente col numero 200 in maniera che non apparisse come il primo prodotto da essi costruito ma si avesse l'impressione che in precedenza fossero stati realizzati altri modelli.

La *Hewlett & Packard* è riconosciuta quale fondatrice simbolica delle industrie comprese nella *Silicon Valley* (il nome, ideato nel 1971 dal giornalista Don C. Hoefler, si riferisce alla parte meridionale della *San Francisco Bay Area*; il nome dato alla zona deriva dalla composizione del termine *Silicon*, dovuto proprio alla fortissima concentrazione di industrie legate ai semiconduttori, costruiti in silicio, e ai computer, e da *Valley*, dal nome della località, *Santa Clara Valley*).

La *Hewlett & Packard* è da alcuni riconosciuta come produttrice del primo *personal computer*, etichettato come *HP 9100A*, del 1968, che fu chiamato *desktop calculator* perché, come dichiarò Bill Hewlett: "Se lo chiamassimo computer, sarebbe rifiutato dai nostri clienti perché non assomiglia a un IBM. Abbiamo così deciso di chiamarlo *calcolatore*".

Gli *HP 2100* costituiscono, dal canto loro, una serie di *minicomputer* prodotti dalla *Hewlett-Packard* tra la metà degli anni Sessanta e i primi anni Ottanta del secolo scorso, ad iniziare dal *2116A*, il primo modello della serie, che fu sviluppato negli anni Sessanta ed era un computer per utilizzi generici.

Prima di arrivare agli *HP 2100*, la *Hewlett & Packard* aveva introdotto sul mercato, nel 1967, il poco fortunato *2115A*, una variante a costo ridotto del *2116A*, con solo 8 accessi di *I/O*, ad alimentatore esterno economico e con un pannello frontale simile all'*HP2116*. Nel 1968, fu lanciato il *2114A* come un'ulteriore variante, a costo ulteriormente ridotto rispetto al precedente, che era privo, però, di alcune opzioni di cui erano dotati gli altri *minicomputer*.

Nel 1975, la *Hewlett & Packard* introdusse il *BPC*, il primo *microprocessore* al mondo a 16 bit. Il *BPC* di solito, ma non sempre, era contenuto in un modulo di ceramica ibrido con *chip EMC (Extended Math. Controller)* e *IOC (I/O controller)*, i quali aggiungevano istruzioni di matematica e di *I/O*.

La differenza principale tra l'architettura originale del *2116* e il microprocessore *BPC* consisteva nel fatto che quest'ultimo permetteva di incrementare la capacità di memoria da 32 Kb a 64 Kb. Il *BPC* fu usato per una vasta gamma di *HP-computer* fino agli anni Ottanta del secolo ora trascorso.

Le *HP 2100* sono state tra le prime macchine con architettura a 8 e 16 bit, e si dice siano state ispirate al *PDP-8*, di cui si parlerà più oltre.

Sfogliando le pagine del "Reference Manual" dell'*HP 2100A*, per capirne le caratteristiche, si legge:

"L'*HP 2100* è un elaboratore compatto, che offre un ampio insieme di potenti funzionalità, *interfacce estendibili* ed un *software modulare*. Le sue caratteristiche standard includono memoria con controllo della parità, la memoria e l'*I/O* sono protetti per vari ambienti di esecuzione, gestisce l'*interrupt* per la mancanza di corrente elettrica con *restart* automatico. Le caratteristiche opzionali includono due canali di accesso diretto alla memoria, *input/output* "multiplexato", un pannello di controllo e l'interfaccia di *I/O*. I sistemi *multiprogrammabili* permettono che diversi utenti di vari terminali utilizzino lo stesso computer".

Il *PDP-11*, nato nel 1970 e prodotto dalla *DEC (Digital Equipment Corporation)*, divenne un *minicomputer*¹¹⁷ di riferimento per molti anni, prodotto fino al 1990 e riprodotto in diversi paesi dell'ex Blocco Comunista dell'Est europeo.

La *DEC* fu fondata nel 1957 a Maynard, nel Massachussets, da Kenneth Olsen (1926) e Harlan Anderson (1929), tecnici del *MIT Lincoln Laboratory*, e inizialmente s'era concentrata sulla produzione di componenti elettroniche; fu solo tre anni dopo che l'azienda iniziò a costruire i suoi primi calcolatori che, invece di chiamarli "computer" (parola all'epoca riservata a quelle macchine gigantesche che occupavano intere stanze), preferì definirli *Programmed Data Processor*, da cui l'acronimo *PDP*.

La *DEC* è stata un'industria pionieristica del settore informatico negli Stati Uniti d'America. Inizialmente questa ditta utilizzava la sigla menzionata che però fu presto sostituita dalla parola *Digital* per evitare una disputa sul marchio con la *Dairy Equipment Company* di Madison, nel Wisconsin.

Nel 1961 la *Digital* cominciò ad avere bilanci in attivo, così decise di iniziare la costruzione del suo primo computer, il *PDP-1*, capostipite di una lunga se-

¹¹⁷ Un *minicomputer* si può definire come un computer con prezzo e prestazioni intermedi fra un *mainframe* e un *microcomputer*, con la possibilità di accesso contemporaneo da parte di più utenti. Per consuetudine, viene definito *mainframe* un computer grande e dotato di elevata capacità di elaborazione, in grado di supportare l'utilizzo contemporaneo da parte di centinaia di utenti il cui accesso avviene di solito mediante terminale. Il termine letteralmente significa "telaio principale", ed è anche usato in campo elettronico per indicare un'apparecchiatura predisposta ad essere accoppiata elettricamente a svariati accessori facenti parte di un unico sistema. Un *microcomputer* è un computer generalmente dotato di un singolo processore, di costo abbastanza limitato da poter essere acquistato e utilizzato da un singolo utente, inoltre occupa generalmente poco spazio. Di questa famiglia fanno parte i *personal computer* e le *consolle* per videogiochi.

rie di computer dalle dimensioni e dai costi ridotti: da ottantacinquemila a centoventimila dollari a confronto del prezzo di più di un milione a cui vendeva la concorrenza; questi fattori ne assicurarono il successo in poco tempo.

In generale, la *Digital* si distinse sul mercato mondiale sia per il modello economico realizzato sia perché effettuava la pura e semplice vendita delle macchine, laddove l'*IBM* e le altre aziende offrivano prevalentemente in affitto i loro prodotti. (Nel picco di produzione, registratosi negli anni Ottanta, la *Digital* venne a collocarsi come la seconda azienda di informatica del mondo per le sue dimensioni poiché contava oltre centomila dipendenti. A titolo d'informazione, va segnalato che l'originaria *Digital* ha terminato il suo cammino autonomo nel 1988, quando è stata acquisita dalla *Compaq* sotto cui ha proseguito la propria attività con lo sviluppo delle sue piattaforme e dei sistemi operativi. In seguito, nel 2002, la *Compaq* è stata a sua volta incorporata nella *Hewlett-Packard*).

Altri fattori favorevoli dell'utilizzo dei *PDP* erano rappresentati, in particolare, sia dalla relativa facilità di implementazione e di interazione in *assembler* e sia dalla scrittura di *compilatori*, grazie a un *set* di istruzioni ridotto, e dall'*architettura*, per l'epoca molto "aperta", ideale quindi per collegare il *PDP* a periferiche di utenti terzi o a macchinari scientifici da laboratorio.

Nel corso degli anni, la *Digital* costruì numerosi modelli di *PDP*, dal *PDP-1* al *PDP-16* (ma non fu mai realizzato un *PDP-13*), sfornando nuovi esemplari per diversi decenni e replicando il successo con un'altra serie: quella dei *VAX*.

Il *PDP-1* fu progettato nel 1957 da Kenneth H. Olsen che aveva lavorato al *MIT*. Alcuni anni dopo, nel 1963, il *PDP-8* venne a rappresentare il primo modello di questo tipo di macchina ad essere commercializzato con successo; esso permetteva a singoli utenti di disporre di un vero e proprio computer da collocare nel proprio ufficio o in laboratorio. Il *PDP-8* aveva appena 4 Kb di memoria, ma il suo prezzo era molto basso rispetto alle macchine note fino a quel momento ed il suo uso piuttosto semplice. Esso, inoltre, era sufficientemente piccolo da poter entrare in un carrello da magazzino (aveva le dimensioni di un frigorifero) e la sua importanza storica consiste nel fatto che è stato il primo computer che poteva essere acquistato come valida alternativa alla necessità di ricorrere ai grandi centri di elaborazione dati per poter svolgere compiti specifici, tanto che oggi il *PDP-8* è generalmente considerato il primo *minicomputer*. Le ultime versioni del *PDP-8* sono state ancora prodotte fino alla metà degli anni Ottanta. L'ultima macchina marcata con il nome *PDP* fu la *PDP-16* costruita nel 1972.

Tra tutti i modelli di *PDP*, il *PDP-10* si distinse in modo particolare, tanto da diventare uno dei sistemi informatici più usati della seconda metà degli anni Sessanta. Sul *PDP-10* furono sviluppati per la prima volta molti degli applicativi tuttora in uso, come *EMACS* o *TEX*¹¹⁸ e, soprattutto, fu uno dei primi quattro

¹¹⁸ L'*EMACS* (*Editor MACroS*) è un editor di testo libero e versatile. È stato sviluppato originariamente da Richard Stallman nel 1975. Il *TEX*, dalla radice delle parola greca τέχνη e pronuncia-

sistemi della costituenda rete *ARPAnet*, l'antesignana di *Internet*. La rete ebbe inizio con l'interconnessione tra i laboratori di ricerca delle Università della California, Stanford e Santa Barbara, e dello Utah che utilizzava, appunto, un *PDP-10*. La connessione principale dell'*ARPAnet* era costituita da una serie di *minicomputer Honeywell DDP-516* con 12 Kb di memoria, chiamati *IMP (Interface Message Processors)*; agli *IMP* venivano connessi i computer convenzionali dei vari siti. Il 2 settembre del 1969 il primo computer connesso al nodo *IMP* della rete fu quello *CCN (Campus Computing Network)* della *University of California at Los Angeles (UCLA)*. In poche settimane il primo *IMP* dell'*UCLA* fu seguito da quelli dello *Stanford Research Institute (SRI)*, della *University of California at Santa Barbara (UCSB)* e della *University of Utah*. Fin dall'inizio fu necessario mantenere una architettura molto aperta e indipendente dal sistema operativo, in quanto i computer e i relativi sistemi operativi presenti in questi siti erano tutti diversi (rispettivamente, un *SDS Sigma 7* con sistema operativo *SEX*, un *SDS 940* con sistema operativo *Genie*, un *IBM 360/75* con *OS/MVT*, e, appunto, un *DEC PDP-10* con *TENEX*¹⁹).

Inoltre, in seguito allo sviluppo dei moderni circuiti integrati, i *PDP* potevano essere assemblati in contenitori non molto più grandi di quelli di un *PC* moderno.

Il *Digital PDP-11* fu il successore del *PDP-8*. Aveva caratteristiche innovative, ed era più facile da programmare rispetto ai suoi predecessori. Gradito dai programmatori, fu poi sostituito dal *VAX-11* a 32 bit, che ne fu una estensione.

Il *PDP-11* fu il computer su cui svolsero gran parte del loro lavoro due ricercatori dei laboratori *Bell*. Infatti, la storia del *PDP-11* è strettamente legata alla storia della nascita del sistema operativo *UNIX*. Nel 1965, i *Bell Laboratories* della *Bell Telephone*, in accordo con la *General Electric* e il *Project MAC* del *MIT* di Boston, diedero ad un gruppo di programmatori il compito di costruire il sistema operativo *MULTICS (MULTIplexed Information and Computing Service)*. Tale sistema operativo era scritto in linguaggio *PL/I (Programming Language number 1)*, sviluppato dall'*IBM* nel 1964) e avrebbe dovuto servire centinaia di utenti utilizzando un computer di basse prestazioni per contenere i costi.

Il gruppo di programmatori (costituito da Ken Thompson, Dennis Ritchie, Doug McIlroy, Joseph F. Ossanna) del *Computing Science Research Center*, durante il 1969, propose ai *Bell Labs* di acquistare un computer di media potenza per sviluppare in proprio un sistema operativo sulle orme di *MULTICS*, ma le richieste di acquisto di nuove macchine per il piccolo gruppo vennero bocciate. Thompson, allora, trovò un piccolissimo *PDP-7* con 8 Kb di memoria, utilizza-

to "tec", è un programma di tipografia digitale, o *Typesetting*, adatto alla stesura di testi matematici e scientifici; è stato creato da Donald Knuth nel 1978.

¹⁹ Il *Tenex* fu uno dei primi sistemi operativi con richiesta di paginazione per il *PDP-10* ed ebbe una grande influenza sui successivi sistemi a condivisione del tempo.

to come processore grafico per un terminale *Graphic-II*. Egli cominciò portando sul *PDP-7* (con un *cross-assembler* che girava sul *GE-635* sotto *GECOS*), in *assembler*, un gioco di sua invenzione, *Space Travel*, scritto inizialmente su *MULTICS* e poi tradotto in *FORTRAN* per il sistema operativo *GECOS*. Durante l'estate del 1969 egli decise di implementare su questa macchina le idee fino allora emerse, sviluppando una implementazione che però non poteva ancora definirsi un *sistema operativo*. Già da allora, però, era chiaramente delineato il concetto di processo, ed era presente una piccola serie di *utility* per creare, copiare, stampare e cancellare file. Furono sviluppati anche un *interprete comandi* ed un programma per generare codice macchina (un *compilatore*) per *PDP-7*. Tale implementazione venne poi riscritta in una forma che potesse sembrare un sistema operativo, con le *utility* che divennero la *shell*, l'*editor* e l'*assembler*. Tramite l'*assembler*, la programmazione del *PDP-7* non richiedeva più l'uso del sistema *GECOS* e della produzione di nastri perforati. A questo punto Ritchie si unì al progetto.

Nel 1970, il collega Brian Kernighan suggerì scherzosamente per il nuovo sistema il nome *UNICS* (*UNiplexed Information and Computing Service*), gioco di parole su *MULTICS*¹²⁰: infatti, se *MULTICS* era un sistema operativo multiutente (Multiplexed), il nuovo sistema di utenti ne gestiva a malapena uno (*Uniplexed*). Il gioco di parole era però doppio, perché la parola si pronunciava esattamente come "eunuchs" (eunuco), chiara allusione alla mancanza di attributi del nuovo sistema. In seguito, poi, assunse il nome di *UNIX*.

Nel 1970, il *PDP-7* era ormai un computer obsoleto. Doug McIlroy e Lee McMahon furono convinti a comprare, per circa 65.000\$, il nuovissimo *Digital PDP-11*, talmente nuovo che i dischi non erano ancora disponibili, così che il trasporto di *UNIX* sul *PDP-11* poté essere effettuato solo qualche mese dopo. Nella primavera del 1971, *UNIX* sul nuovo *PDP-11* era in grado di supportare tre utenti – impiegati del reparto brevetti dei Bell Labs – su un sistema dotato di 24 Kb di core memory (16 Kb per il sistema, 8 Kb per gli utenti) e un disco da 512 Kb.

¹²⁰ Il sistema operativo *MULTICS* fu ideato presso l'*MIT* come naturale estensione di *CTSS*. Il *CTSS* (*Compatible Time-Sharing System*) era stato progettato presso l'*MIT* come sistema sperimentale a condivisione del tempo che poteva supportare fino a 32 utenti interattivi. Agli utenti veniva fornito un gruppo di comandi interattivi che permetteva loro di manipolare i file, di compilare ed avviare i programmi tramite un terminale. Il *CTSS* rimase in uso fino al 1972. Il *CTSS* e gli altri sistemi a condivisione del tempo del primo periodo sortirono un certo successo, tanto che si provvide a procedere alla creazione di nuovi sistemi di maggiori dimensioni e con migliori prestazioni. Fu così che, divenuti disponibili computer più grandi, gli ideatori del *CTSS* decisero di creare il *MULTICS*, dotato di una funzione di sistema per la condivisione del tempo mediante cui i grandi sistemi di computer sarebbero stati connessi da cavi telefonici a terminali negli uffici e nelle case in tutta la città. *MULTICS*, che era scritto quasi interamente in *PL/I*, comprendeva circa 300.000 righe di codice. Fu esteso ad un sistema multiprocessore, permettendo ad una *CPU* di essere messa fuori servizio per la manutenzione mentre il sistema continuava a funzionare.

Parallelamamente a *UNIX*, sempre sul *PDP-11*, proseguì anche lo sviluppo del *C* che, nel 1973, permise di riscrivere in questo linguaggio (e far diventare portabile) il *kernel Unix*. Nel 1971, Thompson aveva tentato di creare un compilatore Fortran sul *PDP-7*, ma c'aveva rinunciato dopo poco. Ideò quindi un semplicissimo linguaggio ad alto livello che chiamò *B* e che funzionava sul *PDP-7*, ma che risultava inadeguato. Anche quando arrivò il *PDP-11*, l'idea di trasportare *UNIX* sulla nuova macchina tramite un linguaggio ad alto livello venne scartata, a causa delle ridotte performances del codice *B*.

Ma, sul *PDP-11*, il *B* venne molto più usato che in precedenza così che emersero le limitazioni del linguaggio, tanto che Dennis Ritchie apportò numerose modifiche al fine di migliorarlo, modificando il nome del linguaggio in *C*, con il quale divenne famoso.

Nel 1973, Thompson e Ritchie riscrissero il *kernel* di *UNIX* in *C*, e in seguito anche tutti i comandi utente e le utility. L'utilizzo di un linguaggio ad alto livello come il *C* nella scrittura del *kernel* permise poi il trasporto del sistema operativo su macchine di differente architettura, la prima delle quali fu l'*Interdata 8/32* nel 1977, seguita dal *porting* su *VAX-11/780*, che ebbe grandissimo successo.

Il modello di base del *PDP-11* venne continuamente aggiornato affinché potesse adoperare le nuove tecnologie. Nell'ultimo periodo, comunque, l'architettura a 16 bit poneva dei limiti non superabili mediante modifiche e aggiunte. Mentre alcuni modelli potevano supportare spazio più ampio di indirizzamento fisico usando hardware specifico, tutti i programmi erano limitati a uno spazio virtuale di indirizzamento a 16 bit che gestiva al più 64 Kb di memoria. Quando divennero disponibili economici *VLSI* chip di memoria, nel 1980, il *PDP-11* software non si rivelò in grado di usare facilmente grande quantità di memoria.

Il programma *Hello, world!* su *PDP-11* risultava scritto così:

```
.TITLE HELLO WORLD
.MCALL .TTYOUT,.EXIT
HELLO:: MOV #MSG,R1 ;STARTING ADDRESS OF STRING
1$:  MOVB (R1)+,R0 ;FETCH NEXT CHARACTER
    BEQ DONE ;IF ZERO, EXIT LOOP
    .TTYOUT ;OTHERWISE PRINT IT
    BR 1$ ;REPEAT LOOP
DONE: .EXIT
MSG:  .ASCIZ /Hello, world!/
.END HELLO
```

I comandi per compilare e mandare in esecuzione il programma erano i seguenti:

```
.MACRO HELLO  
ERRORS DETECTED: 0  
.LINK HELLO  
.R HELLO  
Hello, world!
```

Il sistema del centro di controllo della metropolitana a Melbourne, Australia, ancora oggi regolarmente in funzione, gira su un sistema operativo scritto in *Swedish PASCAL* utilizzato per la creazione delle tabelle orarie dei treni e nei display per le informazioni agli utenti, su un *PDP-11*. Molti centri di ricerca ancora utilizzano il *PDP-11* regolarmente per gli strumenti di controllo e la raccolta di dati.



Il calcolatore *Digital PDP-11*, conservato presso il Dipartimento di Informatica e Applicazioni "R.M. Capocelli" dell'Università degli Studi di Salerno.



Il calcolatore *HP 2100S*, conservato presso il Dipartimento di Informatica e Applicazioni "R.M. Capocelli" dell'Università degli Studi di Salerno.



Il calcolatore *HP 2100A*, conservato presso il Dipartimento di Informatica e Applicazioni "R.M. Capocelli" dell'Università degli Studi di Salerno.

Ringraziamenti

Un vivo ringraziamento si desidera porgere al **Dipartimento di Informatica e Applicazioni (D.I.A.) “R.M. Capocelli”** dell’Università di Salerno – nelle persone dell’ex direttore prof. *Clelia De Felice* e dell’attuale, prof. *Alberto Negro* – per aver incoraggiato, in particolare, lo studio dei “computer storici” ivi custoditi.

Un grazie va, ancora, ai professori, dell’Università di Salerno, *Enrico Fischetti* e *Gennaro Petraglia*, e al signor *Giuseppe Cassiani*, del D.I.A., per aver messo a disposizione qualche piccola, personale “reliquia” risalente ai primi anni del corso di laurea in Scienze dell’Informazione.

Una conferenza registrata di Ennio De Giorgi

Nota di Luciano Carbone* e Riccardo De Arcangelis†

Presentata dal socio Luciano Carbone
(Adunanza del 13 aprile, 2007)

Key words: transcription of conference, n -body problem, celestial mechanics and regularization

Abstract - In this work, we give a transcription of a recorded conference held by Ennio De Giorgi in Naples on May 25th, 1995.

Riassunto - In questa nota viene riportata la trascrizione di una conferenza di Ennio De Giorgi, tenuta a Napoli il 25 maggio 1995 e che venne registrata.

1 - INTRODUZIONE

Il 25 maggio 1995 Ennio De Giorgi¹, alle ore 12,30, tenne a Napoli nel complesso universitario di Monte S. Angelo, nell'ambito di un convegno in occasione del ritiro dall'insegnamento di Carlo Ciliberto², una conferenza dal titolo *Stabilità, instabilità e approssimazione di alcuni problemi di evoluzione*.

*Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Matematica e Applicazioni Renato Caccioppoli, via Cintia, Complesso Monte S. Angelo, 80126 Napoli. E-mail: carboluc@unina.it

†Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Matematica e Applicazioni Renato Caccioppoli, via Cintia, Complesso Monte S. Angelo, 80126 Napoli. E-mail: dearcang@unina.it

¹Per notizie su De Giorgi (1928-1996) si vedano [Ambrosio *et al.*, 2006] e [Sbordone, 1997]; una selezione delle sue opere matematiche è in [De Giorgi, 2006]; una raccolta dei suoi contributi su temi civili e culturali è in [De Giorgi, 2001]; per una bibliografia su quanto scritto su di lui si veda [De Cecco *et al.*, 2004]; per varie testimonianze si vedano [Guerraggio, 1998] e [De Cecco *et al.*, 2004].

²Su Carlo Ciliberto (1923-2004) si vedano [Bruno *et al.*, 1997], [Bruno, 2007] e [Toma, 2001].

La richiesta da parte dei curatori ai conferenzieri dei loro contributi per gli atti del convegno (cfr. [Bruno *et al.*, 1997]) subì dei ritardi. A De Giorgi, nel frattempo, era stato sollecitato un contributo in onore di John Nash³ dal comitato editoriale della rivista *Duke Mathematical Journal*. Così egli pubblicò su tale rivista una nota nella quale raccoglieva numerose sue congetture su problemi di evoluzione. In essa inserì anche una versione rielaborata della conferenza tenuta a Napoli ([De Giorgi, 1995]).

Agli atti del convegno, allora, contribuì con un lavoro assai blandamente legato alla conferenza tenuta ([De Giorgi, 1998]).

Di recente è stata ritrovata, grazie all'intervento della professoressa Teresa Bruno, una registrazione di tale intervento in buono stato di conservazione, della durata di circa 40 minuti. Inoltre il professor Luigi M. Ricciardi ha messo gentilmente a disposizione due fotografie (fotografie 1 e 2), tratte dal suo archivio personale, che ritraggono De Giorgi durante la conferenza situato davanti alle lavagne sulle quali sono presenti delle formule ben leggibili.

Si è potuto allora procedere alla trascrizione del discorso. Essa ha presentato talune difficoltà legate essenzialmente al fatto che l'oratore utilizzava un microfono (collegato al registratore) impugnato con la mano sinistra. Nel momento in cui scriveva alla lavagna delle formule, la sua posizione rispetto al microfono tendeva a variare e venivano così provocate delle oscillazioni foniche. Un'altra difficoltà nasceva dal fatto che, come è d'uso, scrivendo delle formule solo talvolta De Giorgi le leggeva per intero, perlopiù accennava a parti di esse.

La conferenza così ricostruita sembra avere un certo interesse perché, come accennato, presenta uno stato di elaborazione del materiale meno evoluto di quello offerto dalla nota sul *Duke*. Essa consente perciò di valutare i processi di approfondimento e rielaborazione ai quali De Giorgi sottoponeva, con lavoro incessante, le sue intuizioni.

La trascrizione pertanto viene qui presentata unitamente alle due fotografie correlate.

2 - CRITERI DI EDIZIONE

Poiché De Giorgi cercava di rappresentare verbalmente con la massima esattezza possibile le sue riflessioni, si è preferito dare una trascrizione che

³Le vicende di John Nash sono ben note sia in virtù del conferimento del premio Nobel per l'economia che per il celebre film sulla sua vita. Su di lui il riferimento d'obbligo è [Nasar, 1998].

riproducesse esattamente il discorso pronunciato⁴.

Si sono lasciati così i suoi tipici intercalari (“diciamo”, “ecco”, “diciamo ecco”, “be’”...), varie ripetizioni e qualche anacoluto, legato essenzialmente ad un cambiamento di costruzione della frase pronunciata rispetto a quella pensata.

Tra parentesi quadre sono stati inseriti alcuni rari commenti sullo stato della registrazione, in corsivo e seguiti dall’espressione in tondo “n.d.c.”, e alcune poche aggiunte in tondo tese talora a rendere più fluida la lettura, talora a dare parti ricostruite congetturalmente.

Per quanto concerne la punteggiatura, essa è stata naturalmente introdotta dai curatori.

Si è cercato allora sia di riflettere le pause del discorso sia di salvaguardare l’uso logico della punteggiatura stessa.

Più precisamente, per quanto concerne il punto fermo ed il punto a capo, essi sono stati utilizzati per segnalare pause forti e molto forti, rispettivamente, nel discorso.

Solo nel caso di una pausa forte che precedesse una “e”, congiunzione coordinante tra due frasi, si è preferito non notarla esplicitamente.

I due punti sono stati utilizzati nel loro uso naturale di introduzione a enunciazioni o elenchi. L’uso naturale è stato rispettato anche per il punto esclamativo, il punto interrogativo, i trattini di inciso.

Alla virgola e al punto e virgola sono state invece attribuite funzioni più logiche che di notazione di pausa debole.

Per quanto concerne le formule, quelle pronunciate completamente da De Giorgi, mentre scriveva, sono state riportate sia a parole sia, tra parentesi uncinate, simbolicamente. Quelle invece solo parzialmente pronunciate sono state completate utilizzando le fotografie soprattutto ma anche le analoghe presenti in [De Giorgi, 1995]. Di esse è stata data la versione a parole integrata da aggiunte tra parentesi quadre, seguita dalla versione simbolica tra parentesi uncinate. Di una sola formula, infine, non letta per nulla da De Giorgi ma soltanto scritta e presente nella fotografia 2, si è data la versione simbolica inserita tra parentesi quadre.

Va notato esplicitamente che non si è cercato di riportare i vari toni utilizzati dall’oratore. I toni dominanti comunque sembrano essere due: un tono di natura descrittiva nella parte più strettamente matematica (un

⁴Vale la pena di notare che il contributo di De Giorgi in onore di Nash che riclabora la conferenza da lui tenuta a Napoli ([De Giorgi, 1995]) fu pubblicato in italiano e non, come è d’uso, in inglese.

po' accalorato durante la presentazione delle congetture), un caratteristico tono che assumeva al momento di considerazioni "sapienziali"⁵.

Segnaliamo esplicitamente che è stato impossibile ricostruire una formula cruciale utilizzata da De Giorgi nell'enunciare una congettura situata quasi alla fine della conferenza. Su di essa al momento si possono fare solo delle ipotesi.

3 - LA TRASCRIZIONE DELLA CONFERENZA

"[*lacuna nella registrazione, n.d.c.*]⁶ ... ruotano intorno a tre idee: l'idea di non linearità a cui corrisponde diciamo l'idea diciamo l'idea di non unicità in analisi, a cui corrisponde in calcolo numerico l'idea di instabilità e a cui corrisponde diciamo ecco in fisica l'idea di tipo caos, indeterminazione eccetera in fisica.

Credo che la crescita un po' nell'interesse per i problemi non lineari in analisi, per problemi di instabilità di procedimenti numerici in calcolo e per i problemi di caos, indeterminazione o poca dipendenza, dipendenza diciamo piuttosto capricciosa dai dati ecco sono in fondo diciamo ecco tre facce forse della natura del mondo su cui varrebbe la pena diciamo ecco di riflettere.

Naturalmente parlerò soltanto così di un piccolissimo aspetto diciamo ecco di questi problemi. Però ecco penso che in qualche modo ecco i matematici dovrebbero trovare ecco la via per comunicare alla gente il fatto che c'è un grande fervore di ricerca in analisi non lineare e queste ricerche non sono così un puro capriccio tecnico ma sono diciamo il riflesso o diciamo la preparazione – qualche volta la matematica riflette, qualche volta anticipa e prepara – di qualcosa diciamo ecco di generale per la cultura moderna: la coscienza diciamo che il mondo diciamo è molto meno prevedibile e molto meno controllabile di quanto non si potesse pensare secoli e secoli fa.

Analogamente problemi di stabilità analoga si potrebbero trovare anche in economia per esempio e in biologia, insomma nelle questioni in cui naturalmente nessuno ecco ha informazioni tali da poter fare un quadro diciamo ecco nella cultura contemporanea; però sentendo parlare diciamo

⁵L'aggettivo "sapienziale" era assai caro a De Giorgi e veniva da lui utilizzato per sottolineare gli aspetti più profondi e generali presenti nella ricerca deduttiva (cfr. vari contributi in [De Giorgi, 2001]).

⁶Va osservato che De Giorgi accompagnò l'inizio del suo discorso con un schema alla lavagna nel quale tracciò una mappa concettuale dei rapporti tra non linearità, instabilità, caos e indeterminazione. Un frammento di questo schema può essere scorto nella fotografia 2, sulla lavagna superiore.

varie persone amiche ecco uno può sentire diciamo ecco una certa analogia tra problemi, difficoltà, prospettive che si presentano diciamo così in molti rami della scienza.

Ecco, secondo me, appunto è un problema molto difficile – non si sa bene ecco se il problema è tecnico, divulgativo –; in qualche modo penso che un problema che i matematici dovrebbero trovare il modo non dico di risolvere, ma almeno di enunciare e di formulare un po' meglio, è proprio questo problema ecco: vedere quanto la matematica diciamo ecco influenza ed è influenzata da questi nuovi sviluppi diciamo di tutta la cultura, di tutto il nostro modo di vedere il mondo.

Naturalmente ecco io mi limiterò diciamo ecco a presentare alcuni problemi semplicissimi in cui però già si intravedono diciamo ecco questi fenomeni di non linearità, instabilità, forse caos ed indeterminazione. E per far questo comincio con l'osservare un fenomeno abbastanza frequente in matematica che si presenta nei vari rami in forme diverse.

Noi abbiamo sostanzialmente una funzione $f(x)$ dove x può rappresentare lo stato iniziale del mondo, l'universo fisico, la situazione dell'economia oppure degli operatori eccetera.

Abbiamo in realtà una funzione $f(x)$ difficile da calcolare, poco stabile, poco trattabile. Ecco allora volendo lo stesso diciamo dire qualcosa sostituiamo a questa funzione una funzione $[g_\varepsilon]$ che dipende da un parametro ε maggiore di zero che può avere molti significati – perturbazione aleatoria, vischiosità, attrito eccetera – che invece è un po' più stabile, più facile a calcolare, con dipendenza dai dati abbastanza continua. Dopodiché cerchiamo di vedere se per ε [che] tende a zero in qualche senso $g_\varepsilon(x)$ tende a f .

Più o meno molte forme di soluzioni deboli, generalizzate eccetera possono essere ricondotte in fondo a questo schema: avere un qualche problema difficile da trattare, magari difficile anche da definire correttamente $f(x)$; sostituirgli un problema facile da definire, facile da trattare $g_\varepsilon(x)$ e poi, siccome ovviamente le difficoltà insomma che si eliminano prima si ritrovano dopo, andare a vedere come si comporta questa g_ε quando ε tende a zero. Ecco questi sono secondo me fenomeni diciamo così che si presentano in forme diverse in molti rami della matematica pura e applicata, e io presenterò un solo esempio così attualmente ancora diciamo non completamente chiarito, che pure diciamo si richiama alla meccanica più classica, le leggi di Newton.

Per fare questo cominciamo a considerare le equazioni classiche di Newton.

Prendiamo il problema degli n corpi; mettiamo nello schema diciamo dei corpi strettamente puntiformi.

Quindi abbiamo n corpi le cui posizioni iniziali in un certo istante t egual 0 sono x_1, \dots, x_n [leggasi $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n$, n.d.c.], le cui velocità iniziali nell'istante t egual 0 sono v_1, \dots, v_n [leggasi $\bar{v}_1, \dots, \bar{v}_n$, n.d.c.], e le cui masse sono m_1, \dots, m_n .

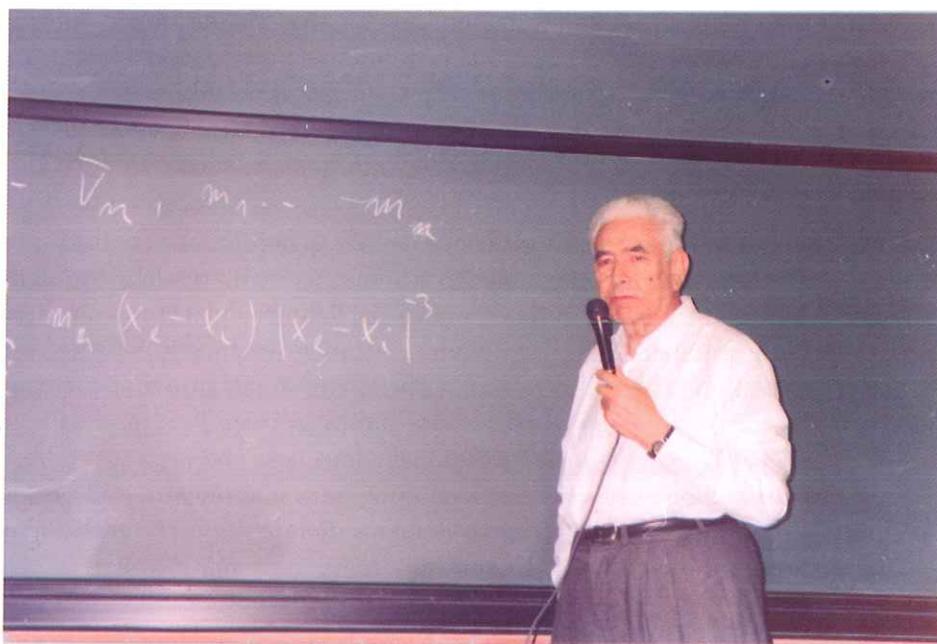
Bene, allora il movimento di questi corpi è rappresentato secondo le leggi di Newton, omettendo diciamo qualche costante moltiplicativa, dalle equazioni: $\frac{dx_i}{dt}$ uguale a v_i e $\frac{dv_i}{dt}$ uguale somma per h diverso da i - h ovviamente va da 1 ad n - di m_h [per] x_h meno x_i per x_h meno x_i elevato alla meno 3:

$$\left\langle \frac{dx_i}{dt} = v_i \right\rangle,$$

$$\left\langle \frac{dv_i}{dt} = \sum_{h=1, h \neq i}^n m_h (x_h - x_i) |x_h - x_i|^{-3} \right\rangle.$$

La forza è inversamente proporzionale alla distanza al quadrato tra i corpi ed è diretta diciamo verso il punto x_h che attira.

Queste sono le classiche equazioni di Newton.



Fotografia 1

Ebbene, quando si ha a che fare con dei sistemi di un gran numero di corpi da trattare su calcolatori – qua abbiamo appunto un problema di instabilità di calcolo –, gli astronomi si sono accorti che questo sistema diciamo non era molto maneggevole, non era molto maneggevole perché c'era questo punto di singolarità. Quindi in realtà tutto il sistema di calcolo – anche se non si avesse l'uguaglianza – cominciava ad entrare direi in fibrillazione ogni volta che due qualsiasi delle particelle si trovavano a essere molto vicine e allora diciamo per avere qualche cosa che potesse essere trattata in modo abbastanza uniforme è stato diciamo proposto – e pare diciamo che abbia avuto un discreto successo nell'interpretare i movimenti di sistemi di molti corpi tipo nebulose eccetera –, è stata proposta diciamo una lettura sistemazione di questa equazione: $\frac{dv_i}{dt}$ eguale alla stessa somma per h che va da 1 a n – non c'è più bisogno di h diverso da i – di m_h per x_h meno x_i [per] x_h meno x_i al quadrato più ε quadro alla meno $3/2$:

$$\left\langle \frac{dv_i}{dt} = \sum_{h=1}^n m_h (x_h - x_i) (|x_h - x_i|^2 + \varepsilon^2)^{-3/2} \right\rangle.$$

Intanto questa equazione adesso si può trattare con i metodi numerici. Una volta fissato ε uno sa che queste quantità si mantengono limitate. Quindi dal punto di vista [numerico] fissato ε diverso da zero – qui c'è un ε quadro⁷ –, ebbene fissato un ε diverso da zero, abbiamo che questa equazione è un'equazione diciamo ecco abbastanza ben condizionata ed è anche un'equazione che è abbastanza ben condizionata anche come dipendenza chiaramente continua dai dati iniziali ed è anche abbastanza stabile quando si fa crescere il numero dei corpi presi in considerazione.

Questa equazione diciamo naturalmente non è l'equazione di Newton originale ma è un'equazione che per ε che tende a zero tende all'equazione di Newton e che nello stesso tempo ha un grado di stabilità che consente una buona trattazione dal punto di vista numerico, una buona trattazione dal punto di vista dell'analisi e nello stesso tempo, a quanto mi dicono, dà anche diciamo delle ragionevoli approssimazioni, delle descrizioni abbastanza buone di ciò che effettivamente avviene nella meccanica celeste.

E allora vediamo intanto quali sono i pregi di questa equazione che possono mostrare meglio i suoi pregi dal punto di vista dell'analisi.

E per vedere i pregi dal punto di vista dell'analisi, direi che essenzialmente il pregio è di poter passare in modo abbastanza liscio e continuo dallo studio degli n corpi allo studio di masse iniziali diffuse.

⁷E' probabile che nell'equazione scritta subito prima De Giorgi abbia ommesso di notare il simbolo di quadrato sull' ε .

Intanto, fermo restando quella definizione, noi possiamo andare a vedere qual è la distribuzione di massa animata da velocità, quindi possiamo dire la distribuzione di massa in movimento nell'istante t .

Ebbene, tale distribuzione di massa in movimento evidentemente è semplicemente uguale alla somma per h che va da 1 ad n di m_h per la delta di Dirac in $(x_h(t), v_h(t))$ dove ricordate che la delta di Dirac è quella misura che gode di questa proprietà: δ di z calcolata nell'insieme T è uguale a 1 per z appartenente a T e uguale a zero [per z che non appartiene a T]:

$$\left\langle \mu_t(B) = \sum_{h=1}^n m_h \delta_{(x_h(t), v_h(t))}(B) \right\rangle.$$

Quindi noi possiamo sempre introdurre questa μ_t .

Se a noi poi non interessa la velocità di massa ma interessa semplicemente diciamo ecco la distribuzione di massa nello spazio, allora possiamo prendere una funzione ν_t di B uguale a μ di t [di B] per \mathbb{R}^3 :

$$\langle \nu_t(B) = \mu_t(B \times \mathbb{R}^3) \rangle.$$

Questa seconda ci dà soltanto la distribuzione spaziale in un certo istante.

E a questa distribuzione spaziale noi possiamo associare un potenziale approssimato $u(x, t)$ che naturalmente dipende dalla scelta di ε e discende, si intende, dalla distribuzione iniziale delle masse dei nostri corpi ed è semplicemente uguale all'integrale esteso a \mathbb{R}^3 del potenziale approssimato; quindi il potenziale sarà x meno ξ al quadrato più ε quadro alla meno $1/2$, $d\nu_t$ di ξ :

$$\left\langle u(x, t, \varepsilon, \mu_0) = \int_{\mathbb{R}^3} (|x - \xi|^2 + \varepsilon^2)^{-1/2} d\nu_t(\xi) \right\rangle.$$

Questa diciamo rappresenta il potenziale, il potenziale in un qualsiasi istante adesso che grazie a quell' ε tutto il moto è stato rinormalizzato. Quindi non abbiamo problemi diciamo di eventuali istanti t [nei quali] è definito o non è definito.

Abbiamo diciamo questo potenziale diciamo che è perfettamente stabilizzato, limitato e che naturalmente dipende dalla scelta della distribuzione di massa iniziale e dall' ε che noi abbiamo fissato.

Stabilito questo, possiamo prendere un'altra funzione $\alpha(x, t, \varepsilon, \mu_0)$ che è uguale al gradiente fatto rispetto ad x di $u(x, t, \varepsilon, \mu_0)$:

$$\left\langle \alpha(x, t, \varepsilon, \mu_0) = \nabla_x u(x, t, \varepsilon, \mu_0) \right\rangle.$$

E allora diciamo si vede subito che le equazioni diciamo $\frac{dv_i}{dt}$ coll' ε si possono trasformare in $\frac{dv_i}{dt}$ uguale semplicemente ad α di x_i calcolato in t , (t, ε, μ_0) :

$$\left\langle \frac{dv_i}{dt}(t, \varepsilon, \mu_0) = \alpha(x_i(t), t, \varepsilon, \mu_0) \right\rangle.$$

E quindi praticamente vediamo che tutto l'andamento del nostro sistema è descritto da questa funzione $\nu_t(\xi)$, da questa funzione $\nu_t(B)$ e più in generale dalla funzione μ_t .

Questa ci dà la distribuzione di massa al tempo t nello spazio, questa la distribuzione di massa nello spazio delle fasi, quindi tenendo conto anche delle velocità da cui una certa massa risulta animata.

Bene, allora possiamo diciamo ecco considerare anche una funzione, due funzioni adesso alle derivate parziali che sostanzialmente diciamo ci dicono quale sarebbe il movimento di una particella che si trovasse inizialmente in una posizione (ξ, η) sotto l'azione di questo potenziale, e allora abbiamo diciamo una, due funzioni σ , $w - \sigma$ di $(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0)$, [w di $(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0)$] -:

$$\begin{cases} \langle \sigma(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0) \rangle \\ \langle w(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0) \rangle, \end{cases}$$

che verificano le equazioni differenziali: $\frac{\partial \sigma}{\partial t}$ uguale a w , $\frac{\partial w}{\partial t}$ uguale ad α , α di t , ad α di $(\sigma, t, \varepsilon, \mu_0)$:

$$\left\langle \frac{\partial \sigma}{\partial t} = w; \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \alpha(\sigma, t, \varepsilon, \mu_0) \right\rangle;$$

poi condizioni iniziali, σ di $(0, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0)$ uguale a ξ ; w di $(0, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0)$ uguale a η :

$$\begin{cases} \langle \sigma(0, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0) = \xi \rangle \\ \langle w(0, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0) = \eta \rangle. \end{cases}$$

Quindi questo vuol dire: sostanzialmente il σ ci dice quali saranno posizione e velocità di una particella che inizialmente sta in (ξ, η) sotto la spinta di questo potenziale u , o meglio della forza associata a quel potenziale u .

Naturalmente conoscere σ significa anche conoscere l'evoluzione di ognuna delle singole particelle, poichè sapete che x_i [leggasi \bar{x}_i , n.d.c.] è semplicemente uguale a σ di 0, x_i [leggasi \bar{x}_i , n.d.c.] posizione iniziale della mia

particella nel momento 0, v_i [leggasi \bar{v}_i , n.d.c.] e poi ε e μ_0 ⁸:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle x_i = \sigma(0, x_i, v_i, \varepsilon, \mu_0) \rangle \\ \langle \bar{v}_i = w(0, \bar{x}_i, \bar{v}_i, \varepsilon, \mu_0) \rangle. \end{array} \right.$$

Naturalmente poi il moto successivo della particella, il moto successivo della particella sarà governato, sarà governato dalle, da queste equazioni e si vede anche subito che [considerando] ν di t , cioè la distribuzione di massa in un certo istante, avremo allora che ν_t di un insieme B sarà la massa delle particelle che sono finite in B e quindi sarà semplicemente uguale a μ_0 dell'insieme dei punti (ξ, η) tali che $\sigma(0, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0)$ [leggasi $\sigma(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0)$, n.d.c.] appartiene a B e μ di t , B [leggasi $\mu_t(L)$, n.d.c.] sarà eguale semplicemente a $[\mu_0$ dell'insieme dei punti (ξ, η) tali che $(\sigma(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0))$, virgola, w degli stessi argomenti appartiene a $[L]$:

$$\langle \nu_t(B) = \mu_0(\{(\xi, \eta) : \sigma(0, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0) \in B\}) \rangle,$$

$$\langle \mu_t(L) = \mu_0(\{(\xi, \eta) : (\sigma(t, \xi, \eta, \varepsilon, \mu_0), w(\dots)) \in L\}) \rangle.$$

Tanto si parte, tanto si prende.

Quindi praticamente diciamo ν_t e μ_t ci danno massa distribuita nello spazio, massa distribuita nelle fasi – appartiene a L , si, va bene⁹ – per B e L , B contenuto in \mathbb{R}^3 , L contenuto in \mathbb{R}^6 :

$$\langle B \subseteq \mathbb{R}^3 \rangle,$$

$$\langle L \subseteq \mathbb{R}^6 \rangle,$$

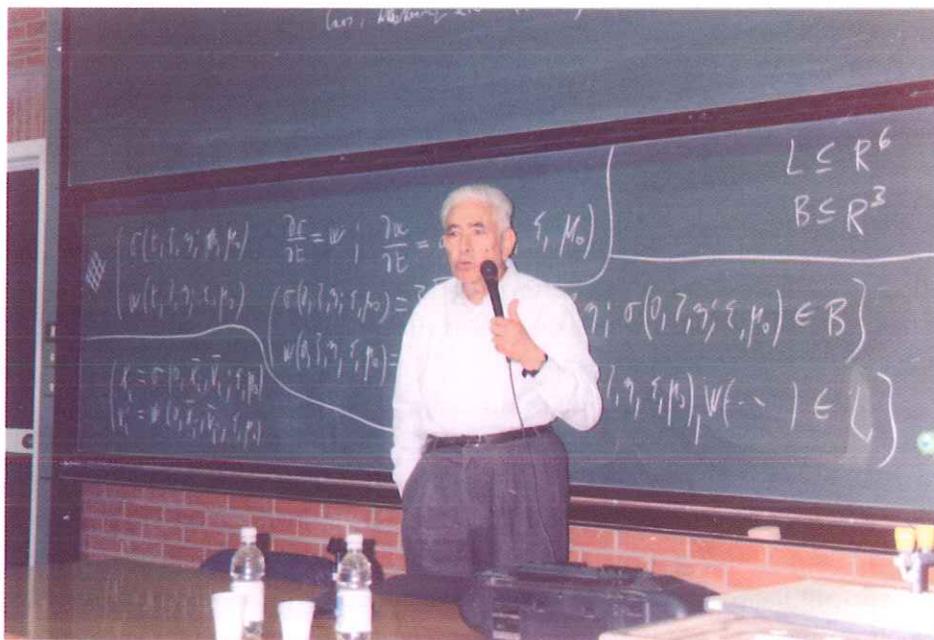
insiemi di Borel ecco in modo da essere sicuri che tutto risulti perfettamente stabile.

Bene, in questo modo diciamo noi dal punto di vista dell'analisi che cosa siamo riusciti a realizzare: e siamo riusciti a realizzare alla fine un sistema diciamo perfettamente autonomo di equazioni in funzione della massa iniziale μ_0 .

In questo gruppo di equazioni ecco, in questo gruppo di equazioni non compare più, non compaiono più le singole particelle; compaiono indirettamente tramite quella distribuzione iniziale μ_0 .

⁸Si osservi che nella fotografia 2 queste due formule appaiono scritte nel seguente modo: $x_i = \sigma(0, \bar{x}_i, \bar{v}_i; \varepsilon, \mu_0)$ e $v_i = w(0, \bar{x}_i, \bar{v}_i, \varepsilon, \mu_0)$.

⁹Nella formula scritta subito prima quasi certamente De Giorgi cancella il simbolo B e lo sostituisce con L , come sembra potersi evincere dalla patina biancastra sottostante la lettera L in basso a destra nella fotografia 2.



Fotografia 2

Se noi andiamo a vedere anche α , il collegamento [con u] e u^{10} , be', vediamo sostanzialmente che a questo punto noi potremmo, possiamo dire che siamo passati da un sistema di equazioni differenziali che descrivevano n particelle a un sistema di equazioni integrali che quando μ_0 e quando μ_t sono di questo tipo è perfettamente equivalente al sistema delle n particelle, ma in cui adesso in realtà non appare diciamo più in modo esplicito le n particelle ma appare soltanto una distribuzione iniziale di massa nello spazio delle fasi.

Quindi siamo riusciti diciamo a dare una perfettamente naturale estensione in analisi passando dal problema degli n corpi al problema del movimento di un sistema di masse comunque assegnate.

Ecco fisicamente questo passaggio ha un certo interesse perché, volendo schematizzare in modo ragionevole ad esempio la situazione delle galassie, noi siamo portati a pensare che ci sono delle stelle, dei pianeti che possono con ragionevole approssimazione identificarsi con masse concentrate e ci sono delle nubi di gas, di polvere, di materia oscura eccetera che invece possono con ragionevole approssimazione schematizzarsi come masse

¹⁰Probabilmente a questo punto De Giorgi indica le formule per u e α da lui già scritte marcandole col gesso, come suggerito da alcuni rumori nella registrazione.

diciamo invece distribuite e quindi effettivamente – a parte diciamo questo ε , che richiederebbe diciamo ecco poi un'ulteriore discussione sia in analisi che in fisica – si tratta diciamo di un, si tratta diciamo così di una schematizzazione che sembra abbastanza buona per il resto.

Questa schematizzazione abbastanza buona ha però un punto debole. Il punto debole è che, scritte queste equazioni, queste hanno una e una sola soluzione quindi sono equazioni anche che dipendono con stabilità, cioè alla fine sia la funzione σ sia la funzione w sia la funzione potenziale u sono funzioni stabili di μ_0 , quindi sono distribuzioni stabili, continue, derivabili della iniziale distribuzione di massa.

Dove diciamo abbiamo delle difficoltà, vengono dal fatto che queste funzioni, che pure sono stabili rispetto ai dati, sono invece poco stabili rispetto a ε , e quindi si vede che non c'è una convergenza, almeno non c'è una convergenza uniforme per ε che tende a zero.

Abbiamo quindi a priori una situazione di instabilità del nostro sistema.

Naturalmente, stabilito questo, i problemi aperti, per quanto io sappia, sono i problemi che riguardano il passaggio al limite per ε che tende a zero.

Bene, anche se noi ci limitiamo al caso in cui le masse iniziali sono distribuite in n punti, quello che si può dire sicuramente è che è dubbio che ci sia sempre il limite per ε che tende a zero per ogni distribuzione $x_1, \dots, x_n, v_1, \dots, v_n$ [leggasi $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n, \bar{v}_1, \dots, \bar{v}_n$, n.d.c.].

E' probabile di sì, probabile di no.

Ecco questo è un primo problema diciamo aperto: lo stabilire se c'è o non c'è il limite per ε che tende a zero.

Quello che sembra è che se c'è, anche se ci fosse per ogni scelta di quei dati il limite per ε che tende a zero, questo limite sarebbe abbastanza instabile e questo limite sarebbe stabile soltanto non per ogni scelta di $\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n, v_1, \dots, v_n$ [leggasi $\bar{v}_1, \dots, \bar{v}_n$, n.d.c.], m_1, \dots, m_n , ma solo per quasi tutte le scelte di questi dati iniziali e questo sarebbe già diciamo ecco un fenomeno abbastanza diciamo ecco interessante. Credo neanche diciamo ecco tanto difficile da provare, ma, per quanto io so, ecco non esplicitamente diciamo notato ecco nella letteratura: che il passaggio al limite per questo ε che tende a zero non è stabile per tutti i dati iniziali ma è stabile per quasi tutti i dati iniziali, per quasi tutti i tempi e le posizioni di tempo e spazio che compaiono tanto nella funzione u quanto nelle funzioni σ e w .

Dopodiché altri problemi potrebbero diciamo venire considerando globalmente due funzioni $f_1(\varepsilon)$ a valori diciamo funzione nel senso che $f_1(\varepsilon)$ di (t, ξ, η) [pausa nel discorso di circa 30 secondi durante la quale si distingue

*il tipico ticchettio della scrittura con gesso sulla lavagna, n.d.c.]*¹¹.

Se noi prendiamo adesso questa funzione di ε a valori funzione di $7n$, $7n$ più 1 variabili – perché queste sono variabili a tre componenti – be', la prima domanda sarebbe per esempio per quali numeri p , se ce ne sono, diciamo maggiori o uguali di uno esiste il limite per ε che tende a zero di $f_1(\varepsilon)$ in L_{loc}^p diciamo di questo spazio enorme, diciamo ecco sarebbe un \mathbb{R} elevato a [breve pausa durante la quale si distingue nuovamente il ticchettio del gesso sulla lavagna, n.d.c.] $7n$ più 1¹².

Ecco questo sarebbe un primo problema che potrebbe avere abbastanza interesse studiare: cioè vedere, partendo – diciamo intanto ci accontentiamo delle zone dello spazio-tempo limitate –, partendo da delle distribuzioni di masse limitate in una parte limitata dello spazio delle fasi, ecco vedere se per ε che tende a zero, visto che non ci sarà la convergenza ovunque della σ , però, oltre ad esserci una convergenza quasi ovunque, ci sarà anche una convergenza più o meno qualificata, qualificata diciamo ecco di questa funzione $f_1(\varepsilon)$.

Poi – l'appetito vien mangiando – uno potrebbe anzi chiedersi, ammesso che questo limite ci sia, con quale velocità la funzione $f_1(\varepsilon)$ [pausa piuttosto breve durante la quale si distingue ancora il ticchettio del gesso sulla lavagna, n.d.c.]¹³ tende diciamo al suo limite $f_1(0)$ ecco. Questo sarà, se questo per esempio fosse uguale ad un ε elevato ad α , anche qua trovare l'eventuale numero α che ci dice sostanzialmente com'è la velocità di convergenza in media.

Ecco due problemi che, a quanto diciamo ecco io sappia, non hanno diciamo ecco trovato soluzione ecco e sono un po', secondo me, due problemi in un certo senso traccianti: cioè come per moltissimi altri problemi in cui non c'è una convergenza del metodo approssimato per tutti i dati uno può chiedersi: be', c'è per caso la convergenza dei metodi approssimati almeno per quasi tutti i dati? e se c'è convergenza dei metodi approssimati per quasi tutti i dati in che senso possiamo dire diciamo ecco che questa convergenza per quasi tutti i dati è più o meno forte, più o meno veloce?

Questa è diciamo così una serie diciamo ecco di problemi aperti con delle motivazioni diciamo ecco che mi sembrano così intuitivamente abbastanza

¹¹Al termine della pausa si coglie la frase " m_1, \dots, m_n uguale a $\sigma(\dots, \mu_0)$ ". La funzione sulla quale De Giorgi espone le sue congetture non è ricostruibile al momento con esattezza.

¹²In base al solo ascolto della registrazione non è possibile collegare con certezza l'espressione " $7n$ più 1" con l'espressione "un \mathbb{R} elevato a" che precede la pausa.

¹³E' probabile che De Giorgi abbia qui indicato l'espressione della funzione $f_1(0)$ citata subito dopo.

comprensibili anche sul piano così di fisica classica tutt'altro che profonda e che però ecco possono, secondo me, dare un'idea del genere diciamo di problemi con cui credo ci si sarà confrontati poi in tanti casi invece fisicamente più complicati: movimenti di plasmi, situazioni meteorologiche e compagnia.

Ecco però credo che qualitativamente questa situazione dovrebbe essere abbastanza frequente: la situazione in cui c'è sostanzialmente diciamo convergenza per quasi tutti i dati ed è difficile valutare diciamo la forza ecco di questa convergenza.

Certamente buone valutazioni ragionevoli di questa forza dovrebbero aversi sia dall'esponente p sia diciamo da questo esponente α che naturalmente sarà un α dipendente a sua volta da p .

I casi di approssimazione facile sono naturalmente quelli in cui si può mettere p uguale infinito, però ecco sono dei casi che credo siano abbastanza eccezionali nei fenomeni veramente abbastanza complicati, abbastanza caotici. [*applausi*, n.d.c.]¹⁴.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [Ambrosio *et al.*, 1999] Ambrosio L., Dal Maso G., Forti M., Miranda M., Spagnolo S.: *Ennio De Giorgi*; Boll. Un. Mat. Ital. (8) **2-B**, (1999), 3–32.
- [Bruno *et al.*, 1997] “Atti del Convegno in onore di Carlo Ciliberto, Napoli 25-26 Maggio 1995”; a cura di T. Bruno, P. Buonocore, L. Carbone e V. Esposito, La Città del Sole, Napoli (1997).
- [Bruno, 2007] Bruno T.: *Carlo Ciliberto*; in corso di stampa su Boll. Un. Mat. Ital. (8) **A**, (2007).
- [De Cecco *et al.*, 2004] De Cecco G., Rosato M.L.: “Ennio De Giorgi: hanno detto di lui”; Quaderni di Matematica, Dipartimento di Matematica “Ennio De

¹⁴Al termine della conferenza (intorno alle ore 13:10), durata circa 40 minuti invece dei 45 previsti, vi fu uno scambio di frasi scherzose tra il moderatore della sessione del convegno, professore Pasquale Renno, ed Ennio De Giorgi, anch'esso registrato e che qui riportiamo.

RENNO: “Ringraziamo il professor De Giorgi per l'interessante e bella conferenza, anche se il professor De Giorgi è rimasto ampiamente nei limiti previsti.”

DE GIORGI: “Be', capisco che la fame ormai... [*ridacchia tra sé e sé*, n.d.c.]”

RENNO: “Vi sono domande?”

DE GIORGI: “Va be', be' insomma... [*sottovoce, con lo stesso tono utilizzato nella battuta precedente*, n.d.c.]”

RENNO: “Va bene. Ringraziamo di nuovo il professor De Giorgi.”

DE GIORGI: “Prego.”

La registrazione si chiude con alcune frasi del moderatore relative al prosieguo dei lavori del convegno.

- Giorgi”, Università degli Studi di Lecce **5/2004**, Edizioni del Grifo, Lecce (2004).
- [De Giorgi E., 1995] De Giorgi E.: *Congetture riguardanti alcuni problemi di evoluzione*; Duke Math. J. **81**, (1996), 255–268. Anche in [De Giorgi E., 2006], 814–826; *ibidem* traduzione in inglese 801–813.
- [De Giorgi E., 1997] De Giorgi E.: *Su alcuni problemi instabili legati alla teoria della visione*; in [Bruno et al., 1997], 91–97.
- [De Giorgi E., 2001] De Giorgi E.: “Anche la scienza ha bisogno di sognare. Gli orizzonti scientifici e spirituali di un grande matematico”; a cura di F. Bassani, A. Marino, C. Sbordone, Edizioni Plus Università di Pisa, Pisa (2001).
- [De Giorgi E., 2006] De Giorgi E.: “Selected Papers”; L. Ambrosio, G. Dal Maso, M. Forti, M. Miranda, S. Spagnolo editors, Springer-Verlag, Berlin (2006).
- [Guerraggio, 1998] Guerraggio A. (curatore): “Dossier Pristem: Ennio De Giorgi”; Lettera Matematica Pristem **27-28**, (1998), I–XLIV.
- [Nasar, 1998] Nasar S.: “A beautiful mind”; Simon and Schuster, New York (1998); traduzione italiana “Il genio dei numeri”; Rizzoli, Milano (1999).
- [Sbordone, 1997] Sbordone C.: *Ennio De Giorgi*; Ann. Mat. Pura Appl. (4) **173**, (1997), iii–vi.
- [Toma, 2001] Toma P.A.: “L’uomo dei numeri: Carlo Ciliberto”; Colonnese Editore, Napoli (2001).

Il cemento di ceneri volanti alcali-attivate e la sua idoneità all'impiego per calcestruzzi

Nota del Socio Ord. Res. Riccardo Sersale

(Adunanza del di 2 Novembre)

Riassunto – Sulla base dei risultati delle ricerche riportate in letteratura, vengono riesaminate modalità di preparazione e caratteristiche di comportamento tecnico del cemento di ceneri volanti alcali-attivate, in vista dell'idoneità alla produzione di calcestruzzi. Prendendo a termine di paragone il cemento Portland ordinario, si esaminano le diversità di comportamento tecnico, attribuibili alla differente microstruttura dei due sistemi induriti, con particolare riferimento allo sviluppo delle proprietà meccaniche, alla forza di legame con l'armatura di acciaio, alla stabilità dimensionale, al ritiro, al modulo elastico statico. Si puntualizzano infine le ricadute del differente comportamento dei due cementi sui corrispondenti calcestruzzi e si sottolineano alcuni vantaggi conseguibili con l'impiego di cemento di ceneri volanti alcali-attivate.

Parole chiave: Cementi non-Portland. Ceneri volanti attivate. Calcestruzzi.

Summary – On the basis of the results to be found in the literature, manufacture ways and technical behaviour characteristics of alkali-activated fly ash cement are reviewed, in view of the suitability for concrete preparation. Term of reference being ordinary Portland cement, the differences in technical behaviour, due to the dissimilar microstructure of both hardened systems, are examined with particular reference to engineering properties development, bond strength between matrix and reinforcing steel, dimensional stability, shrinkage, static modulus of elasticity. The effects of the different behaviour of the two cements on the respective concretes are at last stressed, emphasizing some benefits attainable through use of alkali-activated fly ash cement.

Key words: Non-Portland cements. Activated fly ashes. Concretes.

Premessa

Il cemento Portland ancor oggi è il legante più largamente usato per la produzione di calcestruzzi. Le ragioni di tale predominio nel settore dell'edilizia sono dovute alle proprietà meccaniche ed al costo abbastanza contenuto, in generale al suo comportamento complessivo. A fronte di tali vantaggi stanno

l'elevata temperatura che la cottura della miscela generatrice richiede (1400-1500°C) e l'immissione nell'atmosfera del più temibile gas ad effetto di serra: l'anidride carbonica. Essa si origina per metà dalla generazione di energia necessaria al processo di produzione e per l'altra metà dalla decarbonatazione del calcare. Tale considerazione spinge gli studiosi a ricercare la possibile messa a punto di cementi non-Portland impiegando, per ridurre i costi di produzione, prodotti di risulta e cercando di ottenere possibilmente leganti con caratteristiche di comportamento almeno equivalenti a quelle del cemento Portland.

In tale contesto si sono fatti avanti i cementi alcalini (Portland-free), amici dell'ambiente perché ottenibili, mediante semplice attivazione con alcali, di scoria d'alto forno granulata (1), di ceneri volanti (2), o di metacaolino (3).

Si tratta di un processo chimico che comporta la trasformazione di strutture metastabili, parzialmente o totalmente amorfe, in materiali molto compatti, dotati di proprietà cementanti e caratterizzati da eccellente lavorabilità allo stato fresco.

Questa Nota si propone di approfondire il meccanismo di attivazione delle ceneri volanti – un prodotto polverulento, grigio, ad alto contenuto di silice ed allumina – e di passare in rassegna i principali parametri che ottimizzano la reazione, così come già fatto per il legante prodotto per attivazione alcalina della scoria d'alto forno (1). Studia anche l'impiego del cemento di ceneri volanti alcali-attivate per la progettazione di calcestruzzi.

La reazione di attivazione alcalina, conseguibile per semplice miscelazione di ceneri volanti con una soluzione ad elevata concentrazione di ossidrioni, costituita da idrossido di sodio o di potassio, o di vetro solubile, decorre secondo un processo esotermico di dissoluzione, che comporta il passaggio in soluzione di ioni silicio ed alluminio, generati dalla rottura dei legami covalenti Si-O-Si e Al-O-Al della frazione vetrosa del prodotto di partenza. La distruzione della struttura originaria della cenere volante dà luogo a prodotti di neoformazione che man mano si accumulano, fino a raggiungere uno stadio finale, fortemente esotermico, che provoca una policondensazione della struttura e dà vita, come prodotto principale, ad un allumosilicato amorfo geliforme, con le proprietà caratteristiche di una sorta di precursore zeolitico relativamente ricco di silicio, che include la sintesi intermedia di un prodotto limitatamente ricco di alluminio (2). È al gelo di allumosilicato sodico che il prodotto deve principalmente il suo buon comportamento meccanico. Accompagnano tale allumosilicato piccole quantità di quarzo, mullite, maghemite, insieme a modeste quantità di idrossisodalite, nonché, come prodotti secondari, herschelite ed altre zeoliti cristalline. Si ottiene in tal modo, dopo conveniente stagionatura a temperature moderate, un materiale che ha l'aspetto di un ceramico: levigato, vetroso, lucente, con elevata resistenza meccanica, a struttura scarsamente ordinata che evolve con il tempo. Se però la concentrazione di ossidrioni risulta troppo elevata, decrescono le proprietà meccaniche del legante prodotto.

Fattori che influenzano lo sviluppo delle proprietà meccaniche

L'attivazione alcalina risulta notevolmente influenzata dalla temperatura. Essa svolge il ruolo di acceleratore della reazione. A parità di ogni altra condizione, si può in generale ritenere che l'aumento di temperatura si traduca in un innalzamento delle proprietà meccaniche. Dopo sole cinque ore di stagionatura alla temperatura di 85°C è stata infatti raggiunta una resistenza a compressione del prodotto finito pari a 60 MPa (2).

