

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI
IN NAPOLI

RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA
DELLE
SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXXIX. — (Anno CXI)

gennaio - dicembre 1972



NAPOLI
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322.568
1972

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI
IN NAPOLI

RENDICONTO
DELL'ACCADEMIA
DELLE
SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXXIX. — (Anno CXI)

gennaio - dicembre 1972



NAPOLI
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322.568
1972

.....

Effetti di una magnetizzazione rapida su fili di sostanze ferromagnetiche

*Nota del socio ordinario Antonio Carrelli
e dei proff. Carlo Luponio e Flavio Porreca*

(Adunanza dell'8 gennaio 1972)

RIASSUNTO. — Il presente lavoro è un'indagine sul processo di decadimento del flusso di induzione, in campioni ferromagnetici cilindrici, prodotto da una rapida variazione di campo magnetico, nell'ambito della teoria delle correnti indotte già sviluppata da Wwedensky [1] nella ipotesi di $\mu(t)$ costante in tutto il campione.

Gli esperimenti eseguiti forniscono informazioni nell'intervallo (10^{-5} - 10^{-2}) sec. e ci permettono di ricavare il valore della permeabilità relativamente al particolare processo in istudio; da queste prime ricerche si può ritenere che essa non si mantenga rigorosamente costante al variare del tempo.

SUMMARY. — This work concerns a research on the decay process of induction flux, in cylindrical ferromagnetic wires, which takes place when an external magnetic field changes abruptly. This study proceeds according to the theory developed by Wwedensky on eddy currents under the hypothesis in which $\mu(t)$ is constant through the whole sample.

The results we have obtained yield details in the range (10^{-5} - 10^{-2}) sec. and enable us to estimate the value of permeability of the sample in the process; from these first researchs we can deduce that the permeability is not strictly constant during the time changes.

Se in un solenoide si genera un campo magnetico con un tempo di salita dell'ordine di grandezza del microsecondo (fig. 1a), e si osserva la variazione di flusso Φ prodotta in una bobina situata nel suo interno, collegata inoltre all'ingresso di un oscillografo, si ottiene un segnale, che rappresenta la derivata temporale di Φ , mostrato schematicamente nella fig. 1b).

Una sostanza ferromagnetica di forma cilindrica contenuta nel solenoide, per effetto di questo campo si magnetizza longitudinalmente e contemporaneamente si sviluppano le correnti di Foucault che ritardano la propagazione del campo magnetico all'interno della sostanza.

Indicando con B_r ($\Phi = \int_0^r B_r 2\pi r dr$) l'induzione magnetica a distanza

r dall'asse del campione, si può prevedere [1] teoricamente la variazione ΔB_r al variare del tempo. Il calcolo è stato fatto nell'ipotesi che durante il rapido processo di magnetizzazione la permeabilità magnetica μ resti costante nel tempo e in tutti gli strati cilindrici elementari dei quali è costituito il cilindro ferromagnetico.

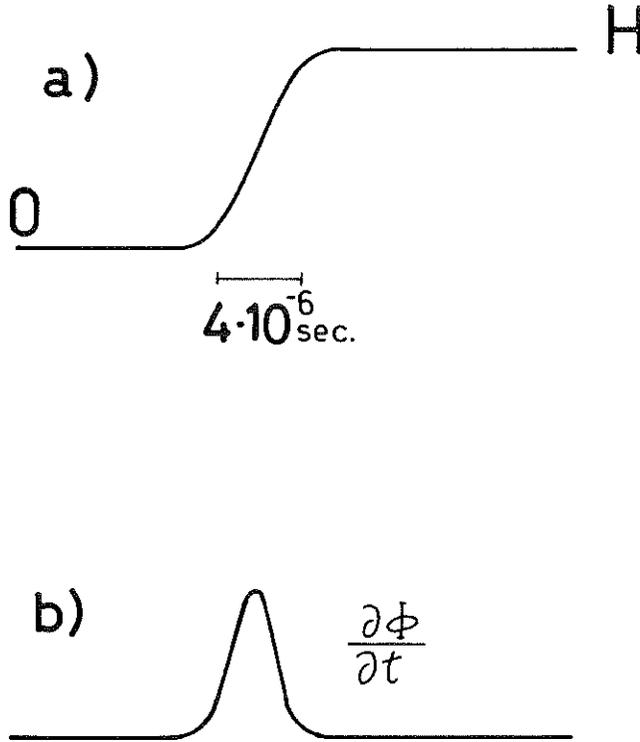


Fig. 1.

Introducendo la variabile ausiliaria $\xi = t/4\pi\sigma\mu^2$, dove σ è la conducibilità elettrica, WWEDENSKY [1] dimostra che l'espressione $\Phi(\xi)$ è la seguente:

$$(1) \quad \Phi(\xi) = 4 \Phi(0) \sum_1^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 \xi)}{\lambda_n^2}$$

In questa espressione λ_n rappresenta la radice n -esima dell'equazione di Bessel di ordine zero.

Dall'espressione (1), esplicitando rispetto a t , si possono ricavare le due funzioni $\phi_r(t) = \frac{\Phi(t)}{\Phi(0)}$ e $\frac{\partial\phi_r}{\partial t}$. I termini significativi delle serie che espri-

mono queste due funzioni sono solo i primi due; è quindi sufficiente confrontare essi con i dati sperimentali.

Le formule che a noi interessano sono quindi del tipo:

$$(2) \quad \psi_r(t) = a e^{-kt} + b e^{-k't}$$

$$(3) \quad \frac{\partial \psi_r}{\partial t} = c e^{-kt} + d e^{-k't}$$

nelle quali, introducendo i valori noti di λ_1 e λ_2 si ha:

$$\begin{array}{ll} a = & 0,69167 \\ c = & -0,31846/\mu\sigma r^2 \\ k = & 0,46043/\mu\sigma r^2 \end{array} \qquad \begin{array}{ll} b = & 0,13120 \\ d = & -0,31830/\mu\sigma r^2 \\ k' = & 2,42611/\mu\sigma r^2 \end{array}$$

In fig. 2 sono riportati in scala semilogaritmica, in funzione di $\xi = \frac{t}{4\pi\mu\sigma r^2}$

i grafici delle funzioni $\psi_r(\xi)$ e $\frac{\partial \psi_r}{\partial \xi}$ che sono funzioni « universali »:

qualsiasi sostanza ferromagnetica di forma cilindrica, sottoposta ad una rapida variazione di campo magnetico, dovrebbe magnetizzarsi in modo che le dette funzioni abbiano gli andamenti riportati. I grafici delle funzioni (2) e (3) devono invece essere tracciati a seconda dei valori particolari di k, k', \dots ossia, a parità di σ e r , a seconda dei valori della permeabilità.

I grafici dei rapporti $B_r/B_0 = \beta_r$ in funzione di ξ per gli strati cilindrici a distanza (0; 0,2r; 0,4r; 0,6r; 0,8r; r) dall'asse del campione, sono riportati in fig. 3; essi chiariscono il modo con cui il campo penetra all'interno del campione in direzione radiale al variare del tempo.

I grafici di β_r in funzione di α/r ($0 \leq \alpha \leq r$) riportati dal lavoro citato [1], sono stati tracciati in fig. 4 per i seguenti valori di ξ : 0,01; 0,03; 0,09; 0,27.

KLEMENCIC [2] e GILDEMEISTER [3], adoperando prevalentemente campioni piuttosto sottili, di diametri variabili da 0,16 mm a 1,74 mm, e misurando i tempi di decadimento dell'induzione mediante il galvanometro balistico e con l'uso di pendoli, hanno determinato per punti l'andamento sperimentale di Φ . Le loro curve sono in buon accordo con la curva « universale » (1); essi ottengono tale accordo assegnando ai campioni un opportuno valore per la permeabilità; per es., per un campione di Fe di diametro 1,74 mm, essi assegnano a μ il valore 145.

Esperimenti analoghi sono stati eseguiti dal BOZORTH [4] che, producendo rapide variazioni di campo magnetico, ha studiato l'andamento della

magnetizzazione col tempo su campioni filiformi di Permalloy; scopo della sua indagine è la ricerca di un ritardo nella magnetizzazione come già aveva osservato EWING [5] per la prima volta nel 1889. Per determinare i tempi

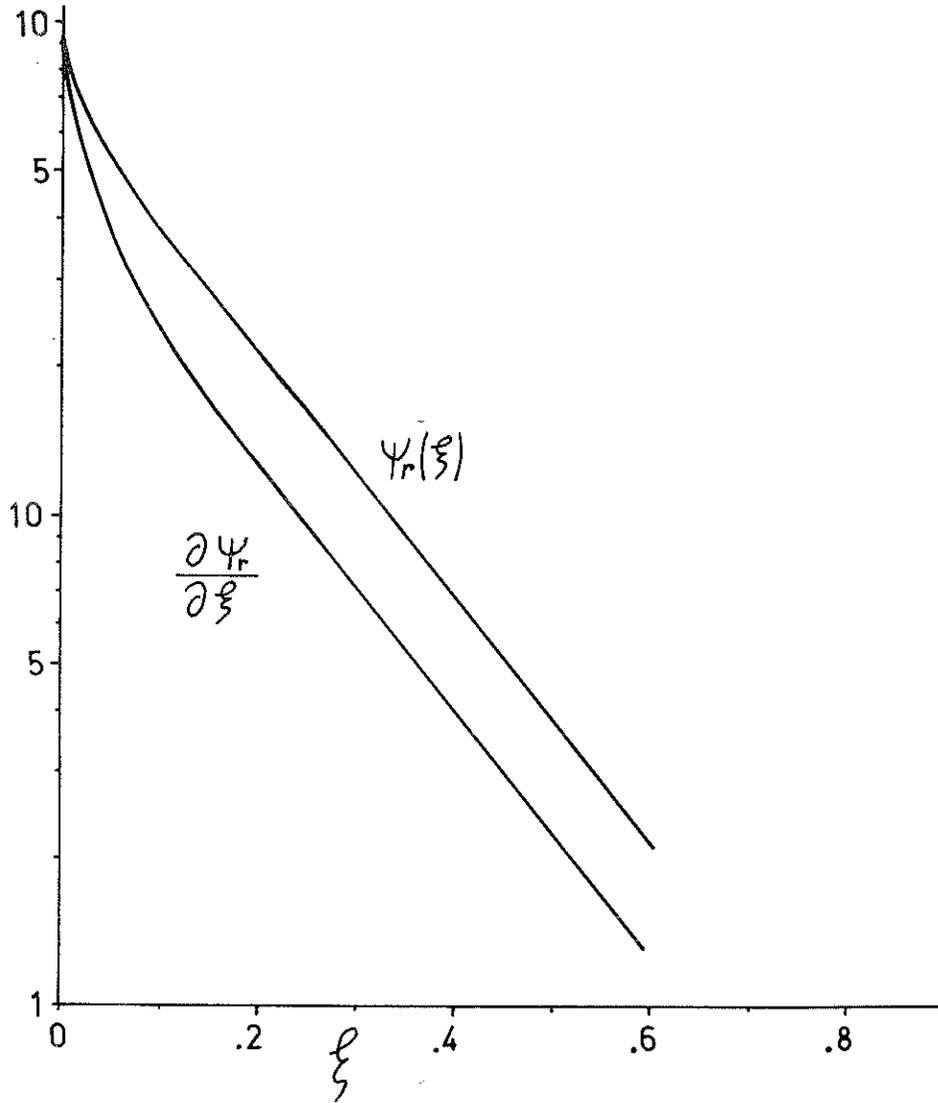


Fig. 2.

BOZORTH usa un metodo meccanico, per misurare le variazioni di magnetizzazione adopera un galvanometro balistico. Riferendosi al lavoro di Wwedensky giunge alla conclusione che per il Permalloy non è accettabile

l'ipotesi della presenza di una viscosità magnetica e interpreta i dati sperimentali come dipendenti dalle correnti indotte secondo la teoria di Wwedensky.

Il procedimento di BOZORTH differisce dal nostro, descritto nel seguito,

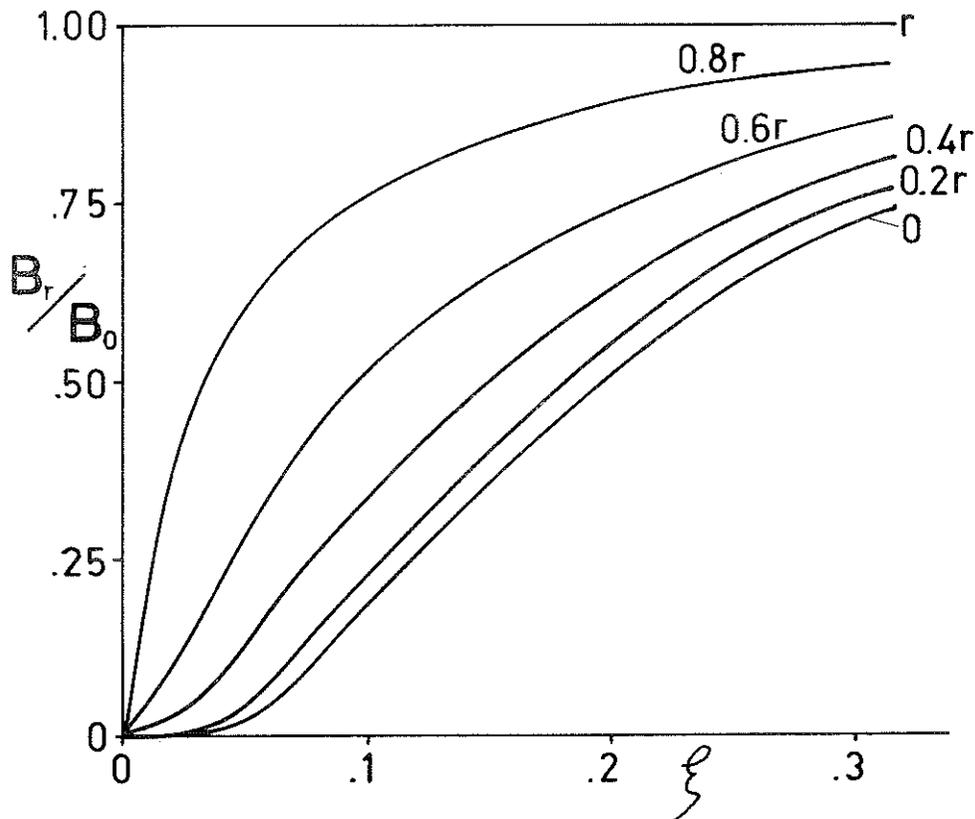


Fig. 3.

poiché l'Autore sottopone i suoi campioni a variazioni di campo via via crescenti.

Noi abbiamo studiato questo processo di magnetizzazione per variazione di campo piuttosto piccola ($\Delta H = 1,5$ oerst.) e sempre la stessa, prodotta nel tempo di 10^{-6} sec., adoperando sia campioni di Fe che di Ni che di altre leghe.

Il nostro dispositivo sperimentale è costituito da una coppia di solenoidi identici, ognuno dei quali fornisce un campo di 27 oerst/amp.; per tali solenoidi il rapporto diametro/lunghezza = 0,033. Essi sono sullo stesso asse in modo che esiste tra i due una zona ove i campi sono in opposi-

zione; in tale zona si pone un pick-up costituito da una bobina lunga 1,9 mm di 100 spire di diametro medio 23 mm. Tale bobina in condizioni di perfetto compenso dei due campi magnetici non dovrebbe segnalare alcuna variazione di flusso; nelle nostre condizioni sperimentali si osserva tuttavia una piccola variazione di flusso, quando la sensibilità di deflessione verticale dell'R.C.O. è molto elevata ($0,05 \times 10^{-3}$ V/d).

Il campo impulsivo è stato prodotto dalla corrente ottenuta chiudendo un interruttore di mercurio, tenuto sotto vuoto spinto, connesso ad un

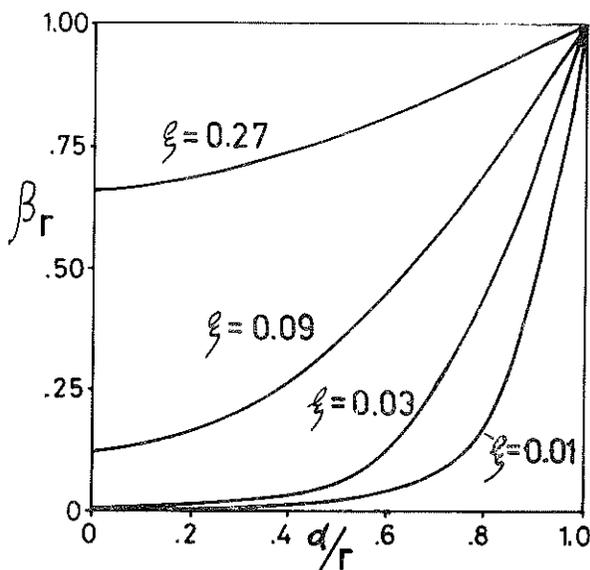


Fig. 4.

alimentatore tipo SELO. Il tempo di salita, misurato con l'R.C.O. Tektronix tipo 585, risulta di $4 \cdot 10^{-6}$ s.

Le esperienze si eseguono disponendo i campioni cilindrici in uno dei due solenoidi in una posizione per la quale si può essere sicuri che il campo è uniforme. Quando si genera il campo impulsivo la variazione che si osserva al pick-up rappresenta la variazione $\frac{\partial \Psi_r}{\partial t}$ del flusso di induzione dovuta al solo campione ferromagnetico.

Precedentemente si è detto che per effetto della chiusura dell'interruttore gli andamenti del campo e della sua derivata si ritengono quelli delle figg. 1a e 1b. In realtà il circuito che si collega all'R.C.O. è oscillante; la bobina ricevente ha parametri che determinano la frequenza di queste oscil-

lazioni che dipendono anche dai parametri elettrici (R, L, C) dei circuiti che la circondano.

Nella scala di tempi 0,2 microsec/div. si può chiaramente vedere (fig. 5) l'andamento smorzato delle oscillazioni del circuito ricevente; il loro periodo risulta di $0,24 \cdot 10^{-6}$ sec. ed abbiamo riscontrato, com'è da prevedersi, che esso varia se si cambiano i parametri R, L e C del circuito del pick-up.

Se invece si preleva il segnale in parallelo ad una piccola resistenza antiinduttiva posta in serie al circuito che produce l'impulso di corrente,

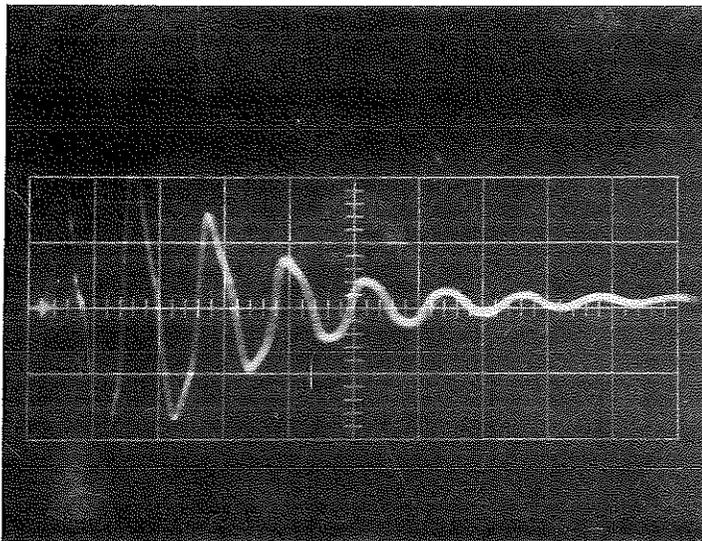


Fig. 5.

si nota una variazione aperiodica in $4 \cdot 10^{-6}$ sec. il campo $H(t)$ raggiunge il valore di 1,5 oerst. senza oscillazioni apprezzabili.

In tal modo si realizzano abbastanza bene le condizioni della fig. 1a.

D'altra parte, nel periodo di tempo di circa $4 \cdot 10^{-6}$ sec. (tempo di salita di $H(t)$), una pellicola esterna del campione spessa 0,16 mm circa, si magnetizza appena del 3%; gli strati più interni si magnetizzano con percentuali rapidamente decrescenti quanto più sono prossimi all'asse del campione. Tutto ciò appare chiaro dalla fig. 3, e ci permette senza meno di trascurare le inevitabili irregolarità del transiente nel fenomeno in istudio.

Premesso ciò si passa ad eseguire l'esperimento sul campione di Fe di 0,8 mm. di diametro, che è il più sottile a nostra disposizione.

È stata nostra prima cura stabilire se si hanno fenomeni di isteresi quando il campo è incrementato di $\Delta H = 1,5$ oerst. e cioè se i segnali che si ottengono per $\partial \Psi_r / \partial t$ sono gli stessi sia per $\Delta H > 0$ che per $\Delta H < 0$.

A tale scopo si sono eseguite esperienze con un impulsatore di segnali rettangolari che fornisce impulsi di corrente con una frequenza di 100 Hz.

Si ottiene, sia per il Fe che per il Ni (diam. 0,8 mm), che i segnali simmetrici osservati sono uguali.

Eseguendo l'esperienza su un campione di Fe non magnetizzato, si ottiene per $\partial\Psi_r/\partial t$ l'andamento della fig. 6. Nel grafico di fig. 7 si confronta tale andamento con la curva teorica tracciata in base alla formula (3) quando in quest'ultima si pone $k = 6,444 \cdot 20^3 \text{ s}^{-1}$ e $k' = 3,395 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$.

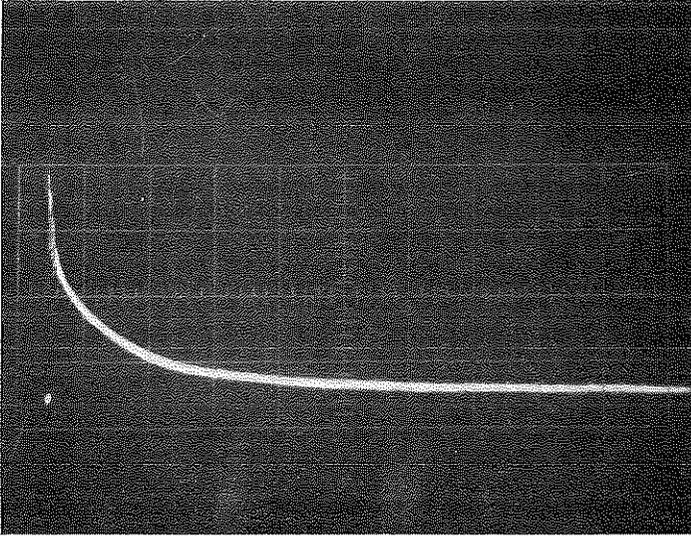


Fig. 6.

L'accordo è ottimo per valori di $t > 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$. Noti k, k', σ e r si ricava per la permeabilità μ il valore 447. Questo valore, ricavato indirettamente, non si discosta, almeno come ordine di grandezza, da quello che si ottiene con misure statiche. Tuttavia è da tener presente che il processo di magnetizzazione avviene in modo nettamente distinto nei due casi.

Se si analizza l'andamento della curva sperimentale per i valori di t compresi nell'intervallo $0,02 \div 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$, si osserva una netta discrepanza tra teoria ed esperienza.

Adoperando campioni di Ni (99,98% Ni) di diam. 0,8 mm si ottiene il segnale della fig. 8. Il risultato è analogo a quello già ottenuto per il Fe: in scala semilogaritmica il grafico di $\partial\Psi_r/\partial t$ è una retta per $t' > 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$, mentre per $t < t'$ si osservano deviazioni. Dalla pendenza della retta, ponendo nella formula (3) $\sigma = 1,1 \cdot 10^3 \text{ u.e.m.}$ si ricava il valore 145 per la permeabilità del Ni.

Per i campioni di Ni si presenta tuttavia un'altra particolarità; come già detto le oscillazioni del circuito del pick-up, dipendenti dai parametri elettrici R, L e C della bobina ricevente, si smorzano in 2.10^{-6} sec.; tali

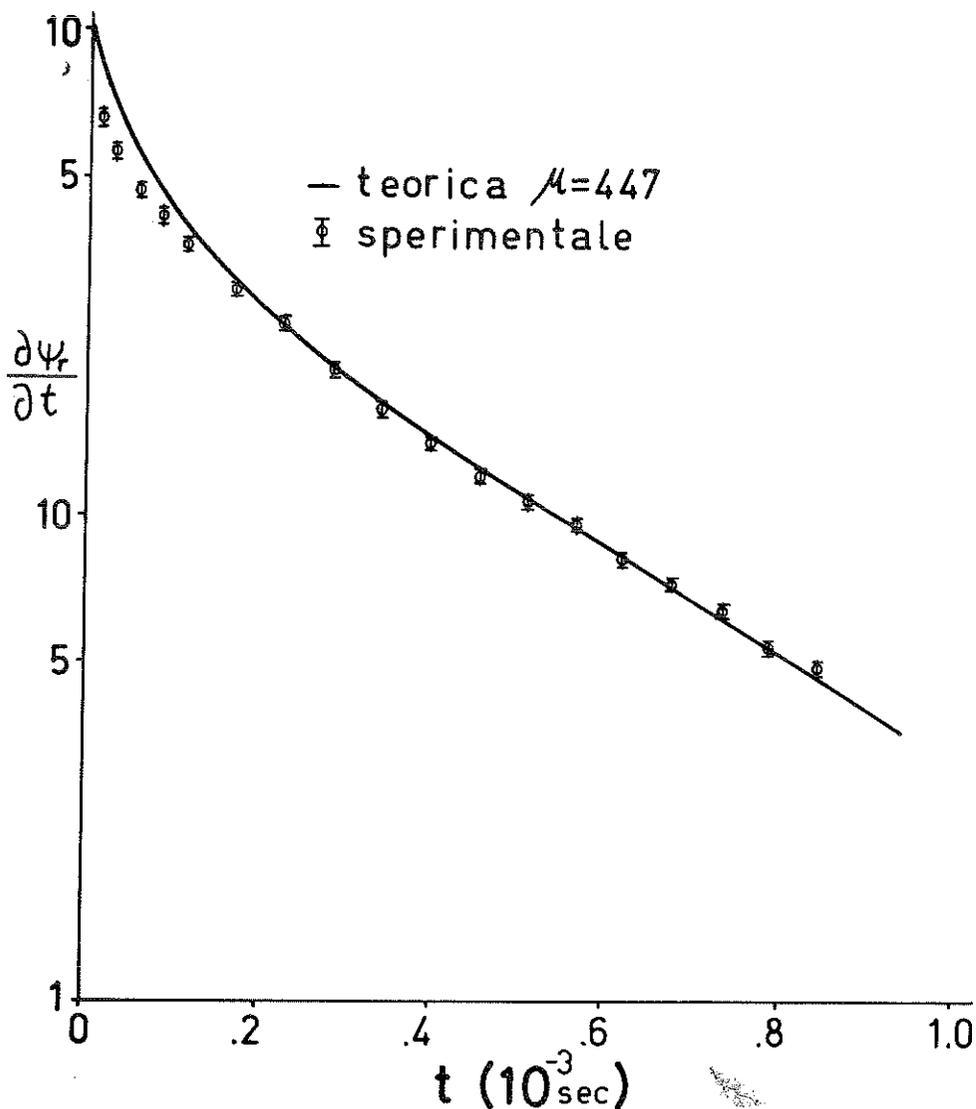


Fig. 7.

oscillazioni si osservano nei segnali di magnetizzazione del Fe (fig. 6) nei primi istanti. Introducendo invece il campione di Ni il segnale (fig. 8) presenta oscillazioni molto meno smorzate; per $t = 1,5 \cdot 10^{-3}$ sec. esse sono ancora visibili.