Un ruolo determinante è svolto anche dalla composizione della soluzione alcalina. Se essa reca silicati solubili (di sodio o di potassio), la reazione decorre con una cinetica più elevata, generando più alta resistenza meccanica di quanto si registri con l'impiego di solo idrossido di sodio o di potassio.

Indipendentemente dall'attivatore impiegato (NaOH o NaOH + vetro solubile), il rapporto Na/Al del cemento alcalino rimane costante, mentre il rapporto Si/Al aumenta, (o raddoppia quasi), se si impiega come attivatore NaOH + vetro solubile (2).

È stata anche analizzata l'influenza del contenuto di silice solubile della soluzione attivante sullo sviluppo della microstruttura dei prodotti di reazione ed i riflessi esercitati sulla resistenza meccanica (4). È stato posto in luce che un più alto contenuto di silice solubile della soluzione attivante ritarda la formazione, come fasi minori, di differenti tipi di zeoliti. Alla temperatura di stagionatura di 85°C la percentuale di zeoliti cresce con la durata di essa, a spese della formazione di gelo. Conseguentemente, per periodi brevi di stagionatura (8 ore), un aumento del contenuto di silice solubile della soluzione attivante favorisce lo sviluppo di un'alta resistenza meccanica del prodotto finito e talvolta la raddoppia.

Fattori determinanti delle proprietà meccaniche del cemento prodotto rimangono pertanto temperatura di stagionatura, durata della stessa e composizione della soluzione attivante.

La temperatura è particolarmente importante quando la durata di stagionatura è pari a 2 - 5 ore. La resistenza meccanica di prismi stagionati ad 85°C è risultata infatti assai più alta di quella di analoghi prismi stagionati a 65°C e l'aumento di resistenza assai più basso per un tempo di stagionatura di 24 ore (2).

Impiego del cemento di ceneri volanti alcali-attivate per la produzione di calcestruzzo

Se si prende a termine di paragone il cemento Portland ordinario impiegabile per la medesima finalità, non è difficile prevedere che esistano sostanziali differenze di comportamento fra i due calcestruzzi, attribuibili alle notevoli differenze microstrutturali dei due tipi di legante.

Una prima differenza è rappresentata dal fatto che i calcestruzzi preparati con cemento di cenere volante alcali-attivata sviluppano proprietà meccaniche molto alte in tempi relativamente brevi. Si può infatti raggiungere una resistenza a compressione dell'ordine di 35 MPa dopo 12 ore di stagionatura a temperatura moderata e di circa 50 MPa dopo 20 ore (5), poiché a temperatura ambiente lo sviluppo di resistenza di tali manufatti è troppo lento.

La sottolineata rapidità di sviluppo di resistenza meccanica del cemento di cenere volanti alcali-attivate si giustifica in base all'alta compattezza del prodotto di reazione: l'allumosilicato amorfo geliforme, grazie alla dimensione colloidale delle particelle che prendono parte alla sua formazione. Si instaurano pertanto intense forze di Van der Waals (5).

Una seconda differenza attiene alla temperatura di stagionatura. Il suo incremento aiuta lo sviluppo di resistenza meccanica, perché favorisce la formazione di una matrice omogenea allumosilicatica, laddove, nel caso del cemento Portland ordinario, il superamento di una soglia di temperatura relativamente bassa comporta un effetto contrario.

Sempre in tema di differenze di comportamento, un'altra caratteristica che distingue il cemento di cenere alcali-attivata da quello Portland ordinario, dipendente anch'essa dalla microstruttura, concerne la sua attitudine a meglio legarsi tanto all'aggregato, quanto all'armatura d'acciaio, come hanno posto in luce prove di sfilamento (pull-out) (5). Il miglior legame con il rinforzo sembra addebitabile, in massima parte, alla differente microstruttura all'interfaccia con l'aggregato e con il rinforzo. È noto che essa costituisce un punto debole della struttura, con conseguente disposizione ad una eventuale fessurazione. Nel caso del cemento Portland, le zone interfacciali risultano particolarmente ricche di fasi cristalline: portlandite ed ettringite, con conseguente aumento della porosità della pasta. Nel caso del cemento di cenere volante alcali-attivata, la medesima microstruttura, densa e compatta, che caratterizza il cuore del materiale, interessa anche le zone interfacciali, evitando così ogni disposizione ad eventuali fessurazioni, grazie ad un migliore ancoraggio del rinforzo.

Va inoltre sottolineata l'alta stabilità dimensionale del cemento di cenere volante alcali-attivata.

Nel calcestruzzo di cemento Portland ordinario, il ritiro che si determina nel corso del processo di essiccazione, può produrre conseguenze non trascurabili sul comportamento meccanico, poiché la fessurazione che può aver luogo riduce considerevolmente l'attitudine a sopportare carichi ed facilita la penetrazione di agenti esterni. Nel cemento di cenere volante alcali-attivata, il ritiro risulta assai più ridotto poiché, in fase di essiccazione, il suo costituente fondamentale, una fase pre-zeolitica come già sottolineato, potrebbe trattenere, in forma combinata, un'aliquota dell'acqua in gioco.

Il cemento Portland fa aggio invece per modulo elastico che, come regola generale, quanto più è alto, tanto migliore è il cemento. Il calcestruzzo di cemento di cenere volante alcali-attivata esibisce infatti un modulo elastico, calco-

lato applicando uno sforzo di compressione, più basso di quello del cemento Portland (5). I dati reperibili in letteratura potrebbero, però, esser falsati per la difficoltà di trovare un'equazione valida che tenga conto delle variabili nelle diverse condizioni sperimentali, come attesta il notevole numero di equazioni proposte dai diversi Organismi.

Per quanto attiene alla scelta del tipo di attivatore più idoneo a produrre cemento di cenere alcali-attivata, in vista della sua utilizzazione per calcestruzzo, va tenuto presente che ioni silicato nella soluzione attivante migliorano i valori di resistenza meccanica e di modulo elastico, con una influenza, leggermente negativa, sul legame matrice/rinforzo, sul ritiro e sulla lavorabilità dell'impasto fresco.

Si può comunque affermare con ragionevole certezza che con l'uno o l'altro tipo di soluzione attivante si ottengono cementi che, sulla base dei risultati finora acquisiti (5), risultano idonei alla preparazione di calcestruzzi. Naturalmente, prima di procedere ad un loro largo impiego, sarebbe consigliabile valutare la durabilità dei manufatti, sperimentandone la resistenza all'attacco di agenti chimici (solfati, acqua di mare, ecc.) ed il comportamento all'espansione per reazione alcali-aggregato.

Per quanto attiene al problema della corrosione del tondino d'acciaio annesso nel calcestruzzo di cemento preparato con cenere volante alcali-attivata, alcune ricerche preliminari già hanno posto in luce un tipo di comportamento del tutto paragonabile a quello rilevato con impiego di cemento Portland ordinario (6).

Conclusioni

Le risultanze sperimentali rilevabili dalla letteratura convergono nell'indicare che i cementi di cenere volante alcali-attivata sono idonei all'impiego per la preparazione di calcestruzzi ai quali si richiede in particolare: rapido sviluppo di resistenza meccanica, basso ritiro, eccellente forza di legame con l'armatura della struttura. Naturalmente il modulo elastico statico, calcolato applicando uno sforzo di compressione, nei calcestruzzi di cemento di cenere volante alcali-attivata risulta ben più basso di quello dei calcestruzzi di cemento Portland ordinario. Ciò potrebbe in parte dipendere dalle diverse variabili che ne influenzano il calcolo. I risultati sono, ad esempio, fortemente condizionati dallo stato igrometrico del materiale al momento della prova. Le proprietà dell'aggregato esercitano inoltre influenza assai più sul modulo elastico, che non sulla resistenza meccanica del calcestruzzo. Più alto il modulo elastico dell'aggregato, più alto anche quello del calcestruzzo, mentre la resistenza meccanica non ne risulta sostanzialmente modificata. Ancora, forma e caratteristiche superficiali dell'inerte possono modificare sensibilmente il modulo elastico e la curva sforzo/deformazione del calcestruzzo.

Bibliografia

1. Sersale R. La scoria d'alto forno attivata con alcali: un legante competitivo con il cemento Portland ordinario. *Rend. Acc. Sc. fis. mat. Napoli*, 68, 67-74 (2001).
2. Palomo A., Grutzeck M.W., Blanco M.T. Alkali-activated fly ash. A cement for the future. *Cement Concrete Res.*, 29, 8, 1323-1329 (1999).
3. Palomo A., Blanco M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.V. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement Concrete Res.*, 29, 7, 997-1004 (1999).
4. Criado M., Fernandez-Jimenez A.M., de la Torre A.G., Aranda M.A.G., Palomo. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement Concrete Res.*, 37, 5, 671-679 (2007).
5. Fernandez-Jimenez A.M., Palomo A., Lopez-Hombrados C. Engineering properties of alkali-activated fly ash concrete. *ACI Materials Journ.* March-April, 106-112 (2006).
6. Miranda J., Fernandez-Jimenez A.M., Gonzales J.A., Palomo A. Corrosion resistance in activated fly ash mortars. *Cement Concrete Res.*, 35, 6, 1210-1217 (2005).

Crystallographic detection of low-frequency motions in proteins: the breathing of the β -sheet core in RNase A

Nota di Antonello Merlino¹, Filomena Sica^{1,2}, Lelio Mazzarella^{1,2*}

Presentata dal socio Lelio Mazzarella
(Adunanza del 7 Dicembre 2007)

Keywords: X-ray structure, protein dynamics, breathing motion, ribonuclease

Abstract – X-ray crystallography is the most accurate physico-chemical method for determining the 3D structure of proteins. This method can be used also to provide important information about the dynamic aspects of a molecular structure, such as thermal displacement parameters or dynamic disordering effects. In this paper we show that the X-ray diffraction data can be used also to characterize the low frequency domain motions in protein, provided that multiple structural models of the same protein, crystallized in different crystal environments, are available. For bovine pancreatic ribonuclease (RNase A), a large number of crystallographic studies have been carried out on crystals obtained in a variety of experimental conditions. These structural data were used to map the low-frequency β -sheet closure motion of this protein, which is considered to be important in determining its enzymatic activity. The force constant and the frequency derived from the X-ray crystallographic data are in good agreement with the values obtained from other experimental techniques.

Riassunto – La cristallografia di proteine è il metodo chimico-fisico che fornisce la descrizione più dettagliata ed accurata della struttura tridimensionale di proteine. Generalmente si ritiene che questo metodo possa fornire solo un'immagine statica della molecola, in realtà esso può anche dare informazioni importanti su vari aspetti dinamici. In particolare, in questo lavoro dimostriamo che, quando sono disponibili molteplici modelli strutturali ottenuti in modo indipendente della stessa molecola, o di una molecola omologa, essi possono essere utilizzati per mettere in evidenza modi di bassa frequenza che coinvolgono interi domini. Per l'enzima ribonucleasi bovina pancreatica (RNasi A), considerato per molti aspetti una proteina modello anche ai fini dello studio delle relazioni tra struttura, dinamica e attività catalitica, esistono oltre un centinaio di modelli strutturali presenti nella banca in cui sono depositati i dati strutturali di proteine (PDB). Dalla loro

¹ Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Napoli "Federico II", Via Cinthia, 80126, Napoli.

² Istituto di Biostrutture e Bioimmagini, CNR, Via Mezzocannone 6, 80134, Napoli.

* Corresponding Author. Autore a cui va indirizzata la corrispondenza.

analisi è stato possibile ricavare parametri importanti a definire questi movimenti, come per esempio la costante di forza e la frequenza di oscillazione, che risultano in accordo con quelli ottenuti mediante altri metodi teorici e sperimentali.

1. Introduction

Internal flexibility plays an essential role in the biological function of a protein molecule. Protein dynamics covers several orders of magnitude in time: thermal fluctuations occur in a time scale of pico to nanosecond, conformational changes in a range of milliseconds. In the years, besides these high and medium frequency movements, more and more evidences have emerged that low-frequency motions also exist in protein molecules and many speculations have been made to explore their biological functions. These motions can be the result of a synchrony breathing of the entire polypeptide chain (breathing motion) or, more specifically, of a relative movement of two domains in a multidomain assembled chain (hinged low-frequency motions); in both case it involves much bigger effective masses and weaker force constants. To determine the features of protein mobility, a variety of different computational and experimental techniques have been used. Knowledge of dynamic processes in macromolecules is generally based on spectroscopic methods, such as nuclear magnetic resonance (NMR)[1], mass spectrometry (MS)[2], fluorescence quenching [3] and Raman studies [4]. NMR can be used to determine both the structure and the dynamics of proteins [1], but it is limited both by the maximum size of protein structures and by the difficulty of discrimination of slowly or quickly exchanging dynamics. MS coupled with hydrogen/deuterium exchange and proteolysis has been used to determine changes in the relative solvent accessibility of amide hydrogens [2]. Single molecule experiments have resulted in spectacular observations of the motion of motor proteins [3]. However, in general, a direct measurement of molecular motion remains laborious and limited.

In the last decade, the rapidly growing computing facilities and development of new algorithms and program packages have made possible to perform molecular dynamic (MD) simulations [5], which can be extended to hundreds of nanoseconds and may provide some indications of these large scale motions. The computational cost of molecular dynamics with all-atom force fields limits the accessible timescale of simulations, particularly of large molecular assemblies. Thus approximate methods, such as normal mode analysis (NMA)[6-7], are often used to efficiently describe the allowed conformational ensemble of protein structures. The availability of experimental data for a specific protein are of particular importance to gain confidence in the calculated results.

Generally speaking, a primary source of information regarding protein flexibility is still provided by the X-ray diffraction method, despite the fact that this methodology is usually considered to produce only a static picture of a

molecule. It has to be pointed out, however, that this static picture is the average of the unit cell content over the entire crystal volume (space average) and over the time of the diffraction data collection, which is normally much larger than the atomic fluctuation periods (time average). Therefore, a very first qualitative detection of the flexibility of different regions in a protein is provided by the features of electron density maps. In some regions (particularly side chains, main chain loops or polypeptide chain termini), the density function is ill defined or broken in several patches or even undistinguishable from the background density, suggesting alternative positioning of that regions from one unit cell to the other (static disorder) or elevated mobility as function of time within the same unit cell (dynamic disorder). In addition, the X-ray structural analysis allows the determination of the thermal displacement parameters, which are a quantitative estimate of the root-mean square atomic positional fluctuations. These parameters normally include both dynamic and static disorder contributions. When a sufficiently large number of diffraction intensities are available at atomic resolution (better than 1.0 Å), it is also possible to refine an anisotropic form of the thermal displacement parameters for each atoms and these data can be analysed in terms of the correlated movements of atoms. Very recent analysis have indicated that anisotropic temperature factors from high-resolution crystal structures contain a measure of internal molecular flexibility, and can be used not only as a source of dynamic information but also as a test for computational methodologies. Finally, well diffracting crystals can be used to carry out time-resolved experiments [8] on a synchrotron radiation source, but the range of applications is limited to reactions that can be triggered by light.

In a different approach, multiple observations of the same molecule in different crystallographic environments may also provide useful information regarding the protein flexibility, as it allows discovering regions of the molecule, which are more prone to modifications resulting from a change in packing interactions and/or from the binding of specific ligands. In several cases, the crystallographic analysis of multidomain proteins has highlighted a substantial movement of domains [9], which modify their relative position: for instance, an enzyme can adopt an open structure in the absence of a substrate or substrate analogue, and a closed structure in the complexed state. Analysis of the superimposed models reveals that the type of the movement can be classified in term of a hinge and shear motion, which combine to produce the various kinds of observed domain motions [10-12]. In some cases, the domain motion is sufficiently large to suggest the existence of two (or even more) separate potential energy minima in the tertiary structure of the protein, whose relative population is modulated by the ligand or other environmental interactions (population shift). The resulting tertiary modification may reveal a clear functional consequence of the domain motion; for instance, in enzymes the closure of one domain onto another can isolate a substrate in an environment that allows the enzymatic reaction to take place in a controlled way and prevents the escape of

intermediates. The X-ray crystallographic data are important to define the domains involved and their constitution, the location of the hinge axis and the residues involved in the hinge bending. The developments of new algorithms used in the analysis of the MD trajectories are also giving an important contribution to our understanding of domain motions. Indeed a multivariate analysis of the trajectory, called essential dynamics (ED)[13], can be used to successfully predict functional motions in small/medium sized proteins. This approach is particularly useful in the case of a small amplitude low frequency hinge bending oscillation governed by a single minimum potential energy profile.

In the present paper, we discuss an alternative approach to derive experimentally from the crystallographic data not only the involved domains but also an evaluation of the force constant and frequency that characterize this motion. The method can be applied to a protein, which is present in several copies in the crystallographic data bank of protein structures (PDB), obtained by solving many crystal structures of the same protein or highly homologous ones, prepared under a variety of external conditions, such as crystallization temperature, composition and pH of the crystallization solution, substrate analogues binding, etc... [14-16]. In each one of these crystal forms, the relative position of the two domains participating to the hinge bending motion is fixed at a value determined by the specific packing interactions in that particular crystal. All these molecular structures can be analyzed in terms of their relative position along a common oscillation pathway: under the condition that they correlate reasonably well with this coordinate, they can be considered to represent an experimentally observed collection of snapshots of the protein movement. By making the further assumption that the number of the observed snapshots is sufficiently high to average out the environmental effects, the observed relative populations of the snapshots will reflect the intrinsic tendency of the molecule to populate the various positions along the oscillation pathway as it were free in the space. In this respect, it should be recalled that on average about 50% of the protein crystal volume is filled with the crystallization mother liquor and that only few contacts between protein molecules are present in the crystal.

Bovine pancreatic ribonuclease (RNase A) is a protein, which highly populates the Protein Data Bank. Indeed, its use as a model system in several fundamental studies in enzymology and structural biology has led to the determination of a large number of crystal structures obtained in a wide variety of experimental conditions. The great amount of structural data (132 models) makes RNase A an ideal test case for a general study of protein flexibility and of the intimate relationship between protein flexibility and function [17-18]. Petsko and coworkers have shown that RNase A displays a low temperature transition, which below 200K inhibits the enzymatic activity of the molecule almost completely, while the overall structure is not significantly affected [17]. These results dramatically emphasize the importance of the backbone flexibility for the enzymatic activity of this protein. In particular, the central core of this molecule

is formed by two β -sheets joined in the centre at an elbow angle to form in the space a V-shaped motif. The active site is located in a cleft formed by the two arms of the β -sheets; in particular the two histidine (His12 and His119) and the lysine (Lys41) residues, which are essential for the enzymatic activity, are located on different arms of the V-shaped motif. The structural variations observed in the different experimentally-determined RNase A structures suggest that the V-shaped motif undergoes a low-frequency breathing motion [19-20]. All these data have now been combined to calculate approximate values for the constant force and the wave number associated to this β -sheet breathing of the protein. A partial account of the results has already been published [20].

2. Results

a) PDB data retrieval

The molecular structure of RNase A consists of three α -helices and two large antiparallel β -sheets V_1 (residue 61-63, 71-75, 105-111 and 116-124) and V_2 (residue 42-46, 82-87, 96-101), which form a V-shaped motif with one of the three helices as a hinge [18]. The cleft formed by V_1 , V_2 and the N-terminal helix contains the active site (Fig. 1).

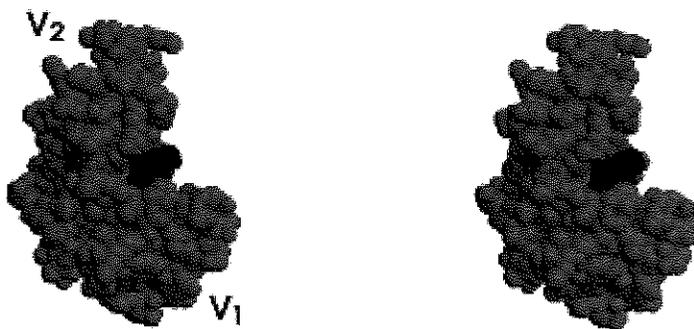


Fig. 1 – Stereoscopic view of the complex between RNase A (grey) and the ligand 2'-CMP (black). The labels V_1 and V_2 indicate the two arms of the β -sheet, which form the central cleft where the substrate analogue 2'-CMP is bound.

RNase A was one of the first enzymes, whose structure was elucidated by X-ray diffraction analysis. In the years, it has become a standard reference molecule to study several properties of the protein molecules, and in particular for the study of structure/function relationships. For these reasons a large number of crystallographic structures of this molecule have been deposited in the Protein Data Bank (PDB), determined under a variety of crystallographic environments (polymorphism is a diffuse phenomenon in the protein solid state), at different temperatures (from 100K to room temperature), in a free form or com-

plexed with a variety of substrate analogues, or for a number of mutants. Many of these structures have been solved at high resolution. In particular, the structure of a mutant, in which the α -linked Asp67 had been replaced by the corresponding β linked residue, was solved by our group using synchrotron radiation data up to 0.87 Å resolution, which was the highest resolution achieved for a protein molecule of that size for a long time [21]. A systematic analysis of the structural modifications induced by pH has also been carried out at very high resolution (about 1.1 Å) by X-ray diffraction [22]; this study represents the unique example of a structural titration of a protein molecule in the solid state.

b) The low-frequency motion of RNase A

A clear crystallographic detection of a low frequency motion in RNase A was obtained studying a particular crystal form of the protein, which contains two molecules in the asymmetric unit. In this form packing interactions hinder the active site of only one of the two molecules in the asymmetric unit, so that this molecule cannot react with a ligand diffusing into the crystal through the crystal channels [18-19]. By taking advantage of this property, it has been possible to identify subtle local and global motions associated with the binding or release of the ligand [18]. The X-ray structure analysis showed that in the complexed molecule, the two arms V_1 and V_2 of the β -sheet are slightly closer in comparison to the unliganded partner molecule present in the same crystal (Fig. 2). Moreover, the ligand release is associated with an opposite shift of the two arms, which gain the same relative position adopted in the unliganded molecule. Though small, this motion can be significantly monitored by the distances between residues located on different arms of the β -sheets, and in particular between Thr45 and Phe120, which are involved in the ligand binding [18]. These slightly different conformations were considered to represent two positions along a putative oscillation pathway of the molecule and allowed to define the residues belonging to the two arms and the hinge region of the motion [18]. It also suggested that a more thorough investigation of this dynamical behavior of the molecule could be obtained by using the numerous structures present in PDB.



Fig. 2 – C^α atom drawing of complexed (dashed line) and ligand free RNase A superimposed on the V_1 region of the β -sheet. The ligand (2'-CMP) is also shown.

c) The method

A quantitative estimate of this motion can be obtained by a stepwise superposition analysis, considering all the structures deposited in PDB and using as the reference structure the B chain of the PDB file **1jvt** determined in our laboratory [18]. First the superposition of one arm, say the V_1 arm, is performed between the two molecules, calculating also the root mean square deviation (rmsd) for the superimposed V_1 regions (rmsd1) and for V_2 regions (rmsd2i). Successively, the angle of rotation θ , which is required to superimpose the second arm (say V_2) is calculated, together with the rmsd of the superimposed V_2 regions (rmsd2f). In all the analyzed structures, the regions V_1 and V_2 are strictly preserved, as judged by the very low values of rmsd1 and rmsd2f ($0.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$). It should be stressed that the θ rotation, though small, significantly decreases the rmsd for V_2 from a mean value of $1.0 \pm 0.4 \text{ \AA}$ (rmsd2i) to $0.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (rmsd2f), indicating the in-phase motions of a consistent number of atoms about a well defined axis. Moreover, the rotation axis is very similarly oriented in the space, as indicated by the polar coordinates ϕ and ψ of the axis, which cluster within a very narrow range. The distribution of the experimental values of the rotation angle θ is shown in the histogram given in Fig. 3.

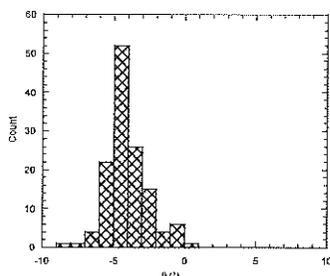


Fig. 3 – Histogram for the θ distribution in the database of 132 RNase A structures from the Protein Data Bank. A step= 1° was chosen for histogram.

The position of the maximum has been taken performing a fitting of the distribution. The histogram has been built using a one degree step, which has been considered to be a good compromise in order to have a representative sampling of the distribution function with a reasonable number of protein structures within each interval. The mean value of the distribution, which depends on the arbitrarily chosen reference structure, is -3.8° , and the standard deviation is 2.4° .

On the hypothesis that the packing contacts in different crystal forms have random effects on the molecular structure [16], and that the energy associated with intermolecular interactions in crystals is generally smaller than that involved in the native conformational changes of the protein, the experimentally observed distribution can be envisaged as an equilibrium collection of snapshots of the protein movement. Based on this assumption, the data were used into a Boltzmann-type distribution $n_i / n_0 = e^{-\Delta E / RT}$, where n_i is the number of data points in state i , R is the gas constant, T the temperature and ΔE the energy dif-

ference between the two energy states. From this distribution the $\Delta E/RT$ values and, finally, the force constant k associated to the β -sheet motion were derived.

Clearly, the frequency of the breathing motion depends on temperature, humidity, pH, charge distribution etc.; thus, the estimation of the force constant of the RNase A breathing motion based on a collection of X-ray structures obtained in different conditions could appear to be somewhat unjustified. However, one should note that the X-ray structures provide static images in which the low-frequency motion of the protein is frozen. Thus, in RNase A X-ray structures the relative position of the V_1 and V_2 arms is the result of many different external constraints, whose average effect tends to obscure the single effect of a specific parameter. In this respect, it should be noted that the distributions of θ values for the structures analyzed at 100 K and those at 300 K show a very similar trend (Fig. 4A).

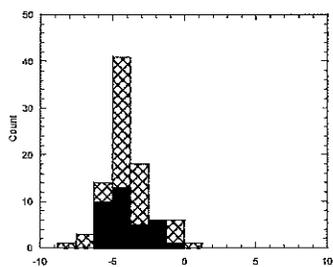


Fig. 4A

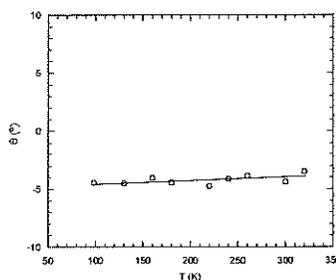


Fig. 4B

Fig. 4 – (A) Histogram for the distribution of the experimental values of θ derived from RNase structures solved at room temperature (crossed bars) and 100 K (black bars). (B) Values of θ as function of temperature for RNase A crystal structures studied at 9 different temperatures using data derived from isomorphous crystals that diffract at 1.5 Å resolution.

Moreover, the distributions of θ values for a sequence of nine structures, whose diffraction data were collected on isomorphous crystals as function of temperature from 80 K up to 300 K at 1.5 Å resolution [23], clearly demonstrates that the relative orientation of the V_1 and V_2 arms of the RNase A β -sheet only slightly changes (Fig. 4B). Similar results are obtained comparing the atomic resolution structures of RNase A, obtained using data collected at 6 different pH at atomic resolution (about 1.0 Å) [22].

The values of $\Delta E/RT$ values as a function of θ are presented in Fig. 5.

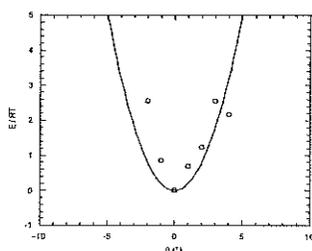


Fig. 5 – Energy well for the β -sheet breathing motion of RNase A, derived from the θ distribution and converted to “energies” using the Boltzmann relationship $n_i / n_0 = e^{-\Delta\epsilon / k_B T}$, where n_i is the number of the observation in the state i , k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature. Only the values used for the fitting are reported. The points were fitted using a Morse-like potential. θ' is the θ angle, translated of few degrees in order to shift the minimum at the origin.

In this drawing, the position of the minimum, which depends on the arbitrarily chosen reference structure, has been translated to the origin. The drawing clearly reveals the expected anharmonicity of the breathing motion. Thus, the curve was fitted using a Morse-like anharmonic potential

$$U(\theta) = d[1 - e^{-f(\theta - r)}]^2$$

where d , f and r are three adjustable parameters. The force constant k was obtained as the second derivative of the fitting curve. Interestingly, similar results were obtained using the harmonic approximation, although, in this case, the fitting of experimental data is less satisfactory (data not shown). The wave number was then calculated directly from k , using a value of 300K for the temperature, as suggested by Finkelstein et al [24]. Although somewhat arbitrarily chosen [25-26], the last value does not significantly affect the gross value of the estimated frequency, which was indeed the aim of this approach.

d) Comparison of the experimental data with the MD simulation.

As said in the introduction, MD simulations have gained an important role in the analysis of the dynamical behavior of molecules, even for a molecule as large as a medium size protein. Indeed, ED is particularly well suited to extract low-frequency motions in proteins from the MD simulations. This approach was used to analyze a molecular dynamic simulation of RNase A performed at the constant temperature of 300K for 3 ns [27-28]. The ED analysis has revealed that the eigenvector associated to the greatest eigenvalue, besides the expected movements of the loop regions, is characterized by a largely conservative out of phase movement of the V_1 and V_2 region of the molecule, thus generating a breathing motion similar to the one described above [27-28]. ED was also used to analyze the essential space derived from the X-ray structural models of RNase A; the first eigenvector extracted from the X-ray ensemble overlap sig-

nificantly with that obtained from the MD simulation [28]. This comparison can be considered a further validation of the method here proposed.

e) Low-frequency motion parameters

The value obtained for k falls in the range from 0.2 to 0.3 Kcal mol⁻¹deg⁻² (1.0 -1.5 kJ mol⁻¹deg⁻²); this value corresponds to about 5 N m⁻¹, which is well within the range reported in literature (0.03 to 20 Nm⁻¹) [29-30]. This result is also in good agreement with the force constant associated to the hinge bending motion between the A-B and C-D dimers in the tetrameric structure of human S-Adenosylhomocysteine hydrolase (0.17 Kcal mol⁻¹deg⁻²) [31] and to that of lysozyme (0.13 Kcal mol⁻¹deg⁻²) [32].

The wave number has been then calculated directly from k , using a value of 3.4 Kgmol⁻¹ for the reduced mass of the protein and a value of 300K for the temperature. The resulting frequency of the breathing motion obtained by our analysis is close to 5 cm⁻¹. It should be recalled that a concerted motion of the β -sheet region involving an opening and closing of the RNase A active site cleft has been predicted to have a frequency of 2.4 cm⁻¹ by normal mode analyses calculations [32]. Similar calculations indicated for the hinge bending modes of bovine pancreatic trypsin inhibitor and for mouse epidermal growth factor a frequency of 4.4 and 4.1 cm⁻¹, respectively [32]. Finally, experimental observations of low-frequency vibrations associated with low-frequency motions, obtained by neutron diffusion scattering and Raman techniques, show that the vibrations of β -sheet region occur between 5 and 30 cm⁻¹ [33].

3. Conclusion

The accurate 3D structure of a very large number of protein molecules (greater than 40000) is now deposited in the PDB; however for none of them there is a fully description of dynamics, which is often a fundamental key to understanding functional mechanisms. Despite the general interest in this field, most of the results have remained mainly confined to computer simulation while the challenges of experimental characterization are only slowly being overcome. X-ray crystallography is generally considered to produce static pictures of a molecule; however, it does produce very accurate data, which are often used to extract interesting clues on the molecular flexibility. In this paper we have shown that the X-ray data can also provide an independent estimate of the relevant parameters that describe subtle collective motions of a protein molecule. The method proposed requires a large number of X-ray structures, and, therefore, it will not be of general applicability. However, due to the scarcity of experimental data from other sources, it acquires a particular importance in order to compare and evaluate the results of MD calculations and normal mode

analysis and increase the confidence with which functional dynamics can be dissected.

References⁴

1. Kay, L.E. (1998) *Protein dynamics from NMR*. Nature Struct. Biol., **NMR Suppl.**, 513-517.
2. Engen, J.R. and Smith, D.L. (2000). *Investigating the higher order structure of proteins. Hydrogen exchange, proteolytic fragmentation, and mass spectrometry*. Methods Mol. Biol., **146**, 95-112.
3. Zhuang, X., Ha, T., Kim, H. D., Centner, T., Labeli, S., and Chu, S. (2000) *Fluorescence quenching: A tool for single-molecule protein-folding study*. PNAS, **97**, 14241-14244.
4. Carey, P.R., Dong, J (2004). *Following Ligand Binding and Ligand Reactions in Proteins via Raman Crystallography*. Biochemistry, **43**, 8885-8893.
5. McCammon, J.A., and Harvey, S.C. (1987) *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*. Cambridge University Press. ISBN 0521307503.
6. Case, D.A. (1994). *Normal mode analysis of protein dynamics*. Curr. Opin. Struct. Biol., **4**, 285-290.
7. Tama, F. (2003) *Normal mode analysis with simplified models to investigate the global dynamics of biological systems*. Protein Pept. Lett., **10**, 119-132.
8. Schlichting, I. (2000) *Crystallographic structure determination of unstable species*. Acc. Chem. Res., **33**, 532-538.
9. Hammes-Schiffer, S. and Benkovic, S., J. (2006) *Relating Protein Motion to Catalysis*. Annual Review of Biochemistry, **75**, 519-541
10. Echols, N., Milburn D. and Gerstein, M. (2003) *MolMovDB: analysis and visualization of conformational change and structural flexibility* Nucleic Acids Research, **31**, 478-482.
11. Schulz, G.E. *Domain motions in proteins*. (1991) Curr. Opin. Struct. Biol., **1**, 883-888.
12. Huang, E.S., Rock, E.P., Subbiah, S. (1993) *Automatic and accurate method for analysis of proteins that undergo hinge-mediated domain and loop movements*. Curr. Biol., **3**, 740-748.
13. Amadei, A., Linssen, A.B.M., Berendsen, H.J.C. (1993) *Essential dynamics of proteins*. Proteins, **17**, 412-425.
14. Zoete, V., Michielin, O. & Karplus, M.. (2002) *Relation between sequence and structure of HIV-1 protease inhibitor complexes: a model system for the analysis of protein flexibility*. J Mol Biol, **315**, 21-52.

⁴ **Acknowledgements:** The work was financially supported by the Ministero dell'Istruzione dell'Università e della Ricerca (FIRB RBNE03B8KK) and by Regione Campania (Legge 5). The authors are grateful to Marco Grassi for performing data collection.

15. van Aalten, D.M., Conn, D. A., de Groot, B. L., Berendsen, H. J., Findlay, J. B. & Amadei, A. (1997) *Protein dynamics derived from clusters of crystal structures*. *Biophys J*, **73**, 2891-6.
16. Zhang, X.J., Wozniak, J.A., & Matthews, B.W. (1995) *Protein flexibility and adaptability seen in 25 crystal forms of T4 lysozyme*. *J Mol Biol*, **250**, 527-52.
17. Rasmussen, B.F., Stock, A. M., Ringe, D. & Petsko, G. A. (1992) *Crystalline ribonuclease A loses function below the dynamical transition at 220 K*. *Nature*, **357**, 423-424.
18. Vitagliano, L., Merlino, A., Zagari, A. & Mazzarella, L. (2002) *Reversible substrate-induced domain motions in ribonuclease A*. *Proteins*, **46**, 97-104
19. Vitagliano, L., Merlino, A., Zagari, A. & Mazzarella, L. (2000) *Productive and non-productive binding to Ribonuclease A: X-ray structure of two complexes with uridylyl(2',5')guanosine*. *Protein Sci*, **9**, 1217-1225.
20. Merlino, A., Sica, F., Mazzarella, L. (2007) *Approximate values for force constant and wave number associated with a low frequency concerted motion in proteins can be evaluated by a comparison of X-ray structures*. *J. Phys. Chem B*, **111**, 5483-6.
21. Esposito, L., Vitagliano, L., Sica, F., Sorrentino, G., Zagari, A., Mazzarella, L.(2000) *The ultrahigh resolution crystal structure of ribonuclease A containing an isoaspartyl residue: hydration and stereochemical analysis*. *J. Mol. Biol.*, **297**, 713-32.
22. Berisio, R., Sica, F., Lamzin, V. S., Wilson, K. S., Zagari, A. & Mazzarella, L. (2002) *Atomic resolution structures of ribonuclease A at six pH values*. *Acta Cryst D*, **58**, 441-50.
23. Tilton, A., Dewan, J. C. & Petsko, G. A. (1992) *Effects of temperature on protein structure and dynamics: X-ray crystallographic studies of the protein ribonuclease-A at nine different temperatures from 98 to 320 K*. *Biochemistry*, **31**, 2469-2481.
24. Finkelstein, A.V., Badretdinov, A. & Gutin, A.M. (1995) *Why do protein architectures have Boltzmann-like statistics?* *Proteins*, **23**, 142-50.
25. Shortle, D. (2003) *Propensities, probabilities, and the Boltzmann hypothesis*. *Protein Sci*, **12**, 1298-302.
26. Butterfoss, G.L. & Hermans J. (2003). *Boltzmann-type distribution of side-chain conformation in proteins*. *Protein Sci.* **12**, 2719-31.
27. Merlino, A., Vitagliano, L., Ceruso, M.A., Di Nola, A., Mazzarella, L. *Global and local motions in ribonuclease A: a molecular dynamics study*. *Biopolymers*, **65**, 123-134
28. Merlino, A., Vitagliano, L. , Ceruso, M.A.; & Mazzarella, L. (2003) *Subtle functional collective motions in pancreatic-like Ribonuclease: from ribonuclease A to Angiogenin*. *Proteins*, **53**, 101-110.
29. Zaccai, G. (2000) *How soft is a protein? A protein dynamics force constant measured by neutron scattering*. *Science*, **288**, 1604-7.
30. Bicout, D.J. & Zaccai, G. (2001) *Protein flexibility from the dynamical transition: a force constant analysis*. *Biophys J*, **80**, 1115-23.
31. Wang, M., Borchardt, R. T.; Schowen, R. L. & Kuczera, K. (2005) *Domain motions and the open-to-closed conformational transition of an enzyme: a normal*

- mode analysis of S-adenosyl-L-homocysteine hydrolase. Biochemistry, 44, 7228-39.*
32. Levitt, M., C. Sander, & Stern, P.S. (1985) *Protein normal-mode dynamics: trypsin inhibitor, crambin, ribonuclease and lysozyme. J Mol Biol, 181, 423-47.*
 33. Cao, Z.W., Chen, X. & Chen, Y.Z. (2003) *Correlation between normal modes in the 20-200 cm⁻¹ frequency range and localized torsion motions related to certain collective motions in proteins. J Mol Graph Model, 21, 309-19.*

**THE HISTORY OF INTERFEROMETRY FOR MEASURING
DIFFUSION COEFFICIENTS.
THE CONTRIBUTION OF NEAPOLITAN GROUP TO THE
STUDIES OF MUTUAL DIFFUSION**

Nota di Vincenzo Vitagliano*¹, Lucia Costantino¹, Gerardino D'Errico¹,
Ornella Ortona¹, Luigi Paduano¹, Roberto Sartorio¹, Alessandro Vergara¹

Donald G. Miller²
John G. Albright³, Onofrio Annunziata³

Presentata dal socio Vincenzo Vitagliano
(Adunanza del 7 dicembre 2007)

Key words: Diffusion in liquids

Riassunto. Questa nota è una *review* della ricerca sulla diffusione svolta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Napoli, Federico II, durante le ultime decadi.

La nota è preceduta da un'introduzione sulla storia delle tecniche interferometriche di Gouy e Rayleigh per la misura dei coefficienti di diffusione nei liquidi. La storia è tratta da una conferenza tenuta dal Dr. Donald G. Miller al XX Congresso dell'Associazione Italiana di Chimica Fisica tenuto a Firenze nel 1999.

Summary. This paper is a review of the research on diffusion done at the Chemistry Department of Naples University during the last decades. It is preceded by an introduction on the history of Gouy and Rayleigh interferometric techniques for measuring liquid diffusion coefficients, based on a lecture given by Dr. Donald G. Miller at the XX Meeting of the Italian Association of Physical Chemistry, Firenze (1999).

¹ Dipartimento di Chimica, Università di Napoli Federico II

² 2862 Waverley Way, Livermore, CA, 94551. (Retired, Lawrence Livermore National Laboratory)

³ Texas Christian University, Fort Worth, Texas

*Author to whom correspondence should be addressed

1- Introduction

The History of Liquid Diffusion Measurements by Gouy and Rayleigh Interferometry

A wide variety of chemical, geochemical, geophysical, biochemical, and industrial processes involve mass transport of electrolytes and other solutes, and many are affected by or are rate-controlled by diffusion. Thus applications of diffusion are common in the earth sciences, biology, biochemistry, nuclear waste isolation, solar ponds, chemical engineering, battery processes, etc.

In particular, diffusion plays a strong role in many biochemical processes. In particular, diffusion of proteins is important in a number of in vivo, laboratory, medical, and manufacturing applications. Examples include centrifugation and other separations, dialysis, and crystallization.

Many real world systems are multicomponent systems, i.e., have more than one solute. If $n-1$ is the number of *solutes* in an n component system, then the number of diffusion coefficients is $(n-1)^2$. Unfortunately, the need to determine this larger number of parameters requires highly accurate experimental methods and thus very high precision measurements. Otherwise the diffusion coefficients extracted from the experimental data cannot be used for accurate modeling.

These high precision measurements require the very accurate determination of small concentration differences. Optical methods are the best for this, and the most sensitive ones are interferometric. Among the interferometric methods¹⁻³ are Gouy, Rayleigh, Mach-Zender, Jamin, holographic, and shearing (Bryngdahl). Of these, only Gouy and Rayleigh have been brought to adequately high precision and accuracy⁴. Non-interferometric optical methods, such as schlieren, are simply not precise enough, and cannot be adequately improved. However, the schlieren method was involved in the development of both Gouy and Rayleigh optics.

The history of diffusion measurements begins with binary systems, i.e., one solute. The effective experimental study of *ternary* systems became realistic only about 45 years ago for Gouy interferometry^{5,6} and 35 years ago for Rayleigh interferometry^{7,8}.

Only in the last fifteen years have precision methods and practice been extended to *four*-component systems. For the Gouy method, preliminary studies by Hyoungman Kim in the 1960s^{9,10} were not adequate to actually obtain the nine diffusion coefficients. For the Rayleigh method, the *concepts* were in place in the early 1970s and developed at Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)^{11,12}. However, an effective method for a 4-component Gouy analysis was not available until 1988, and was discovered by Donald G. Miller¹² while working in collaboration with Vincenzo Vitagliano's group at the Università di Napoli.

In this Introduction, we first describe the history of the Gouy method, its discovery and rediscovery, and something about the people involved. We then do the same for the Rayleigh method. Subsequent improvements in design and precision for both methods are briefly discussed.

Some of the same people were involved in developing both the Gouy and Rayleigh methods. When we show the scientific relationships between those workers who have done precision measurements, we will see that almost all have been connected to only a few institutions.

Because other interferometric methods have not been developed to high precision, we will not discuss them further.

This history has been influenced by the personal experiences of Donald G. Miller. Much of it also came from his personal interviews with A.G. Ogston (1979), J. St. L. Philpot (1983), G. Kegeles (1979), H. Svensson-Rilbe (1983), J.M. Creeth (1985); many conversations with H. Kim, J.G. Albright, and V. Vitagliano; as well as letters from P.J. Dunlop, R. Stokes, L.A. Woolf, and P.A. Lyons.

In subsequent Sections, the phenomenology of diffusion will be briefly discussed, and some of the results of the research taken in Naples will be reviewed.

The Gouy Method

A. Gouy

This story starts about 125 years ago. In a 3-page article in the *Comptes rendus* of the Académie des Sciences (Paris) in 1880¹³, G. Gouy described an optical apparatus, which he said could be used to measure diffusion coefficients. Gouy is best known for his magnetic balance for measuring magnetic susceptibilities.

Gouy's apparatus was unbelievably simple: a horizontal slit for a light source, a collimating lens to bring parallel light through a cell, and a focusing lens to focus the light onto a screen. If a solution of uniform concentration is in the cell, then the light from the source slit comes to focus at the screen, giving an image of the source slit. If however, a sharp boundary between two solutions is formed on the optic axis, then, as Gouy described, a beautiful set of regular, horizontal fringes is formed below the undeviated slit image. The lowest fringe is broader than the inner fringes and is more intense, although the innermost fringes are still more intense. As diffusion proceeds and the boundary spreads, the fringe pattern collapses (i.e., shrinks.) The rate of collapse could be used to determine diffusion coefficients.

A schematic of Gouy's apparatus is shown in Fig. 1. Fig. 2a shows a Gouy fringe pattern taken on a modern high precision interferometer. It is exactly as Gouy described it. Fig. 3 shows how the pattern shrinks with time.

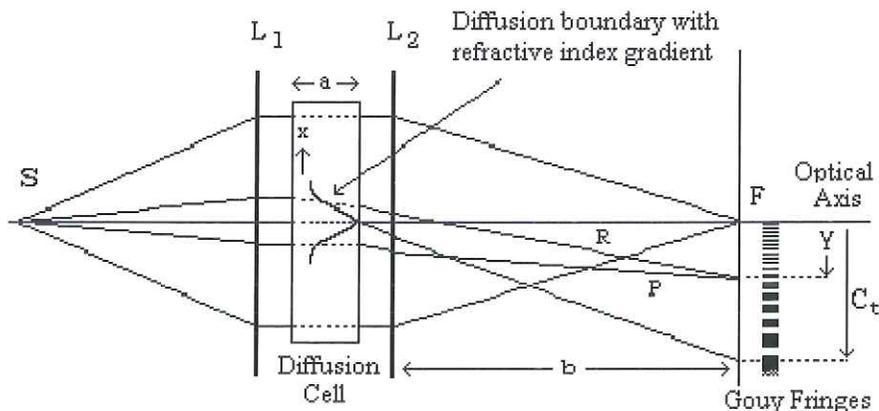


Fig. 1. Scheme of the Gouy Diffusimeter showing the formation of interference fringes: **S** is the horizontal light source. **L₁** and **L₂** are two lenses that give the source's image at **F**. The light passing through the diffusion boundary, where a vertical gradient of refractive index is present, is deviated to form the source image at different levels at **F**. The light deviation **Y**, at **F**, is given by $Y = ab (dn/dx)$, where **a** is the inner thickness of the cell and dn/dx is the refractive index gradient at level **x** in the diffusion cell. Light wave fronts **R** and **P**, passing through the diffusion boundary at different levels but joining at **F**, have different optical paths and interfere on the focal plane **F** to form a fringe pattern. Most Gouy diffusion apparatuses use only lens **L₁**. In this case, the distance **b** should include the optical thickness of diffusion cell window, that of the thermostat bath window, and the optical length of the thermostat bath liquid (changes with temperature). The addition of the second lens **L₂**, used on the Naples diffusimeter¹⁵, makes the **b** distance constant, thereby simplifying measurements as a function of temperature.

Gouy promised to show how diffusion could be treated theoretically, but never did. His only comment on the origin of the fringes was that the variation in refractive index bent or deviated the light downward from the optic axis. Except for a brief mention by Thovert¹⁴ in 1902, Gouy's paper was simply lost in time.

B. The British

We now follow a different thread of this tapestry. In the 1930's, as a result of the work of Svedberg and Teorell, there was great interest in sedimentation and electrophoresis of proteins such as hemoglobin. In this biochemical research, it became very important to find some way to locate the positions and determine the shapes of electrophoresis or sedimentation boundaries.

Tiselius et al.¹⁶ adapted the schlieren technique to this task. Their schlieren optical system, anticipated by Thovert^{14,17}, gave a pattern that represents the derivative of the refractive index.

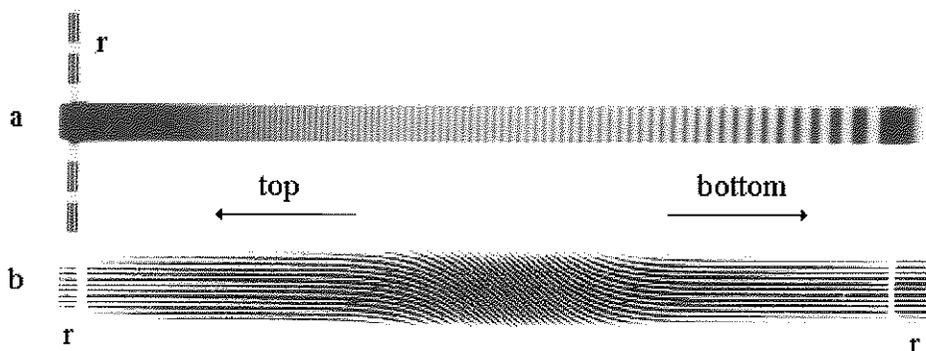


Fig. 2. Examples of Gouy (a) and Rayleigh (b) fringe patterns. For both figures a and b, the r are reference fringes from undeviated light. The actual observed fringe patterns are vertical in space (i.e., the photographs should be rotated 90 degrees clockwise.)

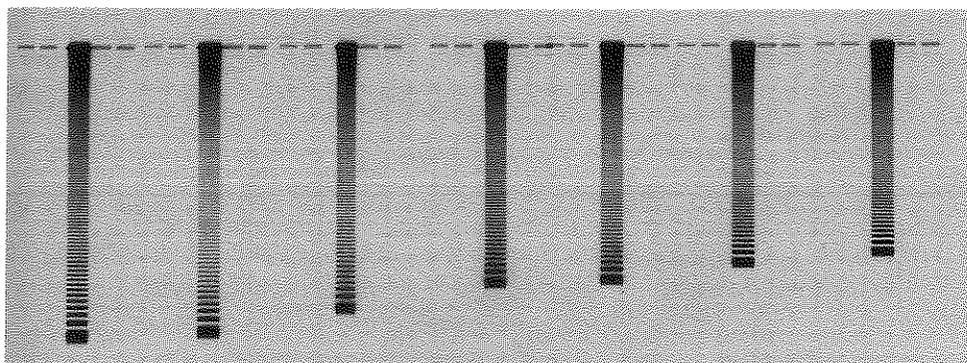


Fig. 3. Set of Gouy patterns showing their collapse with time.

Although not recognized by the biochemists, so far this was Gouy's arrangement except that a straight edge replaces the screen. Unfortunately, the optics after the straight edge does not give a visual image of the pattern.

However, in 1938, John St.L. Philpot saw a clever way to make the schlieren system self-plotting¹⁸. He replaced the original straight edge with a diagonal slit, and added a vertical cylinder lens that focuses the diagonal slit on the same screen that a camera lens focuses the cell. His technique was a big success because the gradients could be seen and photographed. With the improvements and variations suggested by Harry Svensson-Rilbe (Sweden)^{19,20}, the system became known as the Philpot-Svensson schlieren apparatus, see Fig. 4.

In separate interviews, both A.G. Ogston in 1979 and the same J.St.L. Philpot (Ogston's brother-in-law) in 1983, gave Donald Miller the following story.

In 1939, Philpot and Ogston were playing around with Philpot's new electrophoresis apparatus at Oxford University. They noticed that if they formed a sharp boundary in their cell and used a broad slit to get more light intensity, then they saw a diffuse rectangular band of light when a ground glass screen replaced the diagonal slit. This band shrunk rapidly as diffusion proceeded. They immediately thought of using the rate at which the bottom edge moved upward as a method of determining the diffusion coefficient. Their focal lengths were so short that even for a slowly-diffusing protein, a run would be over in 1/2 to 1 hour. However, they had trouble in accurately locating the bottom edge because of diffraction.

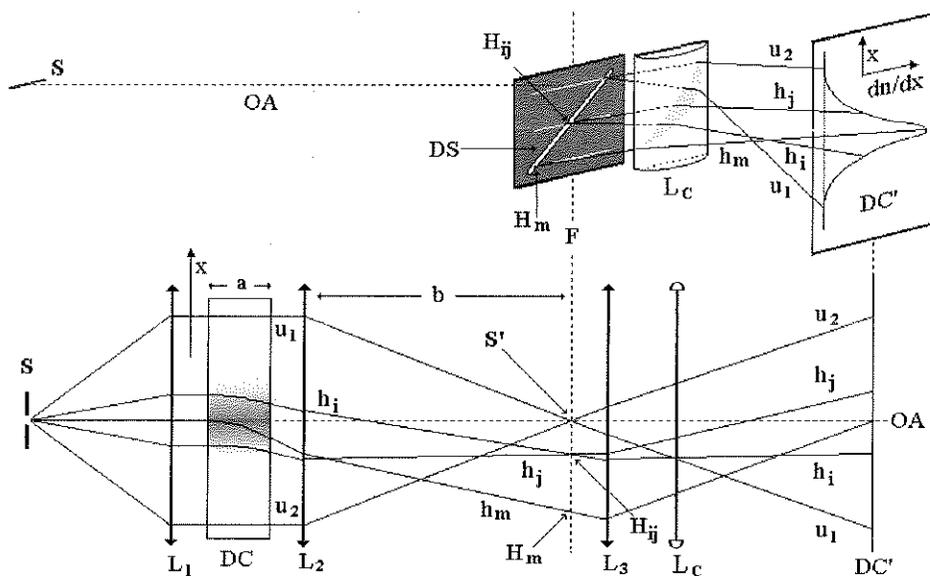


Fig. 4. Scheme of the Philpot-Svensson schlieren optical system.

OA, optical axis. **S**, light source (horizontal slit set in the focal plane of lens L_1). **S'**, source image at **F**. **F**, focal plane of lens L_2 . u_1, u_2 , paths of undeviated light. x , direction of diffusion. a , inner thickness of diffusion cell. b , focal length of lens L_2 . **DC**, diffusion cell. **DC'**, image plane of diffusion cell (see Fig. 26 for schlieren image examples). **DS**, diagonal slit at **F**. h_i, h_j , paths of light passing through the diffusion boundary at levels i and j (that have the same gradient of refractive index.) h_m , path of the most deviated light. H_{ij} , level on the focal plane of light passing through the diffusion boundary at levels i and j (same gradient of refractive index). H_m , level on the focal plane of the most deviated light. L_3 , lens that focuses the image of the cell on plane **DC'**. L_c , cylinder lens with vertical axis that focuses plane **F** on the image plane **DC'**; it deviates in the horizontal plane the light entering at different vertical levels. dn/dx , gradient of refractive index.

One day Philpot said to Ogston, “*I wonder what will happen if we narrow the slit.*” Immediately they got a ladder-like fringe pattern.

They had rediscovered Gouy's fringes some 60 years later, without any knowledge of Gouy whatsoever. Looking back on it, this independent discovery should not be a surprise to us, because their set-up was identical to Gouy's. They demonstrated their phenomenon at a meeting in 1939, and Philpot started on a theory for the fringes.

The war delayed this work, and they could not get back to it until 1946. Only in writing up their work, published in 1948²¹, did they go back through the literature and discover Gouy's paper via a Thovert reference¹⁴. Their diffusion experiments were of low precision, but could be used for high molecular weight solutes. After another paper on this subject²², both Philpot and Ogston went on to other things. Further British contributions were more influenced by the Americans.

C. The Americans

Biochemists became interested in diffusion, because together with sedimentation experiments, they could be used to determine the molecular weight of proteins. Furthermore, Herbert S. Harned at Yale was working on testing dilute-solution electrolyte theory for diffusion. Consequently, the New York Academy of Sciences in 1945 organized a symposium on diffusion, which contained important papers by Harned, Lars Onsager, and others. The lead article in the Proceedings of this symposium, by Lewis G. Longworth²³ at the Rockefeller Institute, was an extensive literature review of previous experimental diffusion measurements. In preparing this paper, Longworth found the original 1880 note by Gouy, also from Thovert's 1902 paper¹⁴.

Longworth had also been heavily involved in electrophoresis experiments. On reading Gouy's paper, he recognized immediately that from the light source to the diagonal slit, his own schlieren apparatus was the same as Gouy's apparatus, only of much higher quality (compare Fig.1 with Fig.4). Therefore he quickly found Gouy's fringes, and this review article contained the first published photographs of them. He also noted that *a quantitative treatment of these fringes would doubtless lead to greater precision...* Because of the war, Longworth knew nothing about Philpot and Ogston's work.

When the proceedings of this symposium came out in 1946, Gerson Kegeles was a post-doctoral fellow at the University of Wisconsin at Madison, working on a biochemical problem for Prof. J. W. Williams. In a 1979 interview with Donald Miller, he described his involvement with Gouy interferometry.

During the war, Kegeles had used electrophoresis while in the U.S. Army, and had visited Longworth to learn about the technique. He had actually seen Longworth's Gouy plates and overheard Onsager tell Longworth that probably this method would not be precise enough.

Upon reading Longworth's paper, especially the part suggesting a quantitative treatment, Kegeles said to himself, "*I know how to solve this theoretical problem*". So he went home, and in a single night worked out the ray theory for Gouy fringes.

The next morning, he compared his predictions with the distances measured from the photographs in Longworth's paper. They didn't match all! Naturally he was very discouraged. He went home and thought about it for long while, and then suddenly realized what was wrong. He had accounted for the more complicated light-path differences in the cell, but had forgotten to add on the light-path differences in air between the cell and the screen. He fixed that, and now there seem to be quite good agreement.

He immediately wrote Longworth, asking for an actual photographic plate of the fringes, so that he could determine their positions more accurately with a comparator. Longworth immediately sent Kegeles a plate. The agreement between the plate and the theory was excellent, except at the lowest fringe numbers (the ones furthest from the undeviated slit image.) Kegeles and Longworth wrote this up, and it was accepted by the Journal of the American Chemical Society (JACS).

Kegeles gave a seminar about these results shortly afterward. One of Williams' graduate students, Louis J. Gosting, became very interested. He asked Williams if he could do his Ph.D. thesis on this problem by working with Kegeles. Williams agreed, and both Kegeles and Gosting began to construct an apparatus.

As Gosting worked through Kegeles' ray theory of the fringes, he wondered what effect a more accurate wave theory might have. When asked, a University of Wisconsin physicist suggested that instead of the Gouy interference condition involving $(j + 0)/J$ and $(j + 1/2)/J$ for fringe maxima and minima, these should be $(j + 1/4)/J$ and $(j + 3/4)/J$ respectively, where j is the fringe number and J is the total number of fringes. This turned out to be correct when Kegeles and Gosting worked out the simplest wave theory. Now the lowest number fringes were also in excellent agreement. Kegeles and Longworth then withdrew their original paper, and rewrote all the results in two papers published in 1947: an experimental one by Longworth²⁴ and a theoretical one by Kegeles and Gosting²⁵. The anonymous referee, later discovered to be Onsager, noted the authors had fixed an error he had unfortunately overlooked in the first withdrawn paper, but that there was a still better theory than Kegeles and Gosting's.

Kegeles and Gosting improved their Gouy apparatus²⁶, and Gosting and Morris improved the theory²⁷.

Kegeles went on to a position at Clark University and later at the University of Connecticut. He continued with diffusion research for several years, including the design of a shearing interferometer and an electrophoresis apparatus. Longworth ultimately abandoned Gouy interferometry for Rayleigh, as we will see.

After Gosting finished his thesis, he went to Rockefeller as a post-doc with Longworth. He built a much better apparatus there, with a precision better than 0.2%²⁸.

He then went to Yale as a post-doc with Lars Onsager. (Onsager had also presented an important paper at that 1945 New York Academy Symposium²⁹, which discussed very briefly and without proofs the macroscopic equations for multicomponent solutions, as will be discussed in Section 2 below.)

Onsager had indeed worked out the *better theory* for Gouy fringes mentioned in his anonymous review, and he and Gosting published this elaborate theory in 1952³⁰. Gosting went back to Madison for the rest of his career as a Research Professor.

Gosting and his Ph.D. student Peter J. Dunlop (Australian) did the first ternary diffusion experiments³¹. Hiroshi Fujita (Japan) and Gosting worked out the solution of Fick's laws for the ternary case and showed how to calculate the D_{ij} from Gouy patterns in 1956⁵, and in improved form in 1960⁶. By 1958, Gosting and his collaborators had published sufficient ternary data to test the Onsager reciprocal relation (ORR) for ternary diffusion. That test, and verification of the ORR, was done by Donald Miller at LLNL in 1958^{32,33} and by Dunlop and Gosting in 1959³⁴, and summarized in ref. 35.

In 1960, Gosting began the design of a very high precision Gouy-Rayleigh diffusometer with the aim of obtaining diffusion coefficients for 4-component protein systems. Hyoungman Kim (Korean), who had been a Ph.D. student of Kegeles, came to Madison in the middle 1960's to help in this construction. Kim worked out the solutions of the diffusion equations for 4-component systems^{9,10}, and became Gosting's assistant. Gosting's Madison group constructed, calibrated, and perfected the high-precision Gosting interferometer, and carried out a number of ternary experiments. The diffusometer was completed in late 1970 and was described in the Review of Scientific Instruments³⁶. Unfortunately Gosting died in 1971, and ultimately his group broke up. Gosting's diffusometer went to Kegeles at the University of Connecticut in 1975, then to Donald Miller and Joseph Rard at LLNL in 1981, and finally to John Albright at Texas Christian University in 1991. Since Prof. Albright's retirement in 2005, it is being actively used by his former Ph. D. student, Onofrio Annunziata (Italy), now also at Texas Christian University.

Most precision Gouy measurements have been done by people who were at Madison or Yale, and were associated with Gosting, Kegeles, or their students. These include Peter Dunlop, Robin Stokes, Hyoungman Kim, Lawrence Woolf, John Albright, and Philip Lyons, as well as their students. When Lyons went to Yale, he set up a Gouy diffusometer. His students and post-docs measured some data and verified the intensity equation of Gosting and Onsager^{37,38}. One of Lyons' post-docs, Vincenzo Vitagliano (Italy), went back to Italy and set up a Gouy machine in Napoli^{15,39} by modifying a Klett electrophoresis apparatus. It is now used primarily for polymer solution measurements by his former students Roberto Sartorio and Luigi Paduano and their students in turn. We will describe the connections among these workers later.

The Rayleigh Method

The simple Rayleigh interferometer is used for refractive index measurements and measures only the total fringe shift between the two different but uniform solutions in its two arms. Without a cylinder lens, it is unsuited to measuring a refractive index *distribution* in one arm compared to a *uniform* solution in the other arm. The change in Rayleigh interferometry to do that was discovered as follows.

In 1945, E. Calvet (France), better known for his calorimetry work, published a method for following diffusion which involved a double slit, a cylinder lens, a large number of other lenses, and a rotating drum, around which was wrapped photographic paper⁴⁰⁻⁴². This complex system is in fact a Rayleigh optical system, but was not so recognized until 1951 by Svensson⁴³.

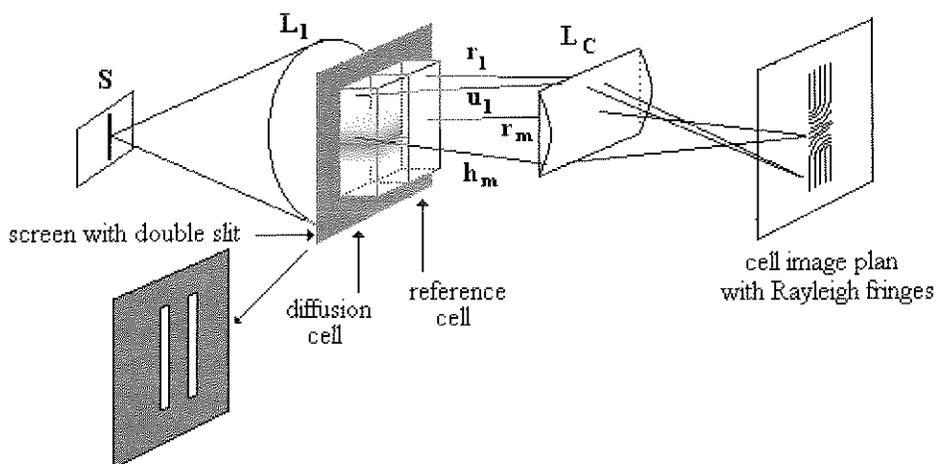


Fig. 5. Philpot-Svensson Rayleigh optics. S , light source (vertical slit). L_1 , lens that focuses the vertical slit on the image plane. L_C , cylinder lens with horizontal axis that focuses the cell in the image plane. r_1 , reference beam of undeviated light. u_1 , undeviated light through the diffusion cell. r_m , reference beam of the most deviated light. h_m , most deviated light through the diffusion boundary into the diffusion cell.

In 1948, John Philpot was considering how to get a picture of the refractive index distribution in electrophoresis, rather than the derivative given by schlieren optics. It occurred to him that the Young's double slit phenomenon would provide fringes. However, to associate any fringe shift with a position in the cell, the cell must be focused on a screen or photographic plate. He had a particular fondness for cylinder lenses after his success with his schlieren system, and saw that if the cylinder lens was horizontal, all the conditions should be right. This Rayleigh optical system worked, and its description was published in 1948⁴⁴. Its simple optics are shown on Fig. 5.

A typical Rayleigh pattern is shown on Fig. 2b, where it is compared with a Gouy pattern. Note that Philpot, who had no Ph.D. and who had invented the self-plotting schlieren, also independently invented the both the Rayleigh and Gouy methods. However he liked to invent, not carry through his new methods to high precision.

That same year in Sweden, Harry Svensson was independently considering exactly the same problem: how to get the refractive index distribution and the expected higher precision from interference fringes. His solution was identical to Philpot's; namely, the Rayleigh-Young's double slit arrangement with a vertical light-source slit and a horizontal cylinder lens.

He set up this system a week or two before he came to Rockefeller for a one-year visit with Longworth, and it worked. In a 1983 interview, he told Donald Miller that his Rockefeller host, Duncan MacInnes, showed him the just-published article by Philpot and Cook. Because he had been *scooped*, Svensson was very discouraged. However, in the next 3 years back in Sweden, Svensson went on to suggest improvements, how to analyze the data, how to get derivative fringes, and so on^{43,45}. He also worked out a complete theory of the second and third order aberrations of the Rayleigh system including recommendations on where in the cell to focus for minimizing these aberrations^{46,47}. Svensson, like Philpot, never did any precision measurements.