Su tale particolarità si ritornerà in note successive.

Esperimenti condotti su fili di diam. 0,8 mm della lega T₂ (95% Ni; 5% Al) e della lega 52 (51% Ni; 49% Fe) forniscono risultati analoghi; ossia si osservano, come è da prevedersi, diverse pendenze della retta in scala semilogaritmica e diversi tempi di smorzamento delle oscillazioni.

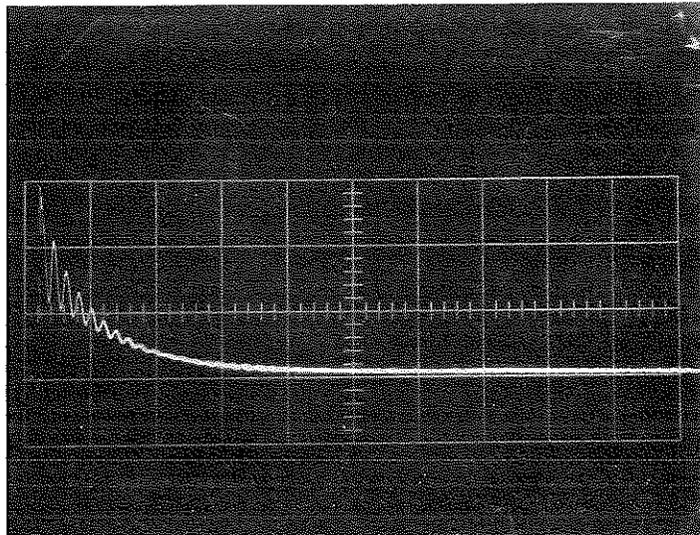


Fig. 8.

Si conclude che, in linea di massima, le esperienze accordano con la teoria a prescindere dalle deviazioni che si osservano nell'intervallo (10^{-5} - 10^{-4}) sec.

In lavori successivi si procederà allo studio dell'andamento di $\partial\Psi_r/\partial t$ col tempo quando:

- a) varia lo stato di magnetizzazione del campione;
- b) varia il diametro del campione.

Si cercherà di indagare sulle oscillazioni del flusso osservate per le leghe.

BIBLIOGRAFIA

- [1] WVEDENSKY B. Ann. Physik. (4), **64**, 609-20 (1921).
- [2] KLEMENCIC J. Wied. Ann., **62**, S. 68 (1897).
- [3] GILDEMEISTER M. Ann. d. Physik., **23**, S. 401 (1907).
- [4] BOZORTH R. M. Physical Review., **32**, 124-132 (1928).
- [5] EWING J. A. Proc. Roy. Soc., A **46**, 269-286 (1889).

**Effetti di una dieta iperlipidica ed ipoprotidica
su alcuni aspetti morfologici del fegato di ratti castrati
e sottoposti ad ESH**

*Nota del prof. Augusto Biondi e del dott. Mario Cotugno
presentata dal socio ordinario Antonietta Orrù*

(Adunanza del 5 febbraio 1972)

RIASSUNTO. — È stato indagato sugli effetti provocati dalla dieta iperlipidica-ipoprotidica sul fegato di ratti castrati a 30 giorni e sottoposti ad ESH, prolungando il trattamento dietetico e stressante per 520 giorni.

Si è osservato all'esame istologico dei fegati degli animali trattati la presenza di profonde alterazioni: steatosi associata ad infiltrazione fibrotica e, a volte, zone di tessuto costituite da elementi profondamente diversi dai normali epatociti ed arieggianti l'aspetto adenomatoso.

SUMMARY. — The AA. have studied the effects of a diet high in lipid but low in protein content on the livers from 30 days old castrated and ESH-treated rats, both diet and stress treatments were protracted for 520 days.

By the histological examination of the livers from treated animals serious alterations were observed: a steatosis picture with fibrous infiltration, and sometimes tissue areas having an edematous aspect, constituted by elements which are deeply different from normal hepatocytes.

In precedenti esperienze [1], condotte su ratti alimentati, per un periodo di 420 giorni, con una dieta iperlipidica ed ipoprotidica, castrati in giovane età e sottoposti ad ESH a giorni alterni per tutto il periodo di trattamento, furono osservate evidenti modificazioni del parenchima epatico che mostrava nettissimi segni di una notevole steatosi, accompagnati da alterazioni del quadro biochimico.

Nella presente nota si riferiscono le modificazioni, osservate a livello morfologico, nel fegato di ratti tenuti nelle stesse condizioni dei ratti sopraccitati, ma per un periodo di tempo più lungo, cioè pari a 520 giorni; ciò allo scopo di mettere in evidenza l'eventuale evolversi delle alterazioni a carico del fegato.

MATERIALE E TECNICA.

Sono stati adoperati sessanta ratti maschi Wistar di 30 giorni di età, di essi 50 furono castrati, mentre gli altri 10 servivano come ratti normali di controllo. Dal momento della castrazione e per 520 giorni i ratti furono alimentati con una dieta così costituita: grassi animali (strutto) 40%, caseina 10%, amido 50% e opportunamente integrata da sali minerali e vitamine; inoltre, veniva applicato un ESH a giorni alterni ad ogni ratto.

Nel periodo di trattamento si è avuta una mortalità pari al 55%, più frequente negli ultimi quattro mesi (nelle precedenti esperienze durante le quali il trattamento fu continuato fino a 420 giorni, la mortalità fu invece del 35,5%).

Al termine del trattamento gli animali furono sacrificati ed una porzione di fegato, di ogni animale, dopo fissazione in formalina e successiva inclusione in paraffina, veniva tagliata in fettine da 50 micron di spessore, che venivano colorate con allume di Mayer ed Orange G [2].

RISULTATI.

Dall'esame dei preparati istologici è possibile rilevare vari aspetti anatomo-patologici di diversi gradi di lesione nel parenchima epatico, che non si riscontrano nel fegato dei ratti di controllo della stessa età.

1. - Nella foto (1-2) si evidenzia, oltre alla totale scomparsa del disegno lobulare, un notevolissimo grado di degenerazione cellulare, riprodotto completamente il quadro della steatosi avanzata; si nota, infatti, in moltissime cellule, un grosso vacuolo che occupa l'intero spazio citoplasmatico, mentre il nucleo è praticamente spinto alla periferia della cellula. In altre cellule questa lesione non è ancora progredita fino allo stadio di grosso vacuolo: vi si notano, invece, minutissime formazioni rotondeggianti che evidentemente confluiscono in tempi successivi, formano il vacuolo unico. In definitiva ciò che si osserva è una quasi totale degenerazione grassa del fegato.

2. - Nelle foto (3-4-5) si rilevano zone di tessuto in cui fibre connettivali a partenza perivasale, invadono a mo' di raggiera larghe zone circostanti formando in qualche punto strutture di tipo nodulare. Il tessuto epatico circostante mostra vari gradi di danno cellulare; a volte si notano modesti segni di rigenerazione e frequenti sono le cellule binucleate e piccoli focolai necrobiotici ricchi di polimorfonucleati. Nella grande parte

degli epatociti, la sostanza cromatinica si presenta lassa, con frequenti zone ipocromiche e spesso fenomeni di cariolisi.

3. - Nelle foto (6-7) si notano zone di tessuto neoformato a carattere infiltrativo le cui componenti cellulari non sembrano rappresentare epatociti in quanto sono notevolmente più piccole di questi ultimi. Tali elementi sono fittamente addensati, hanno un nucleo piccolo ed ipercromico nettamente delimitato e non sono riferibili a cellule epatiche rigeneranti (che sono, di norma, di dimensioni maggiori, hanno citoplasma più chiaro ed un più grosso nucleo, con aumento della sostanza cromatinica) taluni sono anche binucleati.

DISCUSSIONE.

È noto che i fattori dietetici sono ampiamente riconosciuti quali responsabili di numerose epatopatie ed in patologia una larga parte di responsabilità nella eziopatogenesi delle cirrosi epatiche è attribuita alla ingestione dell'alcool etilico, associata a scarso apporto di proteine [3-4].

Nelle nostre condizioni sperimentali sono stati realizzati vari fattori perturbatori del normale equilibrio metabolico e cioè: una dieta squilibrata nei suoi principi alimentari, la sottrazione all'equilibrio endocrino del testosterone ed ancora una stimolazione ripetuta del sistema nervoso, che come dimostrato in nostre precedenti esperienze [5-6-7] provoca fra l'altro una marcata iperfunzione surrenalica.

Tuttavia, non è stato aggiunto alla dieta nessun composto (del tipo etionina, alcool etilico, idrocarburi policiclici aromatici, antivitaminici) capace per suo conto di provocare lesioni epatiche [8-9] nè si è realizzato un deficit vitaminico alimentare in quanto l'apporto di vitamine del complesso B è stato assicurato mediante la somministrazione di un complesso polivitaminico del commercio.

È, quindi, abbastanza ragionevole ammettere che è possibile provocare nel ratto, stati steatosici evolventi verso condizioni cirrotiche quando si combinino la diminuzione della quantità di proteine, eccesso di lipidi neutri, mancanza di testosterone di cui è ben nota l'azione sulla biosintesi proteica, ed azione dovuta ad ESH.

L'osservazione di zone di tessuto epatico ad aspetto microcitico, come prima è stato illustrato, dà origine ad interessanti interrogativi poichè non ci risultano dalla bibliografia riferimenti e reperti di tale tipo in condizioni sperimentali quali quelle da noi realizzate. È però, forse possibile formulare alcune ipotesi circa un probabile meccanismo responsabile della presenza di un tessuto dall'aspetto adenomatoso ed infiltrativo.

È noto che il fegato normale esibisce, tra le altre attività, una capacità di metabolizzare idrocarburi insaturi policiclici che in piccolissime quantità si possono formare da processi biosintetici a partire dagli acidi colici, dal colestano e dal pseudo colestano.

In condizioni di deficit proteico si realizza una diminuzione del « pool » enzimatico e verosimilmente anche la capacità di idrolizzare i composti policiclici aromatici quali il benzopirene o il metilcolantrene, che presumibilmente si concentrano e comunque permangono per un periodo maggiore di tempo.

Inoltre, è da prendere in considerazione l'eccesso di lipidi e la esaltata biosintesi epatica del colesterolo, già osservate in precedenti esperienze [10] condotte con diete iperlipidiche; ciò può rendere sufficientemente conto di una qualche maggiore sintesi di idrocarburi a partire dal colesterolo. Questi due fattori insieme potrebbero essere responsabili delle alterazioni cellulari osservate.

Allo scopo di verificare la validità di tale ipotesi, sono in corso ricerche che in identiche condizioni sperimentali permettono lo studio dell'attività enzimatica epatica (enzimi metabolizzanti, idrocarburi policiclici aromatici e altri, che rivelano gli effetti sia della dieta, sia della sola castrazione ed ancora degli ESH).

BIBLIOGRAFIA

- [1] BIONDI, PIEROBON e ONESTO. Rend. Accad. Sci. Fis. e Mat., serie 4, Vol. XXXIII, pag. 416 (1966).
- [2] BECCARI e MAZZI. Manuale di tecnica microscopica. Edit. Vallardi, Como (1966).
- [3] CLYNN L. E., HIMSWORTH H. P. and LINDAN O. Brit. J. Exper. Path., **29** : 1 (1948).
- [4] GYORGY P., in Liver Injuri, Tr. Fifth Conf., Sept. 24-27 (1946; Tr. Eight Conf. Apr. 28-29 (1949); Tr. Elevent Conf. Apr. 30 and May 1, 1952. New York, Josiah Macy, Jr. Foundation.
- [5] BIONDI, BADOLATO e PIEROBON. Rend. Accad. Sci. Fis. e Mat., serie 4, vol. XXXII, pag. 116 (1965).
- [6] BADOLATO, BIONDI e CERRA. Rend. Accad. Sci. Fis. e Mat., serie 4, vol. XXXII, pag. 7 (1965).
- [7] BADOLATO, BIONDI e CERRA. Ric. Sci., **35** (II-B), 250-258 (1965).
- [8] ROGER DOUST. J. of Nat. Canc. Ist., Vol. 15, n. 5, pag. 1447, April 1955 Supplement.
- [9] POPPER M. e BRUCE C. J. of Nat. Canc. Ist., Vol. 15, n. 5, pag. 1597, April 1955 Supplement.
- [10] FORTI e BIONDI. Ric. Sci., **33** (II-B), 77-84 (1964).

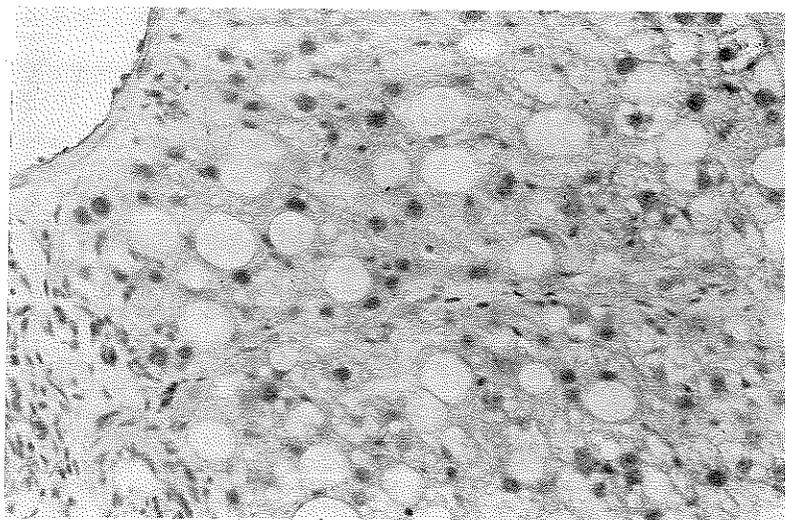


Foto 1. — 312 x (per la descrizione vedi testo).

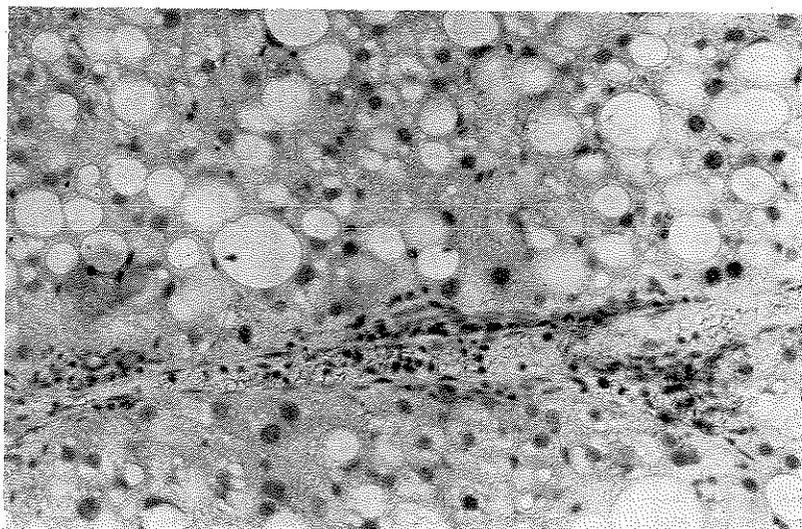


Foto 2. — 312 x (per la descrizione vedi testo).

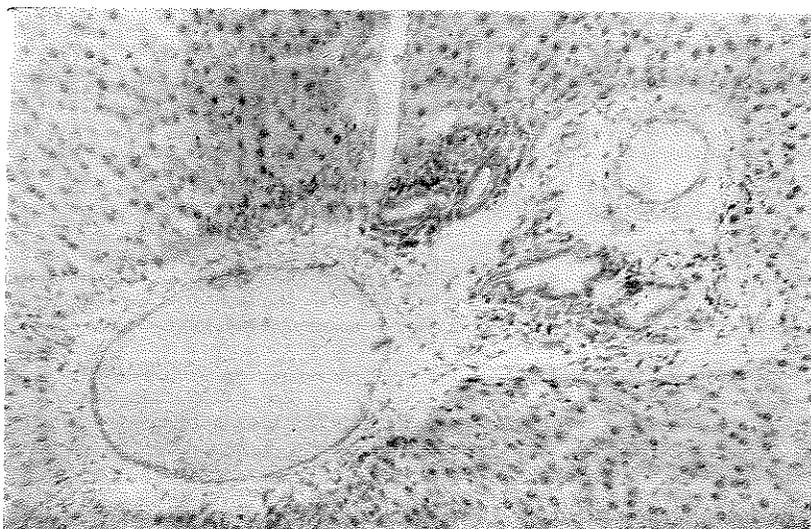


Foto 3. — 125 x (per la descrizione vedi testo).

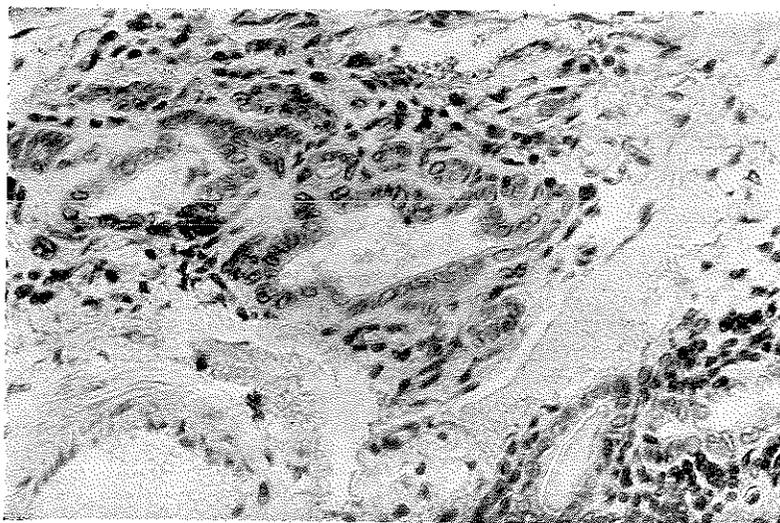


Foto 4. — 312 x (per la descrizione vedi testo).

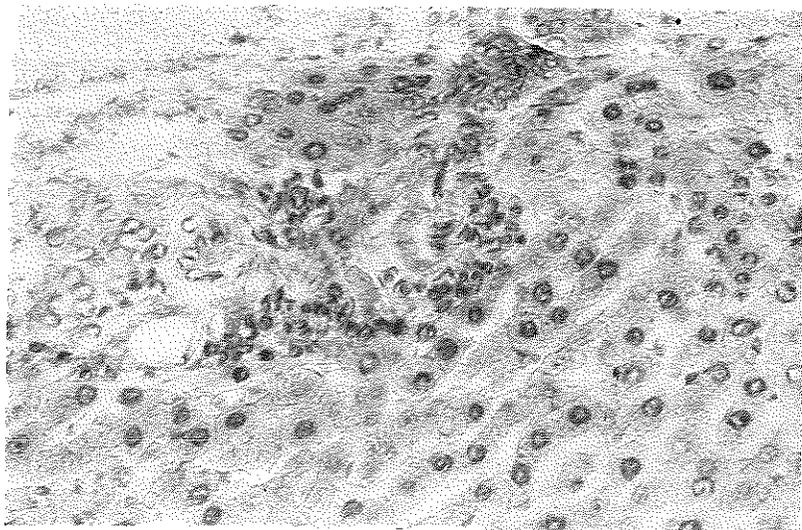


Foto 5. — 312 x (per la descrizione vedi testo).

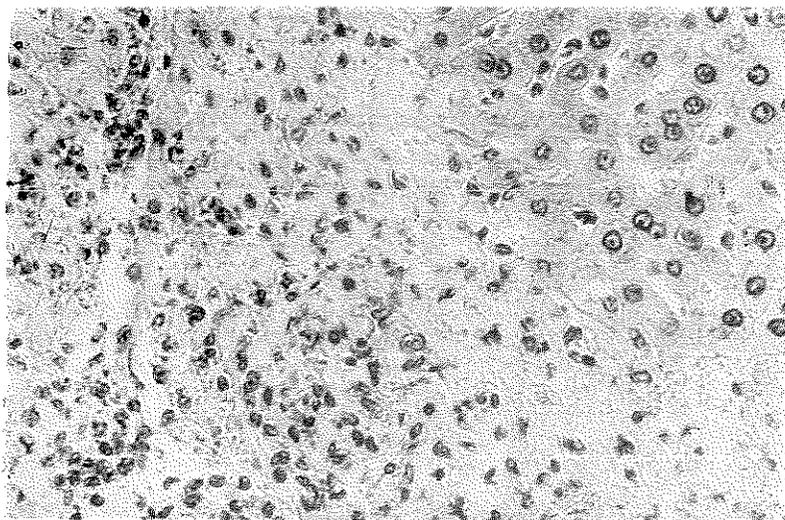


Foto 6. — 312 x (per la descrizione vedi testo).

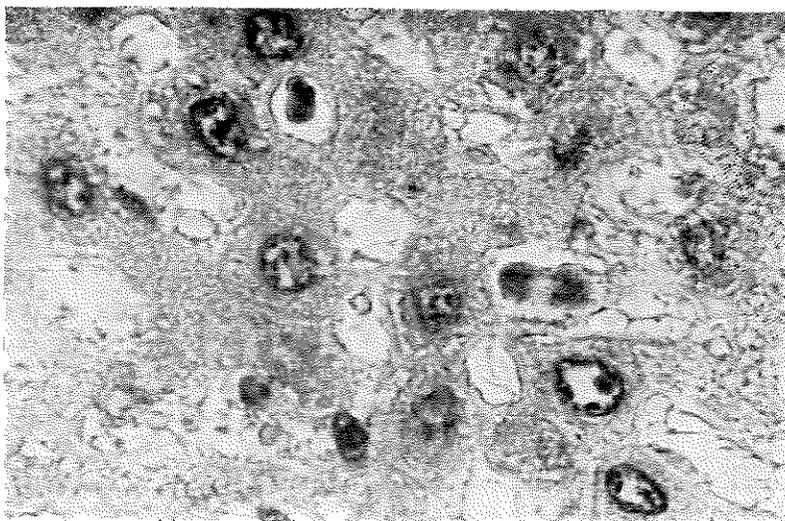
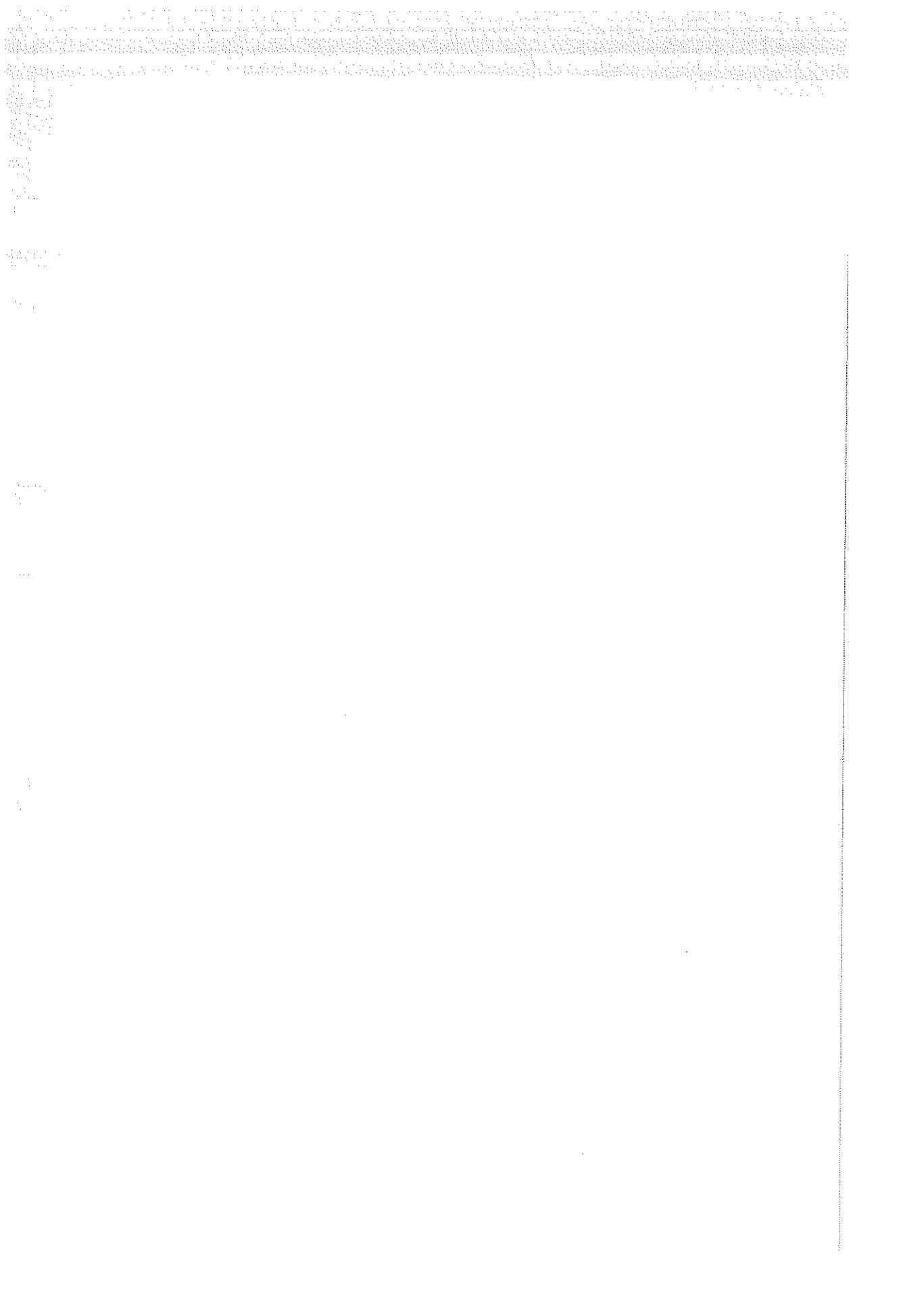


Foto 7. — 1250 x (per la descrizione vedi testo).