Longworth was a friend of Kegeles, and told him about the Philpot-Svensson-Rayleigh system. Kegeles then realized that the schlieren system itself could be transformed into Rayleigh optics simply by turning the light-source-slit vertical, using a double-slit Rayleigh mask, and using a *vertical* cylinder lens. Exactly the same idea independently occurred to Svensson, who published this alternative optical arrangement in 1950⁴⁵, mentioning that Kegeles had had the same idea. This system has more lenses than the Philpot-Svensson system, but uses the cylinder lens at a better aperture (i.e., vertically in the center of the lens), see Fig. 6.

Longworth abandoned the Gouy method after 1948, and adopted Rayleigh optics. He designed appropriate cells, showed how to align the optical system, and generally showed how high-precision Rayleigh measurements should be done⁴⁸. Thereafter all his mass diffusion and thermal diffusion measurements were done using Rayleigh interferometry.

J. Michael Creeth (Britain) had done some Gouy experiments with Ogston in the early 1950's. In a 1985 interview, he told Donald Miller that he came to Madison to be a post-doc for Gosting. He took on the problem of analyzing the Rayleigh method for a binary system, and then comparing Rayleigh and Gouy results for the same system. There had earlier seemed to be a discrepancy of a few tenths of a percent. Creeth set up a Rayleigh diffusiometer at Madison, worked out the theoretical effects of a concentration dependence of D and refractive index n on the fringe patterns, showed how to get rid of this

dependence by symmetric pairing of fringes, and compared the experimental results from Gouy and Rayleigh optics. He used the Fujita-Gosting solution of the diffusion equations for the concentration dependence of a binary system, which was available to him although not published until 1957⁴⁹. Creeth's careful work reduced the discrepancy between Gouy and Rayleigh results to 0.1%. This study, published in 1955⁵⁰, is truly the finest model of a scientific paper.

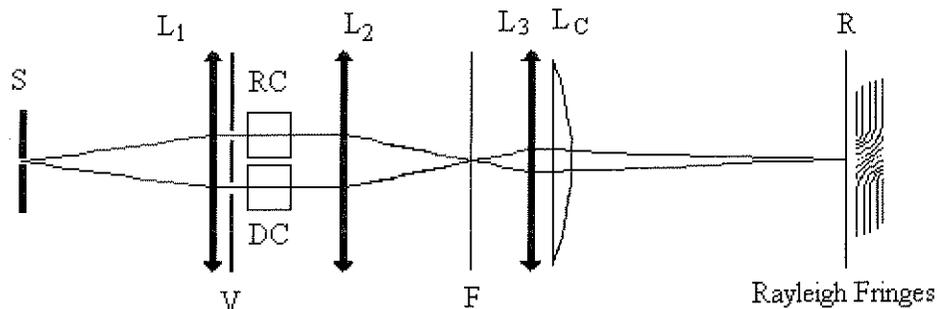


Fig. 6. Scheme of Rayleigh diffusiometer in the Svensson-Kegeles setup (view from top): S, light source (vertical slit). L_1 and L_2 , lenses that focus the source image on plane F. V, vertical double slit. L_3 , lens that focuses the cell's image on the camera plane R. L_C , cylinder lens with vertical axis that focuses the source image at F on R, where the Rayleigh fringes appear. RC, reference cell. DC, diffusion cell. The Rayleigh fringes on this figure appear horizontal, but are actually vertical in space, as in Fig. 5.

Creeth and Gosting also considered 3-component systems⁵¹, but neither Gosting nor Creeth saw how to go beyond series expansions for two very special cases⁵¹. Because computers were not readily available in the 1950's, numerical methods for the general ternary case were then not within their reach. Creeth went from Madison to Adelaide (Australia) to work with Dunlop, came back to Madison briefly to work on a sedimentation problem, and finally returned to England to work on other biochemical problems.

Gosting and his group stayed with Gouy measurements, as did most others using optical interferometry for diffusion measurements. Aside from excellent work by Sundelöf (Sweden) on polymer solutions⁵², only Longworth continued on with the Rayleigh method, using it both for diffusion and for thermal diffusion⁴⁸.

No other systematic Rayleigh measurements were done until John G. Albright and Donald G. Miller at Livermore revived this method in 1969. Miller wanted to calculate the ionic Onsager coefficients l_{ij} for AgNO_3 and could not find anyone who would do the necessary diffusion experiments for him.

In the summer of 1969, John Albright of Texas Christian University came to Livermore to help Miller get started on these measurements. Albright had been a student of Gosting, whom Miller had met when spending a summer with Gosting in 1959.

Albright had always done Gouy measurements. However, they could not get that form of optics to work on the Beckman-Spinco electrophoresis apparatus that they had borrowed from the LLNL Biomedical group.

They *were* able to get the Rayleigh optics to work, figured out how to read the plates, etc. Since the actual forming of the boundary and the rest of the experimental aspects of the run are the same as for Gouy runs, Albright's experience made it possible to get good results for AgNO_3^{53} .



Fig. 7. Photograph of the Gosting Diffusimeter at Lawrence Livermore National Laboratory (1986), now at Texas Christian University (Fort Worth, Texas). It can work with both Gouy or Rayleigh optics, and be transferred from one optical system to the other in two minutes.

In 1971, Albright returned to LLNL for the summer, and brought one of his students, Lee B. Eppstein. Eppstein stayed at LLNL as a post-doc for 1 1/2 years. Albright, Miller, and Eppstein started work on $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, and discussed doing ternary systems such as $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Albright had several suggestions for analyzing Rayleigh data for a ternary, one of which was a non-linear least-squares and the others were all series methods. Eppstein and Miller successfully developed the non-linear least-squares analysis for Rayleigh^{8,54,55}, because main-frame computers had become available at LLNL. Series methods were less successful.

In 1973, Miller also worked out the equations for the 4-component non-linear least-squares analysis based on Kim's equations. However, no diffusometer was then available with the precision necessary to extract the 9 diffusion coefficients from Rayleigh data.

Eppstein and Miller used Longworth's ideas to improve their cell design. They used Creeth's symmetric fringe pairing to eliminate both concentration dependence and the worst of the optical aberrations pointed out earlier by Svensson^{46,47}. They were also the first to measure a ternary system, $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, by the Rayleigh method⁷, but hesitated in publishing it because of chemical analysis concerns.

Joseph A. Rard came to LLNL first as a Post-Doctoral Fellow in 1977, and then became a permanent LLNL employee in 1979. He and Miller upgraded the optics and cells for the Beckman-Spinco machine, and measured many binary systems and a few ternaries on it. Albright and Miller showed how to analyze the skewed Rayleigh⁵⁶ and Gouy⁵⁷ fringe patterns that result from a $C^{1/2}$ dependence when a dilute electrolyte diffuses into pure water.

As noted above, LLNL got Gosting's high precision diffusometer from Kegeles in 1981. Fig.7 shows a picture of it when it was at LLNL.

The Gosting diffusometer allows Gouy and Rayleigh fringe patterns to be taken alternately during the same run. During 1985-1988, extensive investigations of experimental techniques^{58,59} and a systematic study of the system $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ⁵⁵ [ref. 55 references the previous four studies] were undertaken by Miller and Rard, in collaboration with Albright, his students Roy Mathew and John Mitchell, plus Roberto Sartorio and Luigi Paduano from Prof. Vitagliano's lab in Napoli. During these studies, some runs were done using the Gouy and Rayleigh optical systems alternately. These workers found that the resulting diffusion coefficients for binary systems from the two methods agreed to about 0.05%^{58,59}, a reassuring improvement of Creeth's result. Their comparison runs for ternary systems also showed good agreement between the corresponding diffusion coefficients, and were within the estimated errors of each method^{55,58,59}.

Improvements since the middle 1980s.

Gouy and Rayleigh measurements need a monochromatic light source to get sharp fringes, and initially a high-pressure mercury arc lamp was used with filters to isolate the Hg green line. For Rayleigh, the original Tiselius cells used the water bath as the reference arm. This and the slight incoherence of the filtered green line limited the measurements to dilute solutions because the fringes blurred when the difference in refractive index was too great. Consequently, special Rayleigh cells were designed, which used the bottom solution as the reference arm. However, when a very coherent green line from laser sources became available in the 1980s, the blurring problem was eliminated even with the water bath as a reference arm.

In the same time period, the development of long linear photodiode-arrays made it possible to scan the fringe patterns in real time and store the results digitally, rather than to tediously read photographic plates. This made possible the automation of fringe-pattern captures for both Gouy and Rayleigh.

The principal users of *Gouy* methods from the 1970s until now have been Prof. Vitagliano and his coworkers at Napoli. They have been very active in using them for macromolecule studies. They were also successful in automating their Gouy diffusimeter in the early 1990s, whereas an earlier attempt at Gouy automation of the Gosting machine failed at LLNL. A large contribution to the Naples automation was made by Claudio Della Volpe (researcher in Naples, now at Trento University).

Improvements in analyzing the fringe patterns from Gouy experiments were presented in 1989 by Albright and Miller⁶⁰ and by the Neapolitan group in 1991⁶¹.

Miller and Rard at LLNL were the principal users of *Rayleigh* methods for precision measurements from 1977 until the middle 1980s, working mostly with electrolyte mixtures. Although others had used Rayleigh methods before the 1980s, their results were less accurate than Miller and Rard's, and most of those workers became inactive.

The LLNL group described their cumulative refinements of the Beckman-Spinco diffusimeter and of analysis methods in ref. 62. After 1981, they primarily used the Gosting diffusimeter. When photographic plates were still being used with the Gosting machine, this group elaborated their final recommended Rayleigh procedures and techniques for improving the precision of binary and ternary system measurements⁵⁵. However, those methods were easily adapted to its subsequent automation.

In the 1990s, after the Gosting diffusimeter went to Texas Christian University, Manfred Zeidler, Jr. (Germany), Albright, and Miller were successful in automating it using its Rayleigh optics⁶³. The technique is to scan horizontally the vertical 2-dimensional Rayleigh fringe-pattern with a vertical linear photodiode array.

Many more scans can be taken, and the digital data is readily analyzed. Consequently, the resulting precision is greatly improved, and Rayleigh optics is currently the method of choice for the Gosting machine.

Starting in 1997, John Albright, Arne Pearlstein (University of Illinois), and Donald Miller began the investigation of protein-salt-water ternary systems up to high salt concentrations (with emphasis on the problem of protein crystallization) using the automated Gosting diffusimeter in its Rayleigh mode. They were joined by Onofrio Annunziata, originally from Prof. Vitagliano's lab. He became Prof. Albright's Ph.D. student and performed most of the protein-diffusion experiments. As part of his Ph.D. thesis, he developed a sound theory to extract thermodynamic data and protein charge from the four ternary diffusion coefficients for the common biological case of one dilute constituent (a macromolecule) in a concentrated solution of the other solute (usually a salt). Because of the precision of the measurements, his theory was successful in obtaining thermodynamic data, a possibility suggested by Onsager²⁹. These results allowed the correlation of the cross-term diffusion coefficients, protein charge, and protein solubility⁶⁴⁻⁶⁷. (Also see Section 9 below.) In addition, it was found that the dynamic-light-scattering coefficient for the protein corresponds to the smallest eigenvalue of the diffusion coefficient matrix, rather than a Fick's Law diffusion coefficient⁶⁸. Annunziata is now a research professor at Texas Christian University, and is currently using the Gosting diffusimeter for measuring multicomponent diffusion coefficients on macromolecules and drug molecules.

Concerning the data analysis techniques, the Miller-Eppstein⁵⁴ method for getting the ternary-system diffusion coefficients from Rayleigh fringe positions is considerably simpler than the corresponding Fujita-Gosting method for ternary Gouy fringe positions. In 1988, while a visiting researcher at Napoli, Miller found a technique for ternary system Gouy fringes¹² that is completely analogous to the Rayleigh method and uses the same least-square parameters. Both techniques were easily extended to 4-component systems¹². His results led to the 9 diffusion coefficients being obtained for one 4-component system from Gouy fringe positions⁶⁹ at Napoli and for another 4-component system from Rayleigh fringe positions⁷⁰ at TCU. Miller later extended the same general method to equal eigenvalue cases for 3-component Gouy and Rayleigh and 4-component Rayleigh⁷¹. (Eigenvalues are the diagonal elements resulting from diagonalizing the volume-fixed diffusion-coefficient matrix by a similarity transformation⁷²). Rayleigh analysis methods can also be extended to multicomponent solid-state measurements⁷³.

The two optical methods can be compared. The Gouy optical system is simpler, and does not need the hard-to-get good cylinder lens that the Rayleigh system requires. However, the Rayleigh method has five advantages. First, the fringe-position data are more easily obtained from Rayleigh patterns.

Second, the analysis of fringe-position data is far simpler. Third, it is possible to correct for optical distortion of the lenses and windows of the apparatus by the commonly-used baseline correction for the horizontal distortions and by a variable magnification factor for vertical distortions (so far not needed.) Neither applies to the Gouy method. Fourth, even a system with only one fringe can be analyzed^{52,74}, and the automation of the Gosting machine has made this even more feasible. Fifth, because Rayleigh fringes directly map regions of constant refractive index and thus constant concentrations, experimental problems such as a leak in the diffusion cell or gravitational instabilities are usually obvious even before the run is started or the fringe patterns analyzed. Of the two optical systems, Rayleigh currently appears to be the more precise.

Finally, V. Vitagliano and his coworkers have extensively studied both experimentally and theoretically the dynamic instabilities that can occur by diffusion in 3 or more component systems, depending on the gradients and size of the diffusion coefficients. (See Section 11 below.) Indeed, isothermal diffusion in ternary systems is the best way to experimentally test the theories of double-diffusive convection. Vitagliano and Miller tested an earlier theory of this process⁵⁶ in just that way⁷⁶.

We note that dynamic light scattering, which is a non-interferometric optical technique based on microscopic fluctuations in solute concentrations, has been extensively used by many physicists and biochemists. DLS determines a pseudo-binary diffusion coefficient of macromolecules, which is essentially the eigenvalue in the diagonalized diffusion-coefficient matrix that corresponds to the macromolecule. However, the precision of DLS techniques are 2 to 5 times less accurate than Rayleigh or Gouy methods.

We also mention the Taylor dispersion technique^{1,77}, widely used by D.G.Leaist, which can also be used for computing diffusion coefficients in multicomponent systems^{78,79}. It has some advantages, but it is somewhat less accurate than interferometric techniques.

Connections Among the Liquid Diffusion Researchers

We conclude by looking at the connections between the major contributors to the original theory and practice of *accurate diffusion* measurements. We will see that only a few institutions are involved, and the connections are almost incestuous among labs, colleagues, students, and post-docs. There were of course other workers, but many of them did not stay active in the field, and are not listed.

We will see that almost everybody was either at Oxford, Madison (University of Wisconsin), Yale, Rockefeller Institute, Napoli, Livermore, or in later years at TCU at some point during their active period. Many were at more than one. The following is a list:

- Gouy (1880) Lyon (France)
- Onsager (1932, 1945, 1952) Brown, Yale. *General diffusion theory, Gouy Theory*
- Philpot (1939-1949) Oxford. *Gouy, Rayleigh*
- Ogston (1939-1949) Oxford. *Gouy*
- * Longworth (1945-1965) Rockefeller Institute. *Gouy to 1947, Rayleigh afterwards*
- Svensson (1948-1956) Uppsala, Rockefeller. *Rayleigh and aberration theory*
- * Kegeles (1946-1962) Yale, Madison, Clark. *Gouy*
- * Gosting (1947-1971) Madison, Rockefeller, Yale. *Gouy*
- * Lyons (1952-1985) Madison, Yale. *Gouy, Rayleigh*
- Stokes (1951-1954) Yale, Madison, Armidale. *Gouy*
- * Vitagliano (1952-) Yale, Naples. *Gouy*
- * Dunlop (1953-1970) Madison, Adelaide. *Gouy*
- * Creeth (1952-1962) Madison, Adelaide. *Gouy, Rayleigh*
- * Albright (1959-) Madison, TCU, LLNL. *Gouy, Rayleigh*
- * Woolf (1960-1962) Madison. *Gouy*
- * Kim (1962-1977) Clark, Madison. *Gouy*
- Sundelöf (1962-1975) Uppsala, Madison. *Rayleigh*
- Newman (1963-1973) UC Berkeley. *Rayleigh (restricted diffusion)*
- * Fleming (1964-) Madison, London-Pharmacy. *Gouy*
- * Miller (1969-) Madison, LLNL, TCU. *Rayleigh, Gouy*
- * Eppstein (1971-1973) TCU, LLNL. *Rayleigh*
- Paterson (1971-1985) Glasgow. *Rayleigh (restricted diffusion)*
- * Rard (1977-) LLNL, TCU. *Rayleigh*
- * Sartorio (1970-) Napoli, LLNL, TCU. *Gouy*
- * Paduano (1990-) Napoli, LLNL, TCU. *Gouy, Rayleigh*
- * Annunziata (1996-) Napoli, TCU *Gouy, Rayleigh*
- (*) Accurate measurements: $\leq 0.2\%$ for binaries.

Finally, Figs. 8 through 12 show some of the actors in the diffusion drama.

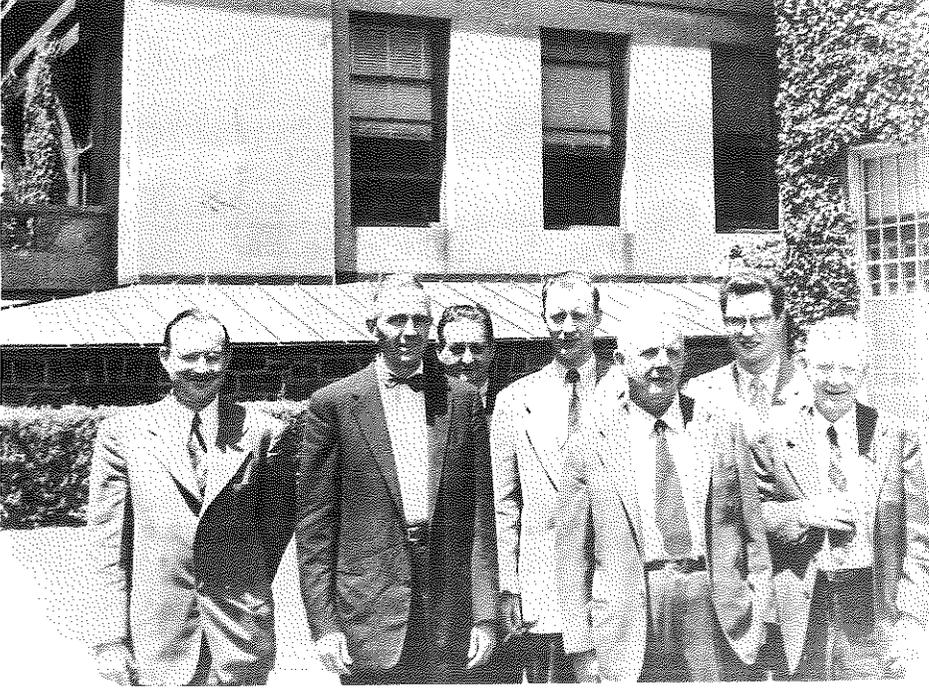


Fig. 8. At Rockefeller Institute New York (1955-56?): From left (?), L.G. Longworth, (?), T. Shedlowsky ?, D.A. MacInnes, V. Vitagliano, H.S. Harned

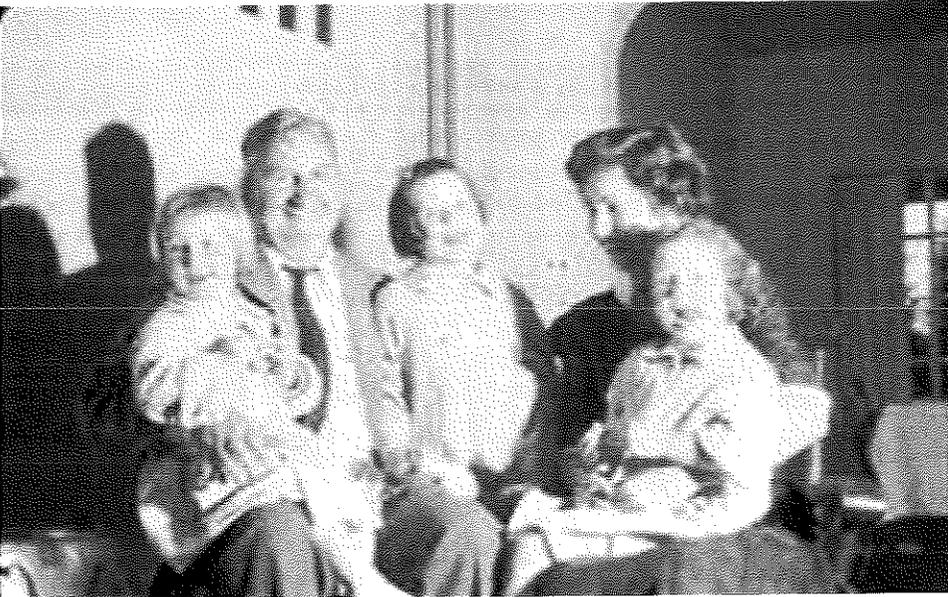


Fig. 9. The Lyons' family at New Haven (1956): Philip A. Lyons, Margaret Morris and their daughters

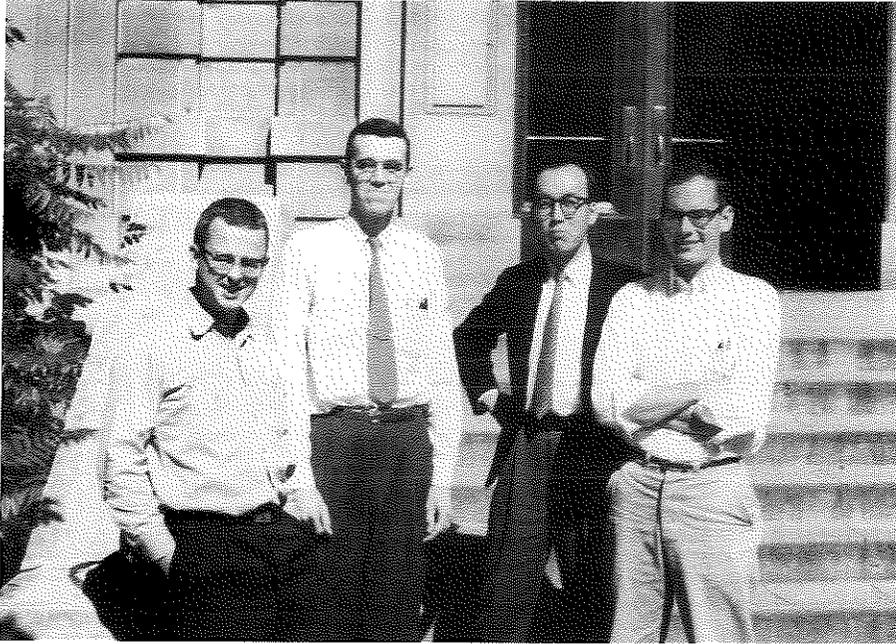


Fig. 10. At the University of Wisconsin, Madison from left: J.Albright, L.Gosting, H.Fujita, R.Wendt

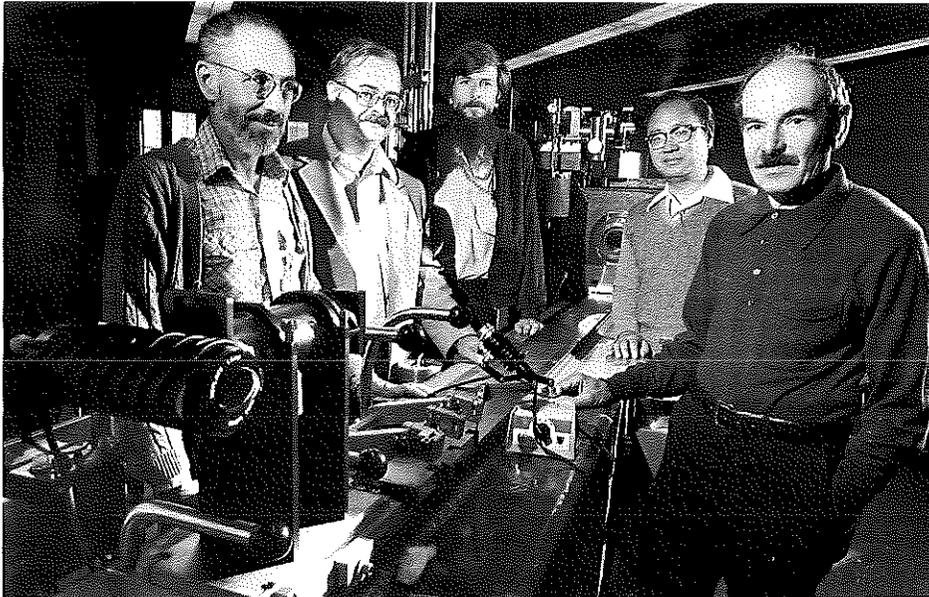


Fig. 11. A picture taken in 1981 of the Gosting Diffusimeter, which had just been transferred to Livermore from Kegeles' lab at the University of Connecticut. From left to right: Donald G. Miller, John G. Albright, Joseph A. Rard, Hyoungman Kim, and Gerson Kegeles. This photograph, taken by Diana Vallario, first appeared in the Livermore Herald, and is reproduced with permission.

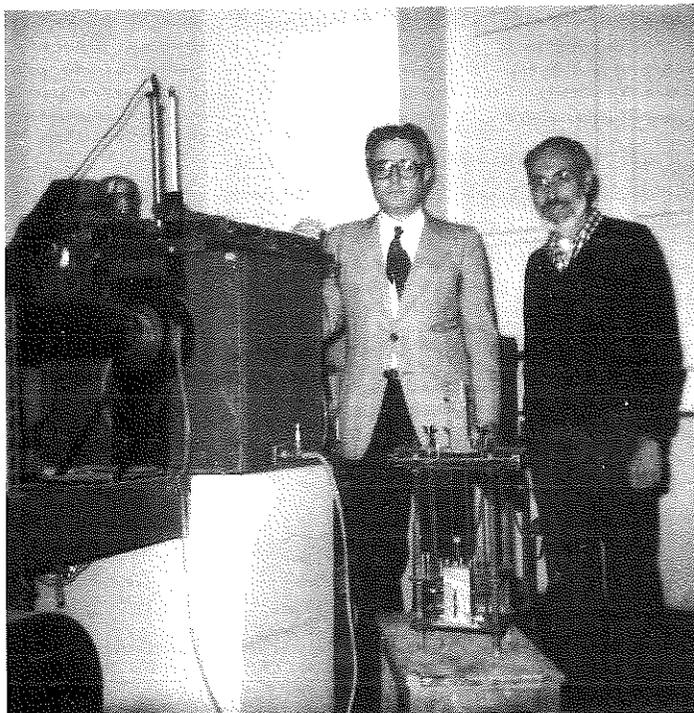


Fig. 12a. Gouy diffusiometer in Naples (Via Mezzocannone) with Vincenzo Vitagliano and Donald G. Miller (1988)



Fig. 12b. Gouy diffusiometer in Naples (now at Via Cintia, Monte Sant' Angelo) from left to right Vincenzo Vitagliano, Roberto Sartorio, and Luigi Paduano (2007)

2 - Phenomenology of Mutual Diffusion^{1,80}

In a solution having n components, the diffusion of any one of them is due to the concentration gradients of all components. Consequently, cross effects may always affect the motion of each component.

In 1945 Onsager²⁹ proposed the following extended Fick's equations for describing diffusion in a n components system:

$$J_i = - \sum_1^n D_{ij} \text{grad} C_j \quad (1)$$

where J_i is the flow of component i , C_j the concentration of component j , and the D_{ij} are n^2 diffusion coefficients that account both for main and cross effects (flow of component i due to the concentration gradient of component j).

Eqs. (1), although elegant and symmetric, are not operative because neither the concentrations nor the flows are all independent. In fact the following equation connects the n concentrations:

$$\sum_1^n \bar{V}_j C_j = 1 \quad (2a)$$

In the absence of pressure gradients, its derivation gives the Gibbs-Dühem equation:

$$\sum_1^n \bar{V}_j \text{grad} C_j = 0 \quad (2b)$$

In these equations J , \bar{V} , and C indicate the molar flow, the partial molar volume, and the molar concentration of components (alternatively they may indicate mass flow, partial specific volume, and mass concentration of components). Furthermore, the continuity equation requires a relation among flows depending on the reference frame chosen for describing the motion. Three choices are generally preferred:

(i) Motion with respect to the baricenter of the system (mass-fixed reference frame) requiring the relation:

$$\sum_1^n J_i = 0 \quad (3)$$

where J_i are the mass flows.

(ii) Volume-fixed reference frame, leading to the relation:

$$\sum_1^n \bar{V}_i J_i = 0 \quad (4)$$

where J_i refer to volume-fixed flows. In the absence of volume changes during diffusion, these flows are referred to the laboratory coordinates.

(iii) A third choice is to refer the motion of each component to that of a reference component, say component k (generally the solvent n). In this case, let us remember that the velocity of any component is given by the expression:

$$v_i = J_i/C_i \quad (5)$$

so that the component k -fixed reference-frame flow is:

$${}^k J_i = C_i(J_i/C_i - J_k/C_k) = C_i(v_i - v_k) \quad (6)$$

we will see below the usefulness of this third choice. Obviously

$$v_i - v_k = v_{ik} = -v_{ki} \quad \text{and} \quad v_{ii} = 0 \quad (7)$$

and the diffusion equations for the $(n - 1)$ independent components can be written in terms of the $(n - 1)$ flows ${}^k J_i$, where the $(n - 1)^2$ diffusion coefficients ${}^k D_{ij}$ are expressed in terms of the k -component-fixed reference frame and describe the diffusion process.

The conditions imposed on concentrations and flows reduce the number of independent diffusion equations to $(n - 1)$ and the number of independent diffusion coefficients to $(n - 1)^2$:

$$J_i = - \sum_1^{n-1} D_{ij} \text{grad} C_j \quad (8a)$$

or, assuming the diffusion coefficients to be constant:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_1^{n-1} D_{ij} \nabla^2 C_j \quad (8b)$$

t being the time.

(From here on symbols in normal characters stay for quantities in volume-fixed reference frame, while symbols in italics stay for quantities in component-fixed reference frame).

The $(n - 1)^2$ independent diffusion coefficients D_{ij} are the only quantities that can be obtained by experimental diffusion-coefficient measurements in a n component system. The usual experimental set-ups yield coefficients for the volume-fixed reference frame.

To correlate the coefficients given in Eqs. (1) to the experimental D_{ij} , Onsager proposed the following set of equations:

$$\sum_i D_{ij} \bar{V}_i = 0 \quad \text{and} \quad \sum_j D_{ij} C_j = 0 \quad (9a)$$

which include the relation:

$$\sum_{i,j} D_{ij} \bar{V}_i C_j = 0 \quad (9b)$$

Eqs. (9) are $(2n - 1)$ arbitrary expressions that allow to express all the D_{in} and D_{nj} in terms of the $(n - 1)^2$ independent D_{ij} ($i, j = 1$ to $n-1$) related to the experimental D_{ij} .

It must be also pointed out that the choice of component n , commonly defined as the solvent, is arbitrary. In general it is the most abundant one or the last added one when preparing solutions for diffusion measurements. Eqs. (8) can be written excluding any C_j concentration that can be computed in terms of the $(n - 1)$ others. For each choice of excluded concentration, $(n - 1)^2$ diffusion coefficients are obtained. However, for any such set of diffusion coefficients, the trace of the volume-fixed \mathbf{D} matrix and its determinant are invariants^{72,81}. We write below the explicit expressions for changing the excluded component in the case of $n = 3$. Let us define $(D_{ij})^k$ the diffusion coefficient of component i under the concentration gradient of component j in a ternary system where component k has been chosen as solvent. The following transform expressions correlate the three sets of diffusion coefficients⁸¹

$$(D_{ii})^j = (D_{ii})^k - (\bar{V}_i / \bar{V}_j) (D_{ij})^k \quad (10a)$$

$$(D_{ik})^j = -(\bar{V}_k / \bar{V}_j) (D_{ij})^k \quad (10b)$$

$$(D_{ki})^j = (\bar{V}_i / \bar{V}_k) [(D_{ij})^k (\bar{V}_i / \bar{V}_j) - (D_{ii})^k] - (D_{ji})^k (\bar{V}_j / \bar{V}_i) + (D_{jj})^k \quad (10c)$$

$$(D_{kk})^j = (D_{jj})^k + (\bar{V}_i / \bar{V}_j) (D_{ij})^k \quad (10d)$$

Although the experimental transport process is independent of the choice of hidden component, a different choice of it may lead to a better understanding of the diffusion process.

3 - Thermodynamics of mutual diffusion

In terms of thermodynamics, the driving force of any irreversible process is the difference between the actual value of the evolving system entropy and its value at equilibrium

$$S - S_0 < 0 \quad (11)$$

Irreversible thermodynamics defines the function σ as the rate of entropy production during the evolution of any irreversible process:

$$\sigma = \frac{dS}{dt} > 0 \quad (2^{\text{nd}} \text{ principle of thermodynamics}) \quad (12)$$

where t is the time; σ is related to the dissipation of free energy (dissipation function):

$$\Phi = -T\sigma < 0 \quad (13)$$

where T is the temperature.

In the case of isothermal diffusion, it can be shown that the dissipation function is given by the expression:

$$-T\sigma = \Phi = \sum_1^n J_i \text{ grad } \mu_i \quad (14)$$

where μ_i is the chemical potential of component i , and the phenomenological equations of the diffusion process are written in terms of these quantities:

$$J_i = - \sum_1^{n-1} L_{ij} \text{ grad } \mu_j \quad (15)$$

where the terms L_{ij} account for the actual mobility of components i under the gradient of chemical potential of component j .

Note that while the dissipation function, Eq. (14), requires the summation on all the flows and chemical potential gradients, the set of *independent* Eqs. (15) contain only $n - 1$ as in the case of Eq. (8). This results from the Gibbs-Dühem equation, which relates the μ_i gradients.

It is important to note here that the Onsager reciprocal relations ($L_{ij} = L_{ji}$) hold among the coefficients of the linear phenomenological equations describing an irreversible process only if these equations are all independent^{82,83} and include all flows and thermodynamic driving forces, so they do not hold among the L_{ij} coefficients of Eqs. (15) which, although independent, do not include the driving force μ_n relative to component n that is present in Eq. (14).

In order to verify the Onsager reciprocal relations it is necessary to express the flows in terms of the component- n -fixed reference frame. Eq. (14) becomes:

$$\Phi = \sum_1^n {}^n J_i \text{ grad } \mu_i \quad (16)$$

and Eq.(15) may be written as:

$${}^n J_i = - \sum_1^n {}^n L_{ij} \text{ grad } \mu_j \quad (17)$$

In the case of Eqs. (17), all n chemical potentials appear. However, the flow ${}^n J_n$ is null by definition, Eq. (7), so the n -th equation disappears and the Onsager reciprocal relations hold among the $(n-1)^2$ ${}^n L_{ij}$. These relations have been verified in ternary salt solutions^{32-34,35}.

Actually, the gradients of chemical potential are related to those of concentration by the expression:

$$\text{grad } \mu_j = \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_k} \text{grad } C_k \quad (18)$$

so that

$${}^n J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} {}^n L_{ij} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_k} \text{grad } C_k \quad (19)$$

and the diffusion coefficients ${}^n D_{ij}$ are related to the mobility terms ${}^n L_{ij}$ by the expressions:

$${}^n D_{ij} = \sum_{k=1}^{n-1} {}^n L_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial C_j} \quad (20)$$

Eqs. (19) and (20) can be applied to any transport reference frame, but may verify the Onsager reciprocal relations only if related to the component- n -reference frame.

These issues of reference frame, independence of flows, validity of the Onsager Reciprocal Relations, the D matrix, etc., have been discussed in more detail in ref. 72.

From what has been written so far, the rate of matter transport by diffusion depends not only on the ability of molecules to interchange among themselves, namely on their mobility given by the terms L_{ij} , but also on the extent of the thermodynamic driving force, Eqs. (18). If this force approaches zero, the diffusivity also does.

In system where a phase separation is present the gradients of chemical potentials approach zero around a critical mixing point. The same condition is verified along the spinodal curve (limit between metastable and unstable solution).

The thermodynamics of a critical mixing point was first discussed by Gibbs⁸⁴ and several aspects of it were later clarified by various authors. The zero value of the diffusion coefficient in a two-component system at a critical mixing point was verified experimentally as well as its approach to zero as a solution composition approaches the spinodal composition.

In multicomponent systems, thermodynamics requires that the determinant of diffusion coefficients expressed in the volume-fixed reference frame becomes zero at the critical mixing point and along the spinodal curve⁸¹.

Finally, let us remember that diffusion in electrolyte solutions requires a more complex treatment accounting for the independent mobilities of each ionic species that however are connected among them by the condition of electroneutrality. Miller largely contributed to the settlement of this field and we refer the reader to his work⁸⁵.

Some comments about two-component systems.

(i) Diffusion in binary systems is described by one single diffusion coefficient, in the volume-fixed reference frame this coefficient is the same for the flow of both components:

$$J_1 = -D \text{ grad } C_1 \quad \text{and} \quad J_2 = -D \text{ grad } C_2 \quad (21)$$

this can be easily verified by using Eqs. (2).

(ii) Eqs. (20) reduce to:

$$D = \left(\frac{L_i}{C_i} \right) \left(C_i \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \right) = \mathcal{M}_i B_i \quad (i = 1 \text{ or } 2) \quad (22)$$

where $(L_i/C_i) = \mathcal{M}_i$ is the mobility factor and $(C_i \partial \mu_i / \partial C_i) = B_i$ is called the thermodynamic factor.

(iii) By expressing the chemical potential in terms of activity a_i we have:

$$(\mu_i - \mu_i^0)/RT = \ln a_i = \ln y_i C_i \quad (23)$$

where y_i is the activity coefficient expressed in terms of molar concentration, then the thermodynamic factor becomes:

$$\left(C_i \frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \right) = 1 + C_i \frac{\partial \ln y_i}{\partial C_i} \quad (24)$$

(iv) The simplest theoretical expression to define the diffusion coefficient in a very dilute single-electrolyte solution is the Nernst-Hartley equation, which accounts for the electroneutrality condition, namely, cationic and anionic charges must diffuse at the same velocity. Assuming a salt that is present in solution as ions:

$$\mathbf{M}_{v+} \mathbf{X}_{v-} \rightarrow v_+ \mathbf{M} + v_- \mathbf{X} \quad (25)$$

the Nernst-Hartley diffusion coefficient is given by:

$$D = RT \frac{(v_+ + v_-)\omega_+\omega_-}{v_-\omega_+ + v_+\omega_-} \left(1 + C \frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial C} \right) = \left(\frac{L}{C} \right) \left(1 + C \frac{\partial \ln y_{\pm}}{\partial C} \right) \quad (26)$$

where ω_i are the mobilities of cation and anion and y_{\pm} is the mean ionic activity coefficient.

Diffusion coefficients measurement in multicomponent systems

It is not the purpose of these pages to discuss the technique for obtaining the diffusion coefficients from the interference fringes, this is largely described in the literature, and references can be found in the introduction about the history of diffusion. However, a short discussion of interference patterns analysis is shown here.

In general we are dealing with constant diffusion coefficients D_{ij} , differential diffusion. Under this assumption Eq. (8) can be analytically integrated leading to the sum of $(n - 1)$ error functions (Rayleigh technique) for any property linearly related to the component concentrations (in our case the refractive index of solutions), or to the sum of $(n - 1)$ Gauss functions (Gouy technique) for each property gradient.

The weight of each error function, or Gauss function, depends on the concentration difference of each component through the diffusion boundary, ΔC_i . The numerical computation technique consists on somehow obtaining the set of original error functions (Rayleigh), or of Gauss functions (Gouy). It must be pointed out that the summation of $(n - 1)$ gaussians is not a Gauss function.

In particular for 3-component systems, for the Gouy technique, one must compute the so called *deviation function*, Q_0 , that gives, for each diffusion run, the deviation of the experimental function from the gaussian having the same maximum. Combining various runs at different ΔC_i with different Q_0 functions it is possible to get the $(n - 1)^2 D_{ij}$. At least $(n - 1)$ runs at the same average concentrations C_i , but different ΔC_i through the diffusion boundary are required. Some aspects of the Q_0 function have been discussed in refs. **59, 87, 88, 89**. For Gouy systems with four or more components, an alternate method is necessary¹².

4 - Diffusion in Naples

The research at the Chemistry Department of Naples University Federico II has been mainly devoted to the experimental measurement of diffusion coefficients in liquid solutions and to the interpretation of their sign and value.

Early experiments in 60's and 70' were performed both in binary electrolyte solutions to obtain the mobilities of various systems^{15,90-93} by applying the Nernst-Hartley equation, and in non-electrolyte solutions obtaining the hydration amount of solute molecules⁹⁴.

Accurate measurements have also been performed as a function of temperature. These measurements are not frequent in the literature because the development of gas bubbles at high temperature makes them difficult. We succeeded to overcome this problem by previously saturating the solutions with helium^{15,90,91}, in fact the solubility of this gas in water increases with temperature.

During the 80's the automation of Gouy diffusiometer was performed; this avoided the long and cumbersome reading of fringes position in the Gouy pattern making easier to measure diffusion in multicomponent systems. Since that time the main interest in the Naples group was to study ternary systems with a particular interest to the registration and interpretation of cross diffusion coefficients.

Several systems have been studied: systems with a solubility gap, polyelectrolyte solutions, surfactant solutions, and also systems where the free diffusion boundaries were gravitationally unstable leading to the growth of convective motions.

5 - Systems with a Solubility Gap

The thermodynamics of a critical mixing region was first given by Gibbs⁸⁴ and several aspects of it were later clarified by various authors (see refs. **81** and **84**). In a n -component system the stability with respect to diffusion is defined by the expression:

$$\sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) \delta n_i \delta n_j \geq 0 \quad (27)$$

where n_i is the number of moles of component i .

Inequality (27) states that in a system stable with respect to diffusion any local concentration fluctuation regresses spontaneously. Whenever inequality (27) fails local fluctuations do not regress and the system undergoes a phase separation.

The equality sign in (27) is verified at the critical mixing point (plait point) and along the so-called *spinodal curve* that separates the region of unstable solutions from that of metastable ones.

For two-component systems Eq. (27) states that the thermodynamic factor, Eq. (24), is null at the plait point and along the spinodal curve. As a consequence, the diffusion coefficient approaches zero as the solution composition approaches the plait point even if the mobility factor, Eq. (22), is not zero. Furthermore, an extrapolation of diffusion coefficients toward the phase separation composition should allow to estimate the *spinodal* composition that cannot be obtained from equilibrium measurements.

This possibility was verified in the past by some of us for the binary system triethylamine-water⁸⁶.

For a ternary system the stability with respect to diffusion coefficients can be written, in terms of matrix algebra from Eq. (20), as:

$$\begin{vmatrix} D_{ii} & D_{ij} \\ D_{ji} & D_{jj} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} L_{ii} & L_{ij} \\ L_{ji} & L_{jj} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \mu_{ii} & \mu_{ij} \\ \mu_{ji} & \mu_{jj} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (i, j = 1, 2) \quad (28)$$

where $\mu_{ij} = \partial \mu_i / \partial C_j$ and both $|L|$ and $|\mu|$ must be positive. At the plait point and along the spinodal curve $|\mu| = 0$, with the consequence that the determinant of the diffusion coefficients is null, $|D| = 0$, as previously stated, so that $|L|$ may be positive. This was verified in the past by some of us⁸¹ for the system Water-Chloroform-Acetic acid, and recently an attempt was done to measure one composition along the spinodal curve⁹⁵, see Fig. 13.

It is also interesting to note that, using this system, we provided the first experimental proof of the possible presence of negative main term (D_{ii}) diffusion coefficients.

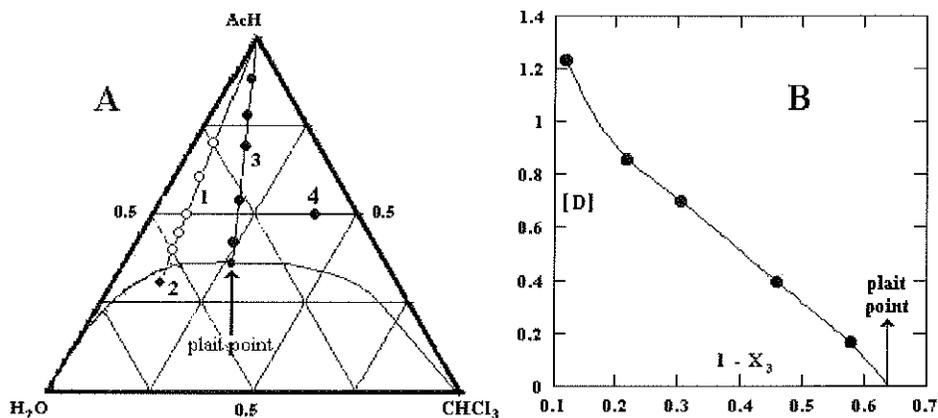


Fig. 13. A, Phase diagram of the system Water-Chloroform-Acetic Acid with compositions where diffusion coefficients were measured. 1 ref. 95, 2 extrapolated point on the spinodal curve, 3 ref. 81, 4 ref 174. B, graph of the determinants of diffusion coefficients measured for the set of runs 2, X₃, mol fraction of acetic acid. It can be seen that $|D|$ approaches zero at the plait point

This fact has been shown for the ternary system herein discussed: if Acetic acid is chosen as component 3 all D_{ij} are positive and the cross terms increase

As previously pointed out, the choice of component 3⁷², the excluded one, for describing the diffusion process is arbitrary, see Eqs. (10).

The transport phenomenon is ruled by the whole matrix $[D]$, whose determinant is independent of the choice of component 3. Furthermore, the stability conditions, Eq. (28), require only that $\det[D] > 0$ without limitations on the sign of the single D_{ij} , so that any of them can be either positive or negative, including the main terms D_{ii} ⁷².

However, choosing water as component 3, see Eqs. (10), approaching the solubility gap the chloroform main diffusion coefficient becomes negative. Table 1 collects some diffusion data for the runs 1 and 2 to show this behaviour, in the table indices A, C, and W stay for acetic acid, chloroform, and water.

Actually, the negative diffusion coefficient $(D_{CC})^W$ should not surprise us. In fact if the concentration gradient of acetic acid is zero, a concentration gradient of water, opposite to that of chloroform, is present, Eq. (2b), and its effect due to the cross term $(D_{WW})^A$ exceeds the opposite one of chloroform.

TABLE 1

Solutions composition		Solvent Acetic acid				Determinant of D_{ij}		Solvent Water			
X_W	X_C	$(D_{WW})^A$	$(D_{WC})^A$	$(D_{CW})^A$	$(D_{CC})^A$	$ D $	$(D_{AA})^W$	$(D_{AC})^W$	$(D_{CA})^W$	$(D_{CC})^W$	
		$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^5$					$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^5$				
0.2499	0.0503	0.700	0.399	0.112	0.974	0.636	1.405	0.546	-0.476	0.268	
0.3336	0.0667	0.614	0.424	0.126	0.841	0.463	1.292	0.556	-0.454	0.163	
0.4150	0.0830	0.509	0.450	0.140	0.711	0.299	1.163	0.536	-0.435	0.057	
0.4597	0.0925	0.442	0.464	0.147	0.639	0.214	1.084	0.511	-0.425	-0.003	
0.5000	0.1000	0.376	0.477	0.154	0.576	0.143	1.008	0.481	-0.416	-0.057	
0.583	0.118	<i>S</i> 0.22	0.51	0.18	0.44	0.0	0.84	0.40	-0.40	0.18	
0.0701	0.0496	0.970	0.130	0.073	1.259	1.212	1.296	0.011	-0.232	0.933	
0.1297	0.0892	0.782	0.194	0.172	1.135	0.854	1.550	0.520	-0.548	0.367	
0.1788	0.1288	0.672	0.236	0.196	1.105	0.696	1.547	0.545	-0.624	0.230	
0.2698	0.1897	0.498	0.321	0.295	0.983	0.395	1.814	1.065	-0.939	-0.334	
0.3401	0.2400	0.309	0.368	0.344	0.939	0.164	1.844	1.153	-1.095	-0.596	
0.375	0.263	<i>P</i> 0.92	0.40	0.37	0.161	0.0	2.571	3.253	-1.178	-1.490	

X_W and X_C mol fractions of water and chloroform. It can be seen that at any composition $|D|$ is the same for both sets of (D_{ij}) . *S*, extrapolated data at the spinodal curve⁹⁵. *P*, extrapolated data at the plait point⁸¹

6 - Polyelectrolyte solutions^{88,89,97-100}

The study of polyelectrolyte solutions, and in particular that of the aqueous solutions of a polysalt in the presence of a simple added salt, played an important role in the development of the mutual diffusion research at the University of Naples.

The first ternary system investigated in Naples, by the Gouy interferometer, was the sodium poly(acrylate)(1) – sodium chloride(2) – water(3) system at one composition⁸⁸; at that time no other paper on mutual diffusion in multicomponent systems containing a polyelectrolyte was present in the literature. The original idea for the choice of such a system was the desire to investigate how the presence of large interactions between the solutes can affect the magnitude and the sign of the cross term diffusion coefficients. In fact, due to the high charge of the polymeric species, the interaction between the polyanion and the counterions is much larger than that between simple salts. The result was very encouraging: surprisingly, both the cross term diffusion coefficients were, in absolute value, of the same order of magnitude of the main diffusion coefficients. This highlighted that in multicomponent systems the mass transport cannot be interpreted only on the basis of the main term diffusion coefficients, D_{11} and D_{22} . In particular, the cross coefficient relative to the motion of the salt under the polysalt concentration gradient, D_{21} , was positive while that relative to the motion of polysalt under the salt concentration gradient, D_{12} , was negative.

Another important result of this first paper was to stimulate the interest for all the systems with large interactions among solutes. In a successive theoretical paper the behavior of the diffusion coefficients was analyzed for three model systems⁹⁶: an *ideal system*, a system with a *salting in* effect and a system with a *salting out* effect between the solutes. In all cases the cross term values were found different from zero.

In the following years, as a result of this analysis, a large part of the research on diffusion was dedicated to facing this problem. It was experimentally confirmed that the effect on the diffusion coefficients of a chemical equilibrium in solution is an example of *salting in* effect. Moreover, the diffusional behavior in the proximity of a phase separation process, an example of *salting out* effect, was also checked (see previous paragraph).

These results also encouraged us to analyze more deeply the diffusion in various binary polyelectrolyte-water systems and in the ternary system containing a polyelectrolyte and a simple electrolyte.

The diffusional behavior of poly(acrylic) acid, PAA, a weak polyacid, and of its sodium salt, NaPA, in binary aqueous solution was investigated both as a function of the sample average molecular weight and as a function of the polymer molar concentration. The dragging effect of the free counterions in determining the value of the mutual binary diffusion coefficients was highlighted. At finite concentration, the difference observed between the diffusion coefficient of the polysalt and that of the corresponding polyacid is related to the very small dissociation degree of the weak carboxylic groups, $K_a = 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Consequently, the fraction of free hydrogen ions is, in a polyacid solution, almost zero and their dragging effect is almost null, while the fraction of free Na^+ counterions is large in a polysalt solution and contributes efficiently to the dragging effect.

This is the reason why the PAA mutual diffusion coefficient is numerically similar to that of an uncharged polymer with the same hydrodynamic volume, while the NaPA mutual diffusion coefficient is much higher depending not only on the mobility of the slower macroion but also on that of the faster counterions. This also implies that, at finite concentration, the dependence of the polysalt diffusion coefficients on the average molecular weight is much smaller than the corresponding dependence for the polyacid. In fact an increase of the molecular weight, and hence of the molecular dimension, has, in the case of the polyacid, the effect only to decrease its mobility, while in the case of polysalt it also increases the number of the dragging counterions that help to balance the decrease of the polyion mobility. As a consequence of this effect the diffusional polydispersity of the polysalt is smaller than that of the corresponding polyacid; namely, the distribution of the diffusion coefficients for the polyacid is larger than that of the corresponding polysalt.

Regarding the ternary systems analyzed, the most interesting results have been obtained for systems containing a polysalt and a simple salt with a common ion, NaPA(1)-NaCl(2)-water. This system has been investigated at NaCl constant concentration, $C_2 = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, varying the polysalt equivalent concentration in the range $0.050 \text{ mol dm}^{-3} \leq C_2 \leq 0.600 \text{ mol dm}^{-3}$, and *vice versa* with $C_1 = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ and $0.500 \text{ mol dm}^{-3} \leq C_2 \leq 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$. The results can be summarized as it follows:

1. the polysalt main diffusion coefficient, D_{11} , shows a large decrease as the ratio C_1/C_2 decreases.
2. the cross term diffusion coefficient relative to the motion of polysalt under the simple salt concentration gradient, D_{12} , is always negative.
3. the cross term diffusion coefficient relative to the motion of simple salt under the polysalt concentration gradient, D_{21} , is always positive.
4. the simple salt main diffusion coefficient, D_{22} , is always similar to the corresponding binary diffusion coefficient, D_2 .

The experimental results have been interpreted using the Gosting model for the transport properties in protein solutions¹⁰¹. In this model all cross ionic mobilities are assumed to be zero and the change of the activity coefficients with concentration is neglected. In spite of the drastic assumptions involved, the model permits us to predict correctly the sign of the cross terms diffusion coefficients and the large decrease of D_{11} vs. C_1/C_2 . These are the most interesting results obtained.

The D_{11} decrease can be qualitatively explained considering that by lowering C_1/C_2 ratio the difference between the polyion and the solution electrostatic potential also decreases. The consequence is that the dragging effect of the faster counterions on the slower polyion tends to vanish. Therefore the D_{11} value approaches the smaller value of the polyacid mobility.

In conclusion it is possible to state that the diffusional behavior of systems containing a polyelectrolyte, in presence or absence of added simple salt, can be satisfactorily interpreted on the basis of the macroion-counterion electrostatic interactions, neglecting all the other possible effects.

Another interesting aspect that is worth remembering here is the effect of polydispersity on the experimental determination of the diffusion coefficients with the Gouy interferometric technique.

The two characteristic quantities obtained by each Gouy experiment are the *apparent diffusion coefficient*, D_A , and the *area under the deviation graph* (deviation function), Q_0 . For a n -component system the determination of the $(n - 1)^2$ mutual diffusion coefficients requires at least $(n - 1)$ independent experiments at the same mean composition, varying independently each of the solute concentration differences across the initial diffusion boundary.

For a simple binary system, solute 1 plus solvent 2, (1,2), D_A is equal to the binary diffusion coefficient D_1 of the system and Q_0 is null. For a ternary system, solute 1 plus solute 2 plus solvent 3, (1,2,3), the pairs (D_A, Q_0) obtained by at least two independent experiments, are sufficient to evaluate the four diffusion coefficients.

A binary system containing a polymer and a solvent is actually a $(N + 1)$ component system, (1, 2, ..., N, n), where N is the number of the components constituting the polydisperse solute. Therefore this system should be described by N^2 mutual diffusion coefficients and should require N independent experiments at the same average composition. However, because it is not possible to vary the concentration of each polymeric species independently by all the others, only a single experiment is possible at the chosen composition. Consequently, the system must be analyzed just as a *pseudo-binary* system. The D_A represents the *average diffusion coefficient*, \overline{D}_1 , and its value does depend both on the massive and diffusional polydispersity of the polymeric sample; Q_0 is not null and also depends on the massive and diffusional polydispersity of the polymeric sample. It is worth noting that the Q_0 value is not used in computing the \overline{D}_1 value.

Similarly, a ternary system containing a polydisperse polymeric component, a simple solute, and the solvent is actually a $(N + 2)$ component system, (1,2, ..., N, N + 1, n) where the $(N + 1)$ component is the simple solute. The system should be described by $(N + 1)^2$ mutual diffusion coefficients; however, for the same reason reported above it must be analyzed as a *pseudo-ternary* one.

The system can be described only by four *pseudo-ternary diffusion coefficients* and their determination requires at least two independent pairs of (D_A, Q_0) data. However the procedure used in computing these *pseudo-ternary coefficients* assumes the presence of three (and only three) components. Thus its use leads to approximate values of the diffusion coefficients. This is essentially due to the physical meaning of Q_0 . In a simple ternary system, Q_0 is a measurement of the mobility difference between the two diffusing components.

In a pseudo-ternary system, beside the contribution due to the different diffusivity among all the polymeric constituents and the simple solute, there is also another contribution to the Q_0 value that arises from the different diffusivity of the constituents of the polymeric mixture. Unfortunately, this contribution was not taken into account so that the computed diffusion coefficients were necessarily approximated.

In the 70's it was not clear how to handle this problem, only after many years and several discussions between some of the authors was this aspect examined in detail for ternary systems containing a polydisperse neutral polymer and a simple solute. The result of this analysis suggested a way to compute the four *pseudo-ternary diffusion coefficients* taking into account the diffusional polydispersity of the corresponding binary polymer-solvent system⁸⁹. The D_{ij} computed by this new procedure differ from those computed with the old one of a quantity that is larger than the errors calculated now, but of the same order of magnitude of the errors usually obtained in Naples in the 70's. This assures the qualitative correctness of the data analysis reported above.

7 - Diffusion in surfactant solutions

Thermodynamic properties are typically determined by measurements in equilibrium or quasi-equilibrium systems. However, in some cases it is possible to extract equilibrium properties from measurements in non-equilibrium systems. The Vitagliano group established well that the knowledge of binary and ternary diffusion coefficients can lead to determining binding constants and other thermodynamic data.

Binary systems.

The relation between transport and thermodynamic properties has been independently demonstrated by Vitagliano's group and D.G.Leaist for the case of surfactants solutions where micellization occurs. By following two very different approaches they reached the same thermodynamic conclusions.

In general in the micellization process two main models are accepted according to the more or less sharp changes observed in the solution properties: i) the phase-transition model, ii) the equilibrium model, monomer and micelles are assumed to behave as ideal solutes.

However for surfactants with a low hydrophobic/hydrophilic balance, the latter one has been found to be more appropriate. In fact, it is possible to recognize three regions in the trend of several experimental properties of aqueous surfactant solutions, including diffusion coefficients (see Fig. 14).

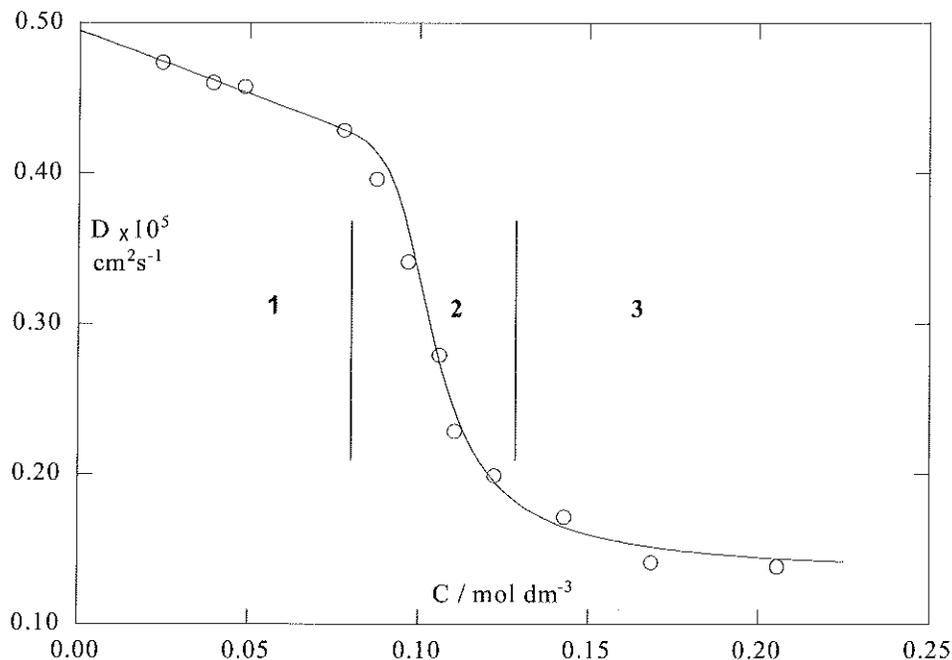


Fig. 14. Experimental and computed diffusion coefficients of Penta-ethylen-Glycol-1-Hexyl Ether aqueous solutions at 25°C. $D_1 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 0.495 - 0.840 C_1$; $D_M \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 0.125$; $n = 24$; $K = 10^{20} \text{ mol}^{23} (\text{dm}^3)^{-23}$ (ref. 102)

In the first region, at low concentration, the system is characterized by the presence of the monomer salt. D is given by the diffusion coefficient of the non-aggregated surfactant; its value decreases slightly and can be extrapolated at infinite dilution as a linear function of concentration. In the second region, there is a sharp decrease of the diffusion coefficient; here the D value is due to the contribution of the faster monomer surfactant and the slower moving micelle. It must be underlined that monomer surfactant and micelle are not independent components because their activities are related by the equilibrium constant. In the third region the system is dominated by the presence of the micelles.

In the approximation of the equilibrium model the diffusion coefficients can lead to the calculation of the thermodynamic parameters of the equilibrium process.

The micellization equilibrium can be written as:

$$nS \rightleftharpoons S_n \quad \text{with} \quad K_n = \frac{C_{\text{Mic}}}{C_{\text{Mon}}^n} = \frac{(1-\alpha)}{n \alpha^n C^{n-1}} \quad (29)$$

where C is the stoichiometric concentration of surfactant S , while K , n , and α are the equilibrium constant, the aggregation number, and the fraction of monomer surfactant, respectively.

The stoichiometric flow of surfactant is given by:

$$J = J_{\text{Mon}} + n J_{\text{Mic}} = -D \text{grad } C = -D_1 \text{grad } C_{\text{Mon}} - nD_M \text{grad } C_{\text{Mic}} \quad (30)$$

that leads to the following expression for the diffusion coefficient D :

$$D = [\alpha D_1 + n(1 - \alpha)D_M] / [\alpha + n(1 - \alpha)] \quad (31)$$

where D_1 and D_M are the diffusion coefficients of monomer surfactant and that of the micelle, respectively. In general D_M tends to be constant or mainly affected by the medium's viscosity and treated according to the Stokes-Einstein relation, namely, $D = kT/6\pi\eta r_{\text{Mic}}$, where k is the Boltzman constant η the solution viscosity and r_{Mic} the micelle radius.

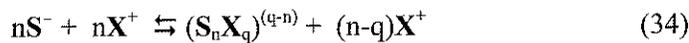
A peculiar aspect of the surfactants diffusion is the lower value of D_M as compared to D_1 . In fact it should be expected that, although the flow velocity of micelles is lower than that of monomer, the larger amount of surfactant carried by a micelle should lead to $D_M > D_1$. The reason for this discrepancy results from the value of the thermodynamic factor, Eq. (24), that in this case it is:

$$C \partial\mu / \partial C = [\alpha + n(1 - \alpha)]^{-1} \quad (32)$$

which largely decreases as C_{Mic} increases and compensates for the increasing value of the micelles mobility factor:

$$(L/C) = [\alpha + n(1 - \alpha)]D \quad (33)$$

In the case of ionic surfactants one must account for the presence of counterions, X , and for the fact that part of them are not free in solution but bound to the micelle. In the case of anionic surfactant Eqs. (29) become:



and

$$K_n = \frac{C_{\text{Mic}}}{C_{\text{Mon}}^n C_X^q} = \frac{(1 - \alpha)}{n \alpha^n \{[q(\alpha - 1) + n]/n\} C^{n+q-1}} \quad (35)$$

where q is the number of counterions condensed on each micelle.

The diffusion coefficient becomes⁸⁰:

$$D = \frac{C_{\text{Mon}} C_X D_1 D_X + q^2 C_{\text{Mon}} C_{\text{Mic}} D_1 D_M + n^2 C_X C_{\text{Mic}} D_X D_M}{C_{\text{Mon}} D_1 + C_X D_X + (n-q)^2 C^{\text{Mic}} D_M} X \quad (36)$$

$$X \frac{C_{\text{Mon}} + C_X + (n-q)^2 C_{\text{Mic}}}{C_{\text{Mon}} C_X + q^2 C_{\text{Mon}} C_{\text{Mic}} + n^2 C_X C_{\text{Mic}}} = C \left(\frac{L}{C} \right) X \left(\frac{1}{C} \frac{\partial \mu}{\partial C} \right)$$

where C_X is the concentration of free counterions and D_X their diffusion coefficient. Eq. (36) shows the mobility and the thermodynamic factors. Fig. 15 collects the diffusion coefficients of a set of ionic surfactants aqueous solutions.

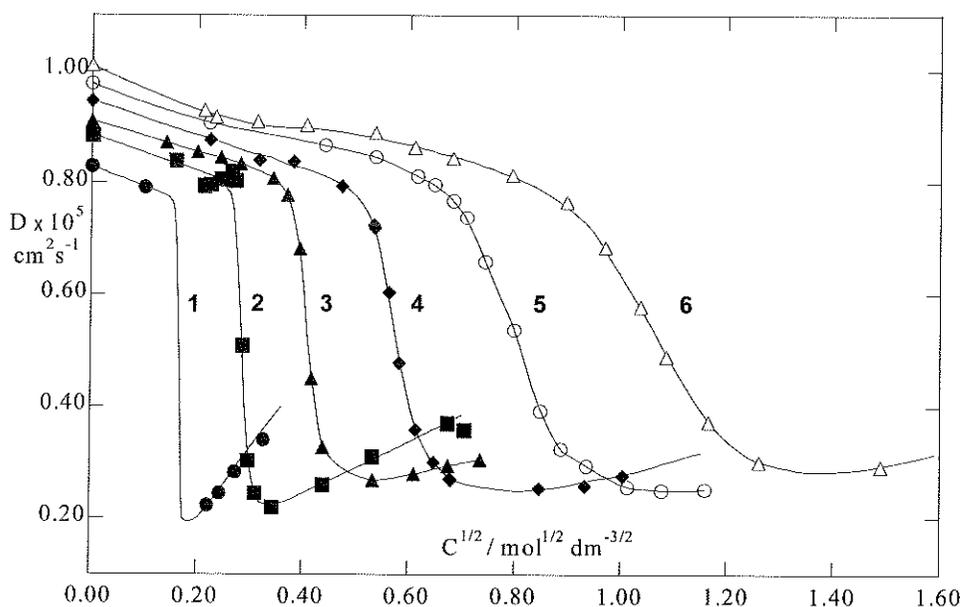


Fig. 15. Diffusion coefficients of sodium alkylsulfonates [$C_n\text{SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{SO}_3\text{Na}$] in aqueous solution at 25°C: **1, 2, 4, 6** $n = 11, 9, 7, 5$ (from ref. **105**), **3** $n = 8$ (from ref. **106**), **5** $n = 6$ (from ref. **102**)

It is interesting to note that for the ionic surfactants the mutual diffusion coefficient increases at higher concentrations, due to the dragging effect of the faster X counterions on the slower micelle species^{103,107}. This is more evident for surfactants with a lower critical micelle concentration (CMC) because over the cmc the presence of monomer species is very small and almost all counterions belong to the micelles. This effect is evident for the series of $C_n\text{SO}_3\text{Na}$ surfactants shown in Fig. 15.