On a nonlinear integral equation

*Nota del prof. Mehmet Namik Öğuztoreli **
presentata dal socio ordinario Mauro Picone

(Adunanza del 5 febbraio 1972)

SUMMARY. — The solutions of the integral equation

$$(*) \quad x(t) + \sum_{i=2}^n a_i(t) x^i(t) = f(t) + \lambda \int_a^b K(t, \tau) x(\tau) d\tau$$

where $n > 2$, $a_i(t)$ ($2 < i < n$), $f(t)$ and $K(t, \tau)$ are known functions and λ is a parameter are studied.

RIASSUNTO. — In questa nota vengono considerate le soluzioni per un'equazione integrale di forma (*), dove $n > 2$, $a_i(t)$ ($2 < i < n$), $f(t)$ e $K(t, \tau)$ sono funzioni note, e λ è un parametro.

I. INTRODUCTION.

In this paper we consider a nonlinear integral equation of the form

$$(I.1) \quad x(t) + \sum_{i=2}^n a_i(t) x^i(t) = f(t) + \lambda \int_{\Delta} K(t, \tau) x(\tau) d\tau$$

where $\Delta = [a, b]$, $n \geq 2$, t is a real variable, $a_i(t)$ ($2 \leq i \leq n$), $f(t)$, and $K(t, \tau)$ are certain given functions continuous in Δ and $\Delta \times \Delta$, and λ is a parameter. Clearly Eq (I.1) reduces to the classical integral equation of Fredholm when $a_i(t) \equiv 0$ ($2 \leq i \leq n$). We assume that $f(t) \equiv 0$ in Δ .

* Department of Mathematics, University of Alberta, Edmonton 7, Alberta - Canada. This work was partly supported by the National Research Council of Canada under Grant NRC - A4345 through the University of Alberta.

Integral equation of the form (I. 1) occur in the study of the motion of water-ice interface in the melting of an ice block under certain auxiliary conditions.

In the next sections we shall investigate Eq (I. 1) first as a perturbation problem associated with the integral equation.

$$(I.2) \quad x(t) = f(t) + \lambda \int_{\Delta} K(t, \tau) x(\tau) d\tau$$

and, then, as a perturbation problem associated with the equation

$$(I.3) \quad x(t) + \sum_{i=2}^n a_i(t) x^i(t) = f(t)$$

The first of the above perturbation problems will be dealt with a theorem due to Professor G. Fichera *) to whom the author expresses his sincere tanks. To discuss the second problem we shall use a modified version of Fichera's theorem.

II. FICHERA'S THEOREM AND THE SOLUTION OF THE FIRST PERTURBATION POBLEM.

Let B be a Banach space (real or complex). Let L be a linear and continuous operator mapping B into itself. Let M be an operator mapping B into itself uniformly Lipschitzian in each ball $\|x\| \leq r$ of B, such that

$$(II.1) \quad \|Mx - Mx^*\| \leq q(r) \|x - x^*\|,$$

where $q(r)$ depends only on r . Assume that the equation

$$(II.2) \quad x = Lx + f$$

admits one and only one solution for each $f \in B$. Let $x = Rf$ be the solution of Eq (II. 2). By a fundamental theorem of Banach, the operator R is linear and continuous in B.

FICHERA's Theorem. Let f be in B. Let σ be an arbitrary positive number. Put $r = \sigma + \|Rf\|$. If

$$(II.3) \quad 0 < \varepsilon < \frac{\sigma}{\|R\| (q(r) \sigma + \|MRf\|)},$$

*) Personal communication.

then the equation

$$(II.4) \quad x = \varepsilon Mx + Lx + f$$

has one and only one solution in the domain

$$(II.5) \quad D(\sigma, f) = \{x \mid \|x - Rf\| \leq \sigma\}.$$

Proof. Clearly Eq (II.4) is equivalent to the equation

$$(II.6) \quad x = \varepsilon RMx + Rf.$$

Put

$$(II.7) \quad Tx = \varepsilon RMx + Rf.$$

Then we have

$$\begin{aligned} \|Tx - Rf\| &\leq \varepsilon \|R\| (\|Mx - MRf\| + \|MRf\|) \\ &\leq \varepsilon \|R\| (q(r)\sigma + \|MRf\|) < \sigma. \end{aligned}$$

by virtue of (II.3). Hence, T maps $D(\sigma, f)$ into itself. Further, let $x, x^* \in D(\sigma, f)$. Then we have

$$\begin{aligned} \|Tx - Tx^*\| &\leq \varepsilon \|R\| \|Mx - Mx^*\| \leq \varepsilon \|R\| q(r) \|x - x^*\| \\ &< \frac{\varepsilon \|R\| (q(r)\sigma + \|MRf\|)}{\sigma} \|x - x^*\|. \end{aligned}$$

Thus T is a contraction operator in $D(\sigma, f)$ according to the inequalities (II.3). This completes the proof of the theorem.

Now let B be the Banach space of all continuous on Δ equipped with the uniform norm. Let

$$(II.8) \quad L(x) = \lambda \int_{\Delta} K(t, \tau) x(\tau) d\tau$$

where $K(t, \tau)$ is a Fredholm kernel in $\Delta \times \Delta$, and let

$$(II.9) \quad M(x) = \sum_{i=2}^n A_i(t) x^i(t)$$

where $A_i(t) \in B$. If λ is not an eigenvalue of the kernel $K(t, \tau)$ then the equation

$$(II.10) \quad x(t) = \varepsilon \sum_{i=2}^n A_i(t) x^i(t) + \lambda \int_{\Delta} K(t, \tau) x(\tau) d\tau + f(t)$$

where $f(t) \in B$, has a unique solution in the ball $D(\sigma, f)$ by Fichera's theorem. Clearly, putting $a_i(t) = -\varepsilon A_i(t)$, Eq (II. 10) reduces to Eq (I. 1).

Let us note that Lipschitz coefficient $q(r)$ for the operator $M(x)$ defined by Eq (II. 9) increases indefinitely by r , and therefore becomes very small for large values of σ . Consequently, if $|a_i(t)| \geq m > 0$ for some i where m is a constant, then σ cannot be arbitrarily large.

III. THE SECOND PERTURBATION PROBLEM.

Let L and M be as in the Fichera's theorem. Consider the equation

$$(III.1) \quad x = \varepsilon Mx + \lambda Lx + f \quad (f \in B)$$

Let $\xi = \xi(t) \in B$ be a solution of the equation

$$(III.2) \quad x = \varepsilon Mx + f.$$

Then we have the following

Theorem. If

$$(III.3) \quad 0 < \varepsilon < \frac{1}{2q(2\|\xi\|)}, \quad |\lambda| < \frac{1}{4\|L\|}$$

then for each solution $\xi(t)$ of Eq (III. 2) there corresponds a unique solution of Eq (III. 1) in the ball

$$(III.4) \quad D(\xi) = \{x \mid \|x - \xi\| \leq \|\xi\|\}.$$

Proof. Consider the operator T_λ defined by the equation

$$(III.5) \quad T_\lambda x = \varepsilon Mx + \lambda Lx + f.$$

Since $\xi = \xi(t)$ is a solution of Eq (III. 2), we have $\xi = \varepsilon M\xi + f$, and therefore

$$T_\lambda x - \xi = [Mx - M\xi] + \lambda L(x - \xi) + \lambda L\xi$$

Hence we have

$$\begin{aligned} \| T_\lambda x - \xi \| &\cong [\varepsilon q(2\|\xi\|) + |\lambda| \|L\|] \|x - \xi\| + |\lambda| \|L\| \|\xi\| \\ &\cong [\varepsilon q(2\|\xi\|) + 2|\lambda| \|L\|] \|\xi\| < \|\xi\| \end{aligned}$$

by virtue of the inequalities (III. 3). Thus T_λ maps $D(\xi)$ into itself. Further, for any $x, x^* \in D(\xi)$ we have

$$T_\lambda x - T_\lambda x^* = [Mx - Mx^*] + \lambda L(x - x^*)$$

and therefore

$$\begin{aligned} \| T_\lambda x - T_\lambda x^* \| &\cong [\varepsilon q(2\|\xi\|) + |\lambda| \|L\|] \|x - x^*\| \\ &< [\varepsilon q(2\|\xi\|) + 2|\lambda| \|L\|] \|x - x^*\| \end{aligned}$$

Since $\varepsilon q(2\|\xi\|) + 2|\lambda| \|L\| < 1$, T_λ is a contraction operator in $D(\xi)$. This proves the assertion.

If the operator M is defined by Eq (II. 9), and L is defined by

$$(III.6) \quad Lx = \int_{\Delta} K(t, \tau) x(\tau) d\tau$$

and if $a_i(t) = -\varepsilon A_i(t)$, we see that Eq (I. 1) admits a unique solution in the neighborhood of each solution $\xi = \xi(t)$ of Eq (III. 2) if ε and λ satisfy the conditions (III. 3).

IV. CONSTRUCTION OF THE SOLUTIONS.

Since the operator T_λ depends on the parameter λ analytically in $D(\xi)$, the fixed point of T_λ , that is the solution of the equation $T_\lambda x = x$, is analytic in λ for $|\lambda| < \frac{1}{4\|L\|}$ and $t \in \Delta$. In particular, the solution $x(t, \lambda)$ of Eq (I. 1) can be represented by a power series in λ of the form

$$(IV.1) \quad x(t, \lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} u_j(t).$$

Making use of the equalities

$$(IV.2) \quad u_j(t) = \left. \frac{\partial^j u(t, \lambda)}{\partial \lambda^j} \right|_{\lambda=0} \quad (j = 0, 1, 2, \dots)$$

we can easily determine the functions $u_j(t)$.

Clearly, $u_o(t)$ satisfies Eq (I. 3) since $x(t, 4) = u_o(t)$ and Eq (I. 1) reduces to Eq (I. 3) for $\lambda = 0$. Let $u_o = \xi(t)$ be a solution of Eq (I. 3). Then, by differentiating successively Eq (I. 1) with respect to λ and putting $\lambda = 0$, we find the recursive system

$$\left[1 + \sum_{i=2}^n i a_i(t) \xi^{i-1}(t) \right] u_1(t) = \int_{\Delta} K(t, \tau) (\tau) d\tau,$$

$$(IV.3) \quad \left[1 + \sum_{i=2}^n i a_i(t) \xi^{i-1}(t) \right] u_2(t) + \sum_{i=2}^n i(i-1) a_i(t) \xi^{i-2}(t) u_i^2(t) \\ = 2 \int_{\Delta} K(t, \tau) u_1(\tau) d\tau$$

Hence, if

$$(IV.4) \quad 1 + \sum_{i=2}^n i a_i(t) \xi^{i-1}(t) \neq 0$$

for $t \in \Delta$, then all $u_i(t)$'s are uniquely determined by Eqs (IV. 3).

Let us note that the equality

$$(IV.5) \quad 1 + \sum_{i=2}^n i a_i(t) \xi^{i-1}(t) = 0$$

can hold if and only if the Sylvester determinant of Eqs (I. 3) and (IV. 5) vanishes for $t \in \Delta$. We shall discuss this singular case in a future work.