Combining Eqs. (35) and (36) with an appropriate iteration it allows obtaining K , n , and q values that fitted reasonably well the diffusion data shown in Fig. 15. From the equilibrium constants K the Gibbs free energy of micellization, defined by Eq. (37), was obtained:

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{n} \ln K \quad (37)$$

Fig. 16 shows that ΔG° is a negative linear function of the number of methylene groups in the surfactant molecule, the contribution of a $(-\text{CH}_2-)$ group is $-3.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁰⁸.

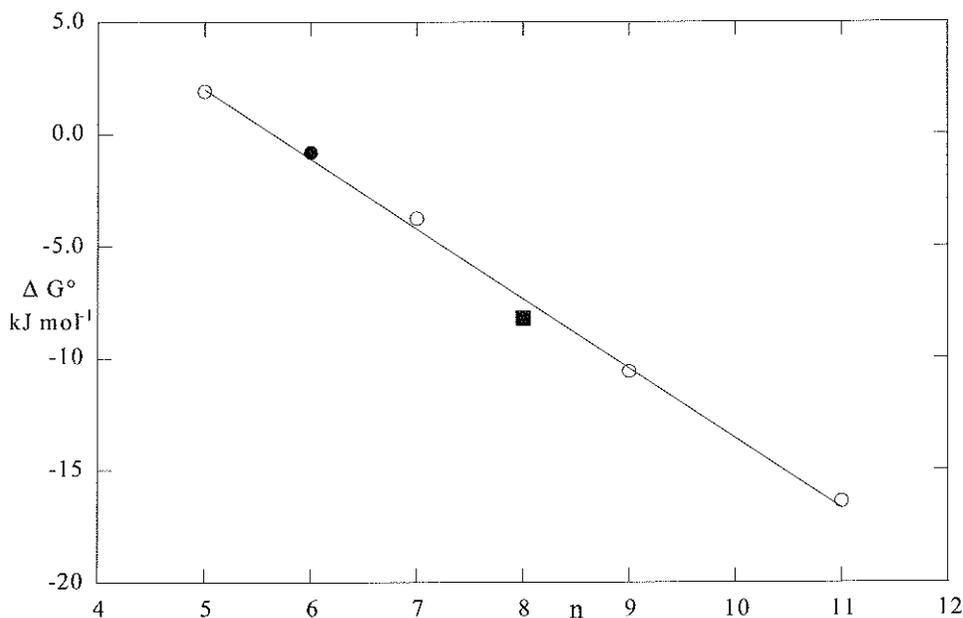


Fig. 16. Standard free energy of micellization of sodium alkylsulfonates as a function of the number of methylene groups ($n = 6$ from ref. 102, $n = 8$ from ref. 106)

Ternary systems

As stated above, generally in multicomponent systems the sign and the magnitude of diffusion coefficients are strictly related to the interactions among the components in solution. In particular for a ternary system it is possible that the magnitude of D_{12} or D_{21} may exceed the magnitude of one or both main-terms. The reason for nonzero cross-term diffusion coefficients in concentrated solution can be attributed either to the different volumes of particles that interchange their position by the diffusion process or to interactions among the solute species.

As pointed out before, large D_{ij} ($i \neq j$) were found in systems where the solutes tend to salt out (Table 1). The D_{ij} magnitude increases when moving toward a critical mixing point where the equality in Eq. (28) holds ($\det [\mathbf{D}] = 0$).

On the other hand, large negative cross-term diffusion coefficients have been interpreted in terms of large attractive interactions between solutes. In the presence of a system where a chemical equilibrium occurs according to the equation:



only two solute constituents are present even if the diffusion process appears to be ruled by the presence of three diffusing species.

The equations below correlate the diffusion coefficients, D_{ij}^* , of all the migrating species, the stoichiometric concentrations C_1 and C_2 of constituent species **A** and **B** and the equilibrium constant, K , to the experimental main and cross diffusion coefficients expressed in terms of the constituents compositions:

$$D_{11} = 0.5 \left\{ (D_{33}^* - D_{32}^* + D_{31}^* + D_{13}^* - D_{12}^* + D_{11}^*) + (-D_{33}^* - D_{32}^* - D_{31}^* - D_{13}^* + D_{12}^* + D_{11}^*) \times [1 - K(C_2 - C_1)]R \right\} \quad (39a)$$

$$D_{12} = 0.5 \left\{ (D_{33}^* + D_{32}^* - D_{31}^* + D_{13}^* + D_{12}^* - D_{11}^*) + (-D_{33}^* + D_{32}^* - D_{31}^* - D_{13}^* + D_{12}^* + D_{11}^*) \times [1 + K(C_2 - C_1)]R \right\} \quad (39b)$$

$$D_{21} = 0.5 \left\{ (D_{33}^* - D_{32}^* + D_{31}^* + D_{23}^* + D_{21}^* - D_{22}^*) + (-D_{33}^* - D_{32}^* + D_{31}^* - D_{23}^* + D_{21}^* + D_{22}^*) \times [1 - K(C_2 - C_1)]R \right\} \quad (39c)$$

$$D_{22} = 0.5 \left\{ (D_{33}^* + D_{32}^* - D_{31}^* + D_{23}^* - D_{21}^* + D_{22}^*) + (-D_{33}^* + D_{32}^* + D_{31}^* - D_{23}^* + D_{21}^* + D_{22}^*) \times [1 + K(C_2 - C_1)]R \right\} \quad (39d)$$

where

$$R = \left\{ [1 + K(C_2 - C_1)]^2 + 4KC_1 \right\}^{-0.5} \quad (40)$$

$$K = \frac{C_3^*}{C_1^* C_2^*} \quad (41)$$

Some approximations are allowed, depending on the analyzed system. In particular, if both solute concentrations are relatively low and K is sufficiently large, it is reasonable to neglect the species cross-terms D_{ij}^* ($i \neq j$).

Three cases can be discussed:

$$\text{(case 1) } D_{22}^* > D_{11}^* > D_{33}^*$$

$$\text{(case 2) } D_{22}^* > D_{33}^* > D_{11}^*$$

$$\text{(case 3) } D_{33}^* > D_{22}^* > D_{11}^*$$

Case 1. In general, the diffusivity of the complex is lower than those of both parent components, as a consequence, both cross diffusion terms D_{ij} ($i \neq j$) are expected to be negative. This was found to be true for systems containing α -cyclodextrin (component 1) and various ligands (components 2)¹⁰⁹⁻¹¹⁴. However, the negative D_{12} terms are quite small because $D_{11}^* \cong D_{33}^*$ due to the fact that ligands are enclosed into the cyclodextrin cavity.

The physical reason for negative cross-terms is as follows. In a ternary system where two solutes chemically react to form a complex the concentration gradient of one component (say j), also causes a concentration gradient contribution of complex 3 in the same direction. At total constant concentration of the other component, i , the concentration gradient of species 3 causes the formation of a concentration gradient of *free* component i in the opposite direction (let us remember that, at constant C_i , $\text{grad } C_3^* = -\text{grad } C_i^*$). If the diffusivities of the i and j species are larger than that of complex 3 there will be a net transport of component i against the concentration gradient of component j , thereby leading to a negative cross-term.

Case 2. If D_{33}^* is intermediate between D_{11}^* and D_{22}^* , D_{21} is still expected to be negative while D_{12} should result positive. The physical reason for D_{21} being negative is the same as discussed before. On the other hand, if component 1 is at total constant concentration, the amount of this component carried by the faster diffusion of species 3 becomes larger than that due to the countercurrent diffusion of *free* component 1. Therefore a positive D_{12} must be expected.

Case 3 leads to both positive cross-diffusion coefficients. This last case is, most likely, only speculative since it is quite difficult to conceive of a complex with a diffusivity higher than that of both parent components.

The appearance of concentration gradients due to a binding equilibrium is general, so that the above discussion is not limited to the 1 to 1 equilibrium discussed here, but can be applied to any association equilibrium. However, the previous discussion strictly would not apply to systems having large values of the cross-terms D_{ij}^* ($i \neq j$).

Case 1 is the most common and obvious. Case 2 can be obtained using as component **B** a salt with an ion that can be bound by component **A**. In this case, due to the electroneutrality condition, the free counterion speeds up the complex ion so that the complex **C** may diffuse faster than component **A**.

Diffusion coefficients have been measured on two ternary systems corresponding to case 2, where sodium salts were used as ligands^{113,114}. Since complexes are anions, their diffusion is accelerated by the free Na⁺ counterions to preserve electroneutrality. The cross-terms D_{12} have been found positive although quite small. Table 2 collect a set of significant data on the studied systems.

TABLE 2

Components		C_1	C_2	D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}	ref
1	2	mol dm ⁻³			cm ² s ⁻¹ × 10 ⁵			
α-C	BU	0.0193	0.1928	0.310	0.0004	0.466	0.722	112
α-C	L-Phe	0.0202	0.1002	0.316	-0.0002	-0.162	0.630	110
α-C	DL-Nor	0.1961	0.06025	0.314	-0.0003	-0.218	0.627	111
α-C	C ₆ SO ₃ Na	0.0190	0.0209	0.359	0.0057	-0.101	0.802	113
α-C	BSO ₃ Na	0.0480	0.0192	0.322	0.0321	-0.091	0.851	114
AOT	H ₂ O	0.2997	5.9947	1.096	-0.008	8.813	0.416	115

Some indicative diffusion data on the systems that present association equilibrium of the type $A + B \rightleftharpoons C$. α-C, α-Cyclodextrin. BU, Buthylurea, L-Phe, L Phenylalanine. DL-Nor, DL-Norleucine. C₆SO₃Na, Sodium hexylsulfonate. BSO₃Na, Sodium benzenesulfonate. AOT, Aerosol-OT

Let us also remember here a peculiar ternary system, namely the microemulsion: aerosol-OT(AOT)(1) – water(2) – *n*-hexane.

AOT is a surfactant that when dissolved in a hydrocarbon solvent can adsorb quite large amounts of water enclosing it in a micellar pool and forming an homogeneous and thermodynamically stable liquid solution. This is a ternary system but, since all the water is bound inside the AOT micelle, it behaves as a pseudo-binary system^{115,116}. The D_{21} cross-diffusion coefficient is positive and very large showing that water moves against its own concentration gradient with AOT. The computed ratio C_W/C_{AOT} at which water and AOT diffuse at the same velocity shows that it corresponds to the composition ratio of the solution, confirming that the two solute diffuse as a unique component¹¹⁵. The data of interest of this system are also given in Table 2.

Mixed surfactants

Measurements have been made on the system: Pentaethyleneglycol 1-hexyl ether (C₆E₅) – sodium 1-hexanesulfonate (C₆E₅SNa) – water at various mean compositions¹¹⁷, see Fig. 17 and Table 3. Diffusion measurements allowed to interpret the complex behavior of this ternary system.

Depending on the concentrations of the two surfactants in solution the system shows quite large changes in the sign and magnitude of the cross-term diffusion coefficients. This suggests a transition to a different diffusive behavior as the surfactants concentrations change.

Point 1. At low concentration of both solutes the main diffusion coefficients are quite close to those of the corresponding binary systems¹⁰². This evidence ensures that, in this region, micelles are not present, so that the main diffusion coefficients are due only to the diffusivity contribution of non-associated surfactants. However because of the vicinity of the solubility gap, positive cross-term diffusion coefficients are observed. In particular, a quite large D_{21} value has been measured.

Point 2. On increasing the concentration of C_6E_5 the main diffusion coefficient D_{11} drops drastically near the value of the C_6E_5 micelles diffusion coefficient (see Fig. 14). D_{22} also decreases, although not so drastically. This is evidence that micelles are present; they are mainly C_6E_5 micelles that solubilize some amount of C_6E_5SNa . The quite high value of D_{22} indicates that a reasonable large amount of C_6E_5SNa is still free.

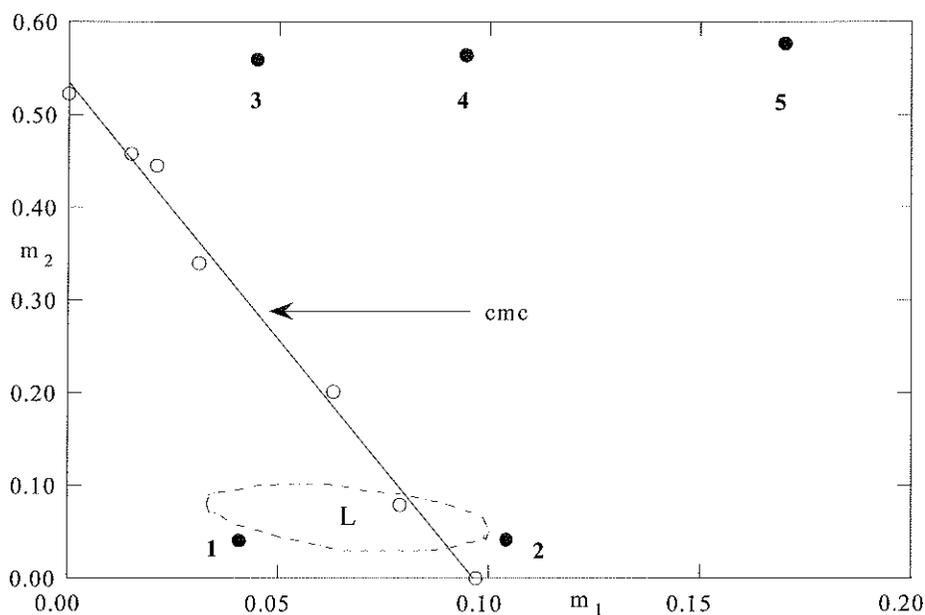


Fig. 17. $m_1/\text{mol kg}^{-1}$, molality of C_6E_5 ; $m_2/\text{mol kg}^{-1}$, molality of C_6E_5SNa ; L approximate range of miscibility gap; cmc experimental and interpolated critical mixing composition; 1 to 5 compositions of diffusion runs (from ref 117)

A reasonable interpretation can be given to the negative sign of D_{21} . In this case we have an overall diffusion of C_6E_5SNa against the C_6E_5 concentration gradient. At total constant C_6E_5SNa concentration we are in the presence of a concentration gradient of C_6E_5SNa adsorbed into the micelles and an opposite concentration gradient of free C_6E_5SNa . The stoichiometric transport of C_6E_5SNa is a balance between the surfactant carried by the micelles and that diffusing as a monomer in the opposite direction.

The amount of free C_6E_5SNa is much larger than that of the bound one, so that the negative sign of the cross term D_{21} is due to the prevailing effect of the faster moving monomer C_6E_5SNa that diffuses toward the higher C_6E_5 concentration region.

Points 3, 4, and 5 also correspond to compositions where micelles are present. The analysis of the trend of the D_{ij} diffusion coefficients gives a reasonable insight on the system behavior. In particular at these concentrations the systems contain a reasonable amount of mixed micelles as the values of both D_{11} and D_{22} and the negative value of D_{21} suggest. The main terms, D_{11} and D_{22} , are decreasing functions of C_6E_5 total concentration. This behavior is expected because the amount of slow moving micelles increases.

Furthermore, the absolute D_{21} value decreases by increasing C_6E_5SNa concentration. This is the consequence of C_6E_5SNa partition between free component and micelles that become richer in the ionic surfactant. The result is a decrease of free C_6E_5SNa concentration responsible for the backwards flow of this component.

TABLE 3

$D_{ij} \times 10^5$ cm^2s^{-1}	System 1	System 2	System 3	System 4	System 5
D_{11}	0.4393	0.1893	0.1978	0.1618	0.1590
D_{12}	0.0059	0.0486	0.0055	0.0076	0.0218
D_{21}	0.1189	-0.0379	-0.2249	-0.2096	-0.1183
D_{22}	0.8834	0.7475	0.5806	0.4898	0.4870
Binary systems					
D_1	0.464				
D_2	0.910				

Diffusion Coefficients of the Ternary System $C_6E_5-C_6SO_3Na-H_2O$ at 25°C
(from ref .117)

Diffusion and Membranes^{97,118,119}

Since the end of the 70's the role of the diffusion process in determining the characteristics of an asymmetric membrane prepared by phase inversion has been foreseen. The first diffusion measurements on a typical system leading to membrane formation has been presented by Prof. Vitagliano's group. In particular the studied system was poly(vinylidene fluoride)(PVDF, 1) – $H_2O(2)$ - N,N-dimethylformamide (DMF, 3).

PVDF is the polymeric matrix, P.

DMF is the solvent, S, for the polymer.

H_2O is the non-solvent, NS, responsible of membrane casting.

All measurements were performed at low P and NS concentration.

The analysis of the concentration profile through the diffusion boundary suggested that PVDF diffuses backwards, concentrating into the P+S solution, being pushed by the entering water. The volume occupied by PVDF, moving into the P+S solution, is released by DMF, that is forced to move out and to diffuse into the water-rich phase.

Diffusion equations were integrated assuming a concentration dependence of diffusion coefficients that accounts for the thermodynamic conditions of systems approaching a phase separation¹¹⁹. The presence of non zero cross terms promotes an incongruent diffusion (diffusion against its own concentration gradient) of polymer whose concentration increases at the boundary. Although this model describes diffusion in the range of homogeneous solution, the incongruent polymer diffusion process is similar to the effect of the solvent evaporation that was proposed as a first step in the membrane casting technique before the immersion of the polymeric film solution into the coagulation bath.

Quaternary systems

The Vitagliano group, in collaboration with Prof. J.G. Albright and D.G. Miller, has been the first to publish the nine mutual diffusion coefficients of a four-component system by an interferometric method¹²⁰, using a new analysis method¹².

Although analyses of diffusion data were present in the literature^{10,104}, a general and reliable procedure was not yet given and even the experimental analysis was not completed. This first four-component system fully studied by the Gouy interferometric method was α -cyclodextrin - L-phenylalanine-monomobutylurea-H₂O. This system presents a competitive inclusion equilibrium between α -cyclodextrin and the two guests, L-phenylalanine and monobutylurea. A large effect on the values of some cross-term diffusion coefficients was observed. In particular according to the above discussion for the ternary systems (case 1), the cross-terms reflecting the motion of the two guests under the cyclodextrin gradient were found large and negative.

The experimental study demonstrated the possibility to measure the diffusion coefficients for a four-component system although the values of some extracted cross-diffusion have some uncertainty.

Some other quaternary systems have been studied in connection with the gravitational instabilities of free diffusion boundaries (see paragraph 11)^{121, 122}.

8 - Relevance of diffusion to *in vivo* environments and to protein crystal growth

The finite size of biomacromolecules in physiological media has many relevant implications to biological events. In fact, a high concentration of biomacromolecules induces changes in the rates and equilibria of numerous biochemical reactions¹²³. The ability to test macromolecular crowding and macromolecular confinement *in vitro* requires the use of some crowding biocompatible additive. Indeed, neutral polymers, as poly(ethylene glycol) (PEG) or dextran, are used in a wide range of biotechnological applications, ranging from purification methods to many cell-fusion applications. Mutual and intra diffusion are phenomena strongly related to the free volume fraction. Therefore, they have been extensively investigated *in vivo*^{124,125} and *in vitro*¹²⁶, in biological compartments, where macromolecular crowding exists. So far, intra-diffusion is the most extensively investigated transport property¹²⁷. The macromolecular crowding effect is also used in obtaining protein crystals for X-ray analysis.

Three-dimensional structure of biomacromolecules is a mandatory step in the modern proteomics, and X-ray crystallography from single crystal is the only way to determine the structure of biomacromolecules with molecular weight higher than 30 kDa. In biocrystallography, the limiting factor is still the production of protein crystals with good crystallographic quality, as reviewed elsewhere¹²⁸. Protein crystallization is also the less understood step, and the one with the worst success rate of the entire process from protein expression to its three-dimensional structure determination¹²⁹. Many high-throughput programs are now running for improving the crystallization efficiency in genomic or proteomic project¹³⁰. Nevertheless, crystal production is still commonly obtained via trial-and-error procedures in which the protein is slowly precipitated from a solution, by adding some precipitants, such as PEG (200-20,000 Da) or some salts. Herein we review on the role of PEG on protein crystal growth.

Since inorganic salts and polymers are often used together in the crystallization protocols, an analysis of such systems is a necessary step for understanding the combined effect of salts and polymers. Among polymeric precipitants, PEG, is the most widely used. It is a non-ionic polymer that, due to its molecular structure, is very soluble in water. Only weak non-bonding PEG-PEG interactions are present in aqueous solutions, and these interactions can be neglected in dilute conditions¹³¹. In concentrated solutions the presence of a network of PEG molecules, mediated by water bridges, was suggested¹³¹. Since no direct PEG-protein interactions have been observed, the main effect of PEG on protein precipitation seems to be related to its crowding effect that excludes the protein from the PEG domain, thus indirectly generating an attractive force between the protein molecules. Another important factor is the

large decrease of the dielectric constant observed in aqueous PEG solutions when the polymer concentration is increased^{132,133}. A change in the dielectric constant will significantly change the activities of the ions or polyelectrolytes and this can be expected to modify the effectiveness of simple salts on the precipitation of charged proteins. Therefore, two major contributions, viscosity and dielectric constant, determine the PEG effect on electrolyte diffusion. On the basis of these PEG-salt-water studies^{133,134}, the major contribution for PEG is the viscosity. More generally, a novel classification of mixed solvents has been proposed to define the dominant effect on the electrolyte diffusion as a function of the co-solvent composition: *viscous* solvents (such as PEG-water) and *dielectric* solvents (as hydroalcoholic mixtures)¹³³.

Further work was performed on several ternary systems containing PEG samples with different molecular weight (PEG_i-PEG_j-water)^{133,135-140}. These studies showed that even in absence of strong specific interactions between the components it is possible for a ternary system to be characterized by non negligible cross-term diffusion coefficients. Here a critical comparative analysis between different systems with different solute size mismatches has been performed. In the ternary system PEG_i-PEG_j-water, the excluded volume is responsible of the co-flow generated by each component on the other. A set of equations was proposed by some of the authors and used to evaluate the diffusion coefficients in a non-electrolyte ternary system, providing a physical explanation of the experimental diffusive behavior (see below)^{132,135}.

The process of formation of a crystal can be split into two consecutive steps: 1) generation of a nucleus, and 2) growth of the crystal. The first step is reached taking the solution in supersaturated conditions, followed by the crystal growth process. The last step occurs better by reducing the supersaturation to a lower level, so that the growth of few large crystals is obtained. Moreover the crystal growth should proceed very slowly, to maximize the degree of order in the crystal lattice. The crystal growth process is essentially regulated by two parameters: the mass transport of solutes (protein, precipitants, additives, buffer) toward or out of the crystal-solution interface, and the interface kinetics. The nature of mass transport is a strongly determining factor for crystallographic quality. In order to obtain good quality crystals, the transport of the solutes must be limited essentially to a diffusive motion. In fact, the phase separation induces concentration gradients, responsible of diffusive transport and density gradient, generating a convective transport. The last one determines a less extensive and more impure crystal formation. Thus, the protein crystal quality is generally better if convection phenomena are minimized, as in reduced gravity environments, in gels, or in very viscous media¹⁴¹.

Indeed, simulations of crystal growth in the presence of convection predict irregularities in the shape and growth rate of a square crystal surface (Fig. 18)¹⁴².

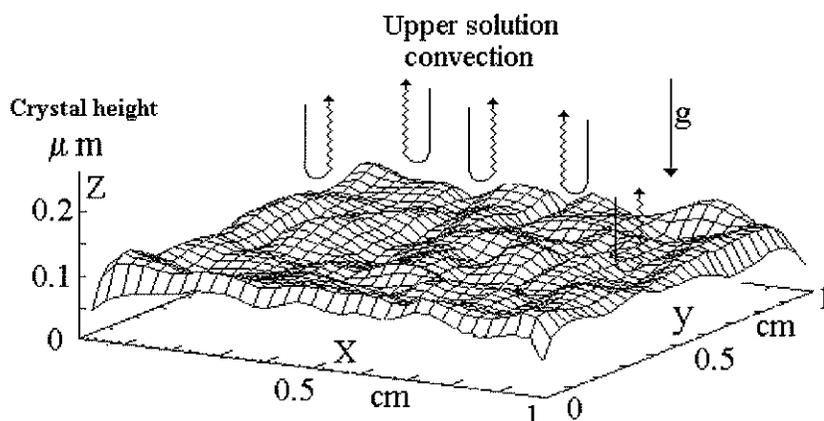


Fig. 18. Numerical simulation [ref. 183] of the growth of a horizontal square crystal surface in the presence of gravitational instabilities on the upper mother solution where density inversions due to the disappearance of solute promote vertical convective motions of the solute. Time after the beginning of crystallization 800 sec; \mathbf{g} , gravity vector (for details see ref. 142).

From the perspective of optimizing mass transport in crystallization reactors, the study of the diffusion appears a fundamental step to describe the mechanism of protein crystal formation. A correlation analysis between success rate in microgravity crystallization and protein diffusion properties has been recently published¹⁴³. In contrast an analysis on the effect of cross-diffusion of massive amounts of precipitants is still lacking in literature. Only recently, multicomponent diffusion data^{64-67,132,144} and their application to numerical simulations of protein crystal growth¹⁴⁵ have been presented to the scientific community.

Clearly, a multicomponent approach turns out to be mandatory for such a diffusion analysis. A complete diffusion coefficients matrix is required, as defined by the Ficks' law, Eqs. (8). Solutions from which protein crystals grow are systems in which significant cross-flows occur. This is essentially because of two factors: the likely insurgence of high concentration gradients at the interface between the solution and the growing crystal and the strong dragging cross-effect, due to protein-precipitant interactions (electrostatic forces in the case of a salt, or depletion forces in the case of PEG). Moreover, the knowledge of D_{ij} and of partial molar volumes allow the determination of the rare and precious chemical potential data, μ ,^{64-67,132,144} useful to understand the role of macromolecular crowding *in vivo*.

Collecting multicomponent diffusion data for protein-PEG solutions has a twofold scope: to test current theories about mutual diffusion in crowded solutions as a function of the free volume fraction and of the crowding agent molecular size; and to shed light on the hydrodynamic and thermodynamic role of PEG in protein crystallization.

There are two current theories on the effect of size mismatch between solution component, relating cross- (D_{ij}) and main- (D_{ii}) term diffusion coefficients in ternary systems. One is derived in terms of macroscopic thermodynamic quantities,¹⁴⁶ and the other is based on excluded volume concepts^{132,135}. We will refer to the first as the thermodynamic model and the second as the excluded volume model. Both models suffer from approximation, and thus limitations.

The thermodynamic approach is approximate because it neglects the cross contribution to the flow of a generic component, assuming that both cross-term Onsager coefficients are nulls, leading to the following equation:

$$D_{ij} = \frac{C_i(\bar{V}_j - \bar{V}_0)}{1 - C_j(\bar{V}_j - \bar{V}_0)} D_{ii} \quad (42)$$

The model holds exactly only for ideal systems, thus it is not rigorously applicable to non-ideal mixtures. Actually, the derivation of thermodynamic model is based on an approach used far in 1970 by Vitagliano and Sartorio⁹⁶. Unfortunately, any rigorous application of a thermodynamic approach to mutual diffusion requires the activity coefficients of the solutes. These data are not very abundant in literature for ternary systems and they are usually affected by large error.

The excluded volume model was introduced in order to predict ternary data from binary ones¹³⁵. Since n -component systems require the knowledge of $(n - 1)^2$ diffusion coefficients at any composition, Eqs. (8), it would be desirable to evaluate the D_{ii} from the data of the corresponding binary systems, D_i , and then obtain the D_{ij} from the D_{ii} . The *excluded volume* model was proposed to be applied to systems containing macromolecules and without specific interactions between solutes, in cases where the hydrodynamic volumes of the diffusing species are generally larger or much larger than the volume of solvent molecules themselves. In the excluded volume model the solution is pictured as a dispersion of hard spheres in a continuum solvent, for which^{133,135}

$$D_{ii} \approx D_i \frac{\eta_i}{\eta_{ij}} \quad (43)$$

$$D_{ij} = D_{ii} \frac{V_j C_i}{(1 - V_j C_j)^2} \quad (44)$$

where D_i is the binary diffusion coefficient at C_i , η_i is the binary viscosity at C_i , η_{ij} is the ternary viscosity at (C_i, C_j) , and V_j is hydrodynamic volume of component j . In such a simplified model, the cross terms are rigorously null only for uncharged point particle components.

Due to the unrigorous microscopic approach, in the excluded volume model the solvent-fixed ${}^nD_{ij}$ calculated from the previous expressions do not respect the Onsager reciprocal relations (ORR). Analogously, this happens to other microscopic models applied to predicting mutual diffusion coefficients^{147,148}.

Eq. (43) works better the bigger is the size mismatch between components i and j , i. e. when the correction of the *mixed solvent* viscosity is more appropriate. Eq. (44) works well when the solvent is more abundant and faster than the solutes, namely in cases where the counter-flow associated to the motion of the solute molecules is totally compensated by the continuum, as experimentally proved in several macromolecular systems^{133,134}. Consequently, the excluded volume model can be used in dilute solutions of solutes that present only non-specific volume interactions and that have an effective molar volume larger or much larger than the solvent's molar volume. Therefore, the excluded volume model is a semi-empirical and not rigorous approach, but it is readily applicable to the class of systems of interest in biology.

An extended test on the predictive efficiency of the two approaches has been presented¹⁴⁴. Using a large number of mutual diffusion data, about 80 (drawn in Fig. 19), extracted from 10 ternary systems, we obtained the following correlation between experimental and calculated mutual diffusion coefficients: 1.13 ± 0.2 for the excluded volume model and 0.68 ± 0.01 for the thermodynamic one.

A cautious use of the excluded-volume or of the thermodynamic model is suggested, considering that both are approximate and that they must be applied to systems with different characteristics. Particularly, the more similar the component size and nature are (as in ideal mixtures), the more the thermodynamic model appears applicable. In contrast, as proved by the extended test herein presented, the more different the component size or the greater the non-ideality are, the more preferable the excluded volume model should be. These findings are useful in describing the diffusive process involved in many interface processes, such as protein crystallization. In fact, large values of the cross-term diffusion coefficients can significantly affect the description of the mass transport in crystallization reactors¹⁴⁵, and can modify the conclusions of theories on the effect of transport on the crystallization steps. Therefore, the multicomponent approach should be preferred to the usual pseudobinary approach. The predictive Eqs. (43) and (44) should stimulate such a novel approach. It is possible to obtain, from a combination of these diffusion coefficients (non-equilibrium properties) and volumetric data. This is a rare case in which it is possible to extract equilibrium properties from non-equilibrium properties. In particular, it is possible to estimate the derivative of the chemical potential of one component with respect to the concentration of another one.

Details of the procedure have been developed and described in previous works, where it was applied to lysozyme(1)-salt(2)^{65,67}, to lysozyme(1)-PEG 400(2)¹³² and to lysozyme(1)-PEG 2000(2)¹⁴⁴ aqueous solutions.

From the Euler relations for the Gibbs free energy we obtain:

$$\mu_{12}(1 - C_2 \bar{V}_2) - \mu_{11} C_1 \bar{V}_2 = \mu_{21}(1 - C_1 \bar{V}_1) - \mu_{22} C_2 \bar{V}_1 \quad (45)$$

where $\mu_{ij} = \partial\mu_i/\partial C_j$. Using the ORR for a ternary system:

$$\mu_{11}({}^3D_{12}) - \mu_{12}({}^3D_{21}) = \mu_{22}({}^3D_{21}) - \mu_{21}({}^3D_{22}) \quad (46)$$

where the ${}^3D_{ij}$ are the diffusion coefficients expressed in the solvent-fixed reference frame, the cross derivatives μ_{12} and μ_{21} have been obtained⁶⁵:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_{11}[C_1 \bar{V}_2 ({}^3D_{22}) - (1 - C_1 \bar{V}_1)({}^3D_{12})] - \mu_{22}[C_2 \bar{V}_1 ({}^3D_{22}) - (1 - C_1 \bar{V}_1)({}^3D_{21})]}{(1 - C_2 \bar{V}_2)({}^3D_{22}) - (1 - C_1 \bar{V}_1)({}^3D_{11})} \quad (47)$$

$$\mu_{21} = \frac{\mu_{11}[C_1 \bar{V}_2 ({}^3D_{11}) - (1 - C_2 \bar{V}_2)({}^3D_{12})] - \mu_{22}[C_2 \bar{V}_1 ({}^3D_{11}) - (1 - C_2 \bar{V}_2)({}^3D_{21})]}{(1 - C_2 \bar{V}_2)({}^3D_{22}) - (1 - C_1 \bar{V}_1)({}^3D_{11})} \quad (48)$$

All the calculated μ_{12} values are positive, thus indicating that PEG addition increases the protein chemical potential. This is in perfect agreement with the Timasheff definition of PEG as a salting-out destabilizer¹⁴⁹. Interestingly, at high PEG concentration, the experimental μ_{12} values coincide with those obtained by the Lekkerkerker's model¹⁵⁰.

In general, the increase of the polymer molecular weight reduces the protein diffusive response to its own concentration gradient, favoring protein supersaturation and then nucleation phenomena. When diffusion phenomena are coupled to interface kinetics, the picture becomes much more complex. Therefore, the theory on the prediction of crystal quality in terms of only system-dependent properties (diffusion and kinetics) or not only system-dependent properties (presence or absence of gravity) is still controversial¹⁴¹. Relevantly, it has been experimentally observed and numerically predicted that large fluctuations (by as much as 80 %) in growth rate can originate from a coupling of bulk transport with nonlinear interface kinetics¹⁵¹.

The kinetics of some crystal defect formation is governed by the Peclet number, a system-dependent parameter that measures the relative importance of bulk transport and interface kinetics¹⁴¹.

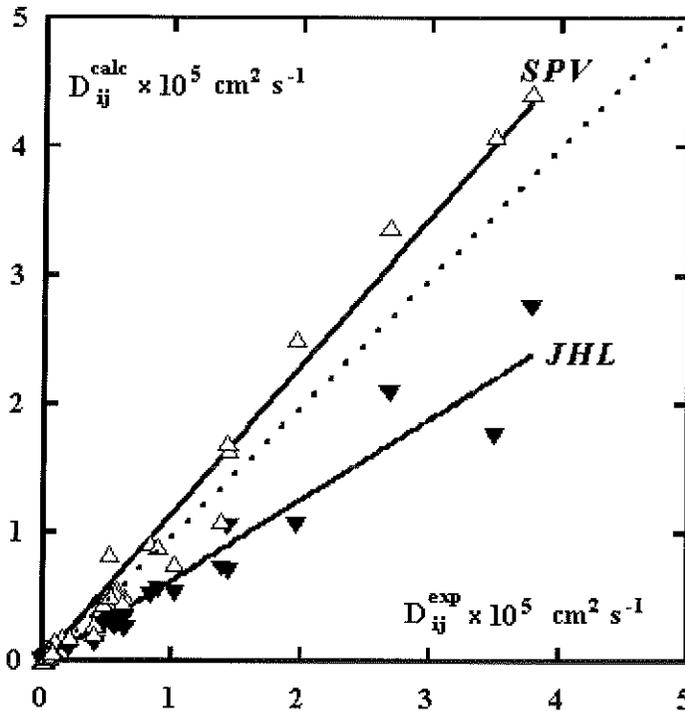


Fig. 19. Correlation graph between 80 calculated and experimental mutual diffusion coefficients, corresponding to 10 multicomponent systems. The correlation between experimental and calculated mutual diffusion coefficients is reported for the two different prediction of D_{ij} (the thermodynamic, JHL (\blacktriangledown), and excluded volume, SPV (Δ) models). The dotted line represents the perfect agreement between experiments and theory (from ref. 144).

The effect of a change in the gravity level depends on the regime of the coupling between bulk transport with nonlinear interface kinetics. Particularly, in a diffusion controlled regime, microgravity, μg , reduces crystal defects formation, and thus has a positive effect on the crystal quality. Conversely, in a mixed kinetic-bulk system, μg is predicted to be detrimental to crystal formation¹⁵¹. Despite this theory being based on a pseudobinary picture of the diffusion process, and it has still to be extended to a multicomponent approach (including the cross-term D_{ij}), its results are still useful in seeing the effect of μg . The effect of convection also depends on the geometrical setup of the crystallization reactor, namely it depends on the crystallization technique¹⁴¹.

The above observation on the effect of the g level can be particularly relevant in the crystallization technique called free interface diffusion (FID)¹⁵², in which the protein and precipitant solutions are initially layered. During the FID crystallization process, giant diffusion fluctuations can occur, which can induce gravitational instability at the interface between protein solution and precipitant solution.

The knowledge of the diffusion tensor herein determined permits the analysis of gravitational stability. The occurrence of fingering and overstability phenomena depends on the range of ΔC_1 and ΔC_2 values across the diffusion boundary. An analysis of the gravitational stability conditions for the systems lysozyme-PEG-water can be done¹³².

Protein concentration gradients produce a PEG cross flow that increases with the polymer molecular weight. Then, a protein main flow is always accompanied by a PEG cross flow in the same direction, in a process that could favor conditions of protein supersaturation. In fact, in the event of protein crystal formation, the presence of a longer PEG sample produces a higher number of PEG molecules dragged by a protein molecule (D_{21} / D_{11}) and a lower value of D_{21} , allowing a greater polymer supply in the surroundings of the crystal. The high concentration gradients at the crystal/solution interface and the high cross-term diffusion coefficients may have a significant effect on the order of the crystal surface.

9 - Intradiffusion

Starting in the early 90's, Vincenzo Vitagliano and his co-workers began to extend their interest to other transport properties, besides mutual diffusion. Particularly, an NMR apparatus equipped with an external gradient unit was used to determine the intradiffusion coefficients in aqueous mixtures. The intradiffusion phenomenon is related to the statistical displacement of molecules in a liquid solution at equilibrium, due to the brownian motion.

The first efforts in this direction were made by Luigi Ambrosone, now Associate Professor at the University of Molise, Italy. From then on, many papers discussing intradiffusion coefficients have been published by the Neapolitan group. They can be substantially divided in two groups: (i) papers investigating the relationship between mutual and intradiffusion coefficients in binary mixtures¹⁵³⁻¹⁵⁹ and (ii) papers in which the intradiffusion coefficients are used to investigate the structure of multi-component systems (i.e., mixed micelles,¹⁶⁰ polymeric hydrogels¹⁶¹). Being the focus of the present work on the contribution of the Vitagliano's group in the study of mutual diffusion processes, we think worthwhile to briefly review here the results of the former group of papers. Indeed, the comparison between mutual diffusion coefficients and intradiffusion coefficients is extremely informative regarding the properties and behavior of any investigated system, as determined by the micro-structure at the molecular level. This approach has been used to investigate the aqueous mixtures of various non-electrolytes, such as urea and some alkylureas¹⁵⁷, glucose¹⁵⁴ and glycerol¹⁵⁹. Furthermore, the behavior in water of some non-ionic polymers (PEG)^{155,158} and weak electrolytes (tartaric acid)¹⁵⁶ has been studied.

In various cases, the understanding of the solution micro-structure has allowed to analyse complex phenomena occurring in multi-component systems, in which the mixtures mentioned above are usually considered as “mixed solvents”. As an example, this is the case of surfactant micellization in water-urea¹⁶² or water-glycerol¹⁶³ mixtures, or protein crystallization in water-PEG mixtures.

A coefficient of intradiffusion, D_i , can be assigned to each component (when dealing with only one component we talk of self-diffusion). The coefficients of intradiffusion should be treated according to statistical mechanics of time-dependent processes in fluid systems.

They can be described by the self-term $G_s(\mathbf{R},t)$ of the Van Hove function¹⁶⁴, which describes the probability distribution function of finding a particle at location \mathbf{R} and time t if at $t = 0$ that particle was at the origin $\mathbf{R} = 0$. From this treatment, the following definition of the intradiffusion coefficient, D_i , can be derived¹⁶⁵

$$D_i = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_s^i(0) \cdot v_s^i(t) \rangle dt \quad (49)$$

where v_s^i is the velocity of a single particle numbered s of component i at time 0 and t , respectively. The pointed brackets indicate the ensemble average.

Conceptually, intradiffusion coefficients are closely related to the molecular mobilities, and consequently a simple relation between them and the mobility factor, as defined by Eq. (22), is expected to hold. This is particularly straightforward to discuss for a binary mixture. In this case two intradiffusion coefficients can be measured, one for each component, D_1 and D_2 , while just one mutual diffusion coefficient can be defined, D_{12} .

As a result of the choice to relate each component flow to its concentration gradient rather than to the chemical potential gradient, the mutual diffusion coefficient is given by the product of an equilibrium thermodynamic factor, B , that accounts for the change of chemical potential with concentration, and a mobility factor, \mathcal{M} , (Eq. 22) that depends on size of the diffusing molecules, mechanism of interchange of molecules during the diffusion process, viscosity, etc. B and \mathcal{M} can be defined with respect to one of the two components, alternatively:

$$D_{12} = \mathcal{M}_1 B_1 = \mathcal{M}_2 B_2 \quad (50)$$

In order to define a unique mobility term for both the components, it is convenient to express B as a function of mole fraction, according to the Laity notation¹⁶⁶:

$$B_2 = 1 + \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = 1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = B_1 = B \quad (51)$$

where x_i and f_i are the mole fraction and the rational activity coefficient of component i , respectively. In this way, $\mathcal{M}_2 = \mathcal{M}_1 = D_T$. D_T is called the thermodynamic diffusion coefficient. Eq. (51) can be rearranged as:

$$B = 1 + \frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i^E}{dx_i} \quad (52)$$

where

$$\mu_i^E = RT \ln f_i \quad (53)$$

is the excess chemical potential.

For many binary mixtures, the excess chemical potential of one component, or equivalent thermodynamic properties, such as osmotic or activity coefficients, can be found in the literature. Their knowledge allows evaluating the thermodynamic factor through Eq. (51).

From the knowledge of D_{12} and B , the thermodynamic diffusion coefficient, D_T , can be computed. For binary systems that do not present large deviation from ideality, the mutual thermodynamic diffusion coefficient, D_T , can be directly related to the intradiffusion coefficients of both components through the relation:

$$D_T = x_2 D_1 + x_1 D_2 \quad (54)$$

Consequently, a good agreement between the D_T values computed through Eq. (54) and those computed from the experimental D_{12} and B values indicates small deviations from ideality. As an example, this comparison for the systems water(1)-urea(2) and water(1)-(N,N'-dimethylurea)(2) is shown in Fig. 20. For the former system the D_T values computed from the two approaches are in very good agreement; in contrast, for the latter system those computed from Eq. (54) are much smaller than those computed from the D_{12} and B values.

This evidence indicates that the water-urea mixtures, in the concentration range investigated, present an almost ideal behavior, while the water-(N,N'-dimethylurea) mixtures heavily deviates from ideality.

In order to achieve a deeper insight into the system characteristics, the velocity cross-correlation coefficients, VCC's,^{167,168} can be computed. They are conceptually similar to the intradiffusion coefficients, with the difference that the correlation between the motion of two different molecules, s and r , is considered:

$$f_{ij} = \frac{N}{3} x_j \int_0^\infty \langle v_s^i(0) \cdot v_r^j(t) \rangle dt \quad (55)$$

where N is the total number of particles in the system.

Eq. (55) characterizes the motion correlation between different particles, which can be of the same ($i = j$) or of different ($i \neq j$) components. VCC's are

more sensitive to specific interactions than the experimental diffusion coefficients and allow an analysis from the microscopic point of view¹⁶⁹

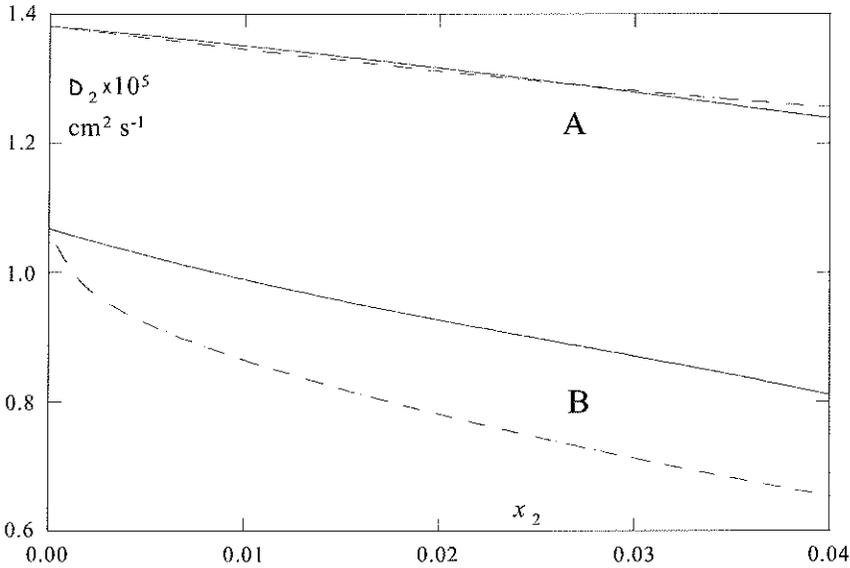


Fig. 20. Thermodynamic diffusion coefficient, D_T , for the systems water-urea (A) and water-(N,N'-dimethylurea) (B). Continuous lines: D_T computed through Eq. (6). Dashed lines: D_T computed from the knowledge of D_{12} and B.

The VCC's can be expressed as a function of the experimental quantities D_1 , D_2 , and D_{12} ¹⁶⁸:

$$f_{ij} = -D_{12} \frac{M_1 M_2}{(x_1 M_1 + x_2 M_2)^2 B} x_j \quad (i \neq j) \quad (56)$$

$$f_{ii} = D_{12} \frac{M_j^2 x_j}{(x_1 M_1 + x_2 M_2)^2 B} - D_i \quad (57)$$

where M_i is the molecular weight of component i and B is the thermodynamic factor in the mole fraction scale, as defined by Eq. (52).

An indication of strong molecular self-aggregation is given by the condition:

$$f_{ii} > 0 \quad i = 1, 2 \quad (58)$$

As an example, the f_{22} values for the systems water-urea and water-(N,N'-dimethylurea) are shown in Fig. 21. They are negative in the former system,

and positive in the latter one, indicating that direct urea-urea interactions, in dilute aqueous mixtures, do not take place, while (N,N'-dimethylurea) molecules strongly interact between them, probably because of some hydrophobic interaction between the methyl groups.

However, f_{11} and f_{22} have a tendency to be negative quantities even in the case of weak molecules self-association¹⁷⁰. Consequently, a more sensitive criterion has to be introduced. According to Hertz's approach¹⁷⁰, formulas for standard velocity cross correlation coefficients f_{ij}^0 can be derived, by using the law of effective linear momentum conservation and applying the ideal mixing rule. The quantities f_{ij}^0 and f_{ii}^0 are representative of a fictitious ideal reference system formed by non-interacting components. In their computation the mutual diffusion coefficient, accounting for the global motion of the species in the system, is not involved. The relationship between the f_{ii} and f_{ii}^0 coefficients plays the role of indicator for the molecular association effects. As discussed in detail by Mills and Hertz¹⁶⁸, and Weingärtner¹⁶⁹, molecular association leads to more correlated motions than those expected for an *ideal* system. The general association criterion is

$$f_{ii} > f_{ii}^0 \quad i = 1, 2 \quad (59)$$

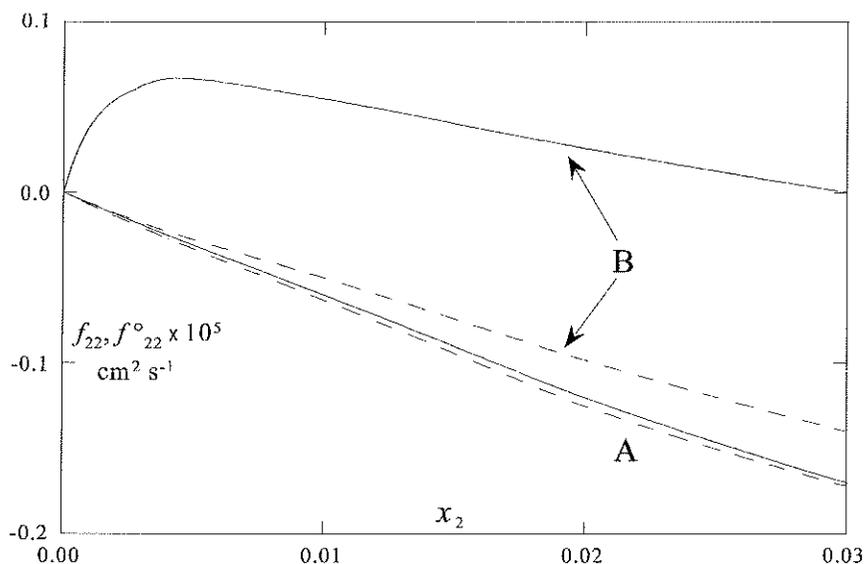


Fig. 21. Velocity cross-correlation coefficients for the systems water-urea (A) and water-(N,N'-dimethylurea) (B). Continuous lines: f_{22} ; dashed lines: f_{22}^0 .

In Fig. 21 the comparison between f_{22} and f_{22}^0 for the systems water-urea and water-(N,N'-dimethylurea) is shown. While for the urea aqueous mixtures

f_{22} and f_{22}^0 almost coincide, in the case of N,N'-dimethylurea f_{22} is always much higher than f_{22}^0 , confirming the strong self-association of this substance in water.

This example shows the advantageous features of the VCC's approach to the study of liquid mixtures with respect to other standard experimental approaches, i.e., the deviations from the ideal behavior can be directly related to all the possible molecular interactions (solute-solute, solute-solvent, solvent-solvent) in solution.

10 - Gravitational instabilities in free diffusion boundaries

The appearance of convection in a diffusion layer is called double diffusive convection, DDC¹⁷¹. It is a phenomenon of great interest in various branches of science, which include meteorology, astrophysics, geology, crystallisation from melts, and oceanography. In this last field much research has been done during the last thirty years. DDC in oceans is in fact connected with the problem of transport of energy and mass through sea waters¹⁷².

DDC is also found in diffusion cells where it can be monitored in accurate conditions of temperature and composition. Consequently, these experiments may turn out useful for verifying the fluid dynamic theory¹⁷³. DDC was widely studied by most of us during last decades^{121,122,174-186}.

Free diffusion boundaries in isothermal systems may develop gravitational instabilities that promote the growth of convection. These instabilities are connected to the density of liquid through the diffusion boundary. The density can be expressed by the equation:

$$\rho = \rho_0 + \sum_i H_i (C_i(z) - C_i^0) \quad (60)$$

where ρ_0 and C_i^0 are the density and the concentration of component i at the average composition of the solution, while $C_i(z)$ is the concentration of component i at level z in the diffusion cell. The $H_i = (\partial\rho/\partial C_i)$ are, in general, assumed to be constant. The density profile through a diffusion boundary in an n -component system is given by the sum of $n-1$ error-like curves (just error functions if the diffusion coefficients are constant, as assumed when concentration differences are small). The contribution of each error function depends on the value of the ΔC_i concentration difference of component i through the boundary.

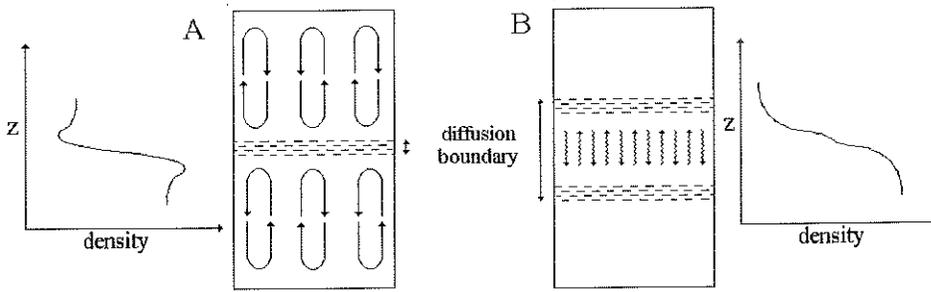


Fig. 22. Scheme of overstability (A) and fingers (B) evolution in a free diffusion boundary, correlated to the density shape through the boundary

If the instability appears at the borders of the boundary, large convection cells promote an apparent stabilisation of the boundary (*called overstability*)¹⁷⁴, see Fig. 22A. If the gravitational instability appears at the center of the boundary, convection develops a set of *fingers* that destroy the boundary in a rather short time, see Fig. 22B. These convective motions correspond to those studied by the oceanographers in sea water where large stratifications and fingers areas have been found connected with temperature and salinity gradients^{172,181,186}.

Two conditions are required for the gravitational stability of a diffusion boundary in a multicomponent system¹⁸¹:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_t \leq 0 \quad \text{condition 1} \quad (61)$$

$$\frac{1}{z} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right)_t \geq 0 \quad \text{condition 2} \quad (62)$$

where z is the coordinate in the diffusion direction, assumed to be along the negative direction of the gravity vector, \mathbf{g} .

The first condition, called the *static condition*, simply requires that no density inversions can appear inside the diffusion boundary. It is the only condition required in two component isothermal systems.

The second condition is called the *dynamic condition*. In three component systems, the failure of this condition at the center of the diffusion boundary, promotes the growth of fingers, even in the absence of density inversions. On the other hand, the failure of condition (2) at the borders of the boundary promotes convective motions of overstability type. Fig. 23 shows how density changes through a diffusion boundary in a three component system when fingers or overstability convection develop.

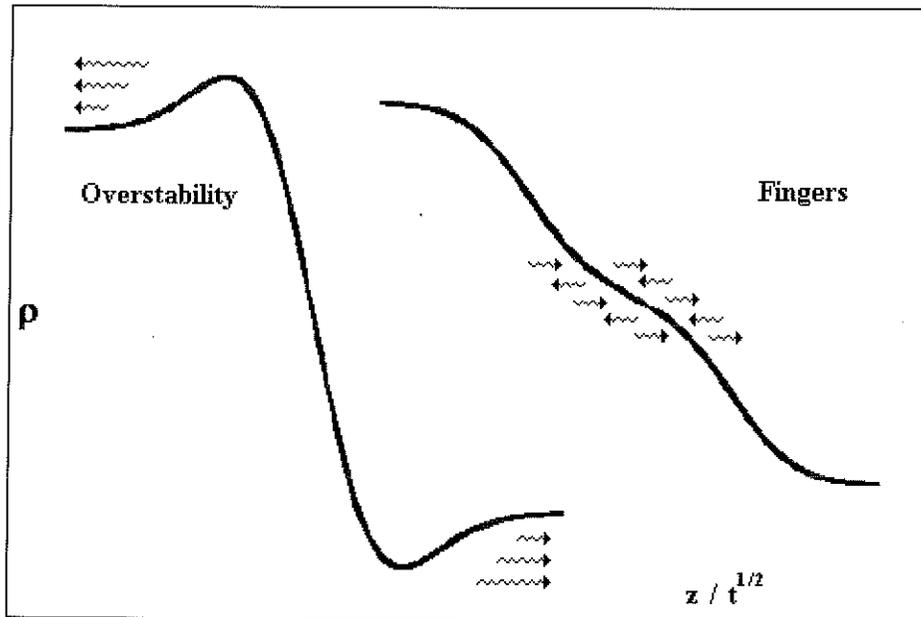


Fig. 23. Density profiles due to diffusion that lead to gravitationally unstable boundaries. It is shown where and how convection develops: Overstability, Eq. (61) fails at the boundary borders., Fingers, Eq. (62) fails at the center of the boundary. $z/t^{1/2}$ is the reduced coordinate in the diffusion direction, t being the time.

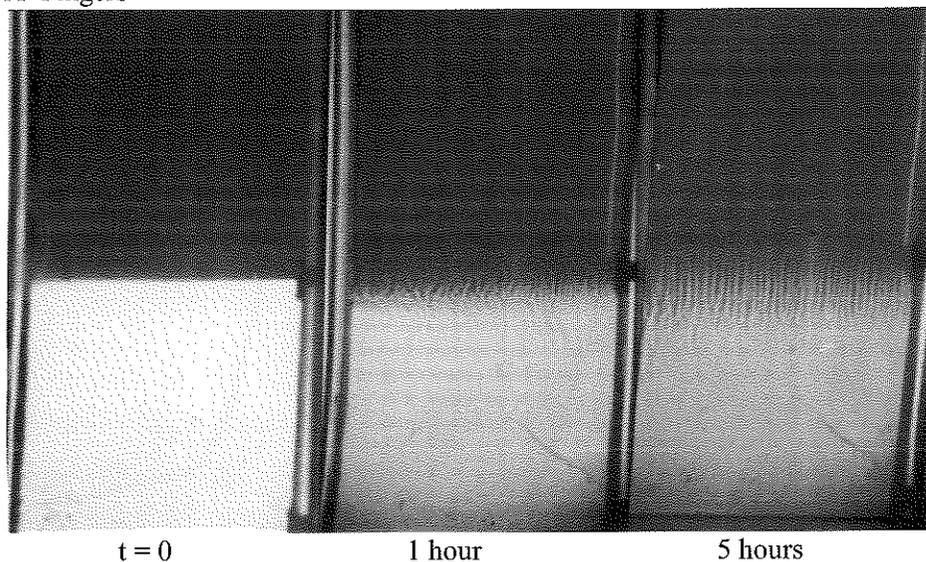
Fig. 24 shows the evolution of fingers and that of overstability in a peculiar three components system. It can be seen how, in the case of overstability the boundary keeps apparently stable for a very long time.

In an isothermal four component system, due to the presence of three error functions in the solution of diffusion equations, more complex density distributions may grow. Consequently more sophisticated structures can be expected upon the onset of convection. Two possible density distributions that should promote the evolution of convection, not found in a three component system, are shown in Fig. 25.

Increasing the number of components may further increase the more complicated trends of density through the unstable diffusion boundary. A detailed treatment of gravitational instability in multi-component diffusion boundaries has been published in ref. 182.

While case **A** of Fig. 25 has been recently observed by some of us, case **B** seems much more difficult to realise because the evolution of fingers at two different levels would shortly interact leading to an unique region of fingers, however both situations have been proved by numerical simulation.^{121,122} In the following we present the characteristic results obtained for some systems.

A Fingers



B Overstability

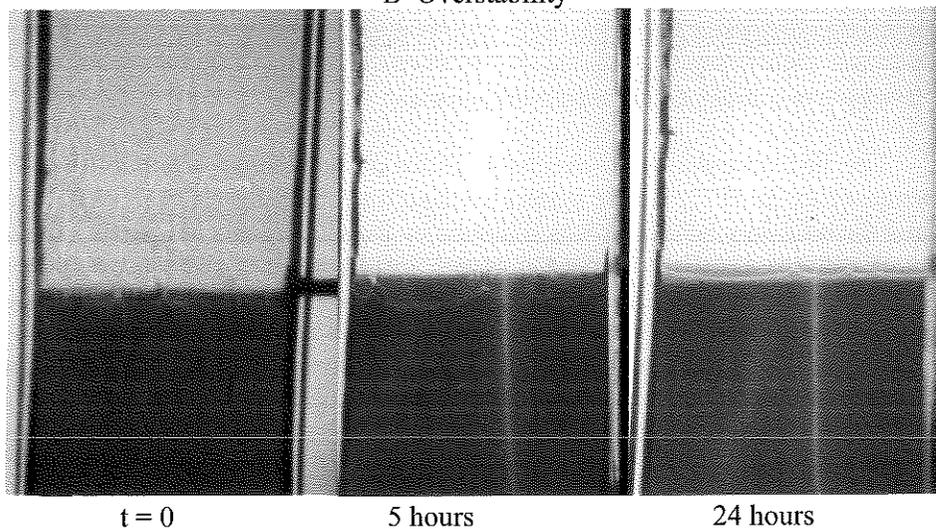


Fig. 24. Example of evolution of fingers and overstability in a three component system
A: Water-red wine-sucrose (0.3%). Water is heavier, instability at the boundary center.
B: Water-red wine-sucrose (1.5%). Water is lighter, instability at the boundary borders.

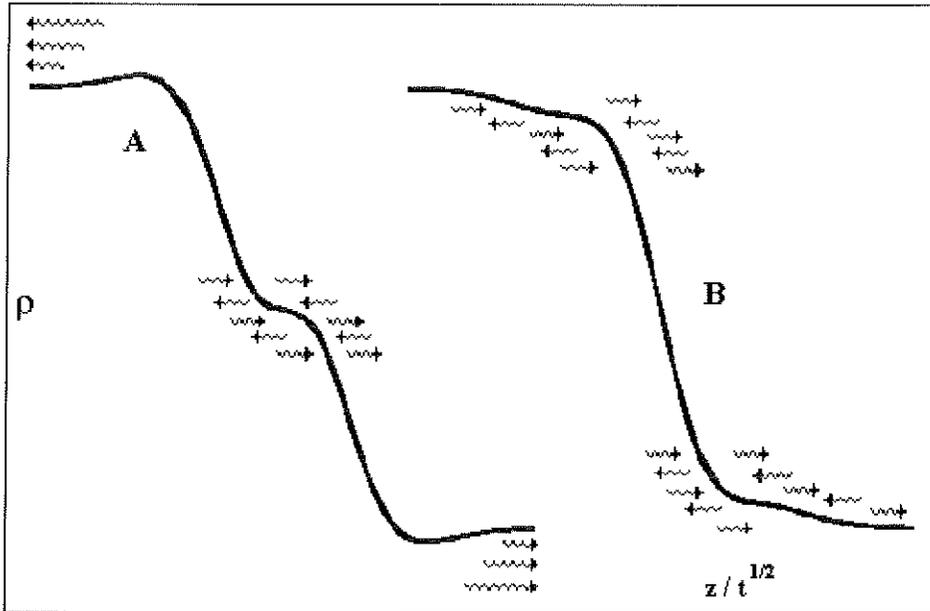


Fig. 25. Possible density evolutions due to diffusion in a four-component system. It is shown where and how convection develops. **(A)** fingers are present at the center of the boundary while overstability develops at the borders contemporaneously. **(B)** fingers develop at two different levels inside the boundary.

The first observation of overstable diffusion boundaries was published by some of us in 1972¹⁷⁴. The system studied was chloroform-water-acetic acid and the boundary behaviour was followed by the schlieren technique. In Fig. 26 three patterns at different times (minutes) are shown. It is clear that boundary spreads in an anomalous way. Gouy fringes could not be obtained to compute any diffusion coefficients and the boundary borders appeared very sharp. Some runs were taken by adding a trace of fluorescent dye either to the top or bottom solution. In both cases fingers were observed starting from the boundary borders and moving either up or down through the top or bottom solution.

Various experiments have been taken on the ternary system Sucrose-NaCl-water^{176,180,144}, and the theoretical expressions proposed by McDougall¹⁷³ were verified for the first time¹⁷⁶. A more accurate set of experimental data was taken by one of us at the Lawrence Livermore National Laboratory in collaboration with D.G.Miller on the system NaCl-SrCl₂-water using the Gosting diffusimeter. The effect of various instabilities on Gouy and Rayleigh fringes and on the schlieren patterns was observed and the MaDougall theory was again verified¹⁷⁷.

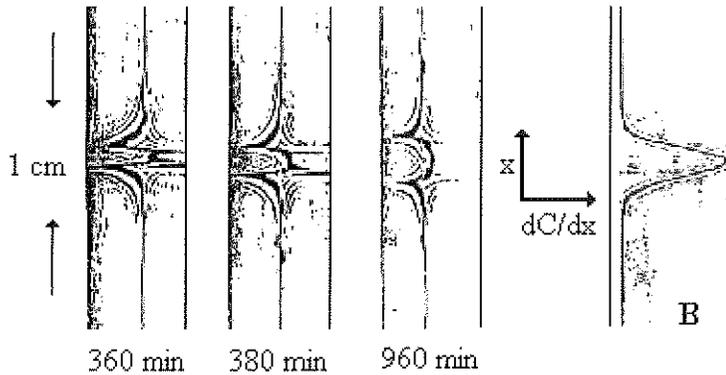


Fig. 26. Schlieren patterns of the diffusion run on the system Chloroform(1) – Water (2) – Acetic acid (3) leading to an *overstable* boundary. Average composition of the solution: (1) 6.382, (2) 1.595, (3) 7.94 mol dm⁻³. $\Delta C_1 = 0.136$, $\Delta C_2 = -1.020$ mol dm⁻³ (from ref. 174). **B**, example of the schlieren pattern of a stable diffusion boundary.

The gravitational stability behaviour of a ternary system can be described in a so-called clock-like diagram where the concentration of components 1 and 2 are represented in cartesian coordinates. This is shown in Fig. 27 for the ternary system Sucrose-NaCl-water at 25°C where all data of interest are also given.

Let us add a few general comments referring to Fig. 27:

- (i) Boundaries having $(\Delta C_2/\Delta C_1)$ near to $(\Delta C_2/\Delta C_1)_N$ both in range 3 or 4 are highly unstable and convection destroys them very quickly.
- (ii) Boundaries in the overstability range (4) show light (namely Gouy fringes) above and below the undeviated slit image (refer to Fig.1).
- (iii) Both concentrations and density trends through boundaries having $(\Delta C_2/\Delta C_1) = (\Delta C_2/\Delta C_1)_G$ are given by just one error function (if the D_{ij} are constant, as generally observed when the ΔC_i are small) and their derivatives are Gauss functions.

The evolution of convection within unstable diffusion boundaries has been also verified by numerical simulation¹⁸³. This computation assumes the usual approximations used in experimental differential diffusion measurements: (i) constant diffusion coefficients and (ii) linear relation between concentrations and density, Eq. (60).

The following transport equations of total mass, momentum, and $n-1$ component concentrations describe the physics of n -amer systems in a 3-dimensional domain Ω :

$$\text{div } \mathbf{V} = 0 \quad (63)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} = -\mathbf{V} \cdot \text{grad } \mathbf{V} - \text{grad}(P/\rho_0) + \eta \cdot \nabla^2 \mathbf{V} + \mathbf{g} \rho / \rho \quad (64)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\mathbf{V} \cdot \text{grad } C_i + \sum D_{ij} \cdot \nabla^2 C_j \quad (i, j = 1, 2, n-1) \quad (65)$$

The density, ρ , is related to concentrations by the state equation (60), and η is the viscosity.

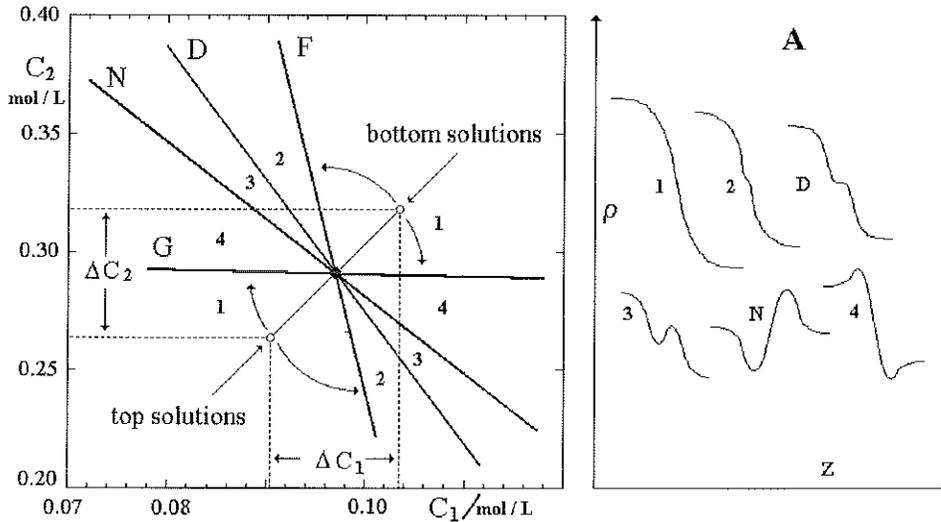


Fig. 27. Clock-like diagram for the system (1) Sucrose (0.097 M)–(2) Sodium chloride(0.291 M)–(3) water at 25°C Diffusion coefficients: $D_{11} = 0.487 \times 10^{-5}$, $D_{12} = -0.002 \times 10^{-5}$, $D_{21} = 0.087 \times 10^{-5}$, $D_{22} = 1.475 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ Density of solutions: $\rho = 0.99640 + 0.13681(C_1 - 0.097) + 0.04176(C_2 - 0.291) \text{ g cm}^{-3}$, Eq. (60).

Full dot, ●, average concentration. Open dot, ○, representation of top and bottom solution concentration in the diffusion cell. ΔC_1 and ΔC_2 concentration difference between top and bottom solutions. Different solution compositions can be represented by changing the ○ positions to be symmetric with respect to the average composition. Boundaries having top and bottom solutions made in the range of composition 1 are stable. The trend of density through the boundary is shown in graph A 1. The range of compositions between lines F and N leads to the evolution of fingers. Line N corresponds to solutions having the same density (neutral density $\rho = 0.99640 \text{ g cm}^{-3}$). In the composition range 2 the trend of density is shown in A 2. Line D corresponds to the density profile AD. In the range 3 density inversion is present in the center of the boundary, graph A 3. Finally in the composition range 4 between lines N and G density inversions appear at the borders of the boundary, graph A 4. This is the compositions range of top and bottom solutions leading to convection of the overstability type.

Line F limit for finger formation (dynamic instability) Eq. (62) $(\Delta C_2 / \Delta C_1)_F = -16.43$

Line D limit for density inversion (static instability) Eq. (61) at the

boundary center $(\Delta C_2 / \Delta C_1)_D = -5.61$

Line N neutral stability or isodensimetric line $(\Delta C_2 / \Delta C_1)_N = -3.28$

Line G limit of *overstable* instability Eq. (61) at the

borders of the boundary $(\Delta C_2 / \Delta C_1)_G = -0.088$

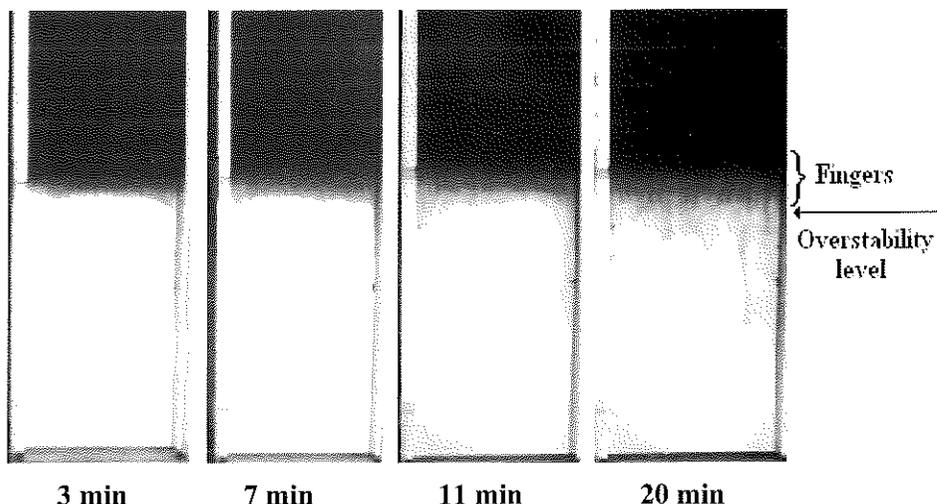


Fig. 28. Simultaneous evolution of fingers and overstability convection (see Fig. 24 A) in the four component system: (1) PEG2000 – (2) PEG200 – (3) Sodium chloride – (4) Water at 25°C. PEG = $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}]$ where $n \cong 40$ for PEG2000 and $n = 4$ for PEG200 (data from ref. **122**)

Average composition $C_1 = 0.0198$; $C_2 = 0.0750$; $C_3 = 0.761 / \text{mol dm}^{-3}$

$\Delta C_1 = 0.028$; $\Delta C_2 = -0.224$; $\Delta C_3 = -0.204 / \text{mol dm}^{-3}$

$\rho - \rho_0 = 0.3192 (C_1 - 0.0198) + 0.02968 (C_2 - 0.0750) + 0.03860 (C_3 - 0.761) / \text{g cm}^{-3}$,
Eq. (60).

Matrix of the Diffusion Coefficients of the system:

$\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^5$	D_{i1}	D_{i2}	D_{i3}
D_{1j}	0.278	0.000	0.008
D_{2j}	-3.343	0.617	-0.108
D_{3j}	12.79	-0.070	1.456

Eq. (64) is also called unsteady incompressible Navier-Stokes equation. The unknowns of this system are the components of the velocity \mathbf{V} , the density ρ , the pressure P , and the concentrations C_i . They are computed in the domain $\Omega \times [0, t]$, where Ω is a three-dimensional spatial domain, and $[0, t]$ a time interval. It can be noted that if $\mathbf{V} = 0$ our system reduces to Eqs. (8b) and (60). More details about the simulation procedure can be found in refs. **121,122,183**. It has been applied successfully to ternary and quaternary systems verifying fingers and overstability convection.

In Fig. 28 the experimental evolution of an unstable four component system is shown, while Figs. 30-32 present some related numerical simulations.

Two four component systems have been studied in relation to DDC^{121,122}. In both cases the simultaneous presence of fingers and overstability (Fig. 25 graph A) within the diffusion boundary was verified by experimental observation and numerical simulation. Fig. 28 shows some pictures of such convection for the system discussed in ref. 122. Fig. 29 is the scheme of the diffusion cell used for observing convection.

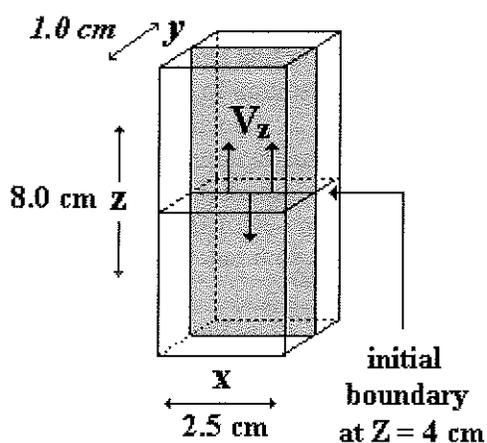


Fig. 29. Scheme with the dimensions of the diffusion cell used for the observation of convection. Its dimension data have been used in the simulation program SISQUA¹⁸³. This program allows to compute the evolution in time of various quantities inside the cell due both to diffusion and convection, according to the integration of Eqs.(63-65). A variety of data can be obtained and plotted in appropriate graphs. In the following figures, the vertical component of convective velocity (V_z) computed in the central plane of the cell has been plotted for the cases of fingers evolution, overstability, and simultaneous fingers + overstability.

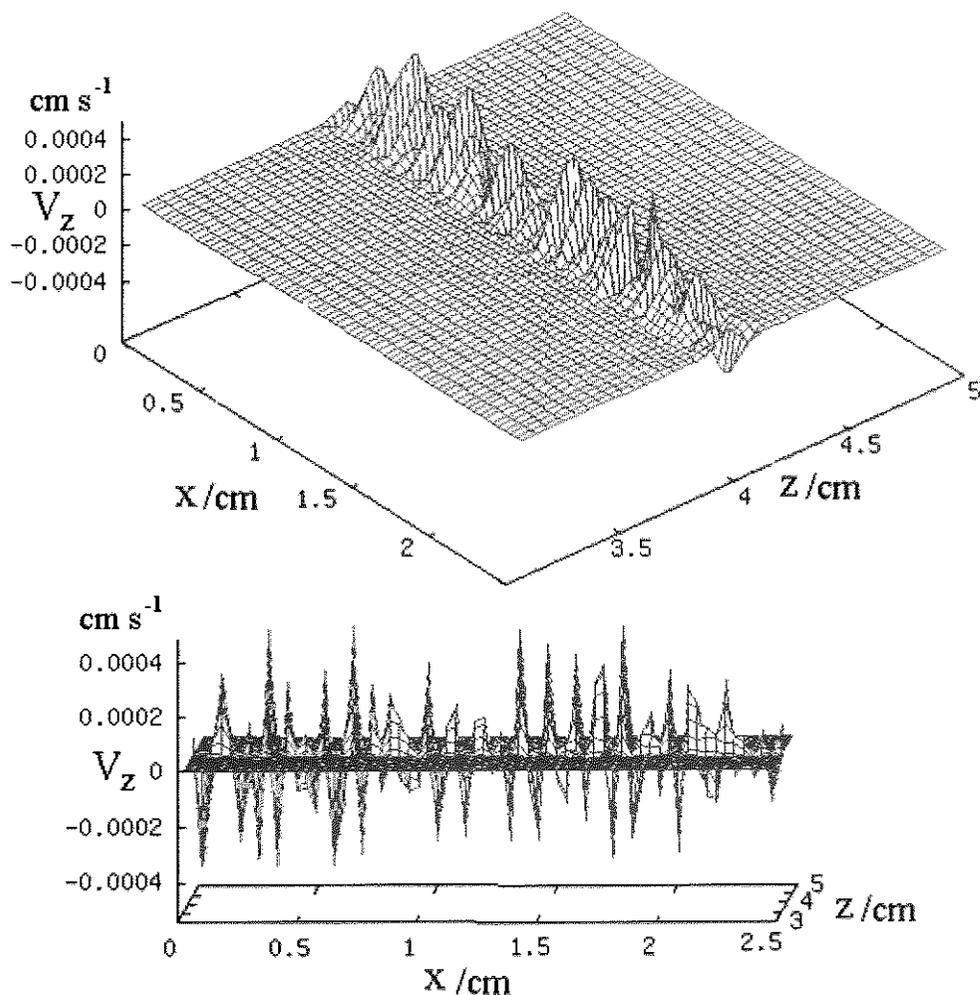


Fig. 30. Numerical simulation of fingers evolution in the four component system whose data are in Fig. 28: V_z , component of convective velocity along the vertical (z) direction in the central plane x - z of the diffusion cell ($y = 0.5$ cm, see Fig. 29), with two different views of the plane. Convection develops as fingers in the center of the diffusion boundary ($z = 4$ cm).

$\Delta C_1 = -0.016$, $\Delta C_2 = -0.040$, $\Delta C_3 = 0.456$ / mol dm⁻³. Time 52 min.

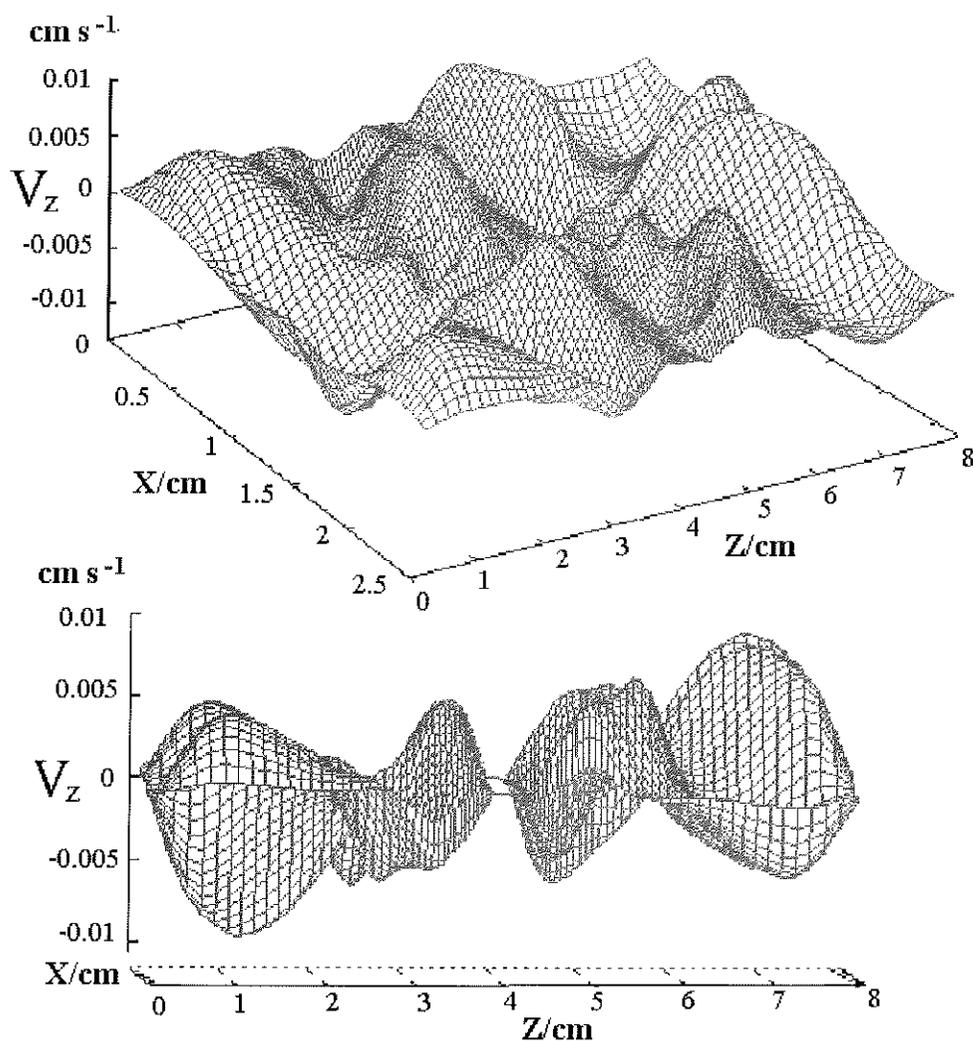


Fig. 31. Numerical simulation of overstability evolution in a four component system with two different views of the central plane x - z (data in Fig. 28). V_z , component of convective velocity along the vertical (z) direction in the central plane x - z of the diffusion cell ($y = 0.5$ cm, see Fig. 29). The presence of large convective eddies in the top and bottom regions of the cell can be seen, as well the absence of convection in the central region (around $z = 4$ cm). $\Delta C_1 = -0.080$, $\Delta C_2 = -0.040$, $\Delta C_3 = 0.521 / \text{mol dm}^{-3}$. Time 15 min

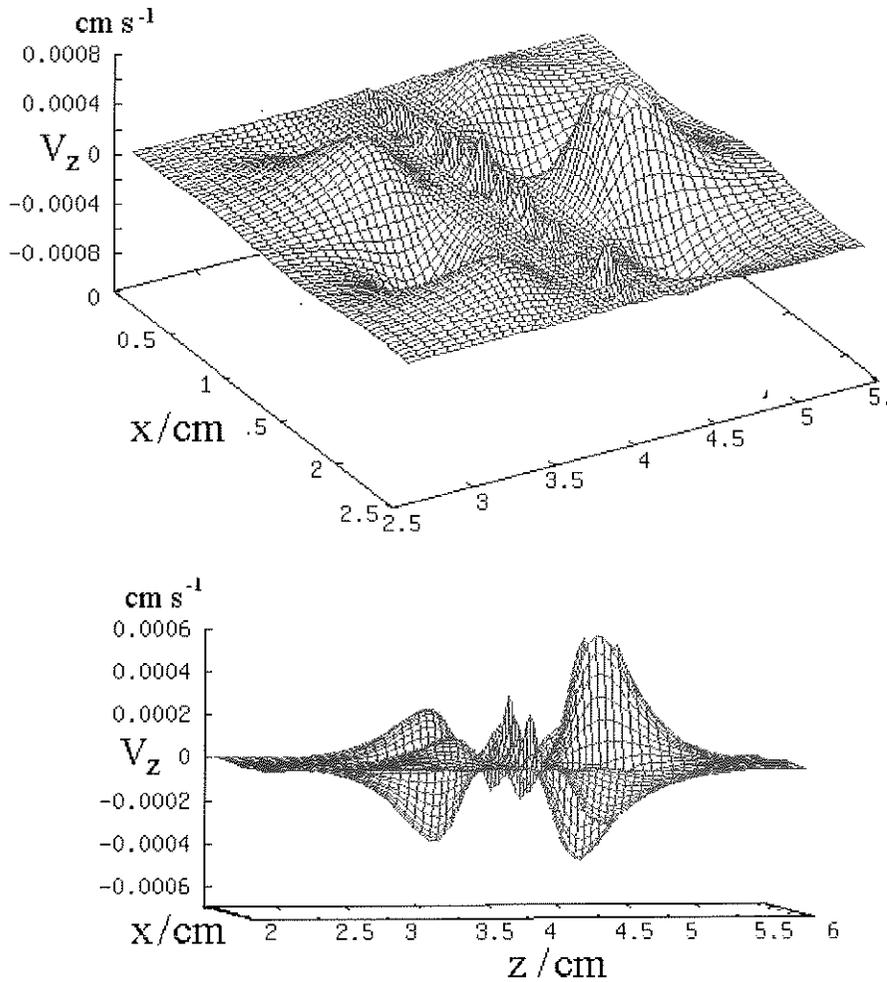


Fig. 32. Numerical simulation of simultaneous evolution of overstability and fingers in a four component system with two different views of the central plane x - z (data in Fig. 28). V_z , component of convective velocity along the vertical (z) direction in the central plane x - z of the diffusion cell ($y = 0.5$ cm, see Fig. 29), two different views of the plane. Convection is present at the center of the cell as fingers and as large eddies in the top and bottom regions. $\Delta C_1 = -0.028$, $\Delta C_2 = 0.224$, $\Delta C_3 = 0.204$ / mol dm⁻³. Time 27 min

Acknowledgements.

Donald G. Miller is greatly indebted to those careful and ingenious workers who so kindly gave him interviews many years ago, as well as his coauthors for their comments and suggestions for improvements.

The Authors thank all the students that during the past years contributed to the diffusion research in Naples.

References

1. Tyrrell H.J.V. and Harris K.R. (1984) *Diffusion in Liquids*. Butterworths, London, xvi, pp 448.
2. Svensson H. and Thompson T. E. (1961) *Translational Diffusion Methods in Protein Chemistry* in A Laboratory Manual of Analytical Methods in Protein Chemistry, **Vol. 3**, Alexander, R. and Block, R. J. eds, Pergamon, N.Y., Chapter 3, pp 57-118.
3. Dunlop P. J., Steel B. J., and Lane J. E. (1972) *Experimental Methods for Studying Diffusion in Liquids, Gases, and Solids* in Physical Methods of Chemistry, **Vol. 1, Part IV**, Chapter IV, Weissberger and Rossiter, B. W. eds, John Wiley, N. Y., pp 205-349.
4. Miller D.G. and Albright J.G. (1991) *Optical Methods*. Section 9.1.6 of Chapter 9, *Diffusion in Measurement of the Transport Properties of Fluids: Experimental Thermodynamics*. Wakeham W.A., Nagashima A., and Sengers J.V. eds., **Vol. III**, Blackwell Scientific Publications, Oxford, England, (June), pp 272-294, references pp 316-319.
5. Fujita H. and Gosting L.J. (1956) *An Exact Solution of the Equations for Free Diffusion in Three-component Systems with Interacting Flows, and its Use in Evaluation of the Diffusion Coefficients*. J. Am. Chem. Soc., **78**, 1099-1106.
6. Fujita H. and Gosting L.J. (1960) *A New Procedure For Calculating The Four Diffusion Coefficients Of Three-Component Systems From Gouy Diffusimeter Data*. J. Phys. Chem., **64**, 1256-1263.
7. Eppstein L.B. and Miller D.G. unpublished (1973) *Ternary D_{ij} for NaCl-MgCl₂-H₂O*.
8. Miller D.G., Ting A.W., Rard J A., and Eppstein L. B. (1986) *Ternary Diffusion Coefficients of the Brine Systems NaCl(0.5 M)-Na₂SO₄(0.5 M)-H₂O and NaCl(0.489 M)-MgCl₂(0.051 M)-H₂O (seawater composition) at 25 °C*. Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 2397-2403.
9. Kim H. (1966) *Procedures for Isothermal Diffusion Studies of Four-Component Systems*. J. Phys. Chem., **70**, 562-575.
10. Kim H. (1969) *Combined Use of Various Experimental Techniques for the Determination of Nine Diffusion Coefficients in Four-Component Systems*. J. Phys. Chem., **73**, 1716-1722.
11. Miller D.G. (1973) unpublished *Method for extraction of 9 D_{ij} for 4-component systems*.
12. Miller D.G. (1988) *A Method for Obtaining Multicomponent Diffusion Coefficients Directly from Rayleigh and Gouy Fringe Positions*. J. Phys. Chem., **92**, 4222-4226.
13. Gouy G. (1880) *Sur de nouvelles franges d'interférence*. Comptes rendus, **90**, 307-309.
14. Thovert M.J. (1902) *Recherches sur la diffusion: Généralités sur les observations optiques*. Ann. Chim. Phys., [7] **26**, 366-432.
15. Vitagliano V. (1960) *Misure dei Coefficienti Differenziali di Diffusione nelle soluzioni acquose di LiCl a 0 - 18 - 25 - 35 - 50 °C*. Gazz. Chim. Ital., **90**, 876-893.
16. Tiselius A., Pedersen K.O., and Erikson-Quesnel I.-B. (1937) *Observation of ultracentrifugal sedimentation by Toepler "Schlieren" method*. Nature (London), **139**, 546.
17. Thovert M.J. (1914) *Recherches sur la diffusion des solutions*. Ann. Phys., [9] **2**, 369-427.
18. Philpot J. St.L. (1938) *Direct photography of ultracentrifuge sedimentation curves*. Nature (London), **141**, 283-285.
19. Svensson H. (1939) *Direkte Photographische Aufnahme von Electrophoresediagrammen*. Kolloid-Z. **87**, 181-186.
20. Svensson H. (1940) *Theorie der Beobachtungsmethode der gekreuzten Spalte*. Kolloid-Z., **90**, 141-156.
21. Coulson C.A., Cox J.T., Ogston, A.G., and Philpot, J.St.L. (1948) *A rapid method for determining diffusion constants in solution*. Proc. Roy. Soc. (London), **192A**, 382-402.

22. Ogston A.G. (1949) *The Gouy diffusimeter; further calibration*. Proc. Roy. Soc. (London), **196A**, 272-285.
23. Longsworth L.G. (1945) *The diffusion of macromolecules and electrolytes in solution: a historical survey*. Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 211-246.
24. Longsworth L.G. (1947) *Experimental; Tests of an Interference Method for the Study of Diffusion*. J. Am. Chem. Soc., **69**, 2510-2516.
25. Kegeles G. and Gosting L.J. (1947) *The Theory of an Interference Method for the Study of Diffusion*. J. Am. Chem. Soc., **69**, 2516-2523.
26. Gosting L.J., Hanson E.M., Kegeles G., and Morris M.S. (1949) *Equipment and Experimental Methods for Interference Diffusion Studies*. Rev. Sci. Instr., **20**, 209-215.
27. Gosting L.J. and Morris M. S. (1949) *Diffusion Studies on Dilute Aqueous Sucrose Solutions at 1 and 25° with the Gouy Interference Method*. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1998-2006.
28. Gosting L.J. (1950) *A Study of the Diffusion of Potassium Chloride in Water at 25° with the Gouy Interference Method*. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4418-4422.
28. Onsager L. (1945) *Theories and Problems of Liquid Diffusion*. Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 241-266.
30. Gosting L.J. and Onsager L. (1952) *A General Theory for the Gouy Diffusion Method*. J. Am. Chem. Soc., **74**, 6066-6074.
31. Dunlop P.J. and Gosting L.J. (1955) *Interacting Flows in Liquid Diffusion: Expressions for the Solute Concentration Curves in Free Diffusion and their Use in Interpreting Gouy Diffusimeter Data for Aqueous Three-component Systems*. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5238-5249.
32. Miller D.G. (1958) *The Validity of Onsager's Reciprocal Relations in Ternary Diffusion*. J. Phys. Chem., **62**, 767.
33. Miller D.G. (1959) *Ternary Isothermal Diffusion and the Validity of the Onsager Reciprocity Relations*. J. Phys. Chem., **63**, 570-578.
34. Dunlop P.J. and Gosting L.J. (1959) *Use of Diffusion and Thermodynamic Data to Test the Onsager Reciprocal Relation for Isothermal Diffusion in the System NaCl-KCl-H₂O at 25°*. J. Phys. Chem., **63**, 86-93.
35. Miller D.G. (1960) *Thermodynamics of Irreversible Processes. The experimental verification of the Onsager reciprocal relations*. Chem. Rev., **60**, 15-37.
36. Gosting L.J., Kim H., Loewenstein M.A., Reinfelds G., and Revzin A. (1973) *A versatile optical diffusimeter including a large optical bench of new design*. Rev. Sci. Instrum., **44**, 1602-1609.
37. Riley J.F. and Lyons P.A. (1955) *Intensity Measurements Applied to Gouy Diffusimetry*. J. Am. Chem. Soc., **77**, 261-264.
38. Renner T.A. and Lyons P.A. (1974) *Computer-Recorded Gouy Interferometric Diffusion and the Onsager-Gosting Theory*. J. Phys. Chem., **78**, 2050-2054.
39. Vitagliano V. (1959) *Introduzione allo Studio della Diffusione nei Liquidi*. G. D'Agostino, Napoli, pp 109.
40. Calvet E. (1945) *Nouvelle méthode d'étude de la diffusion dans les liquides. Mesure des coefficients de diffusion*. Compt. rendues, **220**, 597-599.
41. Calvet E. (1945) *Diffusion dans les liquides. Obtention directe du réseau des courbes $f(x, t, c)=0$* . Compt. rendues, **221**, 403-405.
42. Calvet E. and Chevalerias R. (1946) *A new interferometric method for the study of diffusion in liquids*. J. Chim. Phys., **43**, 37-53.
43. Svennson H. (1951) *On the Use of Rayleigh-Philpot-Cook Interference Fringes for the Measurement of Diffusion Coefficients*. Acta Chim. Scand., **5**, 72-84.
44. Philpot J.St.L. and Cook G.H. (1948) *A self-plotting interferometric optical system for the ultracentrifuge*. Research, **1**, 234-236.
45. Svennson H. (1950) *An Optical Arrangement for Getting Simultaneous Records of the Refractive Index and its Derivative for Stratified Solutions*. Acta Chim. Scand., **4**, 399-403.

46. Svensson H. (1954) *The second-order aberrations in the interferometric measurement of concentration gradients*. *Opt. Acta*, **1**, 25-32.
47. Svensson H. (1956) *The third-order aberrations in the interferometric measurement of concentration gradients*. *Opt. Acta*, **3**, 164-183.
48. Longworth L.G. (1951) *Interferometry in electrophoresis*. *Anal. Chem.*, **23**, 346-348.
49. Gosting L.J. and Fujita H. (1955) *Interpretation of Data for Concentration-dependent Free Diffusion in Two-component Systems*. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1359-1366.
50. Creeth J.M. (1955) *Studies of Free Diffusion in Liquids with the Rayleigh Method. I. The Determination of Differential Diffusion Coefficients in Concentration-dependent Systems of Two Components*. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6428-6440.
51. Creeth J.M. and Gosting L.J. (1958) *Studies of free diffusion in liquids with the Rayleigh method. II. An analysis for systems containing two solutes*. *J. Phys. Chem.*, **62**, 58-65.
52. Sundelöf L.-O. (1965) *Determination of distributions of molecular size parameters by a convolution procedure*. *Ark. Kemi*, **25**, #1, 1-65.
53. Albright J.G. and Miller D.G. (1972) *Mutual Diffusion Coefficients at 25° in the System Silver Nitrate-Water*. *J. Phys. Chem.*, **76**, 1853-1857.
54. Miller D.G. (1981) *Series Expansion Methods for Extracting Ternary Diffusion Coefficients from Rayleigh Interferometric Data*. *J. Solution Chem.*, **10**, 831-846.
55. Miller D.G., Albright J.G., Mathew R., Lee C.M., Rard J.A., and Eppstein L.B. (1993) *Isothermal Diffusion Coefficients of NaCl-MgCl₂-H₂O at 25 °C. 5. Solute Concentration Ratio of 1:1 and Some Rayleigh Results*. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3885-3899.
56. Albright J.G. and Miller D.G. (1975) *Analysis of Free Diffusion in a Binary System When the Diffusion Coefficient Is a Function of the Square Root of Concentration*. *J. Phys. Chem.*, **79**, 2061-2068.
57. Albright J.G. and Miller D.G. (1980) *Analysis of Gouy Interference Patterns from Binary Free-Diffusion Systems When the Diffusion Coefficient and Refractive Index Have C^{1/2} and C^{1/3} Terms, Respectively*. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1400-1413.
58. Miller D.G., Paduano L., Sartorio R., and Albright J.G. (1994) *Analysis of Gouy Fringe Data and Comparison of Rayleigh and Gouy Optical Diffusion Measurements Using the System Raffinose(0.015 M)-KCl(0.5 M)-H₂O at 25 °C*. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13745-13754.
59. Miller D.G., Sartorio R., Paduano L., Rard J.A., and Albright J.G. (1996) *Effects of Different Sized Concentration Differences Across Free Diffusion Boundaries and Comparison of Gouy and Rayleigh Diffusion Measurements Using NaCl-KCl-H₂O*. *J. Solution Chem.*, **25**, 1185- 1211.
60. Albright J.G. and Miller D.G. (1989) *Nonlinear Regression Programs for the Analysis of Gouy Fringe Patterns from Isothermal Free Diffusion Experiments on Three-Component Systems*. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2169-2175.
61. Ambrosone L., Vitagliano V., Della Volpe C., and Sartorio R. (1991) *Non Ideality in Free Diffusion Boundaries*. *J. Solution Chem.*, **20**, 271-291.
62. Miller D.G., Rard J.A., Eppstein L.B., and Albright J.G. (1984) *Mutual Diffusion Coefficients and Ionic Transport Coefficients of MgCl₂-H₂O at 25 °C*. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5739-5748.
63. Rard J.A., Albright J.G., Miller D.G., and Zeidler M.E. (1996) *Ternary mutual diffusion coefficients and densities of the system {z₁NaCl + (1-z₁)Na₂SO₄} (aq) at 298.15 K and a total molarity of 0.5000 mol dm⁻³*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4187-4197.
64. Albright J.G., Annunziata O., Miller D.G., Paduano L., and Pearlstein A.J. (1999) *Precision Measurements of Binary and Multicomponent Diffusion Coefficients in Protein Solutions Relevant to Crystal Growth: Lysozyme Chloride in Water and Aqueous NaCl at pH 4.5 and 25°C*. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3256-3266.

65. Annunziata O., Paduano L., Pearlstein A.J., Miller D.G., and Albright J.G. (2000) *Extraction of Thermodynamic Data from Ternary Diffusion Coefficients. Use of Precision Diffusion Measurements for Aqueous Lysozyme Chloride-NaCl at 25 °C To Determine the Change of Lysozyme Chloride Chemical Potential with Increasing NaCl Concentration well into the Supersaturated Region.* J. Am. Chem. Soc., **122** (25), 5916-5928.
66. Paduano L., Annunziata O., Pearlstein A.J., Miller D.G., and Albright J.G. (2001) *Precision measurement of ternary diffusion coefficients and implications for protein crystal growth: lysozyme chloride in aqueous ammonium chloride at 25°C.* J. Crystal Growth, **232**, 273-284.
67. Annunziata O., Paduano L., Pearlstein A.J., Miller D.G., and Albright, J.G. (2006) *The Effect of Salt on Protein Chemical Potential Determined by Ternary Diffusion in Aqueous Solutions.* J. Phys. Chem. B, **110**, 1405-1415.
68. Annunziata O., Buzatu D., and Albright, J.G. (2005) *Protein Diffusion Coefficients Determined by Macroscopic-Gradient Rayleigh Interferometry and Dynamic Light Scattering.* Langmuir, **21**, 12085-12089.
69. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., Albright J.G., and Miller, D.G. (1992) *Measurement of the Mutual Diffusion Coefficients at One Composition of the Four-Component System α -Cyclodextrin - L-Phenylalanine - Monobutylurea - H₂O at 25 °C.* J. Phys. Chem., **96**, 7478-7483.
70. Annunziata O., Vergara A., Paduano L., Sartorio R., Miller D.G., and Albright J.G. (2003) *Precision of Interferometric Diffusion Coefficients in a 4-Component System Relevant to Protein Crystal Growth: Lysozyme-Tetra(ethylene glycol) -NaCl-H₂O.* J. Phys. Chem. B, **107**, 6590-6597.
71. Miller D.G. (1990) *Equal eigenvalues in multicomponent diffusion: the extraction of diffusion coefficients from experimental data in ternary systems* in "Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion. Proceedings of the International Symposium, G. R. Purdy, Ed., 29th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Hamilton, Ontario, August 27-28, Pergamon Press, NY, NY, pp. 29-40.
72. Miller D.G., Vitagliano V., and Sartorio R. (1986) *Some Comments on Multicomponent Diffusion: Negative Main Term Diffusion Coefficients, Second Law Constraints, and Reference Frame Transformations.* J. Phys. Chem., **90**, 1509-1519.
73. Miller D.G. (1998) *A Liquid State Least-Squares Procedure for Obtaining Solid State Multicomponent Diffusion Coefficients from Diffusion Couples.* Acta Materialia, **48**, 5993-5999.
74. Longworth L.G. (1966) *The Diffusion of Hydrogen Bonding Solutes in Carbon Tetrachloride.* J. Coll. Interface Sci., **22**, 3-11.
75. McDougall T.J. (1983) *Double-diffusive convection caused by coupled molecular diffusion.* J. Fluid. Mech., **126**, 379-397.
76. Miller D.G. and Vitagliano V. (1986) *Experimental Tests of McDougall's Theory for the Onset of Convective Instabilities in Isothermal Ternary Systems.* J. Phys. Chem., **90**, 1706-1717.
77. Taylor G. (1953) *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube.* Proc. Royal. Soc. A, **219**, 186-203.
78. Leaist D.G. (1990) *Determination of ternary diffusion coefficients by the Taylor dispersion method.* J. Phys. Chem. **94**, 5180-5183.
79. MacEvans K. and Leaist D.G. (2003) *Quaternary mutual diffusion of a cationic-anionic mixed surfactant from moments analysis of Taylor dispersion profiles.* Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 3951-3958.
80. Vitagliano V., D'Errico G., Ortona O., and Paduano L. (2001) *Isothermal Diffusion and Intradiffusion in Surfactants Solutions* in Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Ed.H.S.Nalwa, Acad. Press, **Vol.1**, Chapter 10, 545-611.
81. Vitagliano V., Sartorio R., Scala S., and Spaduzzi D. (1978) *Diffusion in a Ternary System and the Critical Mixing Point.* J. Solution Chem., **7**, 605-621.

82. De Groot S.R. (1952) *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Interscience Publ., New York, N.Y.
83. De Groot, S.R. and Mazur P. (1962) *Non-equilibrium Thermodynamics*. North-Holland Publ. Amsterdam
84. Gibbs J.W (1948) *Collected Papers*. Vol. 1, Yale Univ. Press, New Haven, Conn. p.129.
85. Miller D.G. (1966) *Application of irreversible thermodynamics. I. Determination of ionic transport coefficients l_{ij} for isothermal vector transport processes in binary electrolyte systems*. J. Phys. Chem., **70**, 2639-2659.
86. Vitagliano V., Sartorio R., Chiaravalle E. and Ortona, O. (1980) *Diffusion and Viscosity in Water- Triethylamine Mixtures at 19 and 20 °C*. J. Chem. Eng. Data, **25**, 121-124.
87. Vitagliano V., Sartorio R., Spaduzzi D., and Laurentino R. (1977) *Some Comments on Diffusion in Ternary Systems*. J. Solution Chem., **6**, 671-686.
88. Vitagliano V., Laurentino R., and Costantino L. (1969) *Diffusion in a Ternary System with Strong Interacting Flows*. J. Phys. Chem., **73**, 2456-2457.
89. Mangiapia G., Paduano L., Vergara A., and Sartorio R. (2003) *Novel Method for Calculating the Diffusion Coefficients of a Ternary System Containing a Polydisperse Component. Applications to the Gouy Interferometry*. J. Phys. Chem. B, **107**, 7216-7224.
90. Vitagliano V. and Caramazza R. (1960) *Determinazione dei Coefficienti Termodinamici di Attrito per le Soluzioni di Cloruro di Potassio a diverse Temperature*. Gazz. Chim. Ital., **90**, 1730-1745.
91. Vitagliano V. (1960) *Determinazione delle Mobilità Ioniche per le Soluzioni Acquose di NaCl a diverse Temperature*. Gazz. Chim. Ital., **90**, 1847-1858.
92. Savino M.R. and Vitagliano V. (1962) *Diffusione e Viscosità nelle Soluzioni di Acido Solforico a 25°C*. Ric. Sci. **32 (II A)**, (Vo.2 N°4), 341-349.
93. Iadicicco N., Paduano L., and Vitagliano V. (1996) *Diffusion Coefficients of the System Potassium Chromate - Water at 25°C*. J. Chem. Eng. Data, **41**, 529-533.
94. Costantino L., Crescenzi V. and Vitagliano V. (1968) *Diffusion Coefficients of Hexamethylenetetramine Aqueous Solutions*. J. Phys. Chem., **72**, 149-152.
95. Buzzatu D., Buzzatu F.D., Paduano L., and Sartorio R. (2007) *Diffusion coefficients for the ternary system Water + Chloroform + Acetic acid at 25°C*. J. Solution Chem. (special issue dedicated to J.A.Rard) in press.
96. Vitagliano V. and Sartorio R. (1970) *Some Aspects of Diffusion in Ternary Systems*. J. Phys. Chem., **74**, 2949-2956.
97. Vitagliano V., Sartorio R., Paduano L., Laurentino R., and Ortona, O. (1979) *Diffusion in a Ternary System Containing a Polyelectrolyte. A Possible Model System for Diffusion through Charged Membranes*. Gazz. Chim. Ital., **109**, 427-432.
98. Sartorio R., Vitagliano V., Costantino L., and Ortona O. (1982) *Diffusion in Polyacrylate Aqueous Systems at 25°C. Role of Reference Frame Choice in Interpreting Diffusion Coefficient Data.*, J. Solution Chem., **11**, 875-888.
99. Ambrosone L., Costantino L., Guarino G., Sartorio R., and Vitagliano V. (1986) *Diffusion in Polyacrylate Solutions*. Gazz. Chim. Ital., **116**, 625- 929.
100. Sartorio R., Vitagliano V., Guarino G., and Ortona O. (1987) *Diffusion in Polyacrylic Acid Aqueous Solutions*. J. Solution Chem., **16**, 935- 941.
101. Gosting L. J. (1956) *Measurement and interpretation of diffusion coefficients of proteins*. Adv. Protein Chem., **11**, 429-554.
102. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., and Costantino L. (1997) *Equilibrium and Transport Properties of Aqueous Pentaethyleneglycol-1-hexyl ether and Sodium Hexanesulfonate at 25°C*. J. Colloid Interf. Sci., **189**, 189-198.
103. Leaist D.G. (1986) *Binary diffusion of micellar electrolytes*. J. Colloid Interf. Science. **111**, 230-239.
104. Evans D. F. and Wennerström H. (1999) *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*. Wiley-VCH Publ. 2nd edition

105. Annunziata O., Costantino L., D'Errico G., Paduano L., and Vitagliano V. (1999) *Transport Properties for Aqueous Solutions of Sodium Sulfonate Surfactants. 1. Mutual Diffusion Measurements: Evaluation of the Equilibrium Parameters for the Micellization Process.* J. Colloid Interf. Sci., **216**, 8-15.
106. Ortona O., D'Errico G., Paduano L., and Vitagliano V. (2003) *Equilibrium and Transport Properties of Sodium n-Octyl Sulfonate Aqueous Solutions.* J. Solution Chem., **32**, 1103-1120.
107. Leait D.G. (1986) *Diffusion of ionic micelles in salt solutions: sodium dodecyl sulfate + sodium chloride + water.* J. Colloid Interf. Science, **111**, 240-249.
108. Annunziata O., Costantino L., D'Errico G., Paduano L. and Vitagliano V. (1999) *Transport Properties for Aqueous Solutions of Sodium Sulfonate Surfactants. 2. Intradiffusion Measurements: Influence of the Obstruction Effect on the Monomer and Micelle Mobilities.* J. Colloid Interf. Sci., **216**, 16-24.
109. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., and Castronuovo G. (1990) *Calorimetric and Diffusional Behaviour of the System: α -cyclodextrin - L-phenylalanine in Aqueous Solution.* Thermochim. Acta, **162**, 155-161.
110. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., Albright J.G., Miller D.G. and Mitchell J. (1990) *Diffusion Coefficients in a System with Inclusion Compounds. Part I. α -cyclodextrin - (L)phenylalanine - Water at 25 °C.* J. Phys. Chem., **94**, 6885-6888.
111. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., and Costantino L. (1990) *Diffusion Coefficients in a System with Inclusion Compounds. Part II. α -cyclodextrin - (DL)norleucine - Water at 25 °C.* Ber. Bunsenges. Physik. Chemie, **94**, 741-745.
112. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., and Costantino L. (1995) *Diffusion Coefficients of the System α -Cyclodextrin - n-Butylurea - Water at 25°C.* J. Solution Chem., **24**, 1143-115
113. Ciccarelli D., Paduano L., Costantino L., Ortona O., and Vitagliano V. (1998) *Mutual Diffusion Coefficients in Systems with Inclusion Compounds: α -Cyclodextrin - Polyoxyethylene 5 Hexylether - Water and α -Cyclodextrin - Sodium 1 Hexylsulfonate - Water.* J. Mol. Liquids , **75**, 169-180.
114. Paduano L., Sartorio R., and Vitagliano V. (1998) *Diffusion Coefficients of the Ternary System α -Cyclodextrin -Sodium Benzensulfonate -Water at 25°C: The Effect of Chemical Equilibrium and Complex Formation on the Diffusion Coefficients of a Ternary System.* J. Phys. Chem. B, **102**, 5023-5028.
115. Costantino L., Della Volpe C., Ortona O. and Vitagliano V. (1992) *Isothermal Diffusion in a Peculiar Ternary System: The Microemulsion AOT-Water-Heptane.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., **88**, 61-63.
116. Costantino L., Della Volpe C., Ortona O., and Vitagliano V. (1992) *Diffusion in Microemulsion Systems.* J. Colloid Interf. Sci., **148**, 72-79.
117. Castaldi M., Costantino L., Ortona O., Paduano L., and Vitagliano V. (1998) *Mutual Diffusion Measurements in a Ternary System: Ionic surfactant- Non-ionic surfactant-Water at 25°C.* Langmuir, **14**, 5994-5998.
118. Ambrosone L., Guarino G., Sartorio R., and Vitagliano V. (1989) *Diffusion Data on the System poly(vinylidene fluoride) - Water - DMF at 20°C. Implication on the Membrane Casting Process.* J. Membrane Sci., **45**, 299-310.
119. Ambrosone L., Paduano L., Sartorio R., and Vitagliano V. (1993) *Diffusion Phenomena in Ternary Systems Polymer - Nonsolvent - Solvent.* J. Solution Chem., **22**, 1119-1134.
120. Paduano L., Sartorio R., Vitagliano V., Albright J. G., and Miller, D. G. (1992) *Measurement of the Mutual Diffusion Coefficients at One Composition of the Four-Component System: α -Cyclodextrin -L-Phenylalanine - Monobuthylurea - H₂O at 25°C.* J. Phys. Chem., **96**, 7478-7483.
121. Vitagliano P. L., Castaldi M., and Vitagliano V. (2001) *Numerical Simulation of Double Diffusive Convection in a Four-component isothermal Diffusion Boundary.* Rend. Acc. Sc. fis. mat. (Napoli), **68**, 75-97.

122. Vitagliano P. L., Roscigno P., and Vitagliano V. (2005) *Diffusion and convection in a four-component liquid system*. Energy, **30**, 845-859.
122. Minton A.P. (2005) *Influence of macromolecular crowding upon the stability and state of association of proteins: Predictions and observations*. Journal of Pharmaceutical Sciences, **94**, 1668-1675.
124. Politz J. C., Browne E.S., Wolf D.E. and Pederson T. (1998) *Intranuclear diffusion and hybridization state of oligonucleotides measured by fluorescence correlation spectroscopy in living cells*. Proc. Natl. Acad. Sci., **US 95**, 6043-6048.
125. Verkman A.S. (2002) *Solute and macromolecule diffusion in cellular aqueous compartments*. TRENDS in Biochemical Sciences **27**, 27-33.
126. Muramatsu N. and Minton A.P. (1988) *Tracer diffusion of globular proteins in concentrated protein solutions*. PNAS **85**, 2984-2988.
127. Han J. and Herzfeld J. (1993) *Protein diffusion in crowded solution*. Biophys. J., **65**, 1155-1161.
128. Kleywegt G.J. and Jones T.A. (2002) *Homo crystallographicus-Quo vadis?* Structure, **10**, 465-472.
129. Chayen, N. E. (2002) *Tackling the bottleneck of protein crystallization in the post-genomic era*. Trends Biotechnol., **20**, 98.
130. Heinemann U., Büssov K., Mueller U. and Umbach P. (2003) *Facilities and methods for the high-throughput crystal structural analysis of human proteins*. Accounts of Chemical Research **36**, 157-163.
131. Vergara A., Paduano L., D'Errico G., and Sartorio R. (1999) *Network formation in polyethylene glycol solutions. An intradiffusion study*. Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4875-4879.
132. Vergara A., Paduano L., and Sartorio, R. (2002) *Mechanism of protein-poly(ethylene glycol) interaction from a diffusive point of view*. Macromolecules, **35**, 1389-1398.
133. Capuano F., Vergara A., Paduano L., Annunziata O., and Sartorio R. (2003) *Electrostatic and excluded volume effects on the transport of electrolytes in poly(ethylene glycol)-water mixed solvents*. J. Phys. Chem. B, **107**, 12363-12369.
134. Vergara A., Paduano L., Vitagliano V., and Sartorio R. (2001) *Multicomponent diffusion in crowded solutions. 1. mutual diffusion in the ternary system poly(ethylene glycol) 400-NaCl-water*. Macromolecules, **34**, 991-1000.
135. Vergara A., Paduano L., Vitagliano V., and Sartorio R. (2000). *Multicomponent diffusion in systems containing molecules of different size. 2. Mutual diffusion in the ternary system pentaethylene glycol-triethylene glycol-water*. J. Phys. Chem. B **104**, 8068-8074.
136. Vergara A., Paduano L., Vitagliano V., and Sartorio R. (2000) *Multicomponent diffusion in solutions where crystals grow*. Materials Chem. and Phys., **66**, 126-131.
137. Vergara A., Paduano L., and Sartorio R. (2001) *Multicomponent diffusion in systems containing molecules of different size Part 3. Mutual diffusion in the ternary system hexa(ethylene glycol)-di(ethylene glycol)-water*. Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 4340-4345.
138. Vergara A., Paduano L., and Sartorio R. (2001) *Multicomponent Diffusion in Systems Containing Molecules of Different Size. 4. Mutual Diffusion in the Ternary System Tetra(ethylene glycol)-Di(ethylene glycol)-Water*. J. Phys. Chem. B, **105**, 328-334.
139. Vergara A., Paduano L., Mangiapia G., and Sartorio R. (2001) *Diffusion Coefficient Matrix in Nonionic Polymer-Solvent Mixtures*. J. Phys. Chem. B, **105**, 11044-11051.
140. Vergara A., Paduano L., Vitagliano V., and Sartorio R. (1999) *Analysis of the Diffusion in Pseudobinary Systems: Applications of Gouy Interferometry Parameters to Polydisperse Systems*. J. Phys. Chem. B, **103**, 8732-8738.
141. Vergara A., Lorber B., Zagari A., and Giege R. (2003) *Physical aspects of protein crystal growth investigated with the Advanced Protein Crystallization Facility in reduced-gravity environments*. Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography **D59**, 2-15.
142. Vitagliano P.L., D'Errico G., and Vitagliano V. (2002) *Simulation of Crystal Growth in a Gravitational Field in the Presence of Convection*. Entropie **239/240**, 143-148.

143. Vergara A., Lorber B., Sauter C., Giegé R., and Zagari A. (2005) *Lessons from crystals grown in the Advanced Protein Crystallisation Facility for conventional crystallisation applied to structural biology*. Biophys. Chem., **118**, 102-112.
144. Vergara A., Capuano F., Paduano L., and Sartorio R. (2006) *Lysozyme mutual diffusion in solutions crowded by poly(ethylene glycol)*. Macromolecules, **39**, 4500-4506.
145. Castagnolo D., Vergara A., Paduano L., Sartorio R., and Annunziata O. (2002) *Analysis of the influence of coupled diffusion on transport in protein crystal growth for different gravity levels*. Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography **D58**, 1633-1637.
146. Jakupi P., Halvorsen H., and Leaist D.G. (2004) *A thermodynamic interpretation of the "excluded-volume effect" in coupled diffusion*. J. Phys. Chem. B, **108**, 7978-7985.
147. Batchelor G.K. (1976) *Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction*. J. Fluid Mech., **74**, 1-29.
148. Cussler E. and Lightfoot E. (1965) *Multicomponent diffusion involving high polymers. III. Ternary diffusion in the system polystyrene 1-polystyrene 2-toluene*. J. Phys. Chem., **69**, 2875-2879.
149. Timasheff S.N. (1998) *Control of protein stability and reactions by weakly interacting cosolvents: the simplicity of the complicated*. Adv. Protein Chem., **51**, 355-432.
150. Lekkerkerker H.N.W., Poon W.C.K., Pusey P.N. Stroobants A. and Warren P.B. (1992) *Phase behavior of colloid + polymer mixtures*. Europhysics Letters, **20**, 559-64.
151. Vekilov P.G. and Rosenberger F. (1998) *Increased stability in crystal growth kinetics in response to bulk transport enhancement*. Phys. Rev. Letters **80**, 2654-2656.
152. Castagnolo D., Carotenuto L., Vergara A., Paduano L., and Sartorio R. (2001) *Numerical simulation of FID hydrodynamics of protein crystallization*. J. Crystal Growth **232**, 138-148.
153. Ambrosone L., D'Errico G., Sartorio R., and Vitagliano V. (1995) *Analysis of velocity cross-correlation and preferential solvation for the system N-methylpyrrolidone-water at 20 °C*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **91**, 1339-1344.
154. Castaldi M., D'Errico G., Paduano L., and Vitagliano V. (1998) *Transport properties of the binary system glucose-water at 25 °C. A velocity correlation study*. J. Chem. Eng. Data, **43**, 653-657.
155. Paduano L., Sartorio R., D'Errico G., and Vitagliano V. (1998) *Mutual diffusion in aqueous solutions of ethylene glycol oligomers at 25 °C*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **94**, 2571-2576.
156. Castaldi M., D'Errico G., Paduano L., and Vitagliano V. (1999) *Transport properties of the binary system L(+)-tartaric acid-water at 25 °C. A velocity correlation study*. J. Chem. Eng. Data, **44**, 672-677.
157. Costantino L., D'Errico G., Ortona O., and Vitagliano V. (2000) *Transport properties of urea and alkylureas aqueous solutions. A velocity correlation study*. J. Mol. Liquids, **84**, 179-181.
158. Vergara A., Paduano L., and Sartorio R. (2002) *Velocity-correlation analysis in polymer-solvent mixtures*. J. Polymer Sci. B, **40**, 43-51.
158. D'Errico G., Ortona O., Capuano F., and Vitagliano V. (2004) *Diffusion Coefficients of the Binary System Glycerol-Water at 25 °C. A Velocity Correlation Study*. J. Chem. Eng. Data, **49**, 1665-1670.
160. Ciccarelli D., Costantino L., D'Errico G., Paduano L., and Vitagliano V. (1998) *Mixed micellar aggregates of anionic and nonionic surfactants with short hydrophobic tails. A PGSE-NMR study*. Langmuir, **14**, 7130-7139.
161. Tedeschi A., Auriemma F., Ricciardi R., Mangiapia G., Trifuoggi M., Franco L., De Rosa C., Heenan R. K., Paduano L., and D'Errico G. (2006) *A study of the microstructural and diffusion C. properties of poly(vinyl alcohol) cryogels containing surfactant supramolecular aggregates*. J. Phys. Chem. B, **110**, 23031-23040.

162. Costantino L., D'Errico G., Roscigno P., and Vitagliano V. (2000) *Effect of urea and alkylureas on micelle formation by a nonionic surfactant with short hydrophobic tail at 25°C*. J. Phys. Chem. B, **104**, 7326-7333.
163. D'Errico G., Ciccarelli D., and Ortona O. (2005) *Effect of glycerol on micelle formation by ionic and non ionic surfactants at 25 °C*. J. Colloid Interf. Sci., **286**, 747-754.
164. Van Hove, L. (1957) *The approach to equilibrium in quantum statistics. A perturbation treatment to general order*. Physica, **23**, 441-480.
165. Steele W.A. (1969) in *Transport Phenomena in Fluids*; ed. H. J. M. Hanley; Marcel Dekker: New York; Chapter 8.
166. Laitly R.W. (1959) *An application of irreversible thermodynamics to the study of diffusion*. J. Phys. Chem., **63**, 80-83.
167. McCall D.W., and Douglass D. C. (1967) *Diffusion in binary solution*. J. Phys. Chem., **71**, 987-997.
168. Mills R. and Hertz H.G. (1980) *Application of the velocity cross-correlation method to binary nonelectrolyte mixtures*. J. Phys. Chem., **84**, 220-224.
169. Weingärtner H. (1990) *The microscopic basis of intradiffusion-mutual diffusion relationship in binary liquid mixtures*. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **4**, 358-364.
170. Hertz H.G. and Leiter H. (1982) *Hydrophobic interactions in aqueous mixtures of methanol, ethanol, acetonitrile, and dimethyl-formamide*. Z. Phys. Chem. Neue Folge, Suppl., **133**, 45-67.
171. Turner J.S. (1979) *Buoyancy Effects in Fluids*, Cambridge Univ.Press.
171. Schmitt R.W. (1994) *Double diffusion in oceanography*. Annual Rev. Fluid Mech., **26**, 255-285.
173. McDougall T.J. (1983) *Double-diffusive convection caused by coupled molecular diffusion*. J. Fluid. Mech., **126**, 379-397.
174. Vitagliano V., Zagari A., Sartorio R., and Corcione M. (1972) *Dissipative Structures and Diffusion in Ternary Systems*. J. Phys. Chem., **76**, 2050-2055.
175. Vitagliano P.L., Della Volpe C., and Vitagliano V. (1984) *Gravitational Instabilities in Free Diffusion Boundaries*. J. Solution Chem., **13**, 549-562.
176. Vitagliano V., Borriello G., Della Volpe C., and Ortona O. (1986) *Instabilities in free diffusion boundaries of NaCl-Sucrose-Water solutions at 25°C*. J. Solution Chem., **15**, 811-826.
177. Miller D.G. and Vitagliano V. (1986) *Experimental test of McDougall's theory for the onset of convective instabilities in isothermal ternary systems*. J. Phys. Chem., **90**, 1706-1717.
178. Vitagliano V., Della Volpe C., Ambrosone L., and Costantino L. (1988) *Diffusion and Double Diffusive Convection in Isothermal Ternary Systems*. Phys. Chem. Hydrodynamics, **10**, 239-247.
179. Vitagliano V. (1996) *Diffusion and double diffusive convection in isothermal liquid boundaries*. Geophysical Monograph Series Vol. **94**, *Double-Diffusive Convection*. A.Brandt and H.J.S.Fernando, Eds. AGU, Washington pp. 185-193.
180. Vitagliano P. L., Andreozzi M., Castagnolo D., and Vitagliano V. (2001) *Experimental Tests and Numerical Simulation of Double Diffusive Convection in Isothermal Three component Diffusion Boundaries*. J. Liquid Matter, **94**, 113-126.
181. Vitagliano V. (1991) *Some phenomenological and thermodynamic aspects of diffusion in multicomponent systems*. Pure and Appl. Chem., **63**, 1441-1448.
182. Vitagliano P.L., Ambrosone L., and Vitagliano V. (1992) *Gravitational instabilities in multicomponent free diffusion boundaries*. J. Phys. Chem., **96**, 1431-1437.
183. Vitagliano P.L. (2000) *A Computer code for simulation of DDC in four component systems*. Sisqua, User manual: The numerical simulation program may be sent on request.
184. Castagnolo D., Savino R., Albano F., Carotenuto L., Monti R., and Vitagliano V. (2001) *Impact of Gravity Level on Double Diffusive Instability*. Trends in Heat and Mass and Momentum Transfer, **7**, 1-18.
185. Vitagliano V., Castagnolo D., De Chiara G., Vitagliano P. L., De Luca D., Pannico M., Tommasone M., Villani M., Zampino P. (2003) *Diffusion Boundaries Behaviour During a Parabolic Flight*. Microgravity Science and Technology, **14/4**, 21-26.
186. Shen C.Y.(1989) *The evolution of double diffusive instability. Salt fingers*. Physic Fluid A, **1(5)**, 829-844.

Sharp estimates for the weighted Maximal Operator in Orlicz spaces

Nota di Teresa Alberico *

Presentata dal Socio Carlo Sbordone
(Adunanza del 7 dicembre 2007)

Sunto. Viene dimostrata una disuguaglianza integrale per la funzione massimale pesata negli spazi di Orlicz, generalizzando un precedente risultato dovuto a C. Perez [P]. Inoltre, viene precisata la norma in termini della G_q -costante del peso, nello stesso ordine di idee di Buckley [Bu] e Capone-Fiorenza [CF].

Abstract. We prove an integral inequality for the weighted maximal function in Orlicz spaces, generalizing a previous result due to C. Perez [P], with precise evaluation of the norm in terms of the G_q -constant of the weight, in the same spirit of works by Buckley and Capone-Fiorenza.

1 Introduction

For any set $E \subset \mathbb{R}^n$, the Lebesgue measure of E is denoted by $|E|$. We will use the term “weight” to refer to any nonnegative locally integrable function, real valued on \mathbb{R}^n and we will write

$$\omega(E) = \int_E \omega(x) dx.$$

The mean value of a function f on a set E will be indicated by

$$\int_E f(x) dx = \frac{1}{|E|} \int_E f(x) dx.$$

*Indirizzo dell'autore: Dipartimento di Matematica e Applicazioni “R. Caccioppoli”
Via Cintia- 80126 Napoli. Email: teresa.alberico@dma.unina.it

Definition 1. The *Gehring class* G_q , $1 < q < \infty$, was introduced in 1973 by F. W. Gehring [G] in connection with the integrability properties of the gradient of quasiconformal mappings. A weight $v \in L^1_{loc}(\mathbb{R}^n)$ satisfies the G_q -condition (for short: $v \in G_q$) if there exists a constant $G \geq 1$ such that for all cubes $Q \subset \mathbb{R}^n$ with edges parallel to the coordinate axes, as above

$$(1.1) \quad \left(\int_Q v^q(x) dx \right)^{\frac{1}{q}} \leq G \int_Q v(x) dx.$$

We refer to (1.1) as a “reverse” Hölder inequality.

For $1 < q < \infty$ we define the G_q -constant of the weight $v \in L^1_{loc}(\mathbb{R}^n)$

$$(1.2) \quad G_q(v) = \sup_Q \left[\frac{\left(\int_Q v^q(x) dx \right)^{\frac{1}{q}}}{\int_Q v(x) dx} \right]^{q'}, \quad q' = \frac{q}{q-1}$$

where the suprema are taken over all cubes $Q \subset \mathbb{R}^n$.

Definition 2. At the same time, another important class of weights was introduced in 1972 by B. Muckenhoupt [M], the A_p -class, $1 < p < \infty$.

We say that ω is an A_p weight (we write $\omega \in A_p$) if there exists a constant $A \geq 1$ such that, for any cube $Q \subset \mathbb{R}^n$ with edges parallel to the coordinate axes, one has

$$(1.3) \quad \int_Q \omega(x) dx \left(\int_Q \omega^{\frac{-1}{p-1}}(x) dx \right)^{p-1} \leq A.$$

We call the smallest constant A the A_p -constant of ω and denote it by $A_p(\omega)$.

It follows from Hölder inequality that A_p -constant ≥ 1 and that $\omega \in A_q$ whenever $q \geq p$. A more interesting fact is that there exists an $\varepsilon > 0$ such that $\omega \in A_{p-\varepsilon}$.

One reason why the class of Muckenhoupt weights is important for analysis is that the maximal operator is continuous in weighted L^q -spaces, if and only if the weight function is a Muckenhoupt weight.

In [CF] the boundedness properties of the Hardy-Littlewood maximal operator M defined by

$$Mf(x) = \sup_{Q \ni x} \int_Q |f(y)| dy,$$

where the supremum is taken over all closed cubes in \mathbb{R}^n containing x , was generalized to weighted Orlicz spaces $L^\Phi(\omega dx)$ (see the definition below) with a precise dependence of the constant c in the inequality

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Phi(Mf)\omega \, dx \leq c \int_{\mathbb{R}^n} \Phi(|f|) \, dx$$

in terms of growth conditions on Φ and $A_p(\omega)$ -constant. This extended a previous weighted maximal Theorem between Orlicz spaces due to Kerman-Torchinsky [KT].

Our aim here is to give an analogous theorem related to the weighted maximal operator

$$M_v g(x) = \sup_{x \in Q} \frac{1}{\int_Q v(y) \, dy} \int_Q |g(y)|v(y) \, dy$$

over the unweighted Orlicz space $L^\Psi(dx)$

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi(M_v g) \, dx \leq c \int_{\mathbb{R}^n} \Psi(g) \, dx$$

generalizing a previous result due to C. Perez [P] concerning the case $\Psi(t) = t^p$.

Our work is motivated by the fact that recently, there has been new interest in computing norms of some classical operators between weighted spaces.

For example, the linear bounds for the Beurling transform in $L^p(\omega)$ in terms of $A_p(\omega)$ for $p \geq 2$ have important consequences in the theory of quasiconformal mappings. The connection is very well explained in the paper by Astala, Iwaniec and Saksman who were interested in finding the minimal $q < 2$ for which all solutions to the Beltrami equation that belong to the Sobolev space $W_{loc}^{1,q}$ still self-improve to belonging to $W_{loc}^{1,2}$, i.e. are quasiregular.

Further analogous results for the Hilbert transform [PP] and martingale transforms [HTV] appeared.

2 Definitions and preliminary results

We review for the reader's convenience the definition of rearrangement of function.

If f is a measurable function, we define the *non-increasing rearrangement* of f to be

$$f^*(t) = \inf\{s \in [0, \infty[: \mu_f(s) \leq t\},$$

where for $t > 0$,

$$\mu_f(s) = |\{x \in Q : f(x) > s\}|$$

is the distribution function of f .

Our first preliminary results concern the weak type inequality for the weighted maximal operator. Let us begin with the following lemma (see Buckley [Bu] for a “dual” case).