REFERENCES

- [1] DUNFORD N. and SCHWARTZ J. *Linear Operators*, Part I. Wiley - Interscience, New York, 1963.
- [2] EDWARDS R. E. *Functional Analysis - Theory and Applications*, Holt - Rinehart - Winston, New York, 1965.
- [3] PICONE M. *Appunti di Analisi Superiore*, Rondinella, Napoli, 1940.

Sintesi di due lattoni decalinici

Nota del prof. Matteo Adinolfi, dei dott. Guglielmo Laonigro e Gaspare Barone e del socio corrispondente prof. Lorenzo Mangoni

(Adunanza del 4 marzo 1972)

RIASSUNTO. — Si riferisce sulla sintesi dei chetolattoni (II) e (III).

SUMMARY. — The synthesis of ketolactones (II) and (III) is referred.

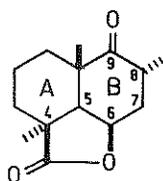
Nel corso del nostro lavoro sulla stereochemica e la sintesi della marubina abbiamo realizzato la sintesi stereoselettiva del chetolattone (I) [1]. Nel quadro di queste ricerche, riportiamo ora la sintesi dei chetolattoni (II) e (III), stereoisomeri di (I).

Il già noto ossiestere (IV) [2] è stato allora disidratato con SOCl_2 in piridina anidra. L'estere insaturo (V), p. f. 74,5 - 75°, $[\alpha]_D - 37,5^\circ$, così ottenuto, ridotto con NaBH_4 in metanolo, fornì quantitativamente l'ossiestere (VIa), p. f. 45 - 46°, $[\alpha]_D + 40,7^\circ$. Gli spettri IR ed NMR di (V) e (VIa) sono identici a quelli dei corrispondenti prodotti racemici, da noi preparati in precedenza [1].

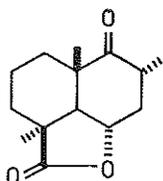
Per idrolisi di (VIa) in glicool etilenico e KOH e successiva epossidazione con acido perftalico del risultante acido (VIb), p. f. 79 - 81°, $[\alpha]_D + 51,1^\circ$, si ottenne l' α -eossidoacido (VIIa), p. f. 161 - 163°, $[\alpha]_D + 12,1^\circ$. L'attribuzione della orientazione α all'anello ossiranico riposa sull'ammissione, ampiamente suffragata in letteratura [2], che l'attacco al doppio legame avvenga dal meno impedito lato α , oltre che sulla base dell'analisi dello spettro NMR dell'estere metilico di (VIIa), (VIIb), ove il chemical shift del 9-H è a δ 3,20 mentre per (VIa) è a δ 2,95 e per (VIII) è a δ 2,53 [3].

La riduzione con litio in etilammina dell' α -eossidoacido (VIIa) dette tre diossiacidi: (IX) p. f. 221-222° (X) amorfo e (XI) p. f. 165 - 167°. All'acido a p. f. 221 - 222° è da attribuirsi la struttura (IX) sulla base dello spettro NMR del suo estere metilico (un solo protone geminale ad un OH). Agli

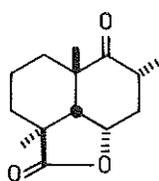
altri due debbono essere attribuite le strutture (X) e (XI) *). L'ottenimento di un triolo con proprietà spettrali e cromatografiche identiche a quelle



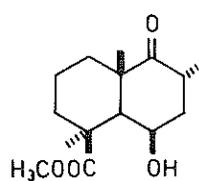
I



II



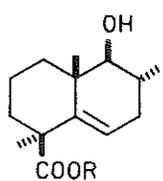
III



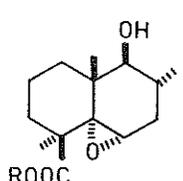
IV



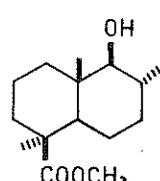
V



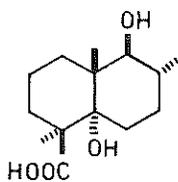
VI a R=CH₃
VI b R=H



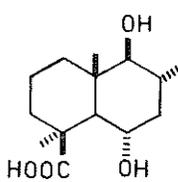
VII a R=H
VII b R=CH₃



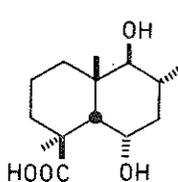
VIII



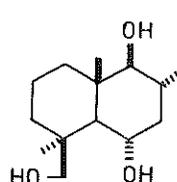
IX



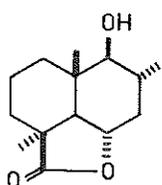
X



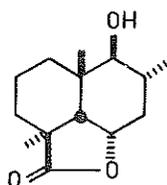
XI



XII



XIII



XIV

*) È stato osservato di recente [3] che altri 5 α ,6 α epossidi di questo tipo forniscono con Li/EtNH₃ 6 α -alcooli con la giunzione trans-decalinica oltre che cis-decalinica.

del triolo racemico (XII) [1] per riduzione con LiAlH_4 dell'acido amorfo ha permesso di attribuire a quest'ultimo la struttura (X) e di conseguenza all'acido a p. f. 165 - 167° la struttura (XI).

Il trattamento con ClCOOMe e NEt_3 a 0° di (X) ha fornito l'ossilattone (XIII), p. f. 118-119°, $[\alpha]_D - 63^\circ$. Per ossidazione secondo Jones di (XIII) si ottenne il desiderato chetolattone (II), p. f. 196 - 198°, $[\alpha]_D - 78,8^\circ$. Analogamente la lattonizzazione di (XI) fornì l'ossilattone (XIV), p. f. 176 - 177,5°, $[\alpha]_D + 44^\circ$, che per ossidazione dette il chetolattone (III), p. f. 81 - 82°, $[\alpha]_D - 5,2^\circ$. Gli spettri NMR dei due ossilattoni e dei due chetolattoni sono in accordo con le stereostrutture loro assegnate.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. MANGONI, M. ADINOLFI, G. LAONIGRO e R. CAPUTO. *Tetrahedron* 611 (1972).
- [2] L. MANGONI e M. ADINOLFI. *Gazz. Chim. It.*, **98**, 122 (1968).
- [3] L. MANGONI, M. ADINOLFI e G. LAONIGRO, Questo volume, pag. 32.

Studio dei ponti disolfurici della RNAasi BS-1 con il metodo della elettroforesi in diagonale

*Nota dei dott. Alberto Di Donato, Augusto Parente, Giuseppe D'Alessio
presentata dal socio corrispondente Enzo Leone*

(Adunanza del 4 marzo 1972)

RIASSUNTO. — Sono stati studiati, con il metodo della elettroforesi in diagonale di Hartley, i ponti disolfurici della ribonucleasi seminale bovina (RNAasi BS-1). Si è utilizzata, per l'idrolisi della proteina in peptidi, una metodica basata sulla degradazione sequenziale con termolisina e tripsina.

Lo studio ha portato alla identificazione di due dei cinque peptidi cistinici contenuti nella subunità della proteina. In base ai risultati ottenuti, si valuta criticamente la potenziale utilità del metodo della elettroforesi in diagonale per l'isolamento di tutti i ponti cistinici della proteina.

SUMMARY. — Disulfide bridges of bovine seminal ribonuclease (RNAase BS-1) have been investigated with Hartley method of diagonal electrophoresis. Digestion was carried out by sequential hydrolysis with thermolysin and trypsin.

The investigation has resulted in the identification of two cystine peptides out of the five present in the protein subunit. The potentiality of the diagonal method for the isolation of all cystine peptides of the protein is critically evaluated.

La Ribonucleasi Seminale Bovina (RNAasi BS-1), il maggior componente ad attività ribonucleasica del plasma seminale bovino, è una proteina basica, con un peso molecolare pari a 29.000 dalton, costituita da due subunità molto simili, probabilmente identiche [1, 3]. Dagli studi sulla struttura primaria della proteina [3, 4, 5], appare inoltre che la subunità della RNAasi BS-1 è strettamente omologa alla RNAasi A, isolata dal pancreas della stessa specie [6].

La Ribonucleasi Seminale contiene 20 residui di $\frac{1}{2}$ Cistina per molecola, corrispondenti, per l'assenza di gruppi sulfidrilici, a 10 ponti disolfurici. Tale valore è stato ottenuto determinando nella proteina ridotta e denaturata il numero di carbossimetil-cisteine dopo alchilazione con acido iodoacetico [5].

La definizione della posizione di questi legami disolfurici, indispensabile per la delucidazione della struttura covalente della proteina e per la comprensione della sua struttura terziaria, ha acquistato una particolare importanza in seguito all'ipotesi che prevede l'esistenza di legami disolfurici intercatena, o comunque essenziali per il mantenimento della struttura quaternaria. Tale ipotesi è stata formulata per spiegare la sensibilità della struttura dimerica della proteina ai reagenti tiolici, e la sua resistenza a denaturanti quali guanidina-HCl e sodio dodecil-solfato [3].

Nella presente comunicazione si descrivono i primi risultati ottenuti investigando i ponti disolfurici della RNAasi BS-1 con il metodo della elettroforesi in diagonale secondo HARTLEY [7].

MATERIALI E METODI.

Idrolisi enzimatiche. — La proteina (30 mg, disciolti in 1,5 ml di bicarbonato di ammonio 0,1 M) è stata digerita a 37°C in due tappe successive: dopo una prima idrolisi di 4 ore con 0,6 mg di termolisina (TL, una proteinasi batterica termostabile ottenuta dalla Calbiochem, S. Diego, Calif. USA), si aggiungeva all'idrolizzato parziale tripsina (Worthington, New Jersey, USA), in ragione di 1/50 del peso di substrato proteico. Dopo altre 4 ore, l'idrolizzato era portato a secco mediante liofilizzazione.

Elettroforesi in diagonale. — Si è utilizzato il metodo di Hartley [7], con qualche modifica. L'idrolizzato veniva applicato (1 mg/cm) su carta Whatmann 3MM e separato per elettroforesi a pH 6,5 in tampone di piridina/acetato [8]. Per ottenere la diagonale si ripeteva l'elettroforesi su di una striscia ritagliata dal primo elettroferogramma e comprendente 1 cm circa di ciascuna banda peptidica dell'idrolizzato. I peptidi cistinici venivano identificati facendo precedere la seconda elettroforesi da un'ossidazione in acido performico della striscia. La variazione di mobilità dei peptidi contenenti gruppi disolfurici risultava infatti nella « uscita dalla diagonale » dei peptidi contenenti acido cisteico, derivati per ossidazione dei peptidi cistinici.

Per localizzare le bande peptidiche ottenute con la prima elettroforesi si colorava con reagente alla ninidrina una seconda striscia di 1 cm di larghezza, parallela alla precedente; le macchie peptidiche « in diagonale » e « fuori diagonale » erano poi identificate colorando con ninidrina l'intero foglio dopo la seconda elettroforesi. Per la colorazione con ninidrina si è utilizzato il metodo di Barrolier [9]. Le elettroforesi sono state eseguite con il Model D High Voltage Electrophorator della Gilson, Francia.

Altri Metodi. — Le metodiche impiegate per la purificazione della RNAasi BS-1, per i controlli di purezza della proteina, per le analisi di amminoacidi e per l'ossidazione in provetta con acido performico sono quelli precedentemente descritti [1].

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Una serie di elettroforesi in diagonale dell'idrolizzato peptidico della RNAasi BS-1, ottenuto per digestione con termolisina e tripsina, ha dato

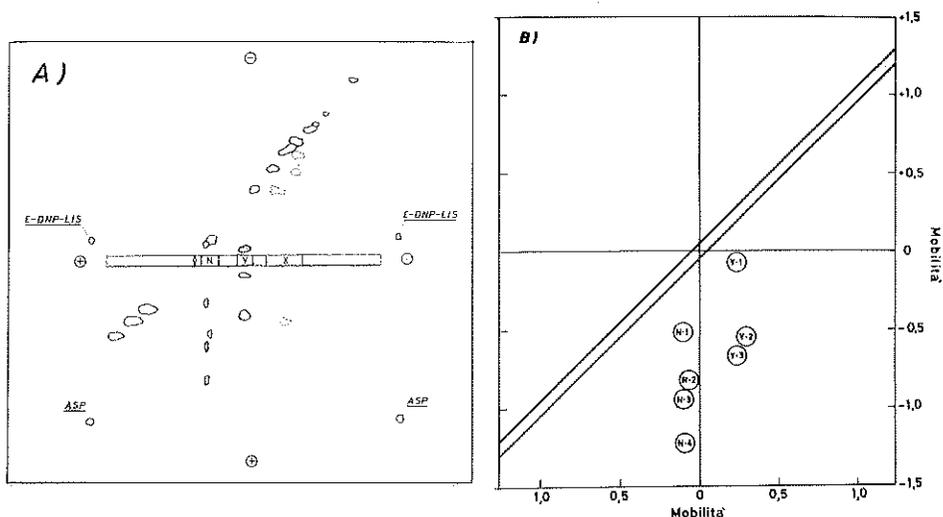


Fig. 1. — Elettroforesi in diagonale dell'idrolizzato termolitico-triptico della RNAasi BS-1.