Lemma 2.1. *If $f \in L^p(\mathbb{R}^n, dx)$ and $f_{Q_k} \geq \alpha > 0$ for each of the disjoint cubes $\{Q_k\}$. Then, for $v \in G_{\frac{p}{p-1}}$*

$$\sum_k |Q_k| \leq G_{\frac{p}{p-1}}(v) \left(\frac{\|f\|_{L^p(dx)}}{\alpha} \right)^p$$

Proof. Assume that $f(x) \geq 0$ and that $\|f\|_{L^p(\mathbb{R}^n, dx)} = 1$ without loss of generality. Now,

$$\begin{aligned} \sum_k |Q_k| &\leq \int_{\mathbb{R}^n} \sum_k \frac{|Q_k|}{\alpha v(Q_k)} \chi_{Q_k}(x) f(x) v(x) dx \leq \\ &\leq \left\| \sum_k \frac{|Q_k|}{\alpha v(Q_k)} \chi_{Q_k}(x) v(x) \right\|_{L^{p'}} \|f\|_{L^p} \leq \\ &\leq \left[\int_{\mathbb{R}^n} \left(\sum_k \frac{|Q_k|}{\alpha v(Q_k)} \chi_{Q_k} v(x) \right)^{p'} dx \right]^{\frac{1}{p'}} \leq \\ &\leq \frac{1}{\alpha} \left[\sum_k |Q_k| \frac{|\frac{1}{|Q_k|} \int_{Q_k} v^{p'} dx|}{\left[\frac{1}{|Q_k|} \int_{Q_k} v \right]^{p'}} \right]^{\frac{1}{p'}}. \end{aligned}$$

Since, by trivial calculus and by definition of $G_{\frac{p}{p-1}}(v)$ one has

$$\sum_k |Q_k| \leq \frac{1}{\alpha} \left[\sum_k |Q_k| [G_{\frac{p}{p-1}}(v)]^{1/p-1} \right]^{\frac{1}{p'}},$$

and so

$$\sum_k |Q_k| \leq \frac{1}{\alpha^p} G_{\frac{p}{p-1}}(v).$$

□

Lemma 2.2. *If $G_{\frac{p}{p-1}}(v) < \infty$, then*

$$(2.1) \quad |\{M_v f > \lambda\}| \leq \frac{c(n)G_{\frac{p}{p-1}}(v)}{\lambda^p} \|f\|_{L^p(\mathbb{R}^n)}^p$$

Proof. Without loss of generality, we can assume that $f(x) \geq 0$ a.e. and that $\|f\|_{L^p} = 1$. Suppose that $M_v f(x) > \alpha > 0$ so that there exists some cube Q_x such that $\frac{1}{v(Q_x)} \int_{Q_x} f(y)v(y)dy \geq \alpha$. Let $A_r = \{x : |x| < r, M_v f(x) > \alpha\}$. The Besicovich covering Theorem [Be] states that A_r can be covered by the union of $N = N(n)$ collection of disjoint cubes, on each of which the mean value of f is at least α . Choose the collection $\{Q_k\}$, such that $|A_r| \leq N \sum_k |Q_k| \leq c(n) G_{\frac{p}{p-1}}(v)/\alpha^p$, by Lemma 2.1. Letting $r \rightarrow \infty$, we get (2.1). □

To estimate parameter in terms of the G_q constant involved, we will follow a technique of reducing the problem to the one dimensional case via non increasing rearrangement in the spirit of the following result [DS].

Lemma 2.3. *If $n = 1$ and $v^* : [a, b] \rightarrow [0, \infty)$ is a non increasing function such that $G_q(v^*) < \infty$. Then, there exists $\eta \geq c_1 [G_q(v^*)]^{1-q}$ such that*

$$(2.2) \quad G_{q+\eta}(v^*) \leq c_o G_q(v^*)$$

with c_o and c_1 depending only q .

Proof. By [DS], if $q_1 > q$ is the unique solution to the equation

$$\varphi(x) = 1 - \frac{x-q}{x} \left(\frac{x}{x-1}\right)^q [G_q(v^*)]^{q-1} = 0$$

and if q_2 is any number in the interval (q, q_1) , we have

$$[G_{q_2}(v^*)]^{\frac{1}{q_2}} \leq \left[\frac{q}{q_2 \varphi(q_2)} \right]^{1/q} [G_q(v^*)]^{\frac{1}{q}}.$$

The equation $\varphi(q_1) = 0$ can be rewritten as

$$\frac{(q_1 - q)}{q_1} \left(\frac{q_1}{q_1 - 1} \right)^q [G_q(v^*)]^{q-1} = 1.$$

Set now $\eta = q_2 - q$; since $\eta < q_1 - q$, then we have

$$\frac{\eta}{q_1} \left(\frac{q_1}{q_1 - 1} \right)^q [G_q(v^*)]^{q-1} < 1,$$

and therefore

$$\eta < q_1 \left(\frac{q_1 - 1}{q_1} \right)^q [G_q(v^*)]^{1-q}.$$

Defining $\tilde{c}_1 = q_1 \left(\frac{q_1 - 1}{q_1} \right)^q$, for $0 < \eta_o < \tilde{c}_1 [G_q(v^*)]^{1-q}$, we have

$$[G_{q+\eta_o}(v^*)]^{1-\frac{1}{q+\eta}} \leq \left[\frac{q}{(q+\eta_o)\varphi(q+\eta_o)} \right]^{1/q} [G_q(v^*)]^{\frac{1}{q'}}.$$

The result follows choosing $\eta < \tilde{c}_1 [G_q(v^*)]^{1-q}$ such that $\eta > \frac{1}{2} \tilde{c}_1 [G_q(v^*)]^{1-q} = c_1 [G_q(v^*)]^{1-q}$ and $c_o = \left[\frac{q}{(q+\eta_o)\varphi(q+\eta_o)} \right]^{1/q}$. □

Lemma 2.4. *Let $G_q(v) < \infty$ and let Q be a fixed cube in \mathbb{R}^n . Then the non increasing rearrangement $v^*(t)$ of v on Q belongs to G_q on the interval $[0, |Q|]$ and we have*

$$G_q(v^*) \leq c(n, q) G_q(v)$$

for some constant $c(n, q) > 0$.

Proof. By Theorem 4.1 in [S] (for $\varphi(t) = t^q$), we have

$$(2.3) \quad G_q(v^*) \leq [(2^n + 1)3^{qn}]^{\frac{1}{q-1}} G_q(v).$$

□

Lemma 2.5. *If $G_q(v) < \infty$, then there exists a constant $\eta \geq c(n, q)[G_q(v)]^{1-q}$ such that*

$$(2.4) \quad G_{q+\eta}(v) \leq c(n, q) G_q(v).$$

Proof. Let us fix Q a cube in \mathbb{R}^n . According to Lemma 2.4, if v^* is the non increasing rearrangement of v on Q , then there exists $c(n, q)$ such that

$$(2.5) \quad G_q(v^*) \leq c(n, q) G_q(v).$$

Then, using Lemma 2.3 and (2.5), we obtain

$$G_{q+\eta}(v^*) \leq c_2(n, q) G_q(v),$$

where $c_2(n, q)$ is positive constant, depending on n, q .

In particular, for a positive constant

$$\left(\int_0^{|Q|} v^*(t)^{q+\eta} dt \right)^{\frac{1}{q+\eta}} \leq c'(n, q, \eta) [G_q(v)]^{\frac{q+\eta-1}{q+\eta}} \int_0^{|Q|} v^*(t) dt.$$

By the familiar properties of the rearrangements, and then passing to sup with respect to the cube Q , we deduce

$$(2.6) \quad \left(\int_Q v^{q+\eta} dx \right)^{\frac{1}{q+\eta}} \leq c'(n, q, \eta) [G_q(v)]^{\frac{q+\eta-1}{q+\eta}} \int_Q v,$$

that is equivalent to (2.4). □

3 Main results

Definition 3. Let $X \subset \mathbb{R}^n$ be an open set and let $\Psi : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ be an increasing convex function. Then the Orlicz space $L^\Psi(X)$ is defined to be the space of all integrable functions

$$\|u\|_{L^\Psi(X)} := \inf \left\{ \delta > 0 : \int_{\mathbb{R}^n} \Psi \left(\frac{|u(x)|}{\delta} \right) dx \leq 1 \right\} < \infty.$$

Our aim is to prove the following

Theorem 3.1. *If $\Psi : [0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$ is a convex increasing function such that*

$$r\Psi(t) \leq t\Psi'(t) \leq s\Psi(t) \quad \forall t > 0$$

with $1 < r \leq s$, and if v is a weight verifying the $G_{\frac{r}{r-1}}$ condition, then

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi(M_\nu f) dx \leq c(n, r, s) [G_{\frac{r}{r-1}}(v)]^{\frac{r}{r-1}} \int_{\mathbb{R}^n} \Psi(|f|) dx$$

for any $f \in L^1(\mathbb{R}^n)$.

Lemma 3.1. *If Ψ verifies the conditions of Theorem 3.1, then there exists a positive constant c such that $\Psi(\lambda t) \leq c \max\{\lambda^r, \lambda^s\} \Psi(t)$, for all $\lambda, t > 0$.*

Proof. See [FK]. □

Now, we prove Theorem 3.1 as follows:

Proof. Let f such that $\Psi(|f|) \in L^1(\mathbb{R}^n)$, otherwise there is nothing to prove. Put

$$[f]_\lambda = \begin{cases} f & \text{if } |f| > \lambda \\ 0 & \text{if } |f| \leq \lambda \end{cases}, \quad [f]^\lambda = \begin{cases} 0 & \text{if } |f| > \lambda \\ f & \text{if } |f| \leq \lambda \end{cases}$$

so that $f = [f]_\lambda + [f]^\lambda$. Since $G_{\frac{r}{r-1}}(v) < \infty$, by Lemma 2.5, there exists $\eta > 0$ such that $G_{r_0}(v) < \infty$ with $r_0 = \frac{r}{r-1} - \eta$. If $s_0 = \frac{r}{r-1} + \eta$ we have easily also $G_{s_0}(v) < \infty$ and therefore by lemma 2.2 we have

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^n} \Psi(M_v f) \, dx &= \int_0^\infty \Psi'(\lambda) |\{M_v(f) > \lambda\}| \, d\lambda \leq \\ &\leq \int_0^\infty \Psi'(\lambda) |\{M_v(f_\lambda) > \frac{\lambda}{2}\}| \, d\lambda + \\ &+ \int_0^\infty \Psi'(\lambda) |\{M_v(f^\lambda) > \frac{\lambda}{2}\}| \, d\lambda \leq \\ &\leq c(n) 2^{r_0} G_{\frac{r_0}{r_0-1}}(v) \int_0^\infty \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{r_0}} \left(\int_{\mathbb{R}^n} |f_\lambda|^{r_0} \, dx \right) + \\ &+ c(n) 2^{s_0} G_{\frac{s_0}{s_0-1}}(v) \int_0^\infty \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{s_0}} \left(\int_{\mathbb{R}^n} |f^\lambda|^{s_0} \, dx \right) = \\ &= c(n) 2^{r_0} G_{\frac{r_0}{r_0-1}}(v) \int_0^\infty \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{r_0}} \left(\int_{|f|>\lambda} |f|^{r_0} \, dx \, d\lambda \right) + \\ &+ c(n) 2^{s_0} G_{\frac{s_0}{s_0-1}}(v) \int_0^\infty \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{s_0}} \left(\int_{|f|\leq\lambda} |f|^{s_0} \, dx \, d\lambda \right) = \\ &= c(n) 2^{r_0} G_{\frac{r_0}{r_0-1}}(v) \int_{\mathbb{R}^n} |f(x)|^{r_0} \left(\int_0^{|f(x)|} \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{r_0}} \, d\lambda \right) \, dx + \\ &+ c(n) 2^{s_0} G_{\frac{s_0}{s_0-1}}(v) \int_{\mathbb{R}^n} |f(x)|^{s_0} \left(\int_{|f(x)|}^\infty \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{s_0}} \, d\lambda \right) \, dx. \end{aligned}$$

Using Lemma 3.1, we have

$$\int_0^{|f(x)|} \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{r_0}} \, d\lambda \leq c q \int_0^{|f(x)|} \frac{1}{\lambda^{r_0+1}} \left(\frac{\lambda}{|f(x)|} \right)^{p-\frac{r}{2}} \Psi(|f(x)|) \, d\lambda = \frac{2qc}{\eta} \frac{\Psi(|f(x)|)}{|f(x)|^{r_0}}.$$

In the same way, we have

$$\int_{|f(x)|}^\infty \frac{\Psi'(\lambda)}{\lambda^{s_0}} \, d\lambda \leq \frac{2qc}{\eta} \frac{\Psi(|f(x)|)}{|f(x)|^{s_0}}.$$

Hence,

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi(M_v f) dx \leq \left(c(n) \frac{2qc}{\eta} \int_{\mathbb{R}^n} \Psi(|f(x)|) dx \right) \left(2^{r_0} G_{\frac{r_0}{r_0-1}}(v) + 2^{s_0} G_{\frac{s_0}{s_0-1}}(v) \right).$$

Using Lemma 2.5 for $q = r/(r-1)$

$$\frac{G_{\frac{r_0}{r_0-1}}(v)}{\eta} \sim [G_{\frac{r}{r-1}}(v)]^{\frac{r}{r-1}}.$$

Therefore,

$$\int_{\mathbb{R}^n} \Psi(M_v f) dx \leq c(n, r) [G_{\frac{r}{r-1}}(v)]^{\frac{r}{r-1}} \int_{\mathbb{R}^n} \Psi(|f(x)|) dx.$$

□

References

- [AIS] Astala, K. - Iwaniec, T. - Saksman, E. (2001) *Beltrami operators in the plane*, Duke Math. J. 107, 327-56.
- [Be] Besicovitch, A. (1945) *A general form of the covering principle and relative differentiation of additive functions*, Fund. Math. 41, 103-110.
- [Bu] Buckley, S. M. (1993) *Estimates for operator norms on weighted spaces and Reverse Jensen Inequalities*, Transactions of the American Mathematical Society, Vol. 340, no 1, 253-272.
- [CF] Capone, C. - Fiorenza, A. (1995) *Maximal Inequalities in weighted Orlicz Spaces*, Rend. Acc. Sc. fis. Mat. Napoli, Vol. LXII, 213-224.
- [DS] D'Apuzzo, L. - Sbordone, C. (1990) *Reverse Hölder Inequalities. A sharp result*, Rend. di Matematica, Serie VII, Vol. 10, 357-366.
- [FK] Fiorenza, A. - Krbeč, M. (1995) *Indices of Orlicz spaces and some applications*, Comment. Math. Univ. Carolin. 38 (1997), no. 3, 433-451.
- [G] Gehring, F. W. (1973) *The L^p -integrability of the partial derivatives of a quasiconformal mapping*, Acta Math., 130, 265-278.

- [HTV] Hukovic, S. - Treil, S. - Volberg, A. (2000) *The Bellman function and sharp weighted inequalities for square functions*, In “Complex analysis, operators and related topics”, Oper. Theory Adv. Appl. 113, 97-113, Birkhauser Basel.
- [KT] Kermann, R. A. - Torchinsky, A. (1982) *Integral inequalities with weights for the Hardy maximal function*, Studia Math., 71, 277-284.
- [M] Muckenhoupt, B. (1972) *Weighted norm inequalities for the Hardy maximal function*, Trans. Amer. Math. Soc. 165, 270-226.
- [P] Perez, C. *Weighted norm inequalities for general maximal operators*, Conference on Mathematical Analysis (El Escorial, 1989). Publ. Mat. 35 (1991), no. 1, 169-186.
- [PP] Petermichl, S. - Pott, S. (2001) *An estimate for weighted Hilbert transform via square functions*, Trans. Amer. Math. Soc. 351, 1699-1703.
- [S] Sbordone, C. (1986) *Rearrangement of Functions and Reverse Jensen Inequalities*, Proceedings of Symposia in Pure Mathematics, Vol. 45, Part 2, 325-329.

L'Osservatorio Meteorologico di *S. Marcellino* - Napoli Centro: i dati dell'anno 2007

Nota di A. Mazzearella, R. Di Cristo, R. Viola

Presentata dal Socio G. Luongo
(Adunanza del 7 dicembre 2007)

Osservatorio Meteorologico
Dipartimento di Scienze della Terra
Largo San Marcellino, 10 – 80138 NAPOLI
Università degli Studi di Napoli *Federico II*
Tel. 081.2538347 Fax 081.5522756
e-mail: adriano.mazzearella@unina.it

INDICE DELLE SEZIONI

	Pag.
<i>L'Osservatorio Meteorologico della Federico II</i>	3
<i>Rapporto Meteorologico per l'anno 2007</i>	4
<i>Legenda</i>	5
<i>Medie orarie</i>	
<i>Gennaio</i>	6
<i>Febbraio</i>	7
<i>Marzo</i>	8
<i>Aprile</i>	9
<i>Maggio</i>	10
<i>Giugno</i>	11
<i>Luglio</i>	12
<i>Agosto</i>	13
<i>Settembre</i>	14
<i>Ottobre</i>	15
<i>Novembre</i>	16
<i>Dicembre</i>	17
<i>Medie giornaliere</i>	
<i>Gennaio</i>	18
<i>Febbraio</i>	20
<i>Marzo</i>	22
<i>Aprile</i>	24
<i>Maggio</i>	26
<i>Giugno</i>	28
<i>Luglio</i>	30
<i>Agosto</i>	32
<i>Settembre</i>	34
<i>Ottobre</i>	36
<i>Novembre</i>	38
<i>Dicembre</i>	40
<i>Medie mensili</i>	42
<i>Distribuzione mensile per soglie delle piogge giornaliere e delle temperature minime e massime</i>	44

**L'Osservatorio Meteorologico di
"San Marcellino"
dell'Università degli Studi di Napoli *Federico II***

I dati meteo sono attualmente rilevati da una centralina automatica sita sulla torretta dell'edificio di S. Marcellino (lat. 40°50' 48" N; long. 14°15'31" E; quota 50 m slm), sede attuale del Dipartimento di Scienze della Terra, a meno di 50 m dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

La stazione gestisce i seguenti sensori SIAP+MICROS :

- temperatura dell'aria (°C)
- pressione atmosferica (hPa)
- umidità relativa (%)
- velocità del vento (m/s)
- direzione del vento (°Nord)
- precipitazione (mm)
- radiazione solare globale (W/m^2)
- radiazione UVb (W/m^2)

I dati sono acquisiti con cadenza di 10 minuti ed i valori, fatta eccezione per la pioggia che viene registrata come cumulata, sono quelli istantanei; i dati giornalieri di radiazione globale ed UVb sono mediati sull'intero arco delle 24 ore.

E' possibile accedere via web alla consultazione dei dati rilevati in tempo reale all'indirizzo:

<http://www.mefeo.unina.it>

RAPPORTO METEOROLOGICO DELL'ANNO 2007

Il bollettino è così organizzato:

- Una catalogazione dei dati e dei relativi grafici a livello orario, nell'arco delle 24 ore, per ogni mese, con l'indicazione dei valori estremi registrati e, a livello giornaliero e mensile, nell'arco dei 12 mesi.
- Un'analisi mensile di tutti i parametri meteo relativa all'anno in corso.
- La direzione del vento è calcolata come moda sia a scala di 10 minuti per i grafici orari che a scala giornaliera per i grafici mensili. E' considerata variabile (var.) quando la direzione non è stata registrata su uno stesso quadrante per più di 8 ore.

Dall'analisi di tutti i parametri meteo dell'anno 2007 emerge quanto segue:

- La pressione atmosferica media mensile oscilla fra 1005.5 hPa di marzo e 1020.3 hPa di gennaio, con una media annua di 1010.5 hPa, con un minimo assoluto di 983.3 hPa registrato il 20 marzo alle ore 14.30 e con un massimo assoluto di 1033.2 hPa registrato il primo gennaio alle ore 0.30.
- La temperatura dell'aria media mensile oscilla fra 8.2°C di dicembre e 30.1°C di agosto, con una media annua di 18.2°C, con un minimo assoluto di 1.5°C registrato il 15 dicembre alle ore 7.30 e con un massimo assoluto di 39.3°C registrato il 24 agosto alle ore 11.00.
- L'umidità relativa media mensile oscilla fra 37.8% di agosto ed 85.2% di maggio, con una media annua di 66.4%, con un minimo assoluto di 11.2% registrato il 23 luglio alle ore 13.30 e con un massimo assoluto di 93.5% registrato il 23 luglio alle ore 13.30.
- La radiazione solare globale media mensile oscilla fra 82.9 W/m² di gennaio e 320.4 W/m² di giugno, con una media annua di 200.0 W/m² e con un massimo assoluto di 1003.0 W/m² registrato il 6 giugno alle ore 11.10.
- La radiazione solare UVb media mensile oscilla fra 0.069 W/m² di ottobre e 0.678 W/m² di luglio, con una media annua di 0.314 W/m² e con un massimo assoluto di 2.950 W/m² registrato il 12 agosto alle ore 12.10.
- L'intensità media mensile del vento oscilla tra 1.1 m/s di gennaio e 2.1 m/s di marzo, con una media annua di 1.7 m/s e con la raffica più intensa di 23.5 m/s registrata il 7 febbraio alle ore 3.00.
- La direzione del vento presenta una moda di 0° (da Nord) nei mesi di aprile, ottobre, novembre e dicembre, di 180° (da Sud) nei mesi di marzo, maggio, giugno, luglio, agosto e settembre, e di 315° (da Nord Ovest) nei mesi di gennaio e febbraio.
- La pioggia presenta un valore cumulato annuale di 823.0 mm, con un massimo mensile di 162.6 mm a febbraio e con il giorno più piovoso registrato il 6 ottobre con 41.8 mm.

Legenda:

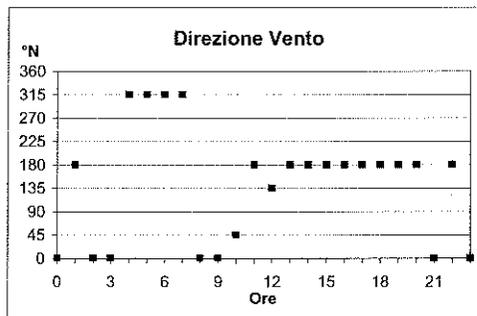
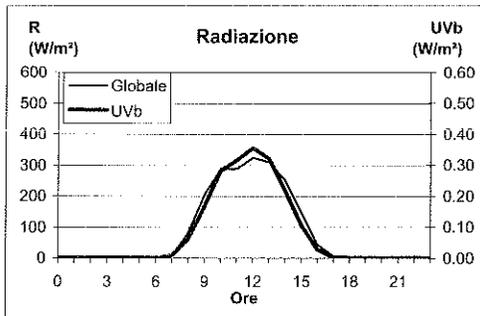
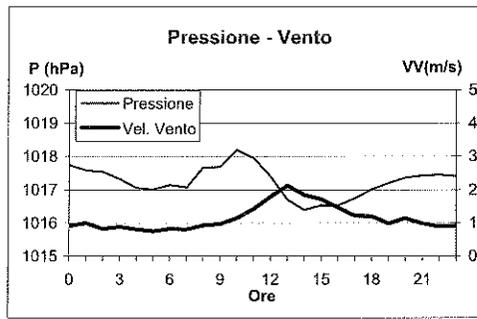
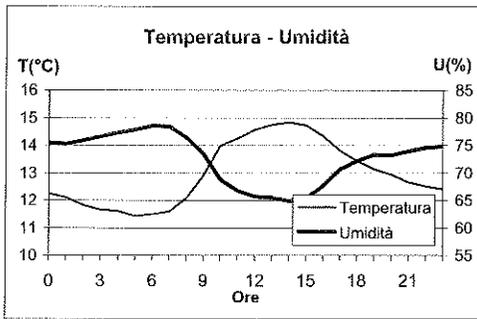
VV	= velocità del vento (m/s)
DV	= direzione di provenienza del vento (°N)
T	= temperatura (°C)
P	= pressione atmosferica (hPa)
U	= umidità relativa (%)
R	= radiazione solare totale (W/m ²)
Pg	= pioggia giornaliera (mm)
UVb	= radiazione ultravioletta (W/m ²)
Tmax	= temperatura massima (°C)
Tmin	= temperatura minima (°C)
Pmax	= pressione atmosferica massima (hPa)
Pmin	= pressione atmosferica minima (hPa)
Rmax	= radiazione solare totale massima (W/m ²)
Umax	= umidità relativa massima (%)
Umin	= umidità relativa minima (%)
VVmax	= velocità massima del vento (m/s)
UVb max	= radiazione ultravioletta massima (W/m ²)
var.	= direzione variabile del vento

N.B. L'assenza del dato indica sensore fuori uso.

GENNAIO 2007

(medie orarie)

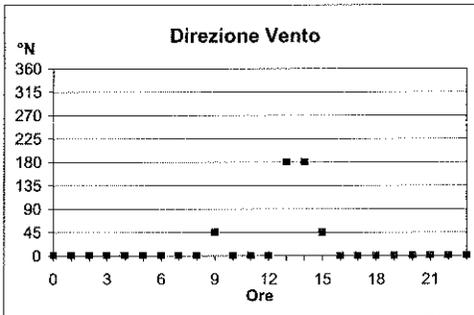
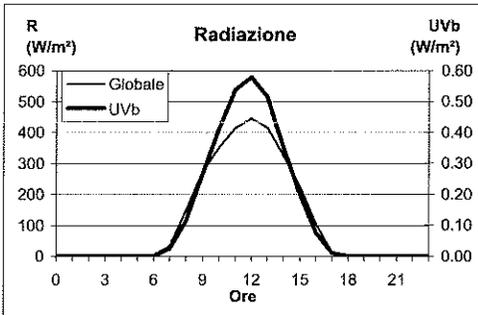
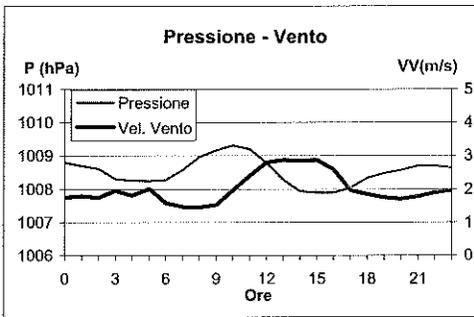
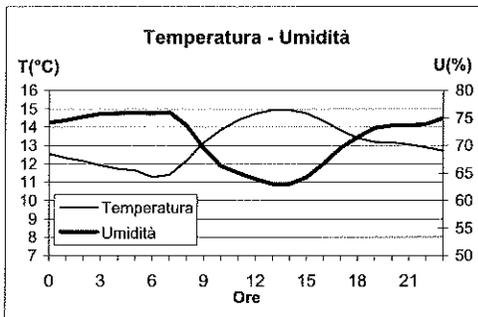
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	12.2	75.5	5.3	0.0	0.9	0.000	1017.7
1	12.1	75.3	5.3	180.0	1.0	0.000	1017.6
2	11.8	75.9	5.3	0.0	0.8	0.000	1017.5
3	11.7	76.6	5.3	0.0	0.9	0.000	1017.3
4	11.6	77.3	5.3	315.0	0.8	0.000	1017.1
5	11.4	77.8	5.3	315.0	0.7	0.000	1017.0
6	11.5	78.5	5.3	315.0	0.8	0.000	1017.1
7	11.6	78.4	9.3	315.0	0.8	0.009	1017.1
8	12.1	76.5	80.2	0.0	0.9	0.062	1017.7
9	12.9	73.5	204.4	0.0	1.0	0.169	1017.7
10	14.0	68.8	288.2	45.0	1.1	0.281	1018.2
11	14.2	66.7	288.0	180.0	1.4	0.316	1017.9
12	14.6	65.7	324.5	135.0	1.8	0.356	1017.4
13	14.7	65.5	310.8	180.0	2.1	0.321	1016.7
14	14.8	64.9	252.2	180.0	1.9	0.219	1016.4
15	14.7	65.3	146.3	180.0	1.7	0.106	1016.5
16	14.3	67.6	43.4	180.0	1.5	0.029	1016.5
17	13.8	70.7	5.6	180.0	1.2	0.001	1016.7
18	13.4	72.2	5.3	180.0	1.2	0.000	1017.0
19	13.1	73.3	5.3	180.0	1.0	0.000	1017.2
20	12.9	73.2	5.3	180.0	1.1	0.000	1017.4
21	12.7	73.9	5.4	0.0	1.0	0.000	1017.4
22	12.5	74.5	5.3	180.0	0.9	0.000	1017.4
23	12.4	74.8	5.3	0.0	0.9	0.000	1017.4



FEBBRAIO 2007

(medie orarie)

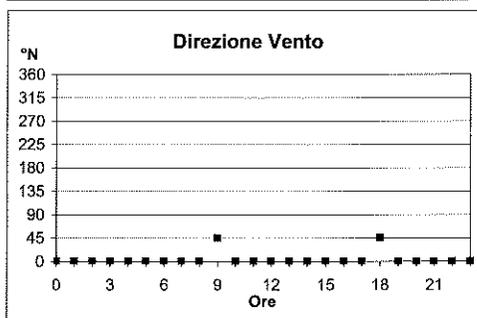
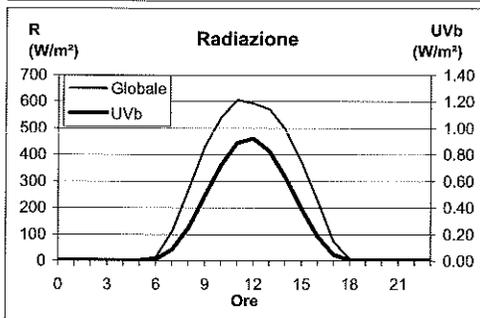
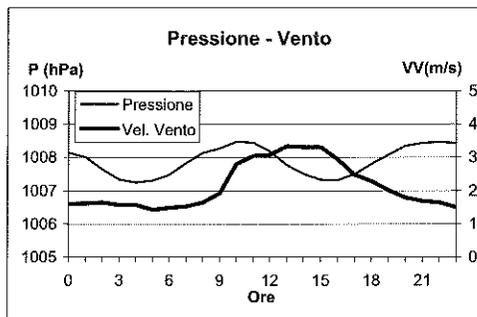
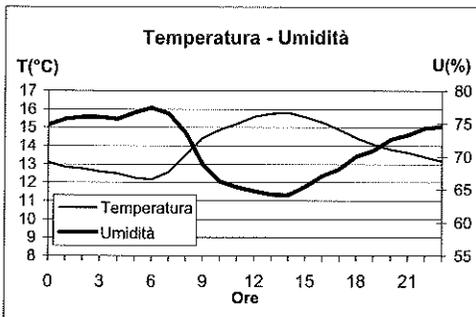
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	12.5	74.2	5.3	0.0	1.7	0.000	1008.8
1	12.3	74.6	5.3	0.0	1.8	0.000	1008.7
2	12.1	75.2	5.3	0.0	1.7	0.000	1008.6
3	11.9	75.8	5.4	0.0	2.0	0.000	1008.3
4	11.7	75.8	5.3	0.0	1.8	0.000	1008.3
5	11.6	76.0	5.3	0.0	2.0	0.000	1008.2
6	11.3	75.9	5.5	0.0	1.6	0.001	1008.3
7	11.4	76.0	32.3	0.0	1.5	0.025	1008.6
8	12.2	73.6	148.7	0.0	1.5	0.115	1009.0
9	13.2	69.5	274.7	45.0	1.5	0.267	1009.2
10	13.8	66.3	351.5	0.0	2.0	0.410	1009.3
11	14.4	65.0	413.7	0.0	2.4	0.538	1009.2
12	14.7	63.9	445.8	0.0	2.8	0.579	1008.8
13	14.9	63.0	416.3	180.0	2.9	0.515	1008.3
14	14.9	63.0	326.4	180.0	2.9	0.351	1007.9
15	14.8	64.3	225.1	45.0	2.9	0.201	1007.9
16	14.3	66.7	104.6	0.0	2.6	0.075	1007.9
17	13.8	69.5	13.1	0.0	2.0	0.011	1008.0
18	13.4	71.5	5.3	0.0	1.9	0.000	1008.3
19	13.2	73.2	5.3	0.0	1.7	0.000	1008.5
20	13.1	73.7	5.3	0.0	1.7	0.000	1008.6
21	13.0	73.6	5.3	0.0	1.8	0.000	1008.7
22	12.9	73.9	5.3	0.0	1.9	0.000	1008.7
23	12.7	75.0	5.3	0.0	2.0	0.000	1008.6



MARZO 2007

(medie orarie)

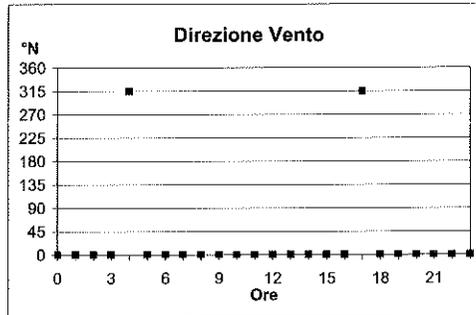
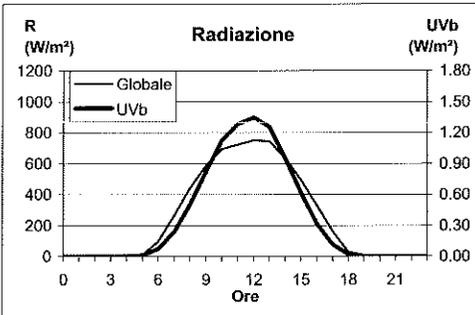
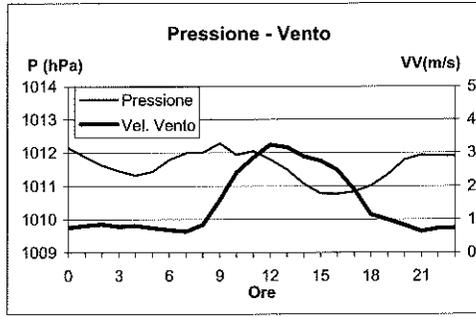
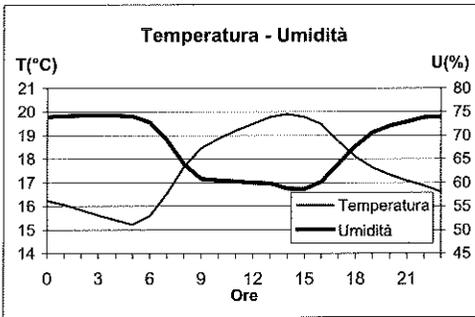
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	13.1	74.8	5.3	0.0	1.6	0.000	1008.1
1	12.8	75.7	5.3	0.0	1.6	0.000	1008.0
2	12.7	76.0	5.3	0.0	1.6	0.000	1007.6
3	12.6	76.0	5.3	0.0	1.6	0.000	1007.3
4	12.5	75.7	5.3	0.0	1.6	0.000	1007.2
5	12.2	76.7	5.3	0.0	1.4	0.000	1007.3
6	12.2	77.4	13.7	0.0	1.5	0.012	1007.5
7	12.6	76.5	111.0	0.0	1.5	0.083	1007.8
8	13.5	73.6	267.0	0.0	1.6	0.245	1008.1
9	14.4	68.9	432.6	45.0	1.9	0.491	1008.3
10	14.9	66.3	539.8	0.0	2.8	0.719	1008.5
11	15.2	65.4	605.7	0.0	3.0	0.891	1008.4
12	15.6	64.8	592.9	0.0	3.1	0.921	1008.2
13	15.7	64.3	572.0	0.0	3.3	0.828	1007.8
14	15.8	64.2	495.5	0.0	3.3	0.632	1007.5
15	15.6	65.5	370.7	0.0	3.3	0.389	1007.3
16	15.3	67.1	225.4	0.0	2.9	0.184	1007.3
17	14.9	68.1	72.9	0.0	2.5	0.049	1007.5
18	14.4	70.0	6.7	45.0	2.3	0.003	1007.8
19	14.1	70.9	5.3	0.0	2.0	0.000	1008.1
20	13.8	72.6	5.3	0.0	1.8	0.000	1008.3
21	13.6	73.3	5.3	0.0	1.7	0.000	1008.4
22	13.4	74.3	5.3	0.0	1.6	0.000	1008.5
23	13.2	74.5	5.4	0.0	1.5	0.000	1008.4



APRILE 2007

(medie orarie)

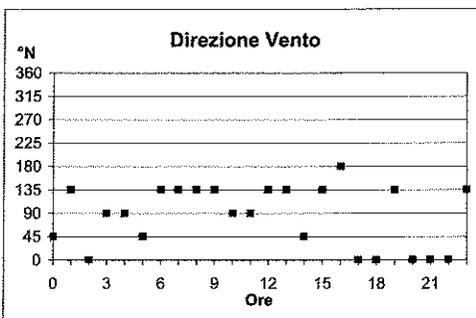
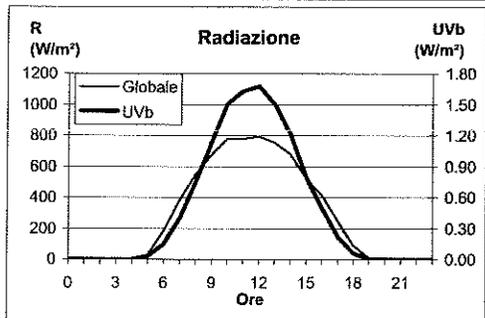
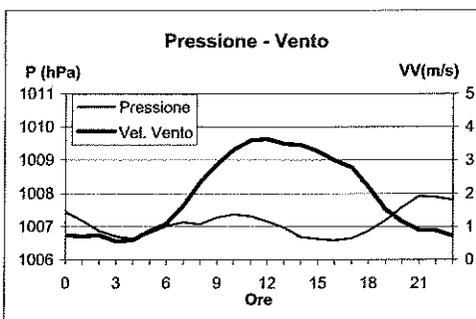
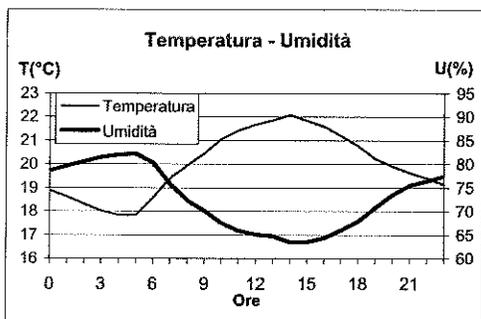
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	16.2	73.9	5.3	0.0	0.7	0.000	1012.1
1	16.1	74.1	5.3	0.0	0.8	0.000	1011.9
2	15.8	74.2	5.3	0.0	0.9	0.000	1011.6
3	15.6	74.2	5.3	0.0	0.8	0.000	1011.5
4	15.4	74.2	5.3	315.0	0.8	0.000	1011.3
5	15.2	74.0	8.4	0.0	0.7	0.007	1011.4
6	15.6	72.8	93.3	0.0	0.7	0.071	1011.8
7	16.5	69.0	265.8	0.0	0.6	0.234	1012.0
8	17.7	63.9	439.5	0.0	0.8	0.501	1012.0
9	18.5	60.8	585.4	0.0	1.6	0.822	1012.3
10	18.8	60.5	691.7	0.0	2.4	1.124	1011.9
11	19.2	60.3	722.7	0.0	2.9	1.278	1012.1
12	19.5	60.0	749.6	0.0	3.2	1.345	1011.8
13	19.8	59.9	742.2	0.0	3.2	1.256	1011.5
14	19.9	58.7	635.0	0.0	2.9	0.955	1011.1
15	19.8	58.6	491.7	0.0	2.8	0.615	1010.8
16	19.5	60.2	331.6	0.0	2.5	0.314	1010.8
17	18.8	64.0	159.6	315.0	1.9	0.113	1010.8
18	18.1	67.7	28.1	0.0	1.1	0.020	1011.0
19	17.6	70.6	5.3	0.0	1.0	0.000	1011.3
20	17.3	72.1	5.3	0.0	0.8	0.000	1011.8
21	17.1	72.9	5.3	0.0	0.6	0.000	1011.9
22	16.9	73.8	5.3	0.0	0.7	0.000	1011.9
23	16.6	73.9	5.3	0.0	0.7	0.000	1011.9



MAGGIO 2007

(medie orarie)

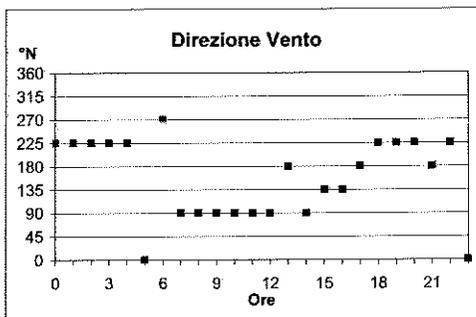
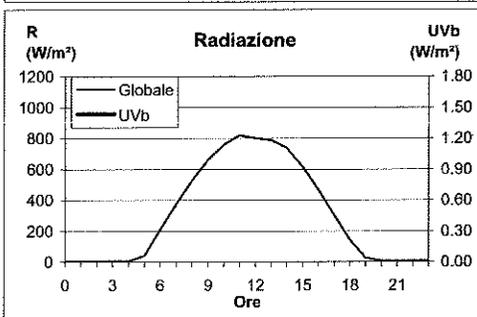
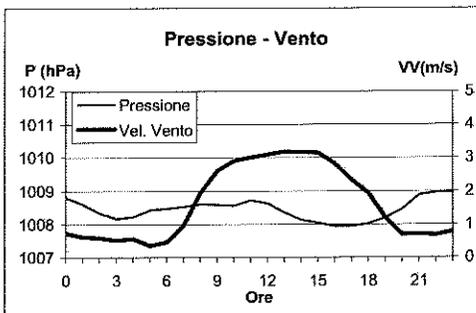
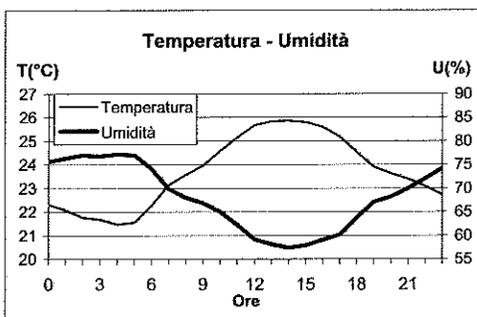
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	18.9	78.6	5.3	45.0	0.7	0.000	1007.4
1	18.6	79.6	5.3	135.0	0.7	0.000	1007.2
2	18.3	80.5	5.3	0.0	0.7	0.000	1006.9
3	18.0	81.5	5.3	90.0	0.6	0.000	1006.7
4	17.8	82.0	5.3	90.0	0.6	0.001	1006.6
5	17.8	82.2	27.2	45.0	0.9	0.031	1006.8
6	18.6	80.3	182.4	135.0	1.1	0.148	1007.0
7	19.4	75.8	384.4	135.0	1.6	0.396	1007.1
8	19.9	72.3	546.6	135.0	2.3	0.749	1007.1
9	20.5	70.1	677.5	135.0	2.9	1.134	1007.3
10	21.1	67.5	777.0	90.0	3.3	1.508	1007.4
11	21.4	65.9	778.4	90.0	3.6	1.628	1007.3
12	21.7	65.1	793.1	135.0	3.6	1.676	1007.2
13	21.9	64.7	751.6	135.0	3.5	1.502	1007.0
14	22.1	63.5	679.7	45.0	3.5	1.219	1006.7
15	21.8	63.5	519.3	135.0	3.3	0.793	1006.6
16	21.6	64.3	414.4	180.0	3.0	0.502	1006.6
17	21.2	66.0	248.9	0.0	2.8	0.222	1006.6
18	20.8	67.8	89.9	0.0	2.2	0.063	1006.9
19	20.2	70.8	8.0	135.0	1.5	0.006	1007.2
20	19.9	73.6	5.3	0.0	1.2	0.000	1007.6
21	19.6	75.5	5.3	0.0	0.9	0.000	1007.9
22	19.4	76.5	5.3	0.0	0.9	0.000	1007.9
23	19.1	77.5	5.3	135.0	0.7	0.000	1007.8



GIUGNO 2007

(medie orarie)

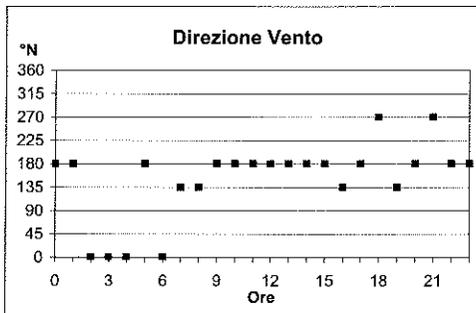
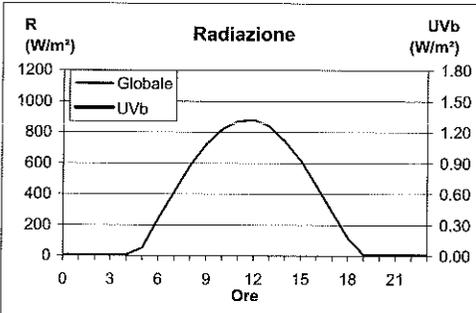
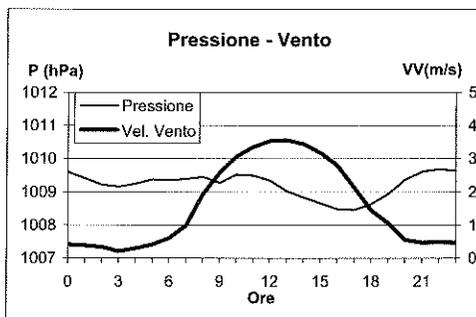
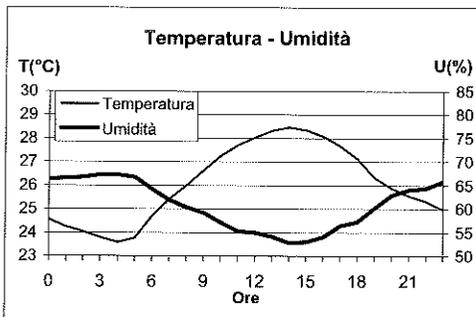
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	22.3	75.6	5.3	225.0	0.7		1008.8
1	22.1	76.3	5.3	225.0	0.6		1008.6
2	21.8	77.0	5.3	225.0	0.6		1008.3
3	21.7	76.8	5.3	225.0	0.5		1008.2
4	21.5	77.2	5.3	225.0	0.6		1008.2
5	21.5	77.0	42.4	0.0	0.4		1008.4
6	22.3	74.1	207.4	270.0	0.5		1008.5
7	23.1	69.9	374.7	90.0	1.0		1008.5
8	23.6	68.0	527.3	90.0	1.9		1008.6
9	24.0	66.9	659.9	90.0	2.6		1008.6
10	24.6	65.0	760.2	90.0	2.9		1008.6
11	25.2	62.3	818.1	90.0	3.0		1008.7
12	25.7	59.1	801.3	90.0	3.1		1008.6
13	25.9	58.1	786.0	180.0	3.2		1008.4
14	25.9	57.4	735.7	90.0	3.2		1008.1
15	25.8	57.8	612.9	135.0	3.1		1008.0
16	25.6	59.0	467.0	135.0	2.8		1007.9
17	25.2	60.1	298.2	180.0	2.3		1007.9
18	24.5	63.7	142.9	225.0	1.9		1008.0
19	23.9	67.1	24.4	225.0	1.2		1008.2
20	23.6	68.3	5.3	225.0	0.7		1008.5
21	23.4	70.0	5.3	180.0	0.7		1008.9
22	23.1	72.0	5.3	225.0	0.7		1008.9
23	22.7	74.2	5.3	0.0	0.8		1009.0



LUGLIO 2007

(medie orarie)

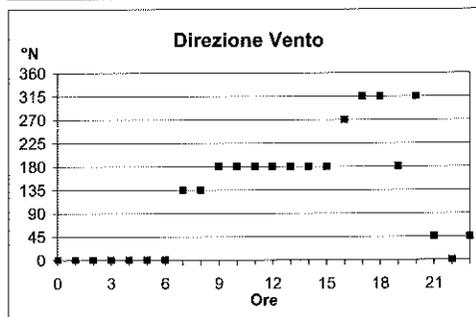
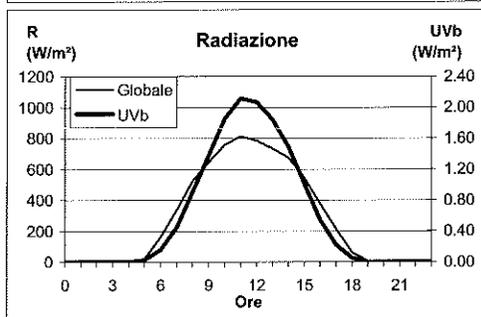
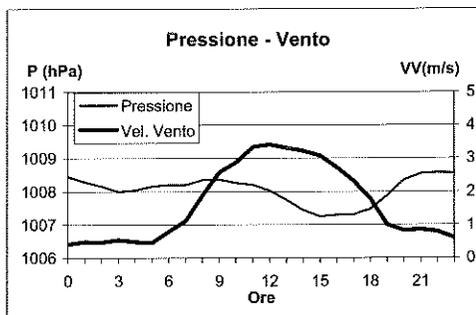
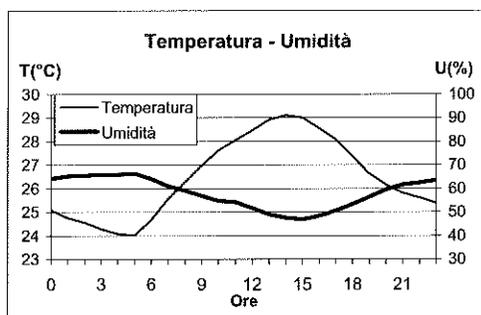
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	24.5	66.3	5.3	180.0	0.4		1009.6
1	24.2	66.5	5.3	180.0	0.4		1009.4
2	24.0	66.7	5.3	0.0	0.3		1009.2
3	23.8	67.3	5.3	0.0	0.2		1009.2
4	23.6	67.3	5.3	0.0	0.3		1009.2
5	23.8	66.7	51.4	180.0	0.4		1009.4
6	24.7	64.1	240.0	0.0	0.6		1009.3
7	25.4	61.9	416.0	135.0	1.0		1009.4
8	26.0	60.3	586.2	135.0	1.9		1009.4
9	26.6	59.2	725.8	180.0	2.6		1009.3
10	27.3	57.1	819.8	180.0	3.1		1009.5
11	27.7	55.3	868.1	180.0	3.4		1009.5
12	28.0	55.0	879.1	180.0	3.5		1009.3
13	28.3	54.1	838.5	180.0	3.6		1009.0
14	28.5	52.7	739.7	180.0	3.4		1008.8
15	28.4	52.9	615.4	180.0	3.2		1008.7
16	28.1	54.0	452.6	135.0	2.8		1008.5
17	27.7	56.4	280.9	180.0	2.1		1008.5
18	27.1	57.2	117.9	270.0	1.5		1008.6
19	26.3	60.1	10.1	135.0	1.1		1008.9
20	25.9	63.0	5.3	180.0	0.6		1009.4
21	25.5	64.1	5.3	270.0	0.5		1009.6
22	25.3	64.3	5.3	180.0	0.5		1009.7
23	25.0	65.8	5.3	180.0	0.5		1009.6



AGOSTO 2007

(medie orarie)

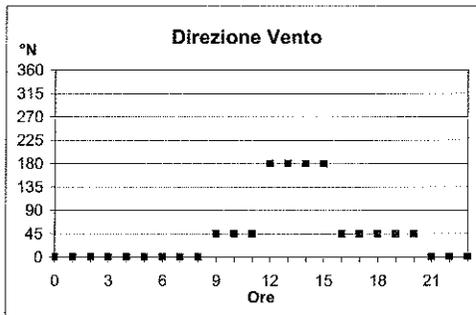
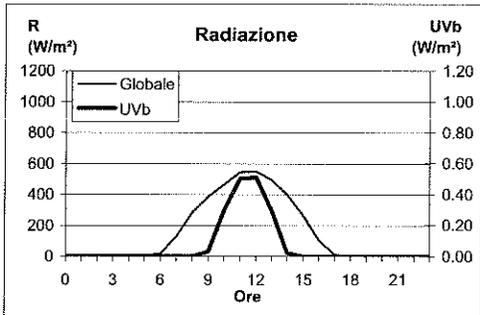
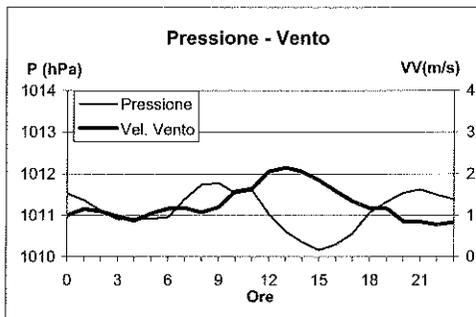
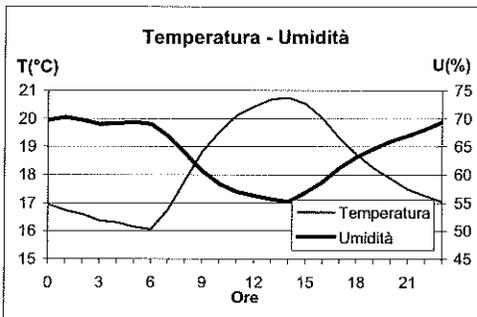
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	25.1	64.2	5.3	0.0	0.4	0.000	1008.4
1	24.8	65.2	5.3	0.0	0.5	0.000	1008.3
2	24.5	65.5	5.3	0.0	0.5	0.000	1008.2
3	24.3	66.0	5.3	0.0	0.5	0.000	1008.0
4	24.1	65.8	5.3	0.0	0.5	0.000	1008.0
5	24.0	66.3	19.4	0.0	0.5	0.024	1008.2
6	24.7	64.0	161.7	0.0	0.8	0.158	1008.2
7	25.6	60.9	337.7	135.0	1.1	0.448	1008.2
8	26.3	59.0	521.5	135.0	1.9	0.889	1008.4
9	27.0	56.9	645.4	180.0	2.6	1.383	1008.4
10	27.6	54.9	757.6	180.0	2.9	1.861	1008.3
11	28.1	54.2	813.2	180.0	3.3	2.116	1008.2
12	28.5	51.6	783.8	180.0	3.4	2.067	1008.0
13	28.9	49.0	734.6	180.0	3.3	1.844	1007.7
14	29.1	47.5	672.5	180.0	3.2	1.490	1007.4
15	29.0	47.0	540.3	180.0	3.1	1.007	1007.2
16	28.6	48.5	377.5	270.0	2.7	0.551	1007.3
17	28.1	50.6	215.0	315.0	2.3	0.223	1007.3
18	27.3	53.4	58.3	315.0	1.8	0.047	1007.5
19	26.6	56.5	5.3	180.0	1.0	0.002	1007.9
20	26.2	59.6	5.3	315.0	0.8	0.000	1008.3
21	25.8	61.7	5.3	45.0	0.8	0.000	1008.5
22	25.6	62.5	5.3	0.0	0.8	0.000	1008.6
23	25.4	63.5	5.3	45.0	0.6	0.000	1008.6



OTTOBRE 2007

(medie orarie)

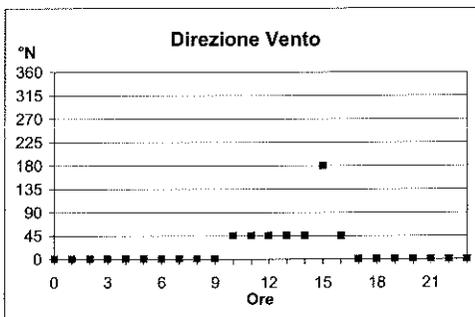
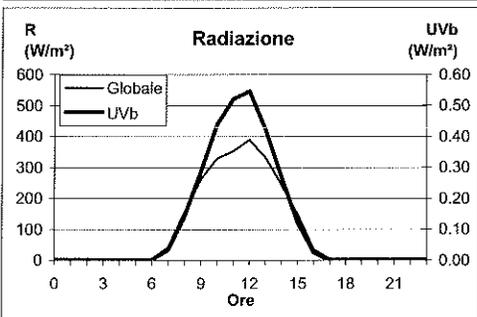
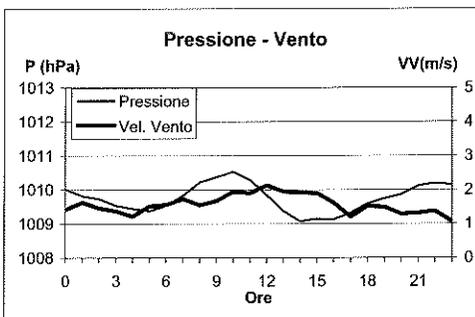
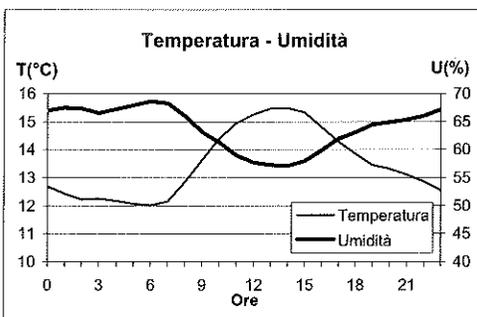
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	17.0	69.7	5.0	0.0	1.0	0.000	1011.5
1	16.7	70.2	5.0	0.0	1.2	0.000	1011.4
2	16.6	69.7	5.0	0.0	1.1	0.000	1011.1
3	16.4	69.0	5.0	0.0	1.0	0.000	1010.9
4	16.3	69.1	5.1	0.0	0.9	0.000	1010.9
5	16.1	69.4	5.1	0.0	1.0	0.000	1010.9
6	16.1	69.1	14.7	0.0	1.2	0.000	1010.9
7	16.8	66.9	129.2	0.0	1.2	0.000	1011.4
8	17.8	63.8	282.6	0.0	1.1	0.000	1011.7
9	18.8	60.7	388.7	45.0	1.2	0.032	1011.8
10	19.5	58.3	465.1	45.0	1.6	0.301	1011.5
11	20.1	57.0	544.8	45.0	1.6	0.505	1011.6
12	20.4	56.2	547.9	180.0	2.0	0.511	1011.0
13	20.7	55.6	494.1	180.0	2.1	0.296	1010.6
14	20.7	55.2	398.4	180.0	2.1	0.022	1010.4
15	20.5	56.8	260.0	180.0	1.8	0.000	1010.2
16	20.0	58.7	103.2	45.0	1.6	0.000	1010.3
17	19.3	61.2	10.2	45.0	1.3	0.000	1010.6
18	18.7	63.1	5.0	45.0	1.2	0.000	1011.1
19	18.2	64.6	5.0	45.0	1.2	0.000	1011.3
20	17.9	66.0	5.0	45.0	0.9	0.000	1011.5
21	17.5	66.9	5.0	0.0	0.8	0.000	1011.6
22	17.3	68.0	5.0	0.0	0.8	0.000	1011.5
23	17.0	69.4	5.0	0.0	0.8	0.000	1011.4



NOVEMBRE 2007

(medie orarie)

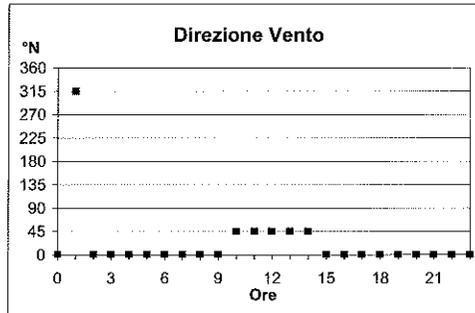
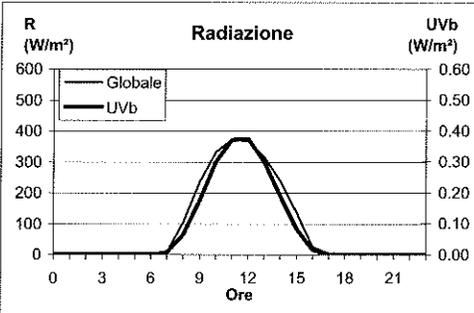
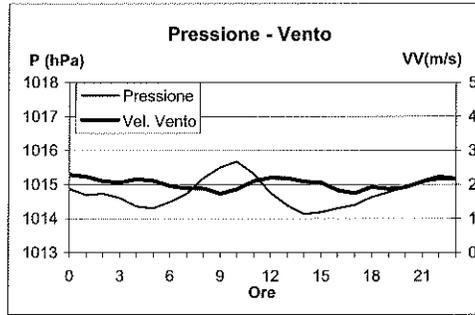
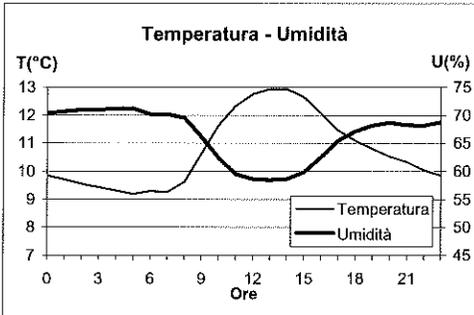
Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	12.7	67.0	5.0	0.0	1.4	0.000	1010.0
1	12.4	67.5	5.0	0.0	1.6	0.000	1009.8
2	12.2	67.3	5.0	0.0	1.5	0.000	1009.7
3	12.3	66.6	5.0	0.0	1.4	0.000	1009.5
4	12.2	67.2	5.0	0.0	1.2	0.000	1009.4
5	12.1	67.9	5.0	0.0	1.5	0.000	1009.4
6	12.0	68.6	5.0	0.0	1.6	0.001	1009.5
7	12.1	68.2	41.6	0.0	1.7	0.033	1009.8
8	12.8	66.0	153.8	0.0	1.5	0.140	1010.2
9	13.6	63.2	262.8	0.0	1.7	0.289	1010.4
10	14.4	61.3	328.8	45.0	2.0	0.439	1010.5
11	14.9	59.0	353.3	45.0	1.9	0.521	1010.3
12	15.3	57.7	389.7	45.0	2.1	0.547	1009.8
13	15.5	57.3	331.6	45.0	1.9	0.424	1009.4
14	15.5	57.1	244.4	45.0	1.9	0.269	1009.1
15	15.3	58.0	146.5	180.0	1.9	0.119	1009.1
16	14.8	59.9	35.4	45.0	1.6	0.025	1009.1
17	14.3	61.9	5.1	0.0	1.2	0.000	1009.3
18	13.9	63.0	5.1	0.0	1.5	0.000	1009.6
19	13.5	64.5	5.0	0.0	1.5	0.000	1009.7
20	13.3	64.9	5.0	0.0	1.3	0.000	1009.9
21	13.1	65.3	5.0	0.0	1.3	0.000	1010.1
22	12.9	66.0	5.0	0.0	1.4	0.000	1010.2
23	12.5	67.1	5.0	0.0	1.1	0.000	1010.2



DICEMBRE 2007

(medie orarie)

Ora	T(°C)	U(%)	R (W/m ²)	DV(°N)	VV(m/s)	UVb (W/m ²)	P(hPa)
0	9.8	70.3	5.3	0.0	2.3	0.000	1014.9
1	9.7	70.6	5.3	315.0	2.2	0.000	1014.7
2	9.5	70.9	5.3	0.0	2.1	0.000	1014.7
3	9.4	71.0	5.3	0.0	2.1	0.000	1014.6
4	9.3	71.1	5.3	0.0	2.2	0.000	1014.4
5	9.2	71.2	5.3	0.0	2.1	0.000	1014.3
6	9.3	70.1	5.3	0.0	2.0	0.000	1014.5
7	9.2	70.1	8.4	0.0	1.9	0.008	1014.7
8	9.6	69.6	103.3	0.0	1.9	0.064	1015.2
9	10.6	66.2	236.5	0.0	1.7	0.177	1015.5
10	11.6	62.5	332.1	45.0	1.9	0.300	1015.7
11	12.3	59.5	374.0	45.0	2.1	0.371	1015.3
12	12.8	58.6	367.5	45.0	2.2	0.375	1014.8
13	12.9	58.4	316.3	45.0	2.2	0.300	1014.4
14	12.9	58.6	239.6	45.0	2.1	0.192	1014.1
15	12.6	59.8	136.8	0.0	2.1	0.084	1014.2
16	12.1	62.5	25.8	0.0	1.8	0.016	1014.3
17	11.5	65.5	5.3	0.0	1.7	0.000	1014.4
18	11.1	67.1	5.3	0.0	1.9	0.000	1014.6
19	10.8	68.2	5.3	0.0	1.9	0.000	1014.8
20	10.5	68.7	5.3	0.0	1.9	0.000	1014.9
21	10.3	68.3	5.3	0.0	2.1	0.000	1015.1
22	10.0	68.2	5.3	0.0	2.2	0.000	1015.1
23	9.8	68.8	5.3	0.0	2.2	0.000	1015.1



GENNAIO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/1/07	13.7	80.8	0.0	10.8	15.6	69.5	89.3
2/1/07	13.8	68.8	2.8	9.2	16.5	52.7	82.5
3/1/07	10.0	49.4	0.0	8.2	12.7	35.5	60.8
4/1/07	10.8	54.7	0.0	6.6	13.8	39.9	64.6
5/1/07	12.1	74.2	6.6	10.5	14.2	59.3	90.4
6/1/07	12.0	67.2	0.0	9.0	16.2	46.6	80.0
7/1/07	13.1	79.1	3.2	11.2	15.1	70.3	86.5
8/1/07	13.0	85.9	12.6	11.7	14.9	71.2	91.4
9/1/07	13.1	78.4	0.0	10.3	16.5	61.2	90.6
10/1/07	13.0	78.7	0.0	9.8	16.8	58.2	87.1
11/1/07	13.8	85.9	0.0	11.7	15.0	81.2	89.6
12/1/07	15.0	76.7	0.0	13.2	17.4	65.8	86.6
13/1/07	14.2	68.1	0.0	11.2	18.6	49.2	86.5
14/1/07	14.0	80.0	0.0	12.0	15.4	68.2	87.7
15/1/07	13.7	68.5	0.0	11.2	17.6	51.4	77.6
16/1/07	13.6	72.6	0.0	9.8	15.9	59.0	79.1
17/1/07	15.2	80.0	5.0	14.5	15.8	75.0	87.1
18/1/07	14.7	78.9	1.6	13.1	16.8	64.8	90.2
19/1/07	15.8	81.1	0.0	14.2	17.5	73.1	89.4
20/1/07	14.9	82.2	0.0	12.1	17.4	70.4	89.4
21/1/07	15.3	79.2	0.0	14.7	15.9	72.4	82.7
22/1/07	14.9	81.2	0.0	13.6	16.4	73.4	86.3
23/1/07	15.2	80.7	2.2	11.2	17.5	64.5	88.7
24/1/07	12.1	63.1	18.2	7.8	14.1	43.1	80.0
25/1/07	10.4	62.5	3.6	8.3	13.1	41.3	78.0
26/1/07	9.6	76.0	3.4	8.7	11.6	66.7	83.1
27/1/07	10.0	71.2	0.8	7.7	13.1	57.0	86.8
28/1/07	9.9	52.6	0.0	6.3	13.2	24.0	63.3
29/1/07	11.4	67.0	0.0	7.9	13.2	58.7	75.8
30/1/07	11.8	65.4	0.0	8.5	15.7	47.4	78.2
31/1/07	12.2	63.9	0.0	8.7	15.6	51.1	74.8