Fig. 1 A. — Il diagramma riproduce un elettroforegramma in seconda dimensione. Al centro si nota la striscia ritagliata dal primo elettroforegramma e ricucita in direzione normale alla prima dimensione. I composti utilizzati per le misure di mobilità sono illustrati nel diagramma: ASP (acido aspartico) e ϵ -DNP-LIS (ϵ -dinitrofenil-lisina). Le macchie ombreggiate sono quelle che appaiono gialle dopo colorazione con ninidrina. Quelle segnate con linea tratteggiata sono state trovate solo in alcuni esperimenti.

Fig. 1 B. — Diagramma delle mobilità relative (ASP = 1,0 e ϵ -DNP-LIS = 0) dei peptidi « fuori-diagonale » identificati nell'idrolizzato termolitico-triptico della RNAasi BS-1.

un totale di 11 macchie peptidiche « fuori diagonale » (Fig. 1A), corrispondenti a circa 5 ponti disolfurici per molecola di subunità e quindi in accordo con i dati sulla struttura primaria della proteina [5].

Dall'esame dei peptidi riscontrati costantemente in tutte le analisi elettroforetiche e riportati in termini di mobilità relativa (Fig. 1B), risulta che nella zona elettroforeticamente neutra (N) ci sono almeno 2 punti disolfurici, ed altrettanti nella zona Y, a mobilità cationica. E' stata identificata inoltre una terza zona, (X), nella quale, ma solo in alcune preparazioni, era possibile distinguere peptidi « fuori diagonale ».

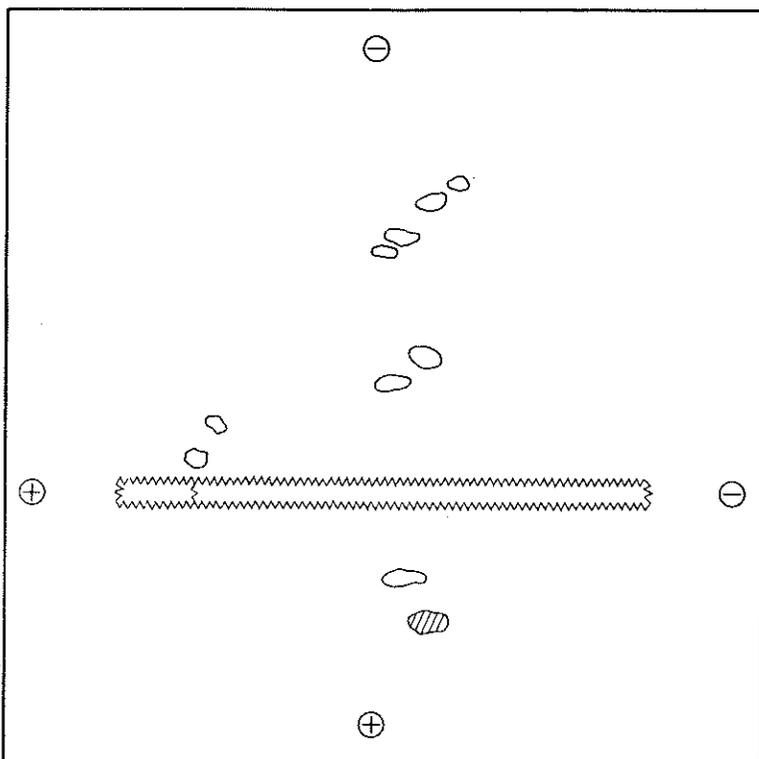


Fig. 2. — Elettroforesi in diagonale della frazione Y isolata dall'idrolizzato termolitico-triptico della RNAasi BS-1. La macchia ombreggiata appare gialla dopo colorazione con ninidrina.

Utilizzando le striscie-guida per l'identificazione, sono state quindi eluite le bande corrispondenti alle tre zone X, Y, N dell'elettroferogramma.

I peptidi cistinici contenuti nelle bande X ed N sono stati sottoposti a diversi procedimenti di purificazione, comprendenti oltre che elettroforesi su carta a pH 6,5 e 3,6, cromatografia su carta, gel-filtrazione e cromatografia a scambio ionico. Nonostante la varietà dei procedimenti impiegati, non si è riusciti ad isolare peptidi puri in quantità sufficienti per le analisi.

Nella banda Y sono stati identificati mediante elettroforesi in diagonale a pH 3,6 [10] due peptidi cistinici. Come risulta dalla Fig. 2, le

differenze in mobilità elettroforetica prima dell'ossidazione non sono però tali da consentire la separazione e l'isolamento per elettroforesi in diagonale. Si è perciò ricorso, per la separazione dei due peptidi, alla cromatografia su carta, utilizzando il saggio al nitroprussiato in presenza di cianuro per il riconoscimento dei peptidi cistinici.

Dopo eluzione dal cromatogramma, ciascun peptide cistinico è stato ossidato *in vitro* con acido performico e quindi separato nei due peptidi derivati (Y-A1 e Y-A2, Y-B1 e Y-B2), contenenti acido cisteico, mediante

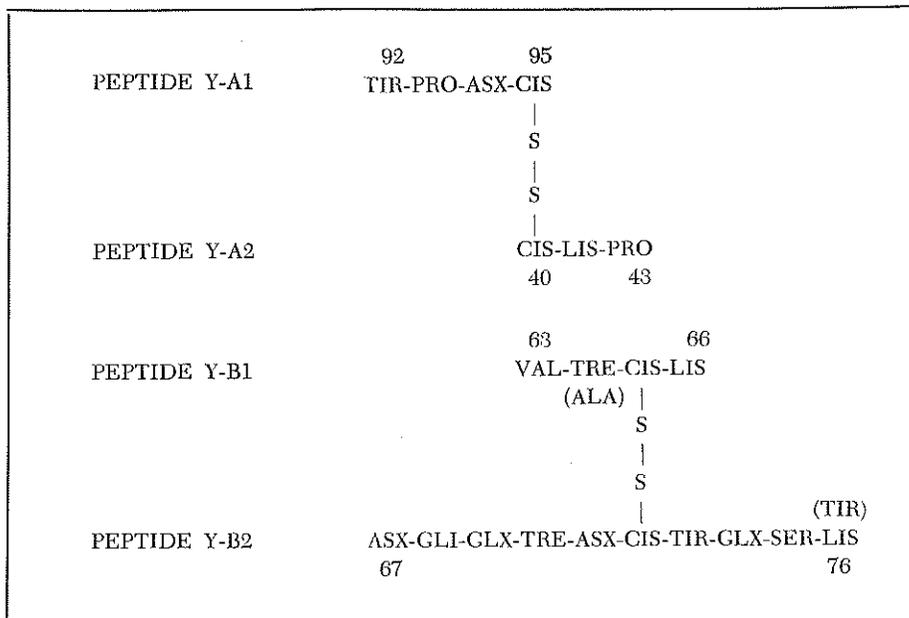


Fig. 3. — Peptidi cistinici identificati nella RNAasi BS-1. I numeri segnano le posizioni dei residui nella sequenza della subunità della proteina. Nelle posizioni dove non c'è omologia tra la RNAasi BS-1 e la RNAasi A sono riportati tra parentesi i residui presenti nella sequenza dell'enzima pancreatico.

elettroforesi a pH 3,6. L'analisi degli amminoacidi presenti nei quattro peptidi così ottenuti ha consentito di individuare la loro posizione nella sequenza di amminoacidi della RNAasi BS-1, utilizzando i dati già noti sulla struttura primaria del derivato carbossimetilico della proteina [5]. Come risulta dalla Fig. 3, i 4 peptidi sono strettamente omologhi a 4 sequenze di residui presenti nella RNAasi A [6], con due sole sostituzioni in posizione 64 (TRE per ALA) e 76 (LIS per TIR). Inoltre i ponti disolfurici definiti dai peptidi isolati sono anche essi omologhi ai ponti disolfurici 40-95 e 64-72 della RNAasi A.

Dai dati presentati in questa comunicazione risulta che due dei ponti disolfurici della RNAasi BS-1 sono omologhi a due ponti disolfurici della

RNAasi A. E' probabile quindi che anche le altre $\frac{1}{2}$ Cistine presenti nella sequenza della RNAasi BS-1 in posizioni omologhe rispetto alla sequenza della RNAasi A, formino ponti S-S omologhi.

L'impossibilità di ottenere quantità sufficienti per le analisi degli altri peptidi cistinici individuati in questo studio rende necessario l'impiego di altri metodi di idrolisi e di purificazione. Le basse rese ottenute per i peptidi della zona X ed N, ma anche per quelli della zona Y, possono infatti essere dovute: 1. ad incompleta digestione della proteina; 2. ad idrolisi secondarie parziali in siti poco suscettibili all'azione enzimatica; 3. a fenomeni di interscambio tra i ponti disolfurici; 4. all'adsorbimento irreversibile di alcuni peptidi sulla carta nel corso dell'elettroforesi.

In questo contesto risultano allora evidenti le limitazioni della tecnica dell'elettroforesi in diagonale, quando essa venga usata quale metodo preparativo per l'isolamento dei peptidi cistinici. Tale procedimento infatti non consente di valutare il grado di idrolisi in quanto la proteina parzialmente idrolizzata ha una minima mobilità e viene quindi a sovrapporsi ai peptidi privi di carica netta. Esso inoltre comporta il rischio dell'adsorbimento irreversibile di alcuni peptidi al supporto per elettroforesi. Tale fenomeno, che viene frequentemente osservato soprattutto per i peptidi con residui N-terminali idrofobici, può risultare particolarmente rilevante quando, come in questo caso, dopo l'idrolisi con termolisina, un notevole numero di peptidi può avere residui N-terminali costituiti da amminoacidi con catene laterali idrofobiche [11].

Ringraziamenti. — Siamo grati al Dott. R. DE PRISCO per la preparazione della proteina impiegata in questo studio. Ringraziamo inoltre il Prof. E. LEONE per il costante interesse e per la revisione critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D'ALESSIO G., FLORIDI A., DE PRISCO R., PIGNERO A. e E. LEONE, Eur. J Biochem., **26**, 153 (1972).
- [2] FLORIDI A., D'ALESSIO G. e E. LEONE, Eur. J. Biochem., **26**, 162 (1972).
- [3] D'ALESSIO G., PARENTE A., FARINA B., DEMMA G. e E. LEONE, FEBS Meet. 7th, Varna (1971).
- [4] D'ALESSIO G., PARENTE A., FARINA B., LA MONTAGNA R., DE PRISCO R., DEMMA G. e E. LEONE, Biochem. Biophys. Res. Comm., **47**, 293 (1972).
- [5] LEONE E., SUZUKI H., GRECO L., PARENTE A., FARINA B. e LA MONTAGNA R., FEBS Meet. 8th, Amsterdam (1972).
- [6] SMYTH D. G., STEIN W. H., MOORE S., J. Biol. Chem., **238**, 227 (1963).
- [7] BROWN J. R., HARTLEY B. S., Biochem. J., **101**, 214 (1966).
- [8] MICHL H., Monatsh. Chem., **82**, 489 (1951).
- [9] BARROLIER J. Z., Physiol. Chem., **309**, 219 (1957).
- [10] KATZ A. M., DREYER W. J. e ANFINSEN C. B., J. Biol. Chem., **234**, 2897 (1959).
- [11] MORIHARA K., TSUZUKI H. e OKA T., Arch. Biochem. Biophys., **123**, 572 (1968).

Regio- e stereoselettività nella riduzione di alcuni epossidi decalinici *)

*Nota del prof. Matteo Adinolfi, del dott. Guglielmo Laonigro
e del socio corrispondente prof. Lorenzo Mangoni*

(Adunanza del 15 aprile 1972)

RIASSUNTO. — Si riferisce sulla riduzione con Li in EtNH₂ di una serie di 5 α , 6 α - e 5 β , 6 β - epossidi decalinici.

SUMMARY. — Reduction by Li in EtNH₂ of some decalinic 5 α , 6 α - and 5 β , 6 β -epoxides is referred.

Nel corso del nostro lavoro sulla sintesi della marrubina è stato necessario realizzare la trasformazione stereoselettiva dell'estere (Ia) nel chetolattone (II) [1].

Al fine di ottenere un intermedio con la desiderata configurazione nelle posizioni 5 e 6, fu inizialmente presa in considerazione l'apertura riduttiva del 5 β , 6 β -epossido derivante da (Ia) (o da un suo derivato opportunamente elaborato in 8 e/o 9 **).

Tale strada appariva particolarmente attraente essendo stati riportati in letteratura [2] alcuni dati che lasciavano prevedere che la epossidazione diretta di una ottalina del tipo (Ia) fornisce, anche se non esclusivamente, l'epossido in cis al metile angolare.

Sebbene la via epossido sia stata successivamente abbandonata a favore di una più conveniente, come è stato riferito in precedenza [1], questi tentativi hanno portato a risultati di un certo interesse, risultati che vengono riportati nella presente nota.

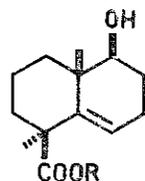
Allo scopo di verificare la reale possibilità di ottenere il desiderato β -epossido, fu preliminarmente esaminato il comportamento del già noto [3] (III) con acido perftalico.

La reazione fornì un epossido cristallino, p.f. 96-97°, ed uno oleoso

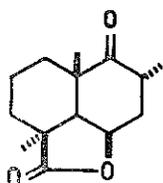
*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

***) La numerazione adottata è quella in uso per gli steroidi.

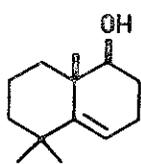
nei rapporti 9:1. L'esame del segnale NMR dovuto al protone in 6 non consente, come prevedibile, di stabilire quale dei due sia il desiderato



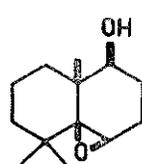
Ia R=CH₃
Ib R=H



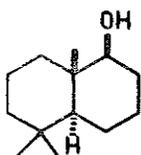
II



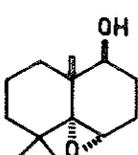
III



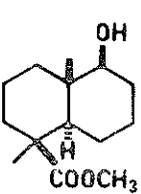
IV



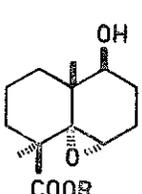
V



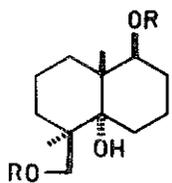
VI



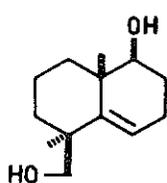
VII



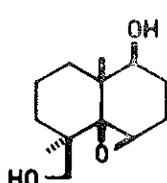
VIII a R=CH₃
VIII b R=H



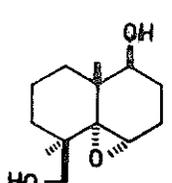
IX a R=H
IX b R=Ac



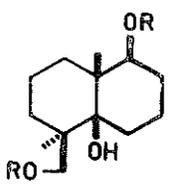
X



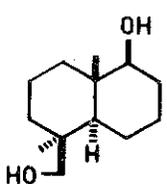
XI



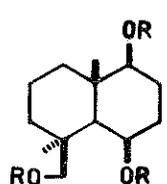
XII



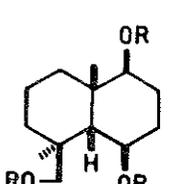
XIII a R=H
XIII b R=Ac



XIV



XV a R=H
XV b R=Ac



XVI a R=H
XVI b R=Ac

β -epossido (IV). Molto più indicativi sono risultati i valori del chemical shift del protone in posizione 9. Questo appare a 3,74 δ nell'epossido cristallino e a 2,97 δ nell'isomero oleoso. Poichè lo stesso protone risuona a 3,30 δ nella ottalina (III) e a 3,00 δ nella corrispondente trans-decalina

(V) *), all'eossido cristallino va assegnata [4], almeno provvisoriamente, la struttura (VI) con l'anello ossiranico in *cis* al 9-idrogeno, riservando la struttura di β -eossido all'isomero oleoso, che si ottiene solo in piccola quantità.

Nonostante il risultato piuttosto deludente, fu allora esaminata la eossidazione dell'ossiestere (Ia) nelle stesse condizioni. Questa volta si ottenne quantitativamente un unico eossido, p.f. 83 - 84°, che sulla base del chemical shift del 9 α -idrogeno (3,78 δ rispetto a 3,43 δ per (Ia) e a 3,12 δ per il corrispondente composto saturo (VII), p.f. 72-73°, ottenuto da (Ia) per idrogenazione catalitica, deve essere (VIIIa) con la stessa configurazione dell'eossido (VI).

L'assegnazione di tale configurazione è fortemente avvalorata dall'analisi dello spettro IR del diacetato (IXb), p. f. 143 - 144°, ottenuto da (VIIIa) per riduzione con LiAlH_4 e successiva acetilazione con anidride acetica e piridina. Nello spettro IR di (IXb), infatti, non è riscontrabile la banda dell'OH associato intramolecolarmente, che avrebbe dovuto essere presente in un composto con l'ossidrilico *cis* al 4 β -acetossile.

Con l'intento di sfruttare l'effetto dirigente del 4 β - CH_2OH [5] fu allora deciso di sottoporre alla eossidazione il diolo cristallino (X), ottenuto facilmente per riduzione di (Ia) con LiAlH_4 .

In effetti questa volta la reazione condusse a due eossidi, uno (43%) a p. f. 107 - 108° (segnale NMR dovuto al protone 9 α a 3,12 δ) e l'altro (57%) a p. f. 133 - 134,5° (segnale NMR dovuto al protone 9 α a 3,85 δ). Il primo è pertanto il desiderato eossido (XI) ed il secondo l'isomero α (XII), come risulta anche dalla sua identità con il diolo ottenuto per blanda riduzione di (VIIIa) con LiAlH_4 .

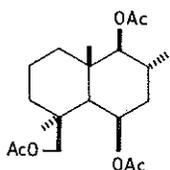
A ulteriore conferma delle configurazioni assegnate ai vari eossidi sin qui ottenuti, la riduzione di (XI) con LiAlH_4 fornisce il triolo cristallino (XIIIa), p. f. 125-125,5°, il cui diacetato (Py/ Ac_2O) (XIIIb), p. f. 114-116°, al contrario di (IXb) mostra all'IR la banda dell'OH associato intramolecolarmente.

Un analogo effetto dirigente non fu riscontrato invece nella eossidazione dell'acido (Ib), ottenuto per idrolisi di (Ia). Si ottenne in realtà un unico eossido acido, che con diazometano dette (VIIIa), mostrando quindi di essere (VIIIb).

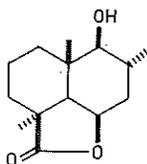
Avendo comunque ottenuto il β -eossido (XI) seppure non quantitativamente ed a scapito della conservazione della potenziale funzione carbossilica, esso fu ridotto con Li in etilammina anidra. Dal grezzo di reazione furono separati mediante cromatografia su strato preparativo di silice il

*) Il composto (V), di cui è già stata descritta [3] la preparazione per idrogenazione di (III), è stato da noi appositamente preparato per eseguirne lo spettro NMR.

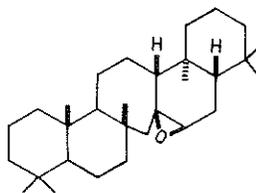
diolo insaturo (X) (16%), p. f. 96,5-98°, il diolo saturo (XIV) (16%), p. f. 142-144° (appositamente preparato da (X) per idrogenazione catalitica) ed i trioli (XIIIa) (32%), (XVa) (29%) p. f. 177-178° e (XVIa) (6%) p. f. 174-176°.



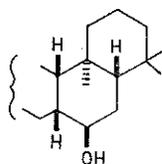
XXVII



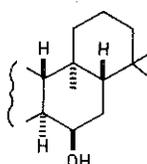
XVIII



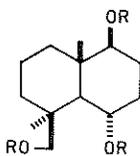
XIX



XX

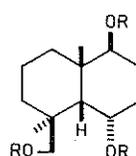


XXI



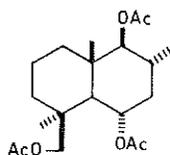
XXII a R=H

XXII b R=Ac

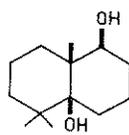


XXIII a R=H

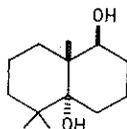
XXIII b R=Ac



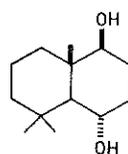
XXIV



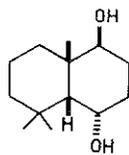
XXV



XXVI



XXVII



XXVIII

La struttura dei due ultimi prodotti fu identificata sulla base delle considerazioni seguenti.

Il triolo p. f. 177-178° dà con Py/Ac₂O un triacetato la cui struttura è (XVb) in quanto il suo spettro NMR mostra i segnali dei metili (singoletti a δ 1.00 e δ 1.27), del protone in δ (multipletto a δ 5.30) e dei protoni

del $\text{CH}_2\text{-OAc}$ (quartetto AB, centrato δ 4.14) agli stessi chemical shifts e della stessa molteplicità dei segnali degli analoghi protoni del triacetato (XVII), appositamente preparato dal noto (XVIII) [1] per riduzione con LiAlH_4 ed acetilazione con $\text{Py}/\text{Ac}_2\text{O}$.

Al composto p. f. 174-176° non resta che da attribuire la struttura (XVIa) con l'OH derivante dall'apertura dell'anello epossidico nella posizione 6 β e con la giunzione decalinica cis. Per acetilazione con $\text{Py}/\text{Ac}_2\text{O}$ esso dà un triacetato il cui spettro NMR è in accordo con la struttura (XVIb).

L'ottenimento del triolo (XVa) poteva essere considerato un risultato positivo rispetto agli scopi prefissici, ma le basse rese del suo ottenimento a partire da (Ia) ci indussero a scartare, come si è detto, questa via per la sintesi della marrubina. D'altra parte, l'andamento anomalo *) dell'apertura dell'eossido (XI) ci indusse, avendo a disposizione le coppie di epossidi isomeri (IV) - (VI) e (XI) - (XII) nonché (VIIIb), a studiarne il comportamento nella reazione di riduzione con Li/EtNH_2 .

L' α -eossido diolo (XII) fornì un grezzo da cui per cromatografia su strato preparativo di silice furono separati il diolo insaturo (X) (5%), il triolo (IXa) (18%) ed una miscela dei trioli (XXIIa) (50%) p. f. 146,5 - 148° e (XXIIIa) (27%) p. f. 145-146°, successivamente smistati per cristallizzazione frazionata. La struttura del triolo a p. f. 146,5 - 148° è la (XXIIa) in quanto esso si ottenne pure per idroborazione-ossidazione dell'ossiac'ido (Ib) e dà per acetilazione ($\text{Py}/\text{Ac}_2\text{O}$) il triacetato (XXIIb) il cui spettro NMR mostra i segnali dei metili, del protone in 6 e dei protoni del $\text{CH}_2\text{-OAc}$ a chemical shifts e con molteplicità analoghi a quelli del noto (XXIV) [1].

Al triolo a p. f. 145-146° non resta che da attribuire la struttura (XXIIIa) con la quale è in accordo lo spettro NMR del suo triacetato (XXIIIb).

Il β -eossidoalcol (IV) sottoposto alla stessa reazione dà un unico prodotto cristallino p. f. 101-103° cui è da attribuire la struttura (XXV) sia sulla base del suo spettro NMR (c'è un solo protone geminale ad un ossidrile, che è quindi l'H-9) sia perchè lo stesso diolo si ottiene sempre da (IV) anche per riduzione con LiAlH_4 .

L' α -eossido alcool (VI) fornì quattro prodotti: l'alcool insaturo (III) (1%) ed i dioli (XXVI) (68%) p. f. 111,5 - 112,5°, (XXVII) (26%) p. f. 168-169° e (XXVIII) (5%) p. f. 125-127°.

Al diolo p. f. 111,5 - 112,5° fu facilmente attribuita la struttura (XXVI) poichè esso si ottiene pure per riduzione con LiAlH_4 da (VI). Il diolo p. f. 168-169° è (XXVII) in quanto lo si ottiene da (III) anche per idroborazione-ossidazione. Al diolo p. f. 125-127° non resta che da attribuire la struttura (XXVIII).

*) Un caso analogo, e cioè l'ottenimento dell'alcool (XX) accanto al (XXI) per riduzione con Li/EtNH_2 dell'eossiserratene (XIX), è stato riportato recentemente [6].

Infine fu sottoposto alla reazione con Li/EtNH_2 l' α -epossidaacido (VIIIb) *). Allo scopo di determinare la composizione della frazione acida del grezzo di reazione, questa fu esterificata con CH_2N_2 e ridotta con LiAlH_4 . Gli alcoli così ottenuti, smistati per cromatografia su strato preparativo di silice, furono identificati sulla base delle proprietà cromatografiche e spettrofotometriche come (X) (10%), (IXa) (55%), (XXIIa) (31%) e (XXIIIa) (5%).

Gli Autori ringraziano il sig. Italo Giudicianni per l'assistenza tecnica prestata.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. MANCONI, M. ADINOLEI, G. LAONIGRO, R. CAPUTO. *Tetrahedron* 611 (1972).
- [2] T. G. HALSALL, E. R. H. JONES, E. L. TON and G. R. CHAUNDBERG. *J. Chem. Soc. (C)* 1374 (1966); H. HIKINO, T. KOHAMA and T. TAKEMOTO. *Tetrahedron* 1037 (1969).
- [3] F. SONDEHEIMER and D. ELAD. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5542 (1957).
- [4] N. S. BHACCA and D. H. WILLIAMS. In *Applications of NMR spectroscopy in Organic Chemistry*, Holden Day Inc., 1964, pp. 101-102.
- [5] R. ALBRECHT and CH. TAMM. *Helv. Chim. Acta*, **40**, 2216 (1957); H. B. HENBERT et al., *Bull