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura
 Min: 6.3°C il 28/1 alle ore 5.40
 Max: 17.6°C il 15/1 alle ore 13.40

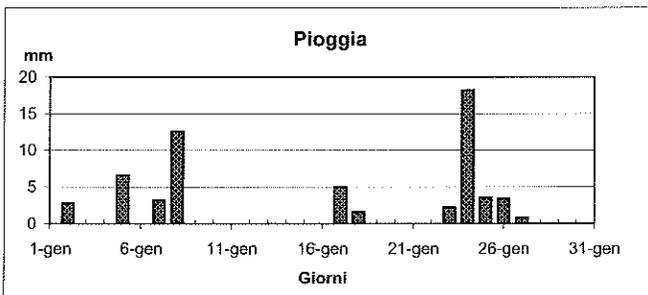
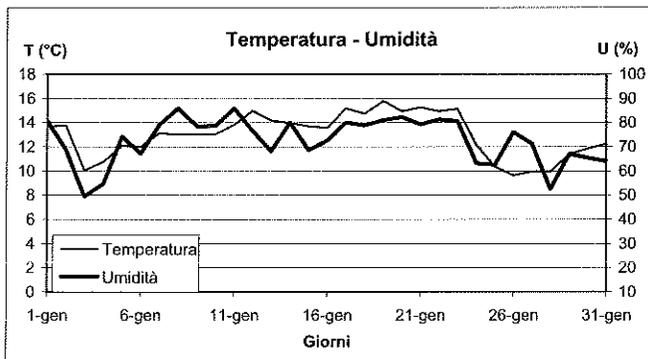
Umidità
 Min: 24.0% il 28/1 alle ore 15.40
 Max: 91.4% il 8/1 alle ore 3.30

Pressione
 Min: 996.5 hPa il 24/1 alle ore 11.00
 Max: 1033.2 hPa il 1/1 alle ore 0.30

Velocità del vento
 Max: 18.5 m/s il 24/1 alle ore 9.00

Radiazione totale
 Max: 627.0 W/m² il 24/1 alle ore 10.50

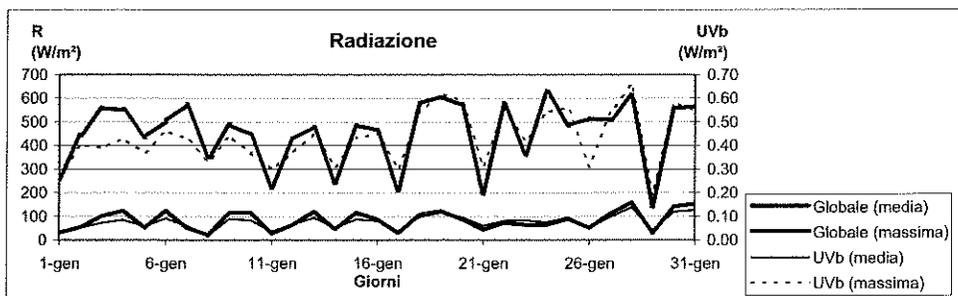
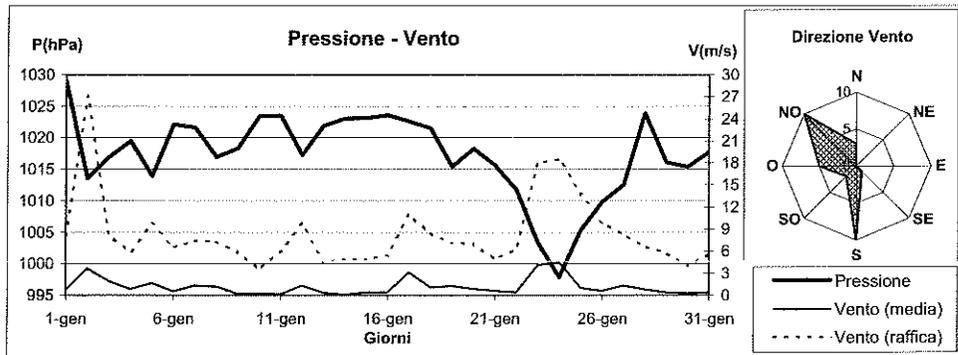
Radiazione UVb
 Max: 0.660 W/m² il 28/1 alle ore 12.10



GENNAIO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/1/07	1028.9	225.0	0.8	30.4	0.035	1023.0	1033.2	8.1	257.6	0.260
2/1/07	1013.6	270.0	3.7	53.1	0.052	1009.1	1022.9	27.1	445.8	0.400
3/1/07	1017.0	0.0	1.9	101.1	0.071	1011.4	1021.7	8.2	557.7	0.390
4/1/07	1019.5	315.0	0.8	123.6	0.085	1014.4	1022.2	5.9	550.5	0.430
5/1/07	1013.9	0.0	1.6	51.3	0.058	1010.8	1019.3	9.7	435.3	0.370
6/1/07	1022.1	315.0	0.5	123.1	0.092	1019.3	1023.5	6.5	504.7	0.460
7/1/07	1021.6	180.0	1.3	51.4	0.060	1019.9	1023.5	7.4	573.3	0.430
8/1/07	1017.0	180.0	1.2	20.6	0.019	1016.2	1019.9	7.3	350.3	0.330
9/1/07	1018.4	315.0	0.2	115.2	0.089	1015.6	1021.4	5.9	486.4	0.440
10/1/07	1023.4	135.0	0.2	116.4	0.083	999.3	1025.3	3.5	445.0	0.370
11/1/07	1023.5	270.0	0.2	27.9	0.036	1020.3	1025.3	6.0	221.5	0.300
12/1/07	1017.3	315.0	1.3	65.0	0.066	1015.0	1019.9	9.7	427.4	0.370
13/1/07	1021.9	315.0	0.3	119.9	0.093	1019.9	1022.9	4.5	479.8	0.450
14/1/07	1023.1	315.0	0.1	45.2	0.052	1022.2	1024.1	4.9	239.1	0.310
15/1/07	1023.1	315.0	0.4	115.4	0.087	1022.2	1024.2	4.9	484.8	0.430
16/1/07	1023.6	180.0	0.4	86.9	0.081	1009.5	1025.2	5.4	465.3	0.450
17/1/07	1022.6	180.0	3.1	29.3	0.038	1021.3	1024.1	11.0	207.4	0.300
18/1/07	1021.5	270.0	1.1	106.5	0.097	1019.3	1023.4	8.5	577.4	0.540
19/1/07	1015.4	180.0	1.3	122.7	0.115	1013.2	1019.0	7.1	606.9	0.620
20/1/07	1018.3	180.0	0.9	86.3	0.095	1016.8	1020.6	7.0	570.1	0.590
21/1/07	1015.6	180.0	0.6	43.5	0.060	1014.4	1017.4	4.9	194.1	0.310
22/1/07	1011.8	180.0	0.4	71.4	0.080	1008.3	1014.4	6.2	578.4	0.550
23/1/07	1003.4	180.0	4.1	64.5	0.082	997.9	1008.9	18.0	359.4	0.420
24/1/07	997.8	270.0	4.5	63.8	0.074	996.1	1001.5	18.5	627.0	0.540
25/1/07	1005.3	270.0	1.0	88.3	0.095	1000.9	1009.5	13.7	484.3	0.560
26/1/07	1009.8	315.0	0.6	50.8	0.053	1008.9	1011.4	9.9	513.7	0.310
27/1/07	1012.5	315.0	1.3	111.8	0.098	1009.5	1019.9	8.3	509.1	0.540
28/1/07	1023.9	315.0	0.8	159.7	0.139	1019.9	1027.0	6.6	611.2	0.660
29/1/07	1016.1	225.0	0.4	29.1	0.040	1013.2	1021.9	5.8	140.2	0.190
30/1/07	1015.4	0.0	0.2	143.3	0.120	1014.1	1017.4	4.0	558.3	0.580
31/1/07	1017.7	180.0	0.4	152.5	0.127	1016.8	1018.7	5.6	566.8	0.550



FEBBRAIO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/2/07	12.5	79.1	1.8	10.1	15.0	61.4	89.7
2/2/07	12.4	53.4	0.0	10.1	15.0	40.6	63.5
3/2/07	11.2	61.4	0.0	7.8	15.6	43.7	82.4
4/2/07	10.7	43.0	0.0	9.1	12.9	27.8	72.5
5/2/07	10.9	54.5	0.0	8.0	13.8	36.6	70.4
6/2/07	12.3	65.5	1.6	10.0	14.1	54.7	81.7
7/2/07	12.9	80.5	25.0	10.3	14.6	74.2	90.3
8/2/07	14.1	77.4	2.8	12.5	15.7	63.6	86.4
9/2/07	13.7	79.8	7.0	11.4	14.9	67.3	86.9
10/2/07	14.0	80.8	4.6	12.1	17.1	63.5	90.9
11/2/07	14.7	73.8	0.0	12.7	18.2	58.4	83.4
12/2/07	14.0	85.8	0.2	11.9	15.3	79.3	93.3
13/2/07	14.2	68.1	11.4	10.8	16.2	52.3	92.4
14/2/07	13.4	71.1	0.0	10.4	16.7	47.0	78.5
15/2/07	13.1	77.4	10.2	11.9	14.1	65.2	90.0
16/2/07	13.0	56.0	0.0	10.6	17.0	38.6	70.5
17/2/07	12.1	55.2	0.0	9.1	15.8	39.9	66.0
18/2/07	11.8	65.3	15.2	10.0	14.3	51.5	86.4
19/2/07	12.8	84.7	29.8	11.2	13.9	72.9	89.5
20/2/07	13.1	83.4	21.0	10.7	15.4	69.7	91.6
21/2/07	14.3	79.9	7.6	12.1	16.8	69.2	89.3
22/2/07	13.3	81.3	0.0	11.5	16.0	61.8	92.0
23/2/07	14.2	68.7	0.0	10.8	17.8	49.2	87.3
24/2/07	14.6	68.0	0.0	12.9	17.3	49.8	81.4
25/2/07	13.9	81.4	0.0	11.9	15.4	73.3	85.8
26/2/07	12.8	82.7	24.4	9.6	14.7	70.6	88.2
27/2/07	13.5	61.2	0.0	8.9	17.9	32.2	83.2
28/2/07	13.4	74.7	0.0	9.9	15.6	62.4	88.1

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 7.8 °C il 3/2 alle ore 6.20

Max: 18.2 °C il 11/2 alle ore 16.10

Umidità

Min: 27.8% il 4/2 alle ore 12.20

Max: 93.3% il 12/2 alle ore 21.30

Pressione

Min: 996.1 hPa il 13/2 alle ore 5.20

Max: 1021.1 hPa il 2/2 alle ore 22.20

Velocità del vento

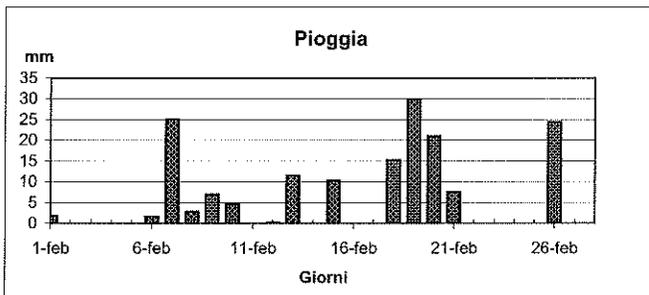
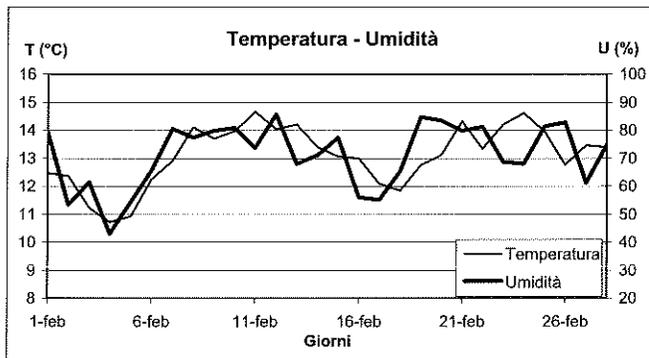
Max: 23.5 m/s il 7/2 alle ore 3.00

Radiazione totale

Max: 830.0 W/m² il 24/2 alle ore 13.50

Radiazione UVb

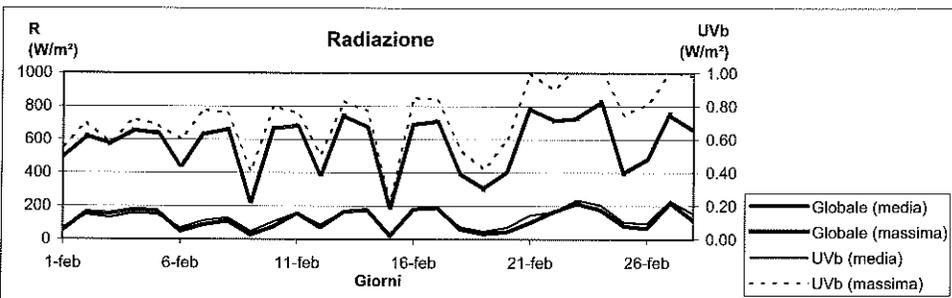
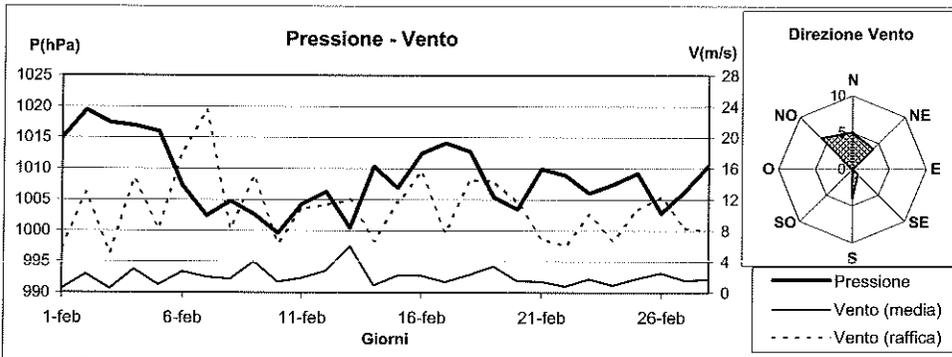
Max: 1.040 W/m² il 23/2 alle ore 12.20



FEBBRAIO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m²)	UVb(W/m²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m²)	UVb _{max} (W/m²)
1/2/07	1015.0	0.0	0.5	51.9	0.069	1013.1	1017.4	5.8	485.4	0.560
2/2/07	1019.4	45.0	2.4	163.2	0.147	1015.6	1021.1	12.9	624.7	0.700
3/2/07	1017.4	315.0	0.5	153.7	0.129	1014.4	1020.9	5.1	570.6	0.580
4/2/07	1016.9	45.0	3.0	176.2	0.154	1015.6	1018.5	14.7	656.6	0.720
5/2/07	1016.0	0.0	1.0	170.6	0.149	1012.6	1018.1	8.2	636.4	0.690
6/2/07	1007.2	0.0	2.7	48.2	0.068	1001.4	1012.6	18.3	444.8	0.600
7/2/07	1002.4	var.	2.0	87.8	0.111	1000.0	1004.5	23.5	629.3	0.780
8/2/07	1004.8	180.0	1.7	109.0	0.129	1003.1	1006.4	8.2	661.8	0.760
9/2/07	1002.6	180.0	4.0	27.8	0.048	1000.6	1006.4	15.0	223.9	0.410
10/2/07	999.5	315.0	1.4	76.9	0.106	998.4	1000.9	6.4	664.3	0.800
11/2/07	1004.2	315.0	1.9	156.1	0.158	999.7	1007.6	10.8	682.8	0.760
12/2/07	1006.3	180.0	2.8	71.2	0.088	998.4	1009.0	11.3	388.3	0.510
13/2/07	1000.4	315.0	6.0	165.9	0.166	996.1	1008.2	11.9	744.8	0.830
14/2/07	1010.4	var.	0.9	177.0	0.167	1008.3	1012.0	6.7	669.2	0.770
15/2/07	1006.9	var.	2.2	21.3	0.033	1004.0	1010.7	11.6	191.2	0.220
16/2/07	1012.4	45.0	2.2	179.7	0.176	1009.8	1014.7	15.6	687.0	0.850
17/2/07	1014.1	var.	1.4	190.3	0.183	1013.2	1015.6	7.7	708.6	0.840
18/2/07	1012.8	var.	2.3	58.0	0.075	1009.4	1015.6	14.5	400.4	0.540
19/2/07	1005.4	var.	3.4	33.3	0.048	1000.8	1009.3	14.4	300.8	0.420
20/2/07	1003.4	0.0	1.5	44.4	0.070	1000.8	1007.7	11.6	412.2	0.590
21/2/07	1009.9	135.0	1.5	100.8	0.144	1007.6	1011.6	7.0	786.0	1.000
22/2/07	1008.9	180.0	0.8	165.3	0.164	1007.1	1010.8	6.0	711.9	0.900
23/2/07	1006.0	45.0	1.7	213.3	0.235	1004.5	1008.2	10.0	725.9	1.040
24/2/07	1007.4	315.0	0.9	177.5	0.206	1005.8	1010.1	6.7	830.0	1.020
25/2/07	1009.2	var.	1.8	78.0	0.103	1006.4	1010.8	10.7	393.3	0.750
26/2/07	1002.8	0.0	2.5	65.1	0.094	1000.9	1006.4	12.3	484.0	0.810
27/2/07	1006.4	315.0	1.6	216.4	0.230	1002.3	1010.1	8.3	748.9	1.010
28/2/07	1010.5	var.	1.7	112.7	0.154	1009.5	1011.9	7.9	649.1	0.980



MARZO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Umin (%)	Umax (%)
1/3/07	15.3	85.5	0.0	14.6	17.1	63.6	91.8
2/3/07	15.5	86.0	0.0	14.5	16.9	70.4	91.7
3/3/07	15.5	86.2	0.0	14.7	16.4	79.2	91.8
4/3/07	16.0	84.6	0.0	14.9	17.9	73.0	92.7
5/3/07	15.7	82.5	0.0	13.2	18.7	63.0	92.3
6/3/07	15.8	80.3	0.0	12.8	18.8	60.2	87.7
7/3/07	14.2	87.9	24.2	12.5	15.7	83.5	92.0
8/3/07	14.9	74.2	7.6	11.9	19.2	54.1	91.4
9/3/07	15.6	61.2	0.0	13.4	19.1	51.6	71.3
10/3/07	13.2	61.3	1.2	12.6	14.1	54.9	70.5
11/3/07	13.9	58.1	0.0	12.5	16.5	50.2	65.1
12/3/07	15.2	50.7	0.0	12.3	19.3	34.7	61.7
13/3/07	15.6	48.0	0.0	12.2	20.6	26.4	77.3
14/3/07	15.8	57.2	0.0	12.4	19.2	42.2	77.7
15/3/07	15.5	59.9	0.0	13.0	18.3	45.8	83.3
16/3/07	14.9	77.2	0.0	12.5	17.5	67.3	85.9
17/3/07	15.0	79.0	0.0	13.2	17.3	67.1	86.1
18/3/07	15.0	76.4	0.0	13.8	16.8	67.1	83.2
19/3/07	14.5	80.0	8.0	12.0	15.2	72.0	85.7
20/3/07	11.1	63.7	11.0	8.7	13.3	46.9	83.2
21/3/07	8.7	71.8	15.6	5.2	10.6	50.8	87.3
22/3/07	9.7	72.3	4.6	8.4	11.7	63.5	82.9
23/3/07	11.3	62.4	0.0	8.4	14.2	49.2	73.5
24/3/07	10.4	79.1	23.6	8.6	12.5	59.5	88.5
25/3/07	11.5	77.5	13.4	9.0	14.5	58.2	89.5
26/3/07	11.9	70.1	2.0	8.7	15.6	53.2	85.6
27/3/07	12.8	65.7	0.0	9.5	16.2	50.9	77.6
28/3/07	13.1	66.0	0.0	9.7	16.3	53.0	75.4
29/3/07	15.5	61.5	0.0	12.0	19.2	47.2	72.1
30/3/07	13.8	76.5	3.6	12.2	15.5	68.0	87.4
31/3/07	14.6	69.4	0.2	12.6	17.0	49.8	84.4

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 5.2 °C il 21/3 alle ore 6.10

Max: 20.6°C il 13/3 alle ore 13.20

Umidità

Min: 26.4% il 13/3 alle ore 14.10

Max: 92.7% il 4/3 alle ore 2.10

Pressione

Min: 983.3 hPa 20/3 il alle ore 14.30

Max: 1020.4 hPa il 15/3 alle ore 10.10

Velocità del vento

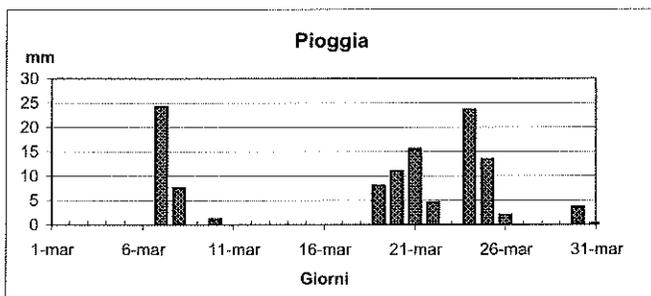
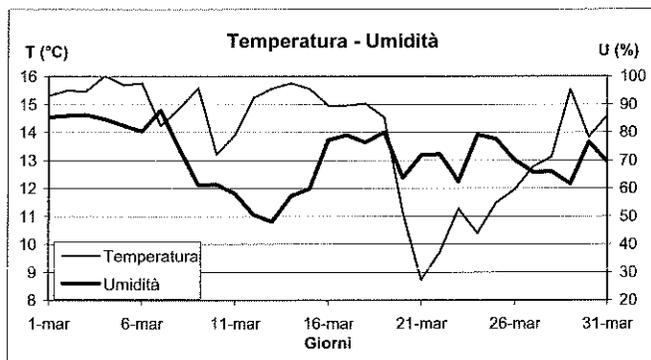
Max: 23.0 m/s il 19/3 alle ore 21.30

Radiazione totale

Max: 997.9 W/m² il 21/3 alle ore 19.50

Radiazione UVb

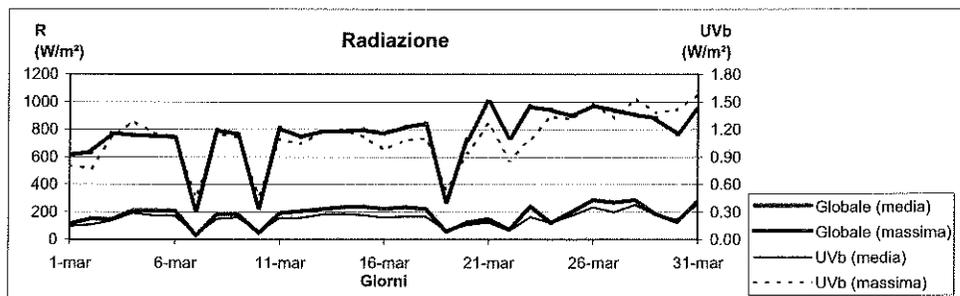
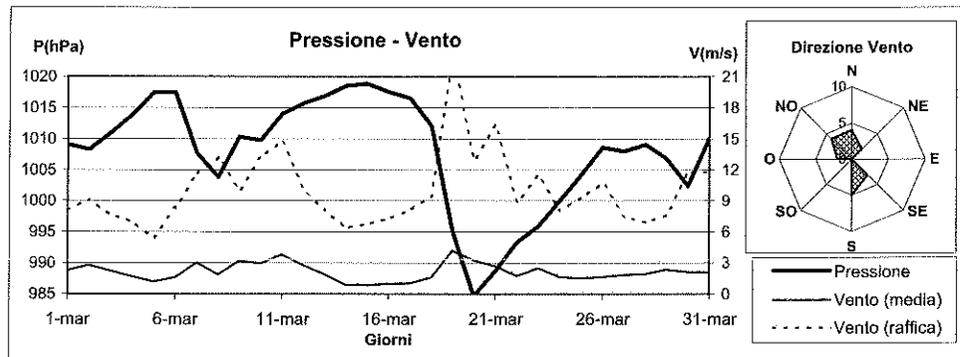
Max: 1.580 W/m² il 31/3 alle ore 12.00



MARZO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/3/07	1009.0	180.0	2.3	114.4	0.144	1007.6	1010.1	8.1	611.3	0.800
2/3/07	1008.2	180.0	2.8	146.9	0.162	1007.0	1010.1	9.1	635.0	0.770
3/3/07	1010.9	180.0	2.2	144.6	0.202	1009.5	1012.5	7.6	770.0	1.110
4/3/07	1013.8	180.0	1.7	207.5	0.289	1011.4	1016.2	7.0	756.5	1.290
5/3/07	1017.4	135.0	1.2	210.6	0.261	1016.2	1018.6	5.4	751.4	1.160
6/3/07	1017.4	135.0	1.6	207.8	0.257	1014.4	1019.2	8.3	743.2	1.120
7/3/07	1007.7	180.0	3.0	29.4	0.059	1002.1	1014.4	11.6	206.6	0.450
8/3/07	1003.8	var.	1.9	185.5	0.223	1001.2	1009.3	13.2	793.1	1.150
9/3/07	1010.3	0.0	3.2	185.6	0.237	1009.4	1011.4	10.0	764.8	1.110
10/3/07	1009.7	45.0	3.0	45.2	0.080	1007.6	1012.0	13.2	224.9	0.470
11/3/07	1014.0	45.0	3.8	190.7	0.234	1011.6	1016.2	14.8	808.1	1.090
12/3/07	1015.7	var.	2.8	205.2	0.236	1014.8	1016.8	10.1	742.1	1.040
13/3/07	1016.9	315.0	1.9	218.1	0.272	1015.6	1017.9	8.1	785.5	1.180
14/3/07	1018.5	var.	0.9	232.6	0.275	1017.4	1019.9	6.4	785.3	1.200
15/3/07	1018.8	var.	0.9	236.9	0.265	1017.3	1020.4	6.7	794.8	1.120
16/3/07	1017.5	var.	1.0	224.1	0.238	1016.2	1018.7	7.3	768.0	0.980
17/3/07	1016.5	135.0	1.0	234.0	0.249	1015.2	1017.8	8.1	813.6	1.080
18/3/07	1012.0	270.0	1.6	223.8	0.251	1005.7	1015.6	9.5	841.2	1.100
19/3/07	995.2	0.0	4.2	55.6	0.095	987.0	1005.2	23.0	273.7	0.540
20/3/07	984.7	270.0	3.2	124.0	0.158	983.3	985.7	12.9	727.3	0.940
21/3/07	988.7	var.	2.7	147.0	0.187	984.8	993.0	16.3	997.9	1.260
22/3/07	993.3	var.	1.7	72.5	0.096	991.8	994.2	8.9	741.3	0.860
23/3/07	995.9	315.0	2.5	240.5	0.246	993.6	999.7	11.4	984.2	1.100
24/3/07	1000.0	var.	1.6	120.1	0.179	998.4	1001.9	8.1	942.5	1.340
25/3/07	1004.1	var.	1.5	201.1	0.261	1000.3	1008.9	9.3	894.5	1.310
26/3/07	1008.6	var.	1.6	287.2	0.350	1007.6	1009.5	10.7	974.3	1.480
27/3/07	1008.0	315.0	1.8	269.6	0.295	1006.6	1008.9	7.5	938.3	1.320
28/3/07	1009.0	0.0	1.9	285.9	0.377	1008.3	1010.1	6.9	906.9	1.540
29/3/07	1006.8	0.0	2.4	183.7	0.264	1003.8	1008.9	7.6	883.1	1.380
30/3/07	1002.4	var.	2.1	126.7	0.219	1000.9	1005.2	11.7	768.3	1.410
31/3/07	1010.0	315.0	2.1	279.6	0.380	1005.1	1015.6	11.8	940.5	1.580



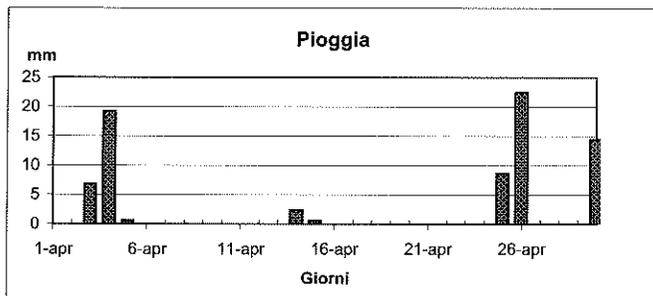
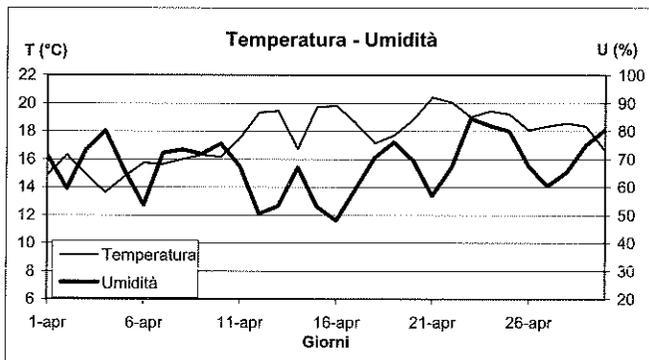
APRILE 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/4/07	14.9	71.2	0.0	11.5	18.8	56.1	82.6
2/4/07	16.3	59.6	0.0	13.5	19.1	34.8	75.2
3/4/07	14.9	73.4	6.8	13.1	17.3	58.2	89.8
4/4/07	13.6	80.1	19.2	11.8	15.6	62.3	93.2
5/4/07	14.7	66.0	0.6	12.4	17.2	53.5	81.5
6/4/07	15.7	53.6	0.0	12.2	19.6	37.5	75.9
7/4/07	15.6	72.2	0.0	12.5	19.3	51.1	84.3
8/4/07	16.0	73.3	0.0	14.3	18.8	55.0	84.4
9/4/07	16.3	71.9	0.0	13.2	20.4	45.0	88.2
10/4/07	16.1	75.6	0.0	13.4	19.4	53.3	87.6
11/4/07	17.5	67.5	0.0	13.2	22.3	43.6	85.8
12/4/07	19.3	50.4	0.0	14.6	23.5	31.4	69.2
13/4/07	19.4	53.1	0.0	16.4	22.2	39.6	65.0
14/4/07	16.7	67.0	2.4	14.7	18.8	42.1	82.0
15/4/07	19.7	53.0	0.6	15.0	25.7	33.0	75.7
16/4/07	19.8	48.0	0.0	17.7	23.3	30.2	78.1
17/4/07	18.6	59.2	0.0	15.7	23.2	31.0	74.5
18/4/07	17.1	70.6	0.0	14.7	19.2	50.7	85.4
19/4/07	17.7	76.0	0.0	14.7	21.5	56.4	86.5
20/4/07	18.8	69.4	0.0	16.5	21.3	53.9	84.1
21/4/07	20.4	56.9	0.0	16.9	24.7	32.1	83.9
22/4/07	20.0	67.1	0.0	17.4	25.0	42.1	88.3
23/4/07	19.0	84.5	0.0	16.8	21.5	74.1	92.3
24/4/07	19.4	81.9	0.0	16.4	22.9	66.9	92.0
25/4/07	19.2	80.1	8.6	17.6	22.0	68.5	88.2
26/4/07	18.1	67.4	22.4	14.5	20.9	52.3	87.7
27/4/07	18.3	60.4	0.0	14.9	21.6	45.7	75.5
28/4/07	18.6	65.3	0.0	15.7	21.3	49.7	81.3
29/4/07	18.3	75.0	0.0	15.9	21.4	64.9	82.2
30/4/07	16.6	80.4	14.4	15.3	17.8	70.8	88.5

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

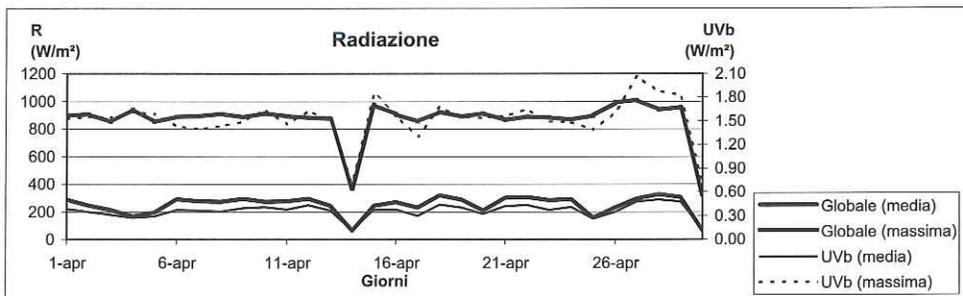
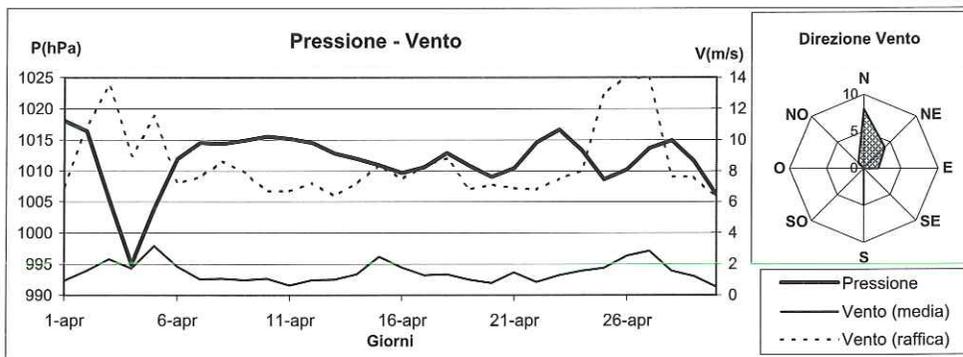
- Temperatura**
Min: 11.5°C il 1/4 alle ore 6.00
Max: 25.7°C il 15/4 alle ore 15.20
- Umidità**
Min: 30.2% il 16/4 alle ore 9.20
Max: 93.2% il 4/4 alle ore 1.40
- Pressione**
Min: 992.9 hPa il 4/4 alle ore 6.30
Max: 1019.9 hPa il 1/4 alle ore 21.00
- Velocità del vento**
Max: 14.1 m/s il 26/4 alle ore 16.50
- Radiazione totale**
Max: 1009.4 W/m² il 27/4 alle ore 12.40
- Radiazione UVb**
Max: 2.060 W/m² il 27/4 alle ore 12.00



APRILE 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/4/07	1018.0	var.	0.9	287.0	0.385	1015.6	1019.9	7.0	896.1	1.530
2/4/07	1016.4	0.0	1.6	244.2	0.346	1012.6	1019.3	10.9	905.8	1.550
3/4/07	1005.4	0.0	2.3	214.0	0.307	997.3	1012.6	13.5	850.9	1.540
4/4/07	994.9	0.0	1.7	167.2	0.276	992.9	999.1	9.0	941.0	1.610
5/4/07	1003.9	45.0	3.2	193.0	0.292	999.1	1009.5	11.5	849.3	1.590
6/4/07	1012.0	0.0	1.9	291.9	0.372	1009.5	1014.4	7.2	887.9	1.440
7/4/07	1014.5	var.	1.0	277.8	0.363	1013.2	1015.6	7.6	890.9	1.400
8/4/07	1014.3	0.0	1.1	271.6	0.350	1013.3	1015.0	8.6	910.0	1.440
9/4/07	1014.9	var.	1.0	294.9	0.396	1013.8	1015.7	7.9	884.9	1.490
10/4/07	1015.5	0.0	1.1	274.0	0.406	1013.8	1016.9	6.7	915.0	1.650
11/4/07	1015.1	var.	0.6	275.8	0.380	1013.5	1016.9	6.7	893.6	1.460
12/4/07	1014.5	0.0	1.0	294.5	0.431	1013.8	1015.6	7.2	882.5	1.630
13/4/07	1012.8	0.0	1.0	244.5	0.362	1010.3	1015.0	6.4	874.1	1.510
14/4/07	1011.9	var.	1.3	63.6	0.116	1009.5	1014.0	7.2	364.4	0.710
15/4/07	1010.9	var.	2.5	243.2	0.379	1008.8	1013.1	8.4	973.0	1.850
16/4/07	1009.7	var.	1.8	269.4	0.380	1008.3	1011.4	7.5	905.8	1.570
17/4/07	1010.6	315.0	1.3	229.6	0.297	1008.8	1012.6	8.3	852.9	1.310
18/4/07	1012.9	180.0	1.4	317.0	0.440	1012.0	1013.8	8.8	924.3	1.670
19/4/07	1010.8	180.0	1.0	287.6	0.402	1008.6	1012.7	6.8	887.4	1.550
20/4/07	1009.1	45.0	0.8	207.6	0.321	1008.1	1010.2	7.1	912.5	1.540
21/4/07	1010.4	var.	1.5	299.2	0.420	1008.9	1012.9	6.9	862.3	1.560
22/4/07	1014.6	180.0	0.8	303.8	0.432	1012.6	1016.8	6.8	888.1	1.650
23/4/07	1016.6	180.0	1.3	281.7	0.374	1015.6	1017.9	7.5	882.6	1.490
24/4/07	1013.4	var.	1.6	290.7	0.412	1010.7	1016.2	8.0	866.2	1.480
25/4/07	1008.7	90.0	1.8	156.1	0.259	1006.7	1010.3	13.0	896.2	1.390
26/4/07	1010.2	var.	2.5	229.7	0.344	1007.7	1012.6	14.1	991.7	1.610
27/4/07	1013.6	45.0	2.9	292.4	0.476	1012.0	1015.6	13.9	1009.4	2.060
28/4/07	1014.9	180.0	1.6	327.2	0.500	1013.8	1015.6	7.6	939.3	1.880
29/4/07	1011.5	45.0	1.2	303.3	0.477	1008.9	1014.4	7.6	956.6	1.830
30/4/07	1006.1	90.0	0.5	63.4	0.124	1004.0	1008.9	6.2	320.0	0.710



MAGGIO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/5/07	17.0	80.2	8.4	14.6	20.0	63.0	89.0
2/5/07	18.2	81.2	1.4	16.0	20.0	73.4	87.3
3/5/07	18.1	83.4	13.0	15.4	19.6	75.3	93.1
4/5/07	19.5	76.1	4.4	16.9	22.3	55.5	87.6
5/5/07	18.8	76.8	0.0	17.4	20.7	67.7	85.1
6/5/07	18.2	76.2	0.2	15.5	20.7	66.9	85.6
7/5/07	18.5	76.4	15.2	15.8	21.1	63.3	89.5
8/5/07	19.9	68.4	0.0	15.4	24.2	50.0	85.1
9/5/07	19.5	80.5	0.0	17.5	21.5	70.2	87.7
10/5/07	19.8	77.9	0.0	17.6	21.7	64.5	88.4
11/5/07	19.8	76.7	0.0	17.6	22.1	65.2	84.9
12/5/07	20.1	79.4	0.0	18.0	22.0	68.2	86.3
13/5/07	21.4	76.2	0.0	18.5	23.9	60.5	87.5
14/5/07	22.4	73.0	0.0	18.8	27.5	35.9	88.0
15/5/07	20.3	71.2	0.0	17.9	22.7	55.9	88.3
16/5/07	18.4	61.8	0.0	17.1	20.5	53.5	70.4
17/5/07	18.3	71.3	6.6	15.5	20.4	54.7	85.2
18/5/07	19.6	55.4	0.0	16.2	23.6	34.9	80.5
19/5/07	19.6	51.5	0.0	15.9	23.0	33.3	70.2
20/5/07	19.7	68.9	0.0	16.9	21.9	45.7	80.4
21/5/07	22.2	62.8	0.0	18.0	26.3	42.1	81.9
22/5/07	22.4	70.1	0.0	19.0	27.8	39.9	87.1
23/5/07	21.8	82.8	0.0	19.9	24.5	67.0	90.1
24/5/07	22.4	82.3	0.6	20.0	29.1	37.3	90.2
25/5/07	22.5	83.5	0.0	20.6	24.5	71.9	89.1
26/5/07	23.3	74.8	0.0	20.8	27.8	50.3	90.1
27/5/07	23.4	67.2	1.0	20.9	26.4	50.0	79.5
28/5/07	20.1	70.7	8.0	16.9	23.2	54.0	82.4
29/5/07	17.8	60.0	3.8	15.6	20.0	44.3	83.1
30/5/07	18.1	71.7	5.8	15.1	21.0	54.9	85.5
31/5/07	19.0	65.7	0.0	16.4	22.2	44.8	81.5

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 15.4 °C il 3/5 alle ore 3.20
 Max: 29.1 °C il 24/5 alle ore 14.20

Umidità

Min: 33.3% il 19/5 alle ore 11.50
 Max: 90.2% il 24/5 alle ore 6.40

Pressione

Min: 993.4 hPa il 28/5 alle ore 14.50
 Max: 1013.6 hPa il 9/5 alle ore 10.20

Velocità del vento

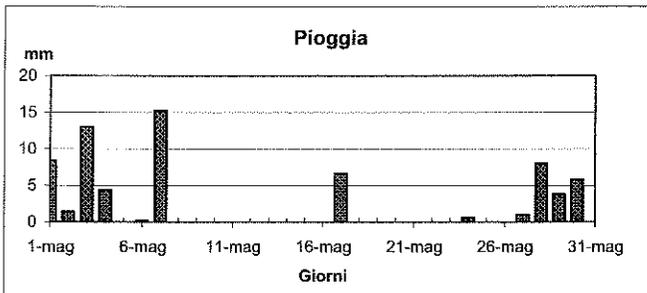
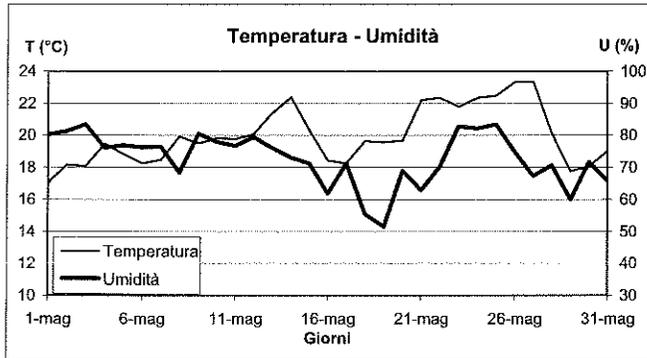
Max: 17.5 m/s il 28/5 alle ore 15.40

Radiazione totale

Max: 1112.5 W/m² il 7/5 alle ore 12.00

Radiazione UVb

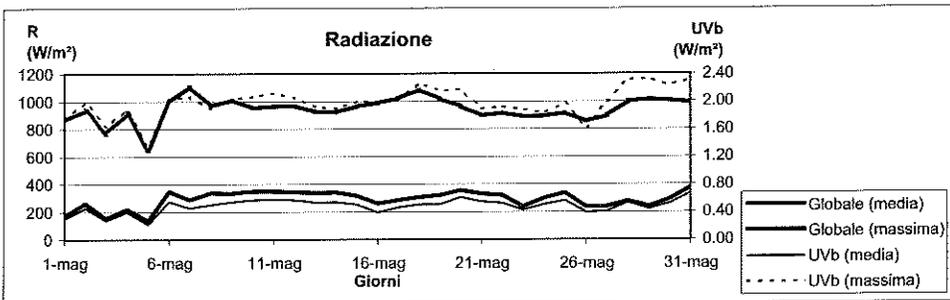
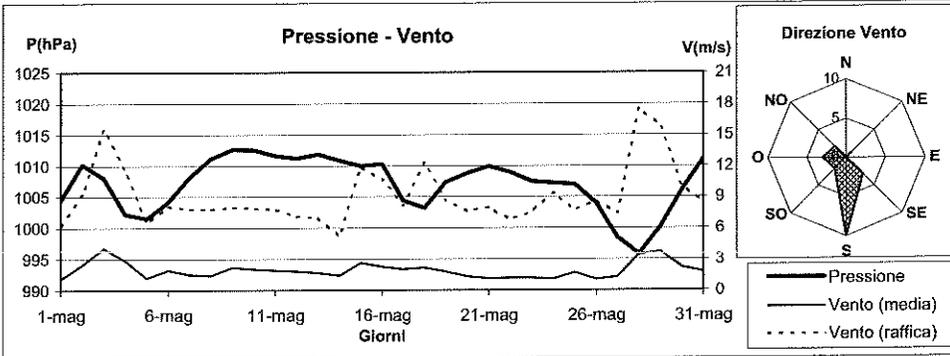
Max: 2.320 W/m² il 29/5 alle ore 11.40



MAGGIO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/5/07	1004.5	135.0	1.1	171.4	0.307	1002.7	1008.3	6.3	862.5	1.750
2/5/07	1010.2	135.0	2.4	263.4	0.454	1007.7	1012.0	9.1	935.6	1.990
3/5/07	1008.0	135.0	4.0	152.0	0.278	1003.7	1010.9	15.5	768.8	1.640
4/5/07	1002.2	225.0	2.9	220.2	0.395	1000.6	1007.0	11.6	914.0	1.880
5/5/07	1001.5	315.0	1.2	134.4	0.222	1000.4	1003.3	6.5	642.7	1.340
6/5/07	1004.2	var.	1.9	348.6	0.546	1002.1	1007.0	8.1	995.4	2.030
7/5/07	1008.1	315.0	1.5	285.4	0.450	1006.3	1010.1	7.8	1112.5	2.070
8/5/07	1011.2	var.	1.4	335.8	0.505	1010.1	1012.6	7.8	966.2	1.890
9/5/07	1012.6	180.0	2.2	331.3	0.541	1012.0	1013.6	8.0	1009.6	2.040
10/5/07	1012.5	180.0	2.0	345.5	0.569	1012.0	1013.2	7.9	950.8	2.070
11/5/07	1011.6	180.0	1.9	347.8	0.580	1010.1	1012.6	7.8	964.1	2.120
12/5/07	1011.2	180.0	1.8	343.8	0.568	1010.7	1012.0	7.1	966.8	2.050
13/5/07	1011.8	var.	1.7	334.9	0.533	1010.7	1012.6	7.0	923.2	1.920
14/5/07	1010.8	180.0	1.4	338.6	0.539	1008.8	1012.6	5.2	921.5	1.900
15/5/07	1009.9	270.0	2.7	315.2	0.501	1008.9	1012.0	11.9	961.8	2.000
16/5/07	1010.3	var.	2.3	256.7	0.393	1008.9	1012.0	10.6	988.6	1.990
17/5/07	1004.4	180.0	2.0	281.5	0.458	1002.1	1008.9	8.2	1020.3	2.030
18/5/07	1003.2	45.0	2.2	304.2	0.500	1001.5	1007.0	12.2	1082.0	2.260
19/5/07	1007.4	var.	1.8	318.5	0.506	1006.4	1008.9	8.7	1017.5	2.150
20/5/07	1008.8	180.0	1.3	353.5	0.609	1007.6	1010.1	7.6	964.2	2.170
21/5/07	1009.9	var.	1.1	328.9	0.543	1008.8	1010.7	8.0	896.2	1.890
22/5/07	1009.0	180.0	1.2	319.9	0.523	1007.0	1010.6	6.8	911.9	1.920
23/5/07	1007.5	225.0	1.2	236.4	0.423	1006.3	1008.5	7.5	888.1	1.880
24/5/07	1007.2	180.0	1.1	295.8	0.501	1005.7	1008.2	9.4	893.1	1.830
25/5/07	1007.0	180.0	1.7	335.0	0.561	1005.7	1008.2	7.7	914.5	1.970
26/5/07	1004.0	var.	1.0	232.4	0.386	1001.7	1005.8	8.6	852.3	1.600
27/5/07	998.4	var.	1.3	237.7	0.405	995.4	1002.5	7.4	892.1	2.000
28/5/07	995.8	270.0	3.4	274.4	0.533	993.4	999.7	17.5	998.9	2.310
29/5/07	1000.2	270.0	3.7	238.7	0.440	997.8	1003.3	15.9	1011.0	2.320
30/5/07	1006.1	var.	2.2	290.1	0.516	1003.3	1009.9	10.0	1003.8	2.230
31/5/07	1011.1	var.	1.8	372.1	0.664	1009.5	1012.6	8.5	990.5	2.310



GIUGNO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/6/07	19.3	70.6	0.0	16.9	21.4	55.0	81.8
2/6/07	19.2	69.9	0.2	17.4	21.2	44.2	86.9
3/6/07	18.2	78.0	10.0	16.0	20.5	62.6	91.0
4/6/07	21.3	65.4	0.6	17.1	27.6	42.4	83.4
5/6/07	22.7	57.9	0.0	19.0	26.6	38.9	87.6
6/6/07	20.8	78.7	0.0	19.5	22.9	66.1	88.2
7/6/07	21.6	67.6	0.0	18.5	24.9	46.4	84.1
8/6/07	21.8	68.3	0.0	19.3	25.8	53.2	84.1
9/6/07	23.2	59.2	0.0	19.1	27.5	44.2	78.8
10/6/07	22.5	73.4	0.0	20.1	25.8	56.6	83.9
11/6/07	22.4	75.5	0.0	20.5	25.0	55.6	85.7
12/6/07	22.3	79.9	0.0	20.8	24.1	67.7	87.3
13/6/07	22.8	75.3	0.0	21.1	25.2	59.5	87.9
14/6/07	23.3	75.5	0.0	21.1	25.8	63.4	82.1
15/6/07	23.6	76.4	0.0	21.6	25.8	57.6	87.9
16/6/07	23.7	77.2	0.0	22.3	26.4	59.5	89.1
17/6/07	24.3	67.5	0.0	21.9	28.7	37.4	85.0
18/6/07	25.6	60.9	0.0	21.7	30.4	40.8	78.6
19/6/07	28.6	48.4	0.0	23.5	32.8	31.0	72.6
20/6/07	28.4	53.5	0.0	25.0	33.5	29.7	82.5
21/6/07	26.0	72.0	0.0	24.1	28.7	51.5	84.2
22/6/07	26.0	76.5	0.0	23.4	30.4	50.2	88.9
23/6/07	26.2	77.4	0.0	24.1	29.3	63.1	87.7
24/6/07	27.5	64.8	0.0	23.5	31.7	38.6	86.0
25/6/07	29.1	54.2	0.0	26.8	32.5	35.2	69.1
26/6/07	28.1	58.9	0.0	23.8	33.4	27.8	75.4
27/6/07	23.3	61.6	0.0	21.6	25.3	49.9	71.1
28/6/07	22.5	65.2	0.0	20.8	24.5	57.2	74.9
29/6/07	23.1	63.0	0.0	20.3	27.0	43.3	73.2
30/6/07	23.5	68.6	0.0	20.8	26.8	49.4	78.6

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 16.0°C il 3/6 alle ore 9.40

Max: 33.5°C il 20/6 alle ore 15.50

Umidità

Min: 27.6% il 26/6 alle ore 10.30

Max: 89.1% il 16/6 alle ore 2.30

Pressione

Min: 1002.6 hPa il 5/6 alle ore 14.40

Max: 1012.6 hPa il 30/6 alle ore 22.50

Velocità del vento

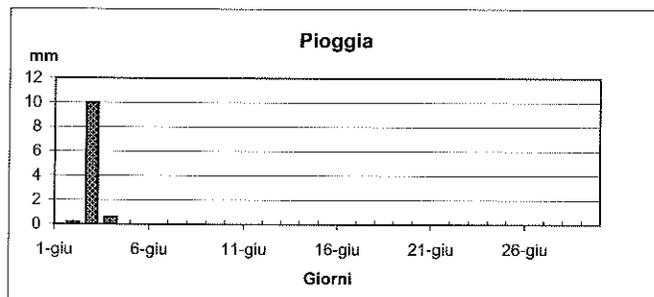
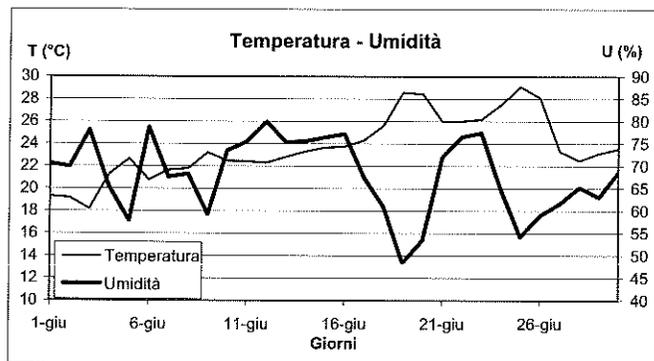
Max: 14.1 m/s il 25/6 alle ore 10.30

Radiazione totale

Max: 1003.0 W/m² il 6/6 alle ore 11.10

Radiazione UVB

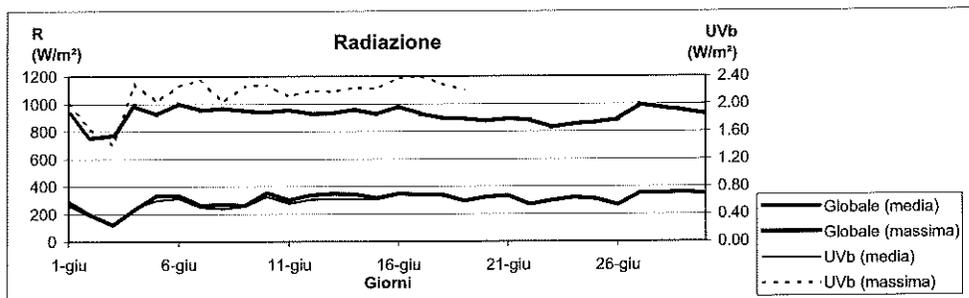
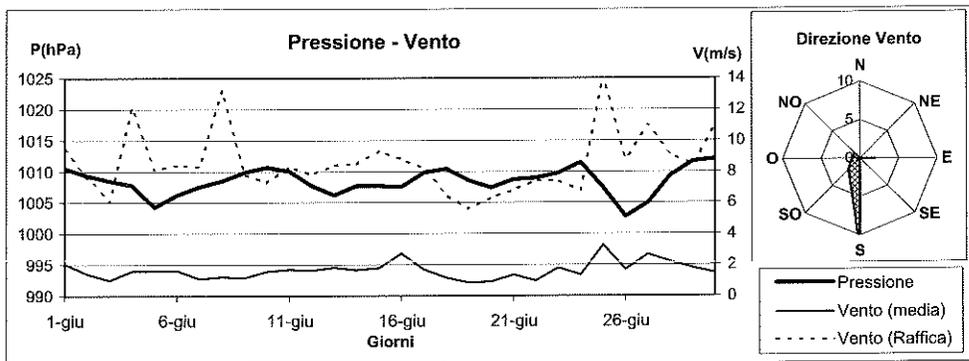
Max: 2.340 W/m² il 7/6 alle ore 12.00



GIUGNO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/6/07	1010.6	180.0	2.1	285.8	0.522	1008.9	1012.0	9.4	927.6	1.990
2/6/07	1009.4	225.0	1.4	191.9	0.365	1008.8	1010.1	7.6	749.0	1.630
3/6/07	1008.5	var.	1.0	119.2	0.231	1007.0	1010.1	6.1	772.5	1.400
4/6/07	1007.8	315.0	1.6	235.2	0.486	1005.7	1010.1	12.1	983.2	2.290
5/6/07	1004.2	var.	1.6	332.1	0.592	1002.6	1005.7	8.1	920.5	2.040
6/6/07	1006.2	180.0	1.6	333.4	0.623	1005.1	1008.3	8.4	1003.0	2.260
7/6/07	1007.5	var.	1.1	262.4	0.493	1006.7	1008.3	8.3	951.4	2.340
8/6/07	1008.5	var.	1.2	269.8	0.477	1007.2	1010.1	13.2	967.9	2.030
9/6/07	1009.9	var.	1.2	261.0	0.507	1009.0	1010.7	7.8	947.9	2.260
10/6/07	1010.6	180.0	1.6	353.6	0.652	1010.0	1011.4	7.3	936.6	2.270
11/6/07	1010.0	180.0	1.7	301.5	0.556	1009.4	1011.3	8.3	957.2	2.110
12/6/07	1007.7	180.0	1.6	336.5	0.606	1006.3	1009.8	7.8	926.0	2.190
13/6/07	1006.2	var.	1.8	346.5	0.618	1005.1	1007.0	8.4	931.9	2.170
14/6/07	1007.7	180.0	1.7	344.9	0.616	1006.8	1008.9	8.5	960.7	2.230
15/6/07	1007.7	180.0	1.8	314.3	0.607	1006.4	1008.9	9.3	924.3	2.220
16/6/07	1007.6	180.0	2.7	345.6	0.676	1005.3	1009.5	8.8	979.4	2.370
17/6/07	1009.8	var.	1.7	341.2	0.694	1008.9	1010.8	8.2	927.4	2.400
18/6/07	1010.4	180.0	1.2	339.8	0.658	1009.4	1011.3	6.5	893.9	2.290
19/6/07	1008.6	var.	0.9	295.3	0.579	1006.9	1010.0	5.6	891.6	2.200
20/6/07	1007.4	180.0	0.9	321.2		1006.3	1008.3	6.3	874.3	
21/6/07	1008.7	18.0	1.3	334.5		1007.6	1010.0	6.8	892.5	
22/6/07	1008.9	180.0	1.0	269.6		1007.7	1010.0	7.4	881.2	
23/6/07	1009.7	var.	1.8	298.9		1008.2	1012.0	7.4	826.7	
24/6/07	1011.4	var.	1.3	318.3		1010.1	1012.5	6.8	852.6	
25/6/07	1007.4	270.0	3.2	308.2		1005.7	1010.7	14.1	862.6	
26/6/07	1002.8	var.	1.7	266.9		1000.8	1005.7	8.8	884.6	
27/6/07	1004.9	180.0	2.7	349.0		1003.3	1007.0	10.9	996.4	
28/6/07	1009.4	90.0	2.2	348.9		1007.1	1011.4	9.1	971.1	
29/6/07	1011.6	225.0	1.8	358.7		1010.7	1012.5	8.4	952.3	
30/6/07	1012.0	90.0	1.5	348.1		1011.3	1012.6	10.9	925.3	



LUGLIO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Umin (%)	Umax (%)
1/7/07	24.5	72.0	0.0	21.9	28.6	51.9	82.1
2/7/07	24.8	70.3	0.0	22.1	27.4	47.5	85.8
3/7/07	25.2	71.0	0.0	23.7	26.9	59.0	77.9
4/7/07	24.9	65.7	0.0	23.3	27.3	47.2	74.5
5/7/07	23.8	60.8	0.0	21.1	27.2	40.3	76.1
6/7/07	23.5	65.5	0.0	20.5	27.2	42.2	80.1
7/7/07	24.3	54.7	0.0	20.6	29.0	24.2	73.6
8/7/07	24.6	50.0	0.0	20.7	29.0	27.8	69.9
9/7/07	24.7	66.3	0.0	21.2	28.7	45.1	78.6
10/7/07	23.6	67.7	0.0	21.3	26.4	36.2	84.2
11/7/07	22.9	57.6	0.0	20.5	26.3	35.5	72.2
12/7/07	23.7	49.7	0.0	20.4	26.6	27.6	72.1
13/7/07	25.4	41.2	0.0	20.9	29.9	22.8	69.9
14/7/07	25.8	50.6	0.0	22.5	30.3	30.9	66.2
15/7/07	26.5	52.8	0.0	23.2	31.0	29.6	82.4
16/7/07	26.9	54.4	0.0	23.0	31.3	31.7	82.2
17/7/07	27.8	47.5	0.0	23.7	33.8	29.3	63.9
18/7/07	26.8	65.5	0.0	24.4	29.5	50.4	77.0
19/7/07	27.7	66.6	0.0	25.0	30.0	56.1	78.4
20/7/07	27.8	67.7	0.0	25.3	30.3	48.2	83.9
21/7/07	28.4	59.5	0.0	24.8	34.5	31.4	76.1
22/7/07	28.7	53.6	0.0	25.7	33.5	29.4	70.5
23/7/07	30.1	40.2	0.0	25.6	35.0	11.2	67.8
24/7/07	29.7	48.9	0.0	26.1	34.3	22.6	89.8
25/7/07	26.9	63.5	0.0	24.7	28.8	39.5	78.8
26/7/07	26.4	67.9	0.0	24.0	29.4	50.7	80.0
27/7/07	27.1	69.7	0.0	24.5	31.6	44.7	78.6
28/7/07	27.2	72.2	0.0	25.4	29.6	42.2	85.3
29/7/07	26.2	75.4	0.0	25.0	28.4	62.5	84.1
30/7/07	26.2	70.7	0.0	24.6	29.1	52.7	81.9
31/7/07	26.3	64.5	0.0	24.3	28.2	52.0	74.3

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 20.5°C il 6/7 alle ore 4.10
 Max: 33.8°C il 17/7 alle ore 14.10

Umidità

Min: 11.2 % il 23/7 alle ore 13.30
 Max: 85.8% il 2/7 alle ore 3.40

Pressione

Min: 1002.0 hPa il 30/7 alle ore 16.50
 Max: 1015.6 hPa il 14/7 alle ore 21.30

Velocità del vento

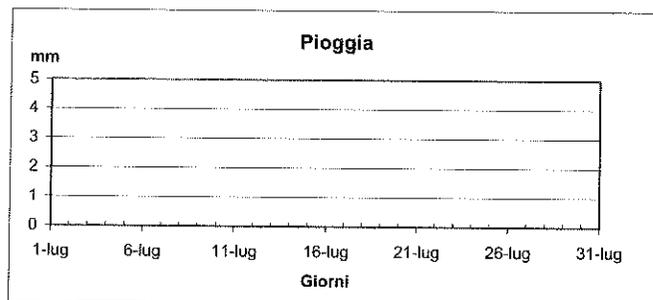
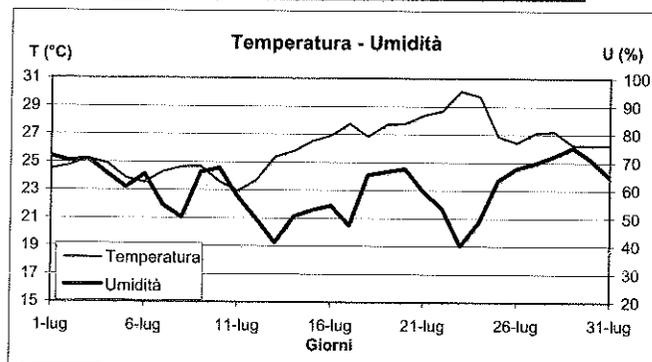
Max: 18.2 m/s il 10/7 alle ore 13.10

Radiazione totale

Max: 970.9 W/m² il 7/7 alle ore 12.20

Radiazione UVb

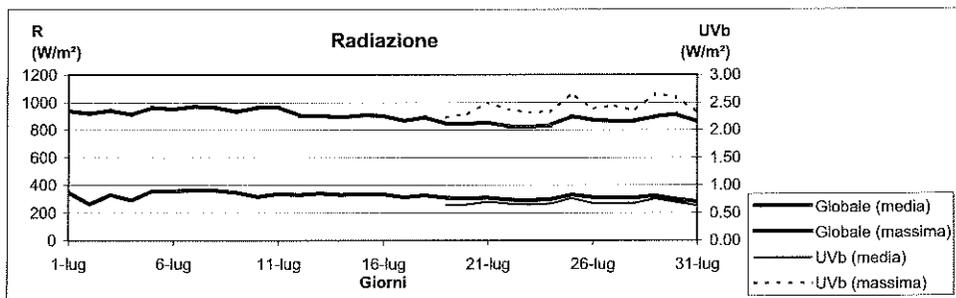
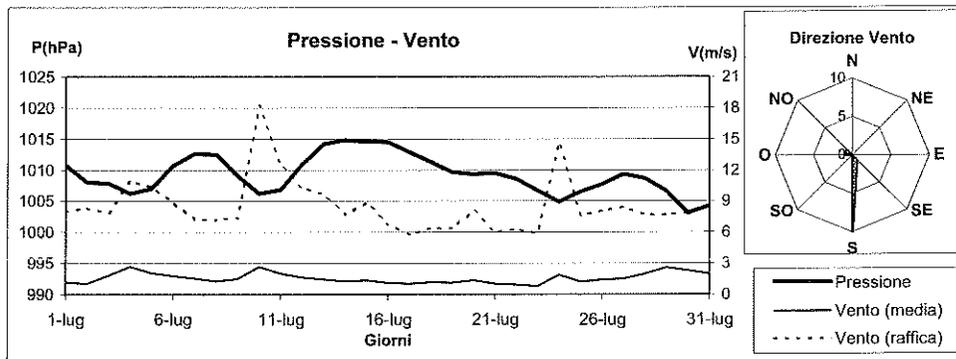
Max: 2.660 W/m² il 25/7 alle ore 11.50



LUGLIO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/7/07	1010.8	var.	1.2	346.1		1008.7	1012.6	8.0	939.4	
2/7/07	1008.0	var.	1.0	263.3		1006.3	1009.2	8.3	916.4	
3/7/07	1007.9	var.	1.9	329.6		1007.1	1008.3	7.9	940.1	
4/7/07	1006.2	315.0	2.7	290.7		1005.0	1008.1	10.9	910.9	
5/7/07	1007.0	var.	2.1	358.6		1005.1	1009.5	10.4	963.1	
6/7/07	1010.7	var.	1.8	357.0		1008.9	1012.6	8.9	948.3	
7/7/07	1012.7	var.	1.5	360.7		1011.9	1013.4	7.3	970.9	
8/7/07	1012.5	var.	1.3	361.8		1011.2	1013.7	7.2	963.2	
9/7/07	1009.0	var.	1.5	347.3		1006.9	1011.4	7.4	931.1	
10/7/07	1006.2	var.	2.7	316.1		1005.1	1007.2	18.2	961.1	
11/7/07	1006.8	270.0	2.0	337.4		1005.8	1008.9	12.4	966.7	
12/7/07	1010.9	var.	1.6	327.7		1008.7	1014.2	10.3	902.9	
13/7/07	1014.2	var.	1.5	340.6		1013.6	1015.5	9.7	901.2	
14/7/07	1014.8	var.	1.3	329.5		1013.7	1015.6	7.7	892.6	
15/7/07	1014.6	var.	1.4	336.3		1013.6	1015.5	8.9	906.4	
16/7/07	1014.5	180.0	1.1	333.2		1013.6	1015.3	6.8	901.5	
17/7/07	1012.9	var.	1.0	312.2		1011.9	1014.8	5.8	863.6	
18/7/07	1011.3	180.0	1.2	324.2		1009.6	1012.5	6.4	891.2	
19/7/07	1009.7	180.0	1.1	307.2	0.644	1008.2	1010.7	6.4	841.6	2.220
20/7/07	1009.3	135.0	1.4	306.1	0.644	1008.7	1010.2	8.1	844.1	2.280
21/7/07	1009.5	180.0	1.0	307.1	0.700	1008.2	1010.4	6.0	853.0	2.500
22/7/07	1008.6	180.0	0.9	294.9	0.664	1007.5	1009.5	6.3	825.9	2.360
23/7/07	1006.7	var.	0.8	291.0	0.649	1005.3	1008.8	5.9	820.5	2.320
24/7/07	1004.9	180.0	1.9	296.0	0.662	1003.8	1005.9	14.6	832.0	2.330
25/7/07	1006.5	180.0	1.2	329.8	0.760	1005.7	1008.2	7.6	899.0	2.660
26/7/07	1007.7	180.0	1.4	312.0	0.669	1006.9	1009.0	8.1	870.2	2.380
27/7/07	1009.4	var.	1.5	307.3	0.672	1008.2	1010.1	8.4	862.3	2.440
28/7/07	1008.6	180.0	2.0	308.9	0.672	1007.5	1009.5	7.7	862.8	2.350
29/7/07	1006.6	180.0	2.6	322.8	0.756	1004.9	1008.2	7.7	894.0	2.650
30/7/07	1003.1	180.0	2.3	297.2	0.688	1002.0	1004.6	7.9	913.3	2.590
31/7/07	1004.2	var.	2.0	279.7	0.630	1003.0	1007.0	8.7	857.6	2.320



AGOSTO 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Umin (%)	Umax (%)
1/8/07	26.7	50.6	0.0	23.7	30.3	25.4	75.9
2/8/07	26.9	46.8	0.0	23.6	30.9	35.0	58.2
3/8/07	26.1	63.7	0.0	24.2	28.4	41.8	78.0
4/8/07	26.9	49.5	0.0	23.2	31.0	30.5	78.8
5/8/07	25.7	33.1	0.0	22.8	29.5	21.2	48.5
6/8/07	25.1	47.6	0.0	21.7	28.7	35.0	70.3
7/8/07	25.1	64.0	0.0	22.5	28.4	42.4	73.0
8/8/07	25.5	62.4	0.0	23.2	28.7	45.4	75.9
9/8/07	24.5	61.7	0.0	22.5	27.6	37.9	79.1
10/8/07	22.4	61.7	2.8	19.3	25.8	40.3	78.8
11/8/07	22.8	64.3	0.0	19.5	25.1	49.1	78.8
12/8/07	24.2	69.1	0.0	21.9	27.0	50.4	79.3
13/8/07	24.7	69.4	0.0	22.1	27.9	52.3	78.3
14/8/07	25.0	71.4	0.0	22.7	29.2	43.1	82.1
15/8/07	25.8	74.9	0.0	23.3	30.5	51.8	87.9
16/8/07	26.6	69.9	0.0	23.8	31.9	38.1	88.6
17/8/07	26.2	68.3	0.0	23.4	30.6	46.7	82.0
18/8/07	25.2	66.3	0.0	22.8	29.7	30.5	81.9
19/8/07	24.0	65.4	0.0	22.0	27.7	38.3	75.0
20/8/07	24.1	71.0	0.0	22.2	27.0	51.5	79.0
21/8/07	26.4	55.7	0.0	22.8	30.7	34.6	78.1
22/8/07	29.2	54.3	0.0	24.8	34.8	35.9	69.2
23/8/07	30.7	54.9	0.0	26.9	36.2	26.7	75.6
24/8/07	32.6	41.7	0.0	27.4	39.3	20.8	63.0
25/8/07	30.7	51.5	0.0	28.0	33.5	34.8	64.6
26/8/07	30.6	47.1	0.0	27.6	36.4	28.6	71.2
27/8/07	30.1	34.9	0.0	26.9	34.9	21.6	59.5
28/8/07	26.6	55.9	0.0	25.3	28.0	42.6	72.4
29/8/07	26.8	50.5	0.0	24.8	27.5	36.2	76.2
30/8/07	28.7	35.5	0.0	25.2	29.1	29.4	60.2
31/8/07	26.8	62.8	0.0	26.3	27.4	54.2	71.5

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 19.3°C il 10/8 alle ore 15.20

Max: 39.3°C il 24/8 alle ore 11.00

Umidità

Min: 20.8% il 24/8 alle ore 15.00

Max: 88.6% il 16/8 alle ore 0.20

Pressione

Min: 1001.4 hPa il 21/8 alle ore 16.10

Max: 1015.7 hPa il 25/8 alle ore 11.00

Velocità del vento

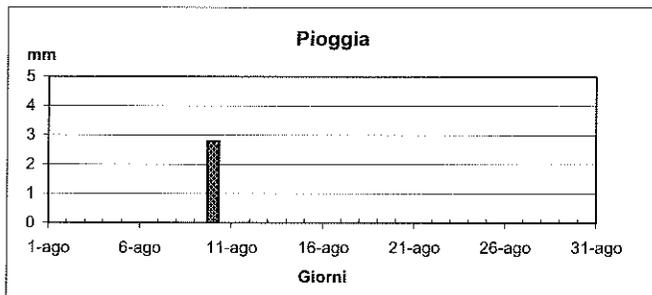
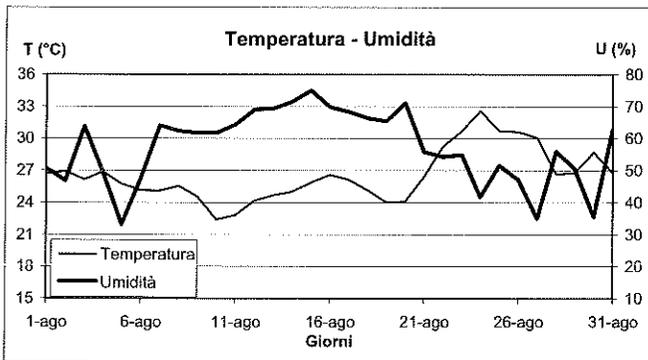
Max: 12.7 m/s il 29/8 alle ore 13.00

Radiazione totale

Max: 1000.5 W/m² il 12/8 alle ore 12.10

Radiazione UVb

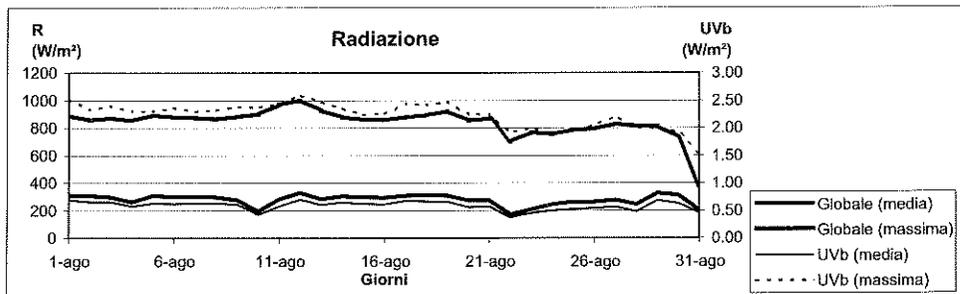
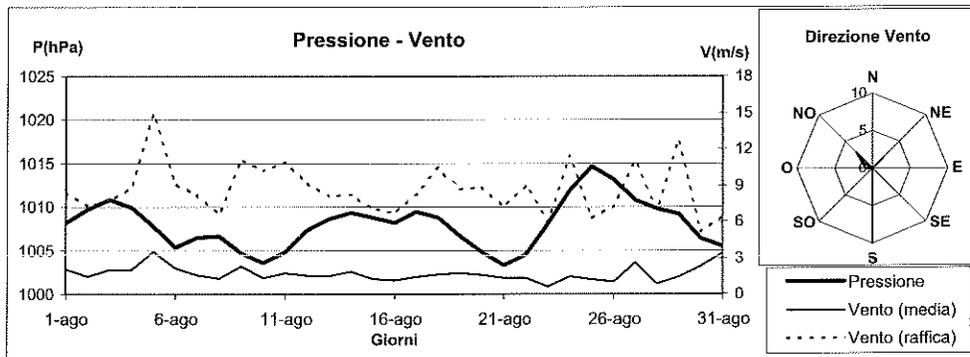
Max: 2.590 W/m² il 12/8 alle ore 12.10



AGOSTO 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/8/07	1008.2	var.	2.0	308.1	0.689	1007.0	1010.1	8.4	887.4	2.530
2/8/07	1009.7	var.	1.5	307.2	0.653	1008.8	1010.7	7.3	857.2	2.330
3/8/07	1010.8	var.	2.0	296.1	0.655	1010.1	1011.3	7.7	872.1	2.400
4/8/07	1010.0	45.0	2.0	261.1	0.572	1008.3	1011.2	8.8	854.3	2.300
5/8/07	1007.8	45.0	3.5	309.0	0.627	1005.7	1010.1	14.9	890.3	2.300
6/8/07	1005.4	var.	2.2	300.5	0.620	1004.2	1007.0	9.1	878.6	2.360
7/8/07	1006.5	180.0	1.6	301.5	0.824	1005.5	1007.6	8.2	874.8	2.300
8/8/07	1006.7	180.0	1.3	297.7	0.632	1005.1	1007.6	6.6	864.5	2.320
9/8/07	1004.7	var.	2.3	274.4	0.607	1003.9	1006.4	11.1	880.2	2.380
10/8/07	1003.6	var.	1.3	193.4	0.429	1002.6	1005.1	10.2	897.8	2.370
11/8/07	1004.8	270.0	1.7	284.9	0.575	1002.6	1007.0	10.9	971.1	2.430
12/8/07	1007.3	180.0	1.5	329.6	0.700	1006.9	1008.3	9.2	1000.5	2.590
13/8/07	1008.6	var.	1.5	284.5	0.598	1007.5	1010.3	8.1	927.5	2.470
14/8/07	1009.4	var.	1.8	302.7	0.648	1008.2	1010.1	8.2	877.7	2.350
15/8/07	1008.8	180.0	1.2	297.3	0.617	1007.3	1010.0	7.1	859.4	2.230
16/8/07	1008.2	var.	1.1	293.3	0.609	1006.9	1009.4	6.7	858.4	2.260
17/8/07	1009.5	var.	1.4	307.1	0.668	1008.7	1010.1	8.3	878.7	2.430
18/8/07	1008.8	var.	1.6	310.1	0.660	1007.8	1010.1	10.4	892.2	2.420
19/8/07	1006.6	315.0	1.7	309.6	0.651	1005.7	1007.7	8.7	919.1	2.470
20/8/07	1004.8	180.0	1.6	272.7	0.559	1003.9	1006.4	8.8	852.3	2.250
21/8/07	1003.3	180.0	1.3	271.2	0.570	1001.4	1004.7	7.2	866.8	2.240
22/8/07	1004.5	var.	1.3	171.2	0.374	1003.1	1006.4	9.0	700.4	1.910
23/8/07	1008.1	180.0	0.6	207.1	0.453	1005.7	1011.2	6.0	768.0	2.000
24/8/07	1011.9	315.0	1.5	242.8	0.493	1010.4	1014.3	11.4	753.8	1.890
25/8/07	1014.6	315.0	1.2	261.2	0.524	1013.7	1015.7	6.3	786.5	1.950
26/8/07	1013.1	var.	1.0	263.1	0.541	1011.2	1014.5	7.3	792.8	2.050
27/8/07	1010.8	var.	2.6	276.9	0.565	1008.7	1012.5	11.0	829.7	2.200
28/8/07	1009.8	180.0	0.8	245.9	0.474	1009.3	1010.3	6.9	815.4	2.010
29/8/07	1009.2	180.0	1.4	326.2	0.678	1008.5	1010.1	12.7	810.2	1.980
30/8/07	1006.4	180.0	2.3	310.1	0.629	1005.1	1008.2	5.1	732.1	1.920
31/8/07	1005.5	var.	3.4	200.4	0.451	1004.9	1007.1	6.4	367.4	1.520



SETTEMBRE 2007 (medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/9/07	25.1	60.0	0.0	22.8	27.5	46.8	72.9
2/9/07	25.6	47.6	0.0	22.4	30.3	31.5	61.4
3/9/07	25.2	51.3	0.0	23.1	28.1	33.7	69.4
4/9/07	24.2	66.8	0.8	19.8	26.9	39.7	79.4
5/9/07	19.2	42.2	0.0	16.9	21.9	27.1	70.8
6/9/07	18.0	51.7	8.6	14.6	21.3	33.8	85.5
7/9/07	19.2	54.7	0.0	14.9	23.1	33.8	78.7
8/9/07	21.9	51.1	0.0	18.7	26.2	30.9	71.1
9/9/07	21.8	61.8	0.0	18.6	24.1	43.9	77.2
10/9/07	22.7	74.4	15.8	19.2	24.8	66.4	88.8
11/9/07	22.9	75.1	0.0	20.6	25.2	62.7	83.6
12/9/07	23.0	40.8	0.0	19.9	27.1	25.9	68.6
13/9/07	22.3	46.7	0.0	18.5	26.8	25.9	67.9
14/9/07	22.3	53.6	0.0	19.1	25.5	39.8	70.0
15/9/07	22.8	67.7	0.0	19.3	27.0	40.8	79.0
16/9/07	23.3	76.7	0.0	20.5	25.9	68.1	84.7
17/9/07	23.9	75.8	0.0	21.5	27.0	50.5	86.4
18/9/07	25.0	71.4	0.0	22.8	27.9	51.8	91.0
19/9/07	23.4	67.2	0.0	20.3	25.5	48.8	93.5
20/9/07	21.8	48.8	0.0	19.1	26.5	28.4	65.9
21/9/07	21.1	44.8	0.0	17.8	25.2	26.7	58.3
22/9/07	21.1	47.4	0.0	17.6	25.3	26.6	59.0
23/9/07	21.7	52.5	0.0	18.2	25.1	34.0	70.3
24/9/07	21.8	63.9	0.0	19.1	24.6	44.4	72.1
25/9/07	19.9	77.4	12.6	18.8	21.5	56.4	88.2
26/9/07	21.0	69.4	3.2	18.5	23.7	50.6	84.7
27/9/07	20.8	68.5	32.6	18.3	22.5	50.5	89.1
28/9/07	20.2	59.1	0.4	18.0	22.3	42.7	80.1
29/9/07	19.7	63.9	0.2	16.9	22.4	54.4	72.5
30/9/07	22.1	59.2	0.0	17.2	25.3	45.5	65.2

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura
 Min: 14.6°C il 6/9 alle ore 21.20
 Max: 30.3°C il 2/9 alle ore 12.50

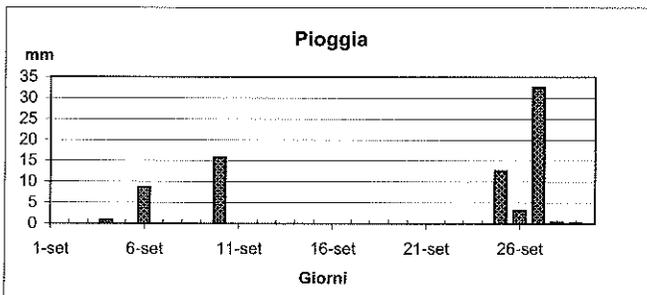
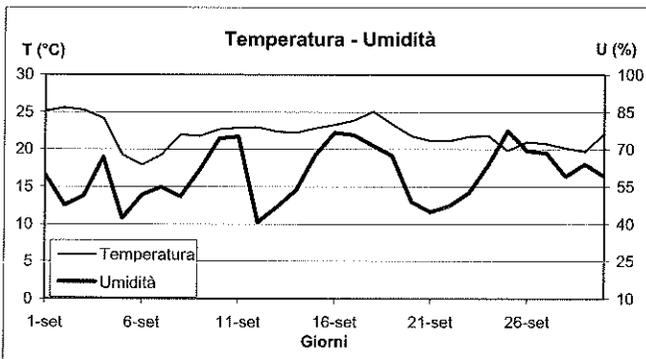
Umidità
 Min: 25.9% il 12/9 alle ore 13.30
 Max: 93.5% il 19/9 alle ore 2.10

Pressione
 Min: 1001.5 hPa il 27/9 alle ore 3.00
 Max: 1018.6 hPa il 22/9 alle ore 8.20

Velocità del vento
 Max: 20.8 m/s il 27/9 alle ore 19.50

Radiazione totale
 Max: 955.2 W/m² il 10/9 alle ore 11.50

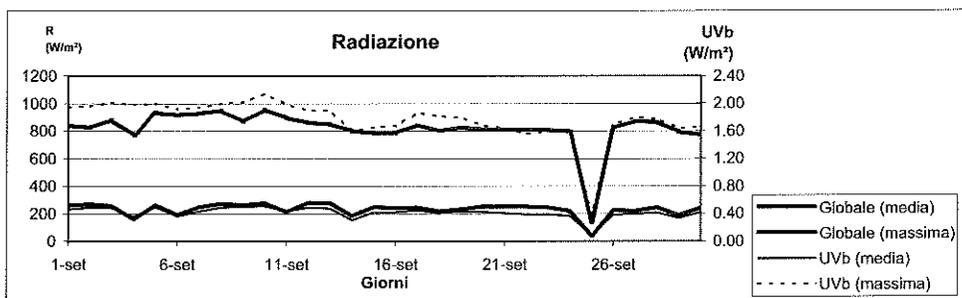
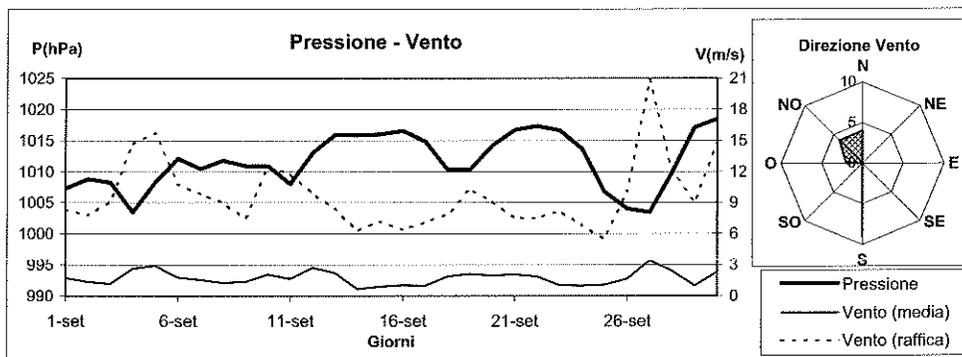
Radiazione UVb
 Max: 2.140 W/m² il 10/9 alle ore 11.50



SETTEMBRE 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/9/07	1007.3	180.0	1.7	258.9	0.459	1006.2	1009.4	8.3	839.8	1.950
2/9/07	1008.8	315.0	1.4	267.7	0.490	1007.5	1009.5	7.8	826.3	1.960
3/9/07	1008.2	180.0	1.2	255.0	0.484	1006.9	1009.4	9.1	861.5	2.010
4/9/07	1003.5	var.	2.6	160.4	0.352	1001.1	1007.6	14.7	772.4	1.980
5/9/07	1008.2	var.	2.9	263.5	0.497	1002.6	1013.1	15.7	931.5	2.000
6/9/07	1012.1	var.	1.8	190.9	0.360	1010.3	1013.2	10.8	916.9	1.920
7/9/07	1010.4	315.0	1.5	249.3	0.435	1009.7	1012.5	9.8	926.2	1.940
8/9/07	1011.8	315.0	1.3	273.0	0.485	1010.1	1012.5	9.0	949.7	2.000
9/9/07	1010.9	var.	1.3	261.9	0.503	1009.4	1012.5	7.5	866.4	2.020
10/9/07	1010.9	180.0	2.1	275.8	0.513	1009.6	1012.1	12.4	955.2	2.140
11/9/07	1008.0	180.0	1.7	210.7	0.432	1006.9	1010.7	11.8	897.2	1.990
12/9/07	1013.0	var.	2.7	279.2	0.491	1010.7	1016.2	9.9	859.0	1.900
13/9/07	1015.9	0.0	2.2	275.8	0.478	1014.8	1016.8	8.4	849.2	1.900
14/9/07	1015.9	var.	0.6	183.9	0.305	1015.0	1016.8	6.3	800.2	1.610
15/9/07	1016.0	var.	0.9	248.8	0.419	1014.9	1016.8	7.2	785.3	1.650
16/9/07	1016.5	var.	1.0	242.3	0.417	1015.5	1017.9	6.4	785.6	1.670
17/9/07	1014.9	180.0	1.0	244.4	0.444	1013.2	1016.8	7.1	841.2	1.860
18/9/07	1010.3	180.0	1.9	215.1	0.407	1008.2	1013.7	7.9	798.3	1.810
19/9/07	1010.3	var.	2.1	229.6	0.421	1008.2	1012.6	10.3	823.9	1.800
20/9/07	1014.2	0.0	2.0	252.5	0.422	1012.4	1017.1	9.1	810.7	1.680
21/9/07	1016.7	var.	2.1	252.9	0.402	1015.2	1017.6	7.5	811.8	1.640
22/9/07	1017.3	0.0	1.9	251.4	0.390	1016.0	1018.6	7.5	811.1	1.560
23/9/07	1016.6	var.	1.0	243.5	0.386	1015.5	1018.0	8.2	808.3	1.600
24/9/07	1013.6	180.0	1.0	218.9	0.363	1010.7	1016.2	6.8	796.7	1.580
25/9/07	1006.7	0.0	1.1	33.9	0.094	1004.5	1010.7	5.5	134.2	0.380
26/9/07	1004.0	270.0	1.6	223.5	0.380	1002.6	1004.8	10.1	820.1	1.690
27/9/07	1003.5	180.0	3.4	219.4	0.394	1001.5	1004.9	20.8	871.6	1.800
28/9/07	1009.9	270.0	2.4	242.6	0.412	1002.8	1015.6	12.0	864.4	1.770
29/9/07	1017.1	180.0	1.0	188.1	0.335	1015.6	1018.0	9.0	792.3	1.640
30/9/07	1018.4	315.0	2.3	241.1	0.420	1017.0	1021.2	14.7	771.0	1.650



OTTOBRE 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/10/07	23.1	45.3	0.0	19.8	28.4	30.4	68.6
2/10/07	22.3	60.6	0.0	19.6	26.1	37.8	81.2
3/10/07	21.8	72.4	0.0	19.2	26.8	52.0	83.1
4/10/07	21.8	78.6	0.0	19.2	25.5	63.3	87.7
5/10/07	22.0	77.4	0.0	19.8	24.7	67.8	84.8
6/10/07	21.3	74.0	41.8	17.9	25.5	53.3	90.1
7/10/07	19.7	75.5	9.0	18.0	22.9	62.8	88.6
8/10/07	20.3	62.5	0.0	18.3	23.4	54.0	72.5
9/10/07	20.2	63.5	0.0	17.6	24.2	50.4	73.5
10/10/07	19.0	73.3	6.6	17.7	23.0	60.2	84.3
11/10/07	18.8	64.6	0.0	17.3	23.1	50.1	74.6
12/10/07	18.8	63.1	0.0	16.6	22.2	50.7	75.0
13/10/07	19.3	59.3	0.0	17.0	23.9	42.8	78.5
14/10/07	16.8	40.7	0.0	14.7	20.4	28.4	57.1
15/10/07	16.7	45.6	0.0	13.7	22.0	31.4	56.9
16/10/07	18.3	52.4	0.0	13.8	24.2	36.7	68.6
17/10/07	18.7	62.3	0.0	15.9	23.1	45.9	74.3
18/10/07	18.6	75.2	14.6	16.5	20.9	62.3	83.9
19/10/07	15.8	57.3	1.6	13.4	18.7	39.5	87.9
20/10/07	12.6	42.5	0.0	11.4	15.4	31.1	49.1
21/10/07	9.1	63.2	7.8	7.6	11.6	45.1	78.0
22/10/07	11.3	62.3	0.0	9.1	15.1	47.9	77.1
23/10/07	13.4	60.8	0.0	10.7	17.8	44.9	71.3
24/10/07	14.6	66.2	0.0	12.3	18.2	55.8	73.8
25/10/07	15.6	71.4	1.0	13.6	19.3	61.2	79.5
26/10/07	20.0	61.8	0.2	16.5	26.8	31.2	79.3
27/10/07	19.1	62.3	0.0	17.2	22.8	50.6	75.0
28/10/07	18.5	70.8	0.0	16.6	22.9	52.8	85.1
29/10/07	18.1	78.3	0.0	16.1	21.8	60.7	89.8
30/10/07	19.7	65.7	0.0	17.0	23.4	54.0	82.1
31/10/07	18.8	73.5	9.2	17.4	21.6	65.1	87.5

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura
 Min: 7.6°C il 21/10 alle ore 11.10
 Max: 28.4°C il 1/10 alle ore 12.40

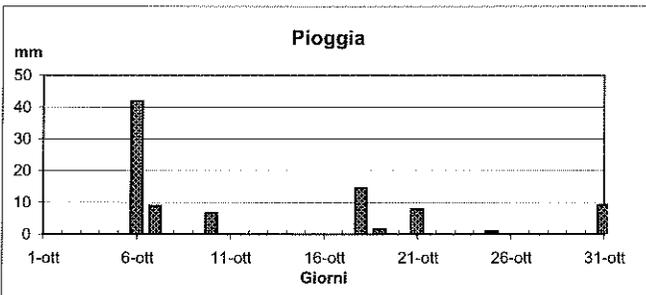
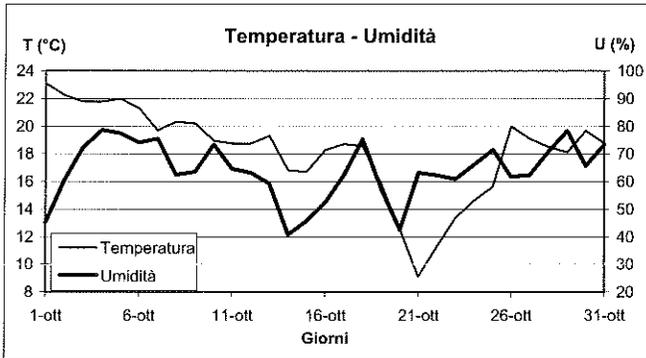
Umidità
 Min: 28.4% il 14/10 alle ore 15.10
 Max: 90.1% il 6/10 alle ore 21.20

Pressione
 Min: 996.6 hPa il 22/10 alle ore 5.50
 Max: 1020.7 hPa il 16/10 alle ore 9.20

Velocità del vento
 Max: 14.6 m/s il 19/10 alle ore 7.20

Radiazione totale
 Max: 852.8 W/m² il 8/10 alle ore 12.00

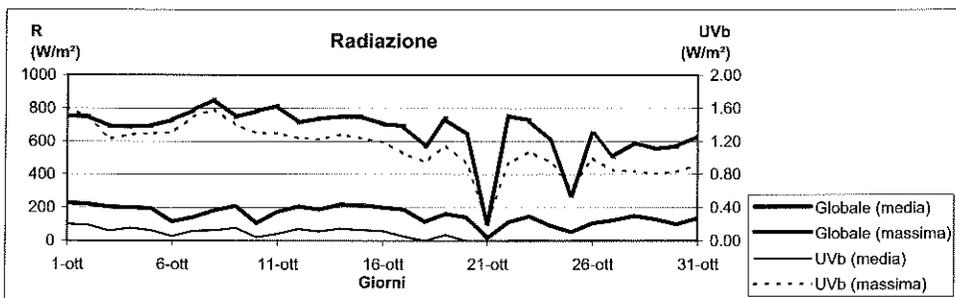
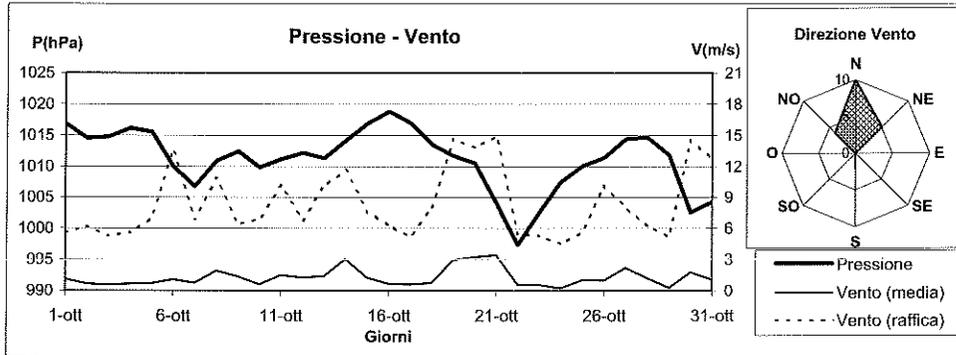
Radiazione UVb
 Max: 1.610 W/m² il 1/10 alle ore 12.00



OTTOBRE 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/10/07	1016.9	315.0	1.1	226.8	0.201	1015.5	1018.6	5.6	751.0	1.610
2/10/07	1014.5	var.	0.7	221.9	0.188	1013.7	1016.2	6.2	748.5	1.480
3/10/07	1014.8	var.	0.5	203.9	0.118	1014.1	1016.8	5.3	688.8	1.230
4/10/07	1016.2	var.	0.6	199.5	0.153	1015.4	1018.0	5.6	687.2	1.280
5/10/07	1015.5	var.	0.7	194.6	0.125	1014.3	1017.9	7.0	693.1	1.290
6/10/07	1010.0	180.0	1.1	115.1	0.056	1006.7	1014.4	13.6	727.6	1.310
7/10/07	1006.8	var.	0.7	140.4	0.118	1005.5	1009.5	6.9	786.4	1.500
8/10/07	1010.9	45.0	1.9	182.8	0.125	1009.5	1013.1	10.8	852.8	1.580
9/10/07	1012.4	0.0	1.3	209.2	0.153	1011.9	1013.7	6.4	745.5	1.400
10/10/07	1009.8	0.0	0.6	105.1	0.042	1008.2	1012.8	6.9	781.4	1.300
11/10/07	1011.2	0.0	1.5	173.8	0.083	1009.5	1013.8	10.1	814.2	1.300
12/10/07	1012.1	315.0	1.3	207.9	0.139	1011.1	1013.8	6.8	714.5	1.240
13/10/07	1011.3	var.	1.4	189.5	0.111	1010.8	1014.4	10.1	736.7	1.220
14/10/07	1014.1	45.0	3.0	218.6	0.146	1013.7	1016.2	11.6	750.7	1.280
15/10/07	1016.9	0.0	1.3	214.3	0.132	1016.2	1019.2	7.7	750.1	1.240
16/10/07	1018.8	315.0	0.7	199.9	0.118	1018.6	1020.7	6.3	704.6	1.190
17/10/07	1016.9	180.0	0.6	187.4	0.056	1015.5	1018.6	5.2	694.4	1.050
18/10/07	1013.5	var.	0.8	116.2	0.000	1011.3	1016.2	8.0	571.2	0.950
19/10/07	1011.7	45.0	3.0	163.5	0.069	1010.7	1013.8	14.6	733.6	1.150
20/10/07	1010.5	45.0	3.2	140.5	0.000	1008.9	1013.2	13.8	641.9	0.940
21/10/07	1004.1	45.0	3.4	18.8	0.000	999.9	1008.9	14.9	103.5	0.230
22/10/07	997.4	0.0	0.6	110.8	0.000	996.6	999.8	5.5	752.0	0.930
23/10/07	1002.5	var.	0.6	148.0	0.014	999.6	1006.4	5.3	729.2	1.080
24/10/07	1007.4	0.0	0.2	92.1	0.000	1005.8	1010.8	4.5	604.7	0.950
25/10/07	1010.0	0.0	1.0	53.5	0.000	1008.9	1011.4	5.7	271.7	0.640
26/10/07	1011.4	0.0	1.0	105.1	0.007	1010.7	1013.6	10.1	645.2	1.000
27/10/07	1014.3	0.0	2.2	123.3	0.000	1013.1	1016.2	8.1	511.6	0.850
28/10/07	1014.7	315.0	1.2	149.2	0.000	1014.3	1016.0	6.3	591.8	0.840
29/10/07	1011.8	var.	0.3	129.2	0.000	976.1	1015.0	5.2	554.1	0.810
30/10/07	1002.6	0.0	1.8	100.1	0.000	999.0	1008.9	14.5	568.7	0.830
31/10/07	1004.3	var.	1.1	137.1	0.000	999.0	1010.7	12.8	631.6	0.920



NOVEMBRE 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/11/07	16.1	68.6	10.2	14.4	17.7	62.0	79.9
2/11/07	15.9	62.9	0.0	14.2	19.1	51.4	70.4
3/11/07	16.7	58.8	0.0	13.7	21.5	41.9	70.3
4/11/07	16.6	62.4	0.0	13.7	19.7	49.1	71.1
5/11/07	15.7	54.1	0.0	12.5	19.1	38.6	70.9
6/11/07	13.9	56.6	0.0	11.1	16.2	38.2	67.0
7/11/07	14.4	49.3	1.2	12.2	17.4	30.2	72.5
8/11/07	15.0	59.9	0.4	11.3	17.9	48.7	70.7
9/11/07	16.6	70.4	5.8	11.5	18.4	59.5	80.6
10/11/07	12.7	43.4	0.0	9.7	15.3	20.5	76.9
11/11/07	15.0	62.4	0.0	11.8	17.0	51.0	76.0
12/11/07	15.1	67.8	0.8	12.5	18.1	41.5	87.4
13/11/07	13.6	43.1	0.0	10.7	18.1	26.0	55.6
14/11/07	13.0	70.6	14.6	10.1	15.7	55.0	88.9
15/11/07	10.9	66.3	2.6	9.7	12.6	54.9	80.8
16/11/07	8.9	74.3	12.6	6.9	10.4	59.2	86.8
17/11/07	8.7	69.2	5.0	7.2	10.0	62.7	79.9
18/11/07	8.7	69.3	1.0	7.5	10.1	62.5	76.3
19/11/07	9.6	61.8	0.0	6.1	14.2	41.3	75.4
20/11/07	11.0	59.8	0.0	7.8	14.5	44.4	69.4
21/11/07	12.3	63.8	0.0	8.7	15.8	56.3	70.5
22/11/07	14.8	62.4	0.0	11.2	19.1	53.0	75.0
23/11/07	17.6	62.5	0.0	13.7	20.8	50.1	75.8
24/11/07	18.1	70.8	0.0	15.8	20.0	53.7	86.7
25/11/07	17.1	82.5	0.4	14.1	19.9	60.6	91.9
26/11/07	18.5	78.0	0.0	16.5	20.2	58.6	91.3
27/11/07	14.8	64.0	0.0	12.2	16.9	48.5	91.3
28/11/07	13.3	44.1	3.6	9.5	16.5	32.3	77.4
29/11/07	9.7	84.2	14.0	8.8	10.8	76.3	90.4
30/11/07	13.2	85.6	7.2	10.0	15.4	80.0	89.9

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

Temperatura

Min: 6.1°C il 19/11 alle ore 5.30

Max: 21.5°C il 3/11 alle ore 12.30

Umidità

Min: 20.5% il 10/11 alle ore 13.30

Max: 91.9% il 25/11 alle ore 8.10

Pressione

Min: 992.1 hPa il 14/11 alle ore 17.40

Max: 1018.7 hPa il 21/11 alle ore 8.30

Velocità del vento

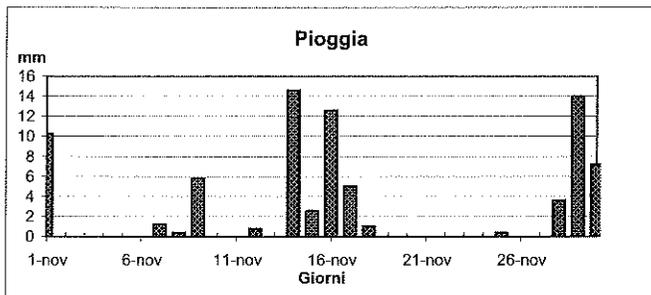
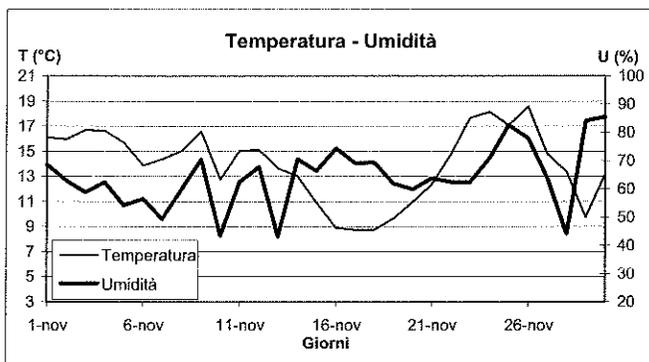
Max: 25.1 m/s il 14/11 alle ore 14.00

Radiazione totale

Max: 708.9 W/m² il 2/11 alle ore 13.10

Radiazione UVb

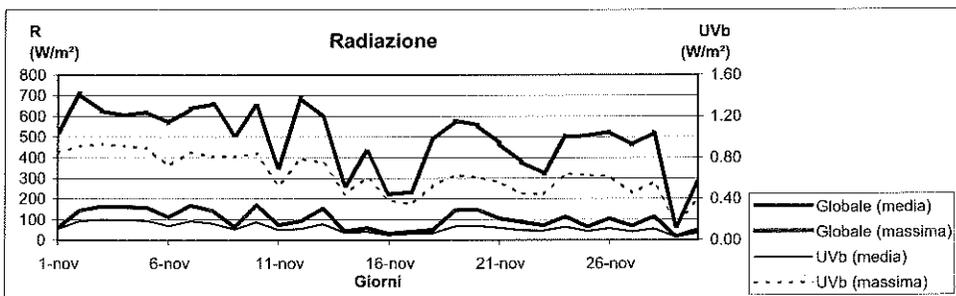
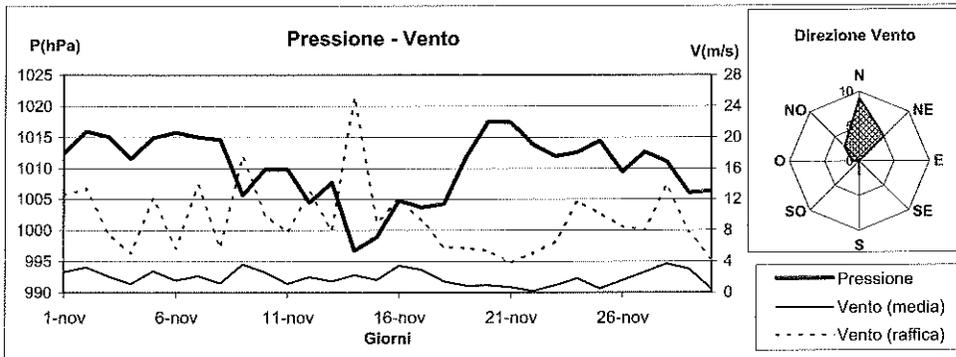
Max: 0.930 W/m² il 3/11 alle ore 11.30



NOVEMBRE 2007

(medie giornaliere)

Data	P(hPa)	DV(*N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/11/07	1012.3	45.0	2.6	59.9	0.110	1010.1	1015.3	12.6	525.0	0.850
2/11/07	1016.0	45.0	3.2	144.5	0.184	1015.0	1017.4	13.3	708.9	0.910
3/11/07	1015.1	0.0	2.1	162.6	0.199	1013.2	1016.8	7.6	624.2	0.930
4/11/07	1011.5	0.0	1.1	159.6	0.194	1009.5	1013.2	5.1	603.9	0.910
5/11/07	1014.9	45.0	2.8	158.2	0.188	1012.0	1018.0	12.1	620.2	0.890
6/11/07	1015.6	var.	1.6	110.9	0.135	1013.2	1018.0	5.7	569.0	0.720
7/11/07	1014.9	var.	2.1	167.9	0.184	1012.9	1016.8	13.8	636.2	0.850
8/11/07	1014.6	var.	1.2	140.5	0.163	1013.6	1016.2	5.8	658.1	0.810
9/11/07	1005.7	180.0	3.7	63.4	0.106	1000.3	1013.5	17.5	510.8	0.810
10/11/07	1009.8	315.0	2.6	169.2	0.177	1001.8	1012.6	10.0	650.1	0.830
11/11/07	1009.8	var.	1.2	73.2	0.099	1005.1	1012.0	7.8	348.2	0.530
12/11/07	1004.5	45.0	2.0	92.5	0.111	1002.6	1008.8	12.9	688.1	0.790
13/11/07	1007.7	0.0	1.5	154.0	0.157	1004.5	1009.9	8.0	596.0	0.750
14/11/07	996.7	270.0	2.2	43.4	0.070	992.1	1004.5	25.1	265.7	0.450
15/11/07	998.9	var.	1.7	59.6	0.082	993.6	1004.8	9.0	426.5	0.610
16/11/07	1004.8	0.0	3.4	30.2	0.048	1003.3	1007.1	12.1	220.7	0.380
17/11/07	1003.7	45.0	2.9	39.8	0.059	1002.7	1005.0	9.3	232.1	0.350
18/11/07	1004.2	0.0	1.5	50.3	0.064	1002.7	1007.0	5.9	486.9	0.530
19/11/07	1011.8	0.0	0.9	142.9	0.131	1007.0	1016.2	5.7	578.2	0.630
20/11/07	1017.5	315.0	0.9	145.3	0.136	1016.2	1018.7	5.4	558.0	0.610
21/11/07	1017.4	315.0	0.7	102.7	0.116	1016.0	1018.7	3.8	466.6	0.560
22/11/07	1013.8	var.	0.2	86.2	0.094	1012.1	1016.0	5.0	376.7	0.450
23/11/07	1011.9	var.	1.0	71.7	0.091	1010.7	1013.2	6.6	324.0	0.440
24/11/07	1012.5	180.0	1.8	113.1	0.128	1010.7	1015.6	11.7	501.3	0.640
25/11/07	1014.4	var.	0.5	63.9	0.087	1010.7	1016.8	10.2	504.3	0.630
26/11/07	1009.4	var.	1.6	104.8	0.113	1008.2	1012.0	8.5	524.4	0.620
27/11/07	1012.6	0.0	2.6	68.8	0.080	1011.3	1013.7	8.0	459.4	0.460
28/11/07	1011.1	0.0	3.7	113.2	0.109	1009.5	1013.2	13.8	518.4	0.560
29/11/07	1006.1	0.0	3.0	16.8	0.028	1004.5	1009.5	7.7	64.6	0.150
30/11/07	1006.3	var.	0.5	49.3	0.066	1004.2	1010.1	4.2	276.6	0.380



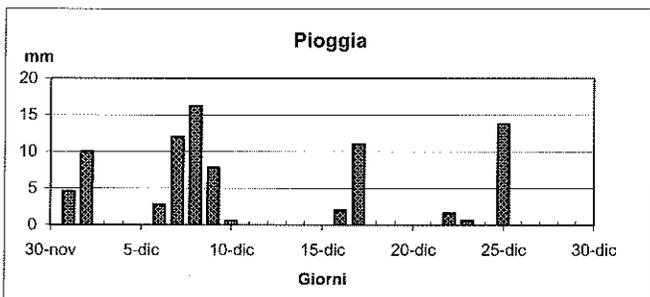
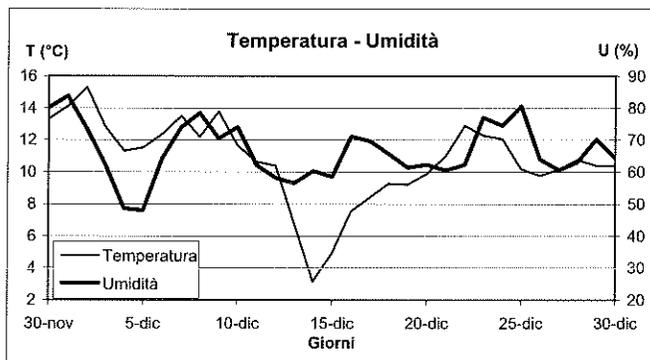
DICEMBRE 2007

(medie giornaliere)

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	T _{min} (°C)	T _{max} (°C)	U _{min} (%)	U _{max} (%)
1/12/07	13.3	80.2	0.0	10.8	16.1	65.9	90.3
2/12/07	14.1	83.8	4.6	12.1	15.5	78.4	89.6
3/12/07	15.3	73.6	10.0	12.0	16.9	65.8	83.3
4/12/07	12.8	62.4	0.0	10.6	15.5	40.1	81.1
5/12/07	11.3	48.7	0.0	8.6	14.6	32.2	65.7
6/12/07	11.5	48.1	0.0	8.0	15.0	39.5	57.2
7/12/07	12.4	64.2	2.8	8.5	15.3	46.7	88.4
8/12/07	13.5	74.1	12.0	10.1	15.9	42.2	91.3
9/12/07	12.2	78.4	16.2	9.6	15.7	66.8	92.4
10/12/07	13.8	70.5	7.8	10.4	16.0	59.1	82.2
11/12/07	11.6	74.0	0.6	9.5	15.1	59.5	87.4
12/12/07	10.6	62.2	0.0	8.9	12.6	51.7	70.3
13/12/07	10.4	58.1	0.0	8.3	13.7	43.2	69.0
14/12/07	6.8	56.5	0.0	3.5	9.5	44.1	71.4
15/12/07	3.2	60.3	0.0	1.5	5.5	46.0	72.9
16/12/07	4.9	58.4	0.0	1.6	7.8	45.2	67.4
17/12/07	7.6	71.2	2.0	6.7	8.7	60.4	76.9
18/12/07	8.4	69.6	11.0	6.7	11.1	61.6	80.9
19/12/07	9.3	65.7	0.0	7.4	12.8	54.9	74.2
20/12/07	9.2	61.4	0.0	6.5	13.8	42.3	70.0
21/12/07	9.9	62.3	0.0	5.4	14.8	44.0	73.9
22/12/07	11.0	60.5	0.0	7.7	15.4	45.9	69.6
23/12/07	12.9	62.3	1.6	10.4	16.2	53.4	82.3
24/12/07	12.3	77.0	0.6	10.7	14.4	67.7	84.1
25/12/07	12.1	74.5	0.0	10.6	15.0	65.1	81.6
26/12/07	10.2	80.6	13.8	8.7	12.7	72.0	90.1
27/12/07	9.8	64.0	0.0	8.0	13.3	47.5	75.4
28/12/07	10.2	60.7	0.0	7.9	14.2	43.6	69.3
29/12/07	10.8	63.1	0.0	8.1	14.4	50.3	73.2
30/12/07	10.4	70.2	0.0	7.5	15.1	54.9	78.8
31/12/07	10.4	64.3	0.0	8.4	13.8	55.1	69.7

MASSIMI e MINIMI ASSOLUTI

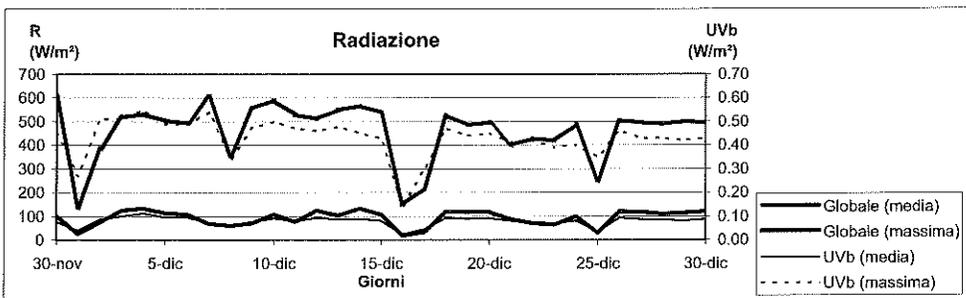
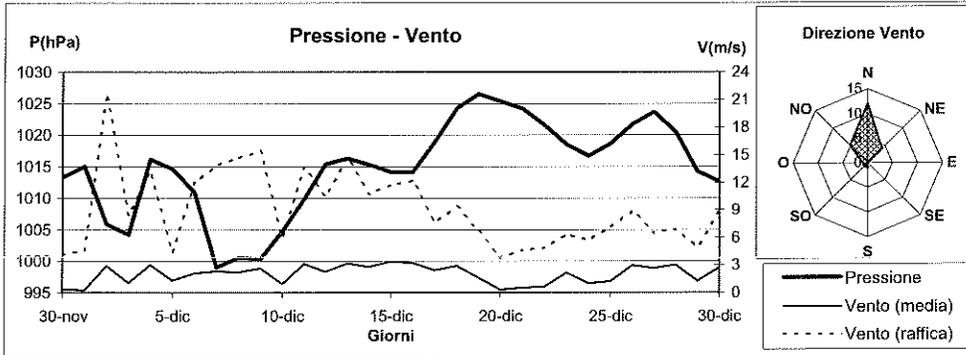
- Temperatura**
Min: 1.5°C il 15/12 alle ore 7.30
Max: 16.9°C il 3/12 alle ore 19.00
- Umidità**
Min: 32.2% 5/12 il alle ore 14.00
Max: 90.3% 1/12 il alle ore 6.50
- Pressione**
Min: 996.0 hPa 8/12 il alle ore 14.40
Max: 1028.4 hPa il 20/12 alle ore 10.20
- Velocità del vento**
Max: 21.6 m/s 3/12 il alle ore 21.00
- Radiazione totale**
Max: 0.550 W/m² 5/12 il alle ore 12.00
- Radiazione UVb**
Max: 610.6 W/m² il 1/12 alle ore 11.30



DICEMBRE 2007

(medie giornaliere)

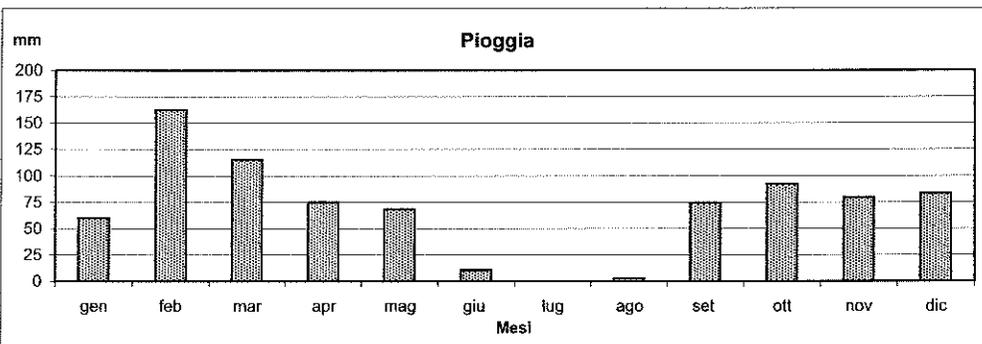
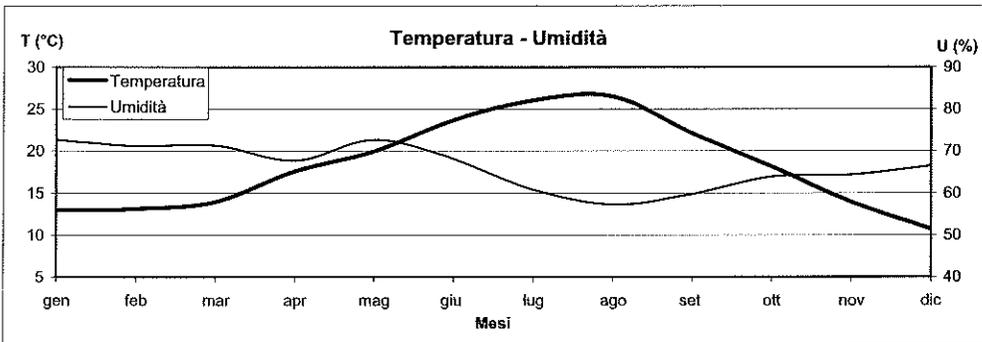
Data	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m ²)	UVb(W/m ²)	P _{min} (hPa)	P _{max} (hPa)	VV _{max} (m/s)	R _{max} (W/m ²)	UVb _{max} (W/m ²)
1/12/07	1013.3	var.	0.4	101.2	0.076	1010.1	1016.0	4.2	610.6	0.450
2/12/07	1015.0	var.	0.3	25.0	0.040	1013.2	1016.2	4.6	133.4	0.270
3/12/07	1005.9	var.	2.9	73.3	0.086	1000.2	1013.2	21.6	386.6	0.510
4/12/07	1004.2	0.0	1.1	123.4	0.100	1000.3	1012.6	8.4	517.9	0.510
5/12/07	1016.2	0.0	3.0	131.4	0.112	1012.8	1018.0	13.2	530.4	0.550
6/12/07	1014.6	315.0	1.3	113.2	0.095	1013.2	1016.8	4.4	503.1	0.490
7/12/07	1010.9	180.0	2.1	108.3	0.095	1004.8	1014.4	12.0	494.0	0.490
8/12/07	999.0	225.0	2.4	68.8	0.072	996.0	1004.5	13.9	605.1	0.540
9/12/07	1000.6	var.	2.2	59.9	0.061	996.7	1003.9	14.7	352.1	0.340
10/12/07	1000.3	270.0	2.6	70.2	0.077	997.1	1002.9	15.4	555.7	0.470
11/12/07	1004.7	0.0	1.0	107.3	0.090	1002.4	1007.6	6.0	591.4	0.500
12/12/07	1009.9	45.0	3.1	75.4	0.079	1007.6	1013.2	13.6	527.9	0.470
13/12/07	1015.4	0.0	2.3	123.5	0.093	1012.6	1018.0	10.5	511.8	0.460
14/12/07	1016.3	45.0	3.2	103.2	0.086	1015.0	1018.1	14.7	549.9	0.480
15/12/07	1015.3	45.0	2.8	132.3	0.089	1014.4	1016.3	10.8	566.3	0.450
16/12/07	1014.2	0.0	3.4	106.8	0.081	1012.6	1016.2	11.7	539.1	0.430
17/12/07	1014.2	45.0	3.2	18.5	0.022	1011.8	1017.5	12.2	149.6	0.140
18/12/07	1018.9	0.0	2.4	33.4	0.046	1016.8	1021.1	7.7	218.6	0.300
19/12/07	1024.3	0.0	2.9	120.6	0.092	1021.1	1027.1	9.3	525.8	0.470
20/12/07	1026.6	315.0	1.6	117.3	0.089	1025.9	1028.4	6.7	485.0	0.440
21/12/07	1025.3	var.	0.3	117.8	0.090	1024.7	1026.6	3.8	494.6	0.450
22/12/07	1024.2	var.	0.5	87.6	0.080	1022.9	1025.9	4.6	400.3	0.410
23/12/07	1021.6	var.	0.6	70.4	0.075	1020.4	1022.9	4.9	426.9	0.420
24/12/07	1018.5	315.0	2.2	64.5	0.069	1016.8	1020.5	6.3	418.9	0.390
25/12/07	1016.7	315.0	1.0	98.7	0.080	1015.6	1018.1	5.7	488.1	0.400
26/12/07	1018.7	0.0	1.2	29.7	0.034	1017.5	1020.0	7.1	248.3	0.350
27/12/07	1021.8	0.0	3.0	119.3	0.092	1019.9	1023.5	8.9	504.7	0.460
28/12/07	1023.7	0.0	2.6	117.8	0.087	1022.9	1024.7	6.5	496.3	0.430
29/12/07	1020.5	315.0	3.0	109.4	0.084	1018.0	1023.5	6.9	488.5	0.430
30/12/07	1014.3	0.0	1.3	113.2	0.080	1012.0	1017.8	5.0	498.9	0.420
31/12/07	1012.6	0.0	2.7	118.8	0.087	1012.0	1013.3	8.8	496.1	0.430

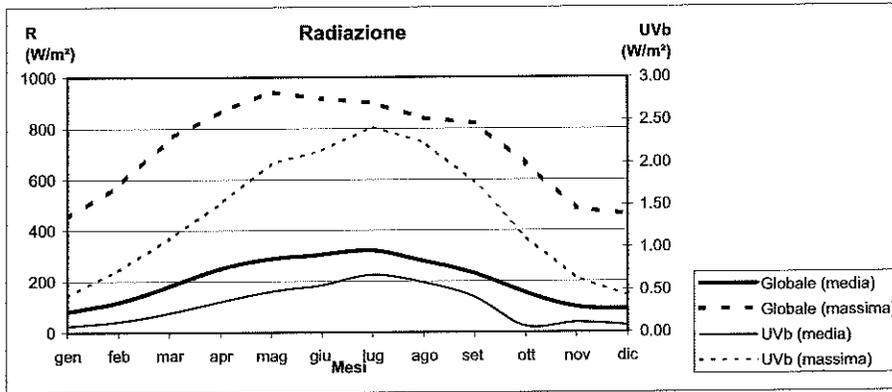
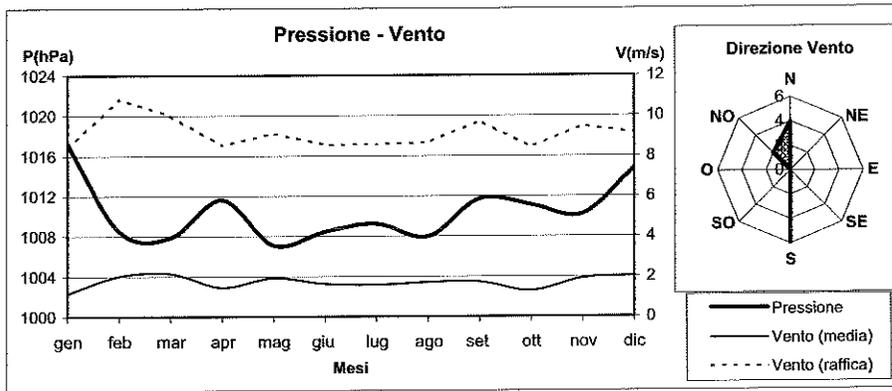


MEDIE MENSILI 2007

Data	T(°C)	U(%)	Pg(mm)	P(hPa)	DV(°N)	VV(m/s)	R(W/m²)	UVb(W/m²)
Gennaio	13.0	72.7	60.0	1017.3	315.0	1.1	82.9	0.077
Febbraio	13.1	71.2	162.6	1008.5	315.0	2.0	117.6	0.129
Marzo	13.9	71.4	115.0	1007.9	180.0	2.1	181.8	0.227
Aprile	17.6	67.7	75.0	1011.6	0.0	1.5	249.9	0.361
Maggio	20.0	72.7	68.4	1007.1	180.0	1.9	288.5	0.482
Giugno	23.7	68.0	10.8	1008.4	180.0	1.6	304.4	0.556
Luglio	26.1	60.8	0.0	1009.2	180.0	1.6	320.4	0.678
Agosto	26.5	57.3	2.8	1008.0	180.0	1.7	278.0	0.585
Settembre	22.1	59.7	74.2	1011.7	180.0	1.7	231.8	0.413
Ottobre	18.2	64.0	91.8	1011.1	0.0	1.3	154.1	0.069
Novembre	13.9	64.3	79.4	1010.2	0.0	1.9	98.6	0.117
Dicembre	10.7	66.5	83.0	1014.8	0.0	2.0	92.3	0.079
ANNO	18.2	66.4	823.0	1010.5	180.0	1.7	200.0	0.314

Data	Tmin (°C)	Tmax (°C)	Umin (%)	Umax (%)	Pmin (hPa)	Pmax (hPa)	VVmax(m/s)	Rmax(W/m²)	UVbmax(W/m²)
Gennaio	10.4	15.5	58.8	82.7	1013.5	1020.3	8.4	452.5	0.434
Febbraio	10.7	15.6	56.3	84.0	1005.7	1011.3	10.8	575.4	0.730
Marzo	11.7	16.5	57.3	82.8	1005.5	1010.4	10.0	759.6	1.106
Aprile	14.8	20.9	49.5	83.0	1009.5	1013.8	8.5	867.2	1.523
Maggio	17.3	23.0	55.3	85.2	1005.4	1009.2	9.1	942.6	1.985
Giugno	21.1	27.1	49.3	82.6	1007.1	1009.9	8.6	915.7	2.142
Luglio	23.2	29.6	39.4	77.4	1008.0	1010.7	8.6	898.3	2.415
Agosto	23.8	30.1	37.8	73.9	1006.7	1009.4	8.6	839.3	2.231
Settembre	19.1	25.2	42.1	76.2	1009.8	1013.8	9.7	819.9	1.770
Ottobre	15.9	22.1	49.0	77.3	1008.5	1013.8	8.4	662.5	1.117
Novembre	11.2	16.6	50.3	78.2	1007.6	1013.0	9.5	484.1	0.634
Dicembre	8.2	13.8	53.1	77.7	1012.5	1017.4	9.2	461.8	0.431
ANNO	15.6	21.3	49.8	80.1	1008.3	1012.8	9.1	723.2	1.377





Riepilogo mensile delle precipitazioni

Mese	Pioggia Totale mm	N. Totale giorni con pioggia	N. giorni con pioggia fino ad 1 mm	N. giorni con pioggia da 1.1 a 10 mm	N. giorni con pioggia da 10.1 a 20 mm	N. giorni con pioggia da 20.1 a 40 mm	N. giorni con pioggia da 40.1 a 60 mm	N. giorni con pioggia maggiore di 60 mm
Gennaio	60.0	11	1	8	2	0	0	0
Febbraio	162.6	14	1	6	0	4	0	0
Marzo	115	12	1	6	3	2	0	0
Aprile	75	8	2	3	2	1	0	0
Maggio	68.4	12	3	7	2	0	0	0
Giugno	10.8	3	2	1	0	0	0	0
Luglio	0	0	0	0	0	0	0	0
Agosto	2.8	1	0	1	0	0	0	0
Settembre	74.2	8	3	2	2	1	0	0
Ottobre	91.8	9	2	5	1	0	1	0
Novembre	79.4	14	4	6	4	0	0	0
Dicembre	83	12	2	6	4	0	0	0
Totali	823.0	104	21	51	20	8	1	0

Riepilogo mensile delle Tmin					Riepilogo mensile delle Tmax				
Mese	N. giorni con Tmin < 15°C	N. giorni con Tmin < 10°C	N. giorni con Tmin < 5°C	N. giorni con Tmin < 0°C	Mese	N. giorni con Tmax > 10°C	N. giorni con Tmax > 20°C	N. giorni con Tmax > 30°C	N. giorni con Tmax > 35°C
Gennaio	31	14	0	0	Gennaio	31	0	0	0
Febbraio	28	9	0	0	Febbraio	28	0	0	0
Marzo	31	9	0	0	Marzo	31	1	0	0
Aprile	18	0	0	0	Aprile	8	18	0	0
Maggio	1	0	0	0	Maggio	31	27	0	0
Giugno	0	0	0	0	Giugno	30	30	7	0
Luglio	0	0	0	0	Luglio	31	31	10	0
Agosto	0	0	0	0	Agosto	22	22	10	3
Settembre	2	0	0	0	Settembre	30	30	1	0
Ottobre	10	2	0	0	Ottobre	31	24	0	0
Novembre	28	11	0	0	Novembre	29	3	0	0
Dicembre	31	22	3	0	Dicembre	27	0	0	0
Totali	180	67	3	0	Totali	329	186	28	3

ISTRUZIONI PER LA REALIZZAZIONE DEI DATTILOSCRITTI¹

Il *Rendiconto* pubblica 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.

Le *Note* dovranno essere presentate su supporto cartaceo, in triplice copia, e su supporto magnetico (floppy disk o Cd-Rom) *esclusivamente in formato PDF*. La stesura dovrà essere conforme al modello che è riportato in *Appendice* al volume annuale: non sono ammesse modifiche al modello fornito. La trasformazione dei file nativi in formato PDF dovrà avvenire preferibilmente utilizzando Adobe Acrobat Distiller™, il file finale dovrà incorporare tutte i font utilizzati nel documento originario.

Le dimensioni della pagina sono così fissate: giustezza (lunghezza del rigo) mm 125, altezza della prima pagina (con esclusione della numerazione di pagina) mm 140, altezza delle pagine successive alla prima (con esclusione della numerazione di pagina) mm 190.

Ogni pagina, inclusa la prima, dovrà essere numerata progressivamente. I riferimenti bibliografici possono essere indicati nel testo numericamente, in ordine di citazione, o per autore, mantenendo lo stesso criterio di presentazione nella Sezione Riferimenti bibliografici (*References*). I riferimenti dovranno, in ogni caso, riportare nell'ordine: 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 lavoro.

La struttura del dattiloscritto, i caratteri da utilizzare, le loro dimensioni e le spaziature sono indicate negli esempi nelle pagine dell'*Appendice* che seguono.

¹ Una copia di queste istruzioni può essere scaricata all'indirizzo <http://www.liguori.it/areaautori/?c=normespeciali>, richieste di ulteriori informazioni possono essere inoltrate a helpdesk@liguori.it

I disegni di formule e grafici, contenuti in un rettangolo ideale del formato massimo di 125x190 mm comprendente la eventuale didascalia, non possono essere accettati se prodotti a mano libera, essi dovranno essere realizzati ad alto contrasto. Le fotografie, anche di grafici e disegni, devono essere riprodotte e incorporate nella pagina con una risoluzione minima di 300 dpi (punti per pollice). 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 relative didascalie non devono confondersi col testo. È consentita la presentazione delle fotografie e dei disegni in formato digitale solo nel caso in cui la scansione sia effettuata ad alta risoluzione (min. 300 dpi), in caso contrario si dovranno fornire gli originali che saranno scansionati a cura dell'editore.

I dattiloscritti non conformi alle norme previste non potranno essere accettati per la pubblicazione.

Saranno forniti gratuitamente 50 estratti, senza copertina, di ciascuna *Nota*, anche nel caso in cui il numero degli autori dovesse essere superiore a uno. Ulteriori estratti e/o la richiesta di una copertina personalizzata saranno a carico degli autori che ne dovranno fare esplicita richiesta all'atto della presentazione del dattiloscritto, per opportuna comunicazione preventiva all'Editore che inoltrerà agli interessati un preventivo di spesa (<http://www.liguori.it/servizi/?c=preprint>).

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:

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)

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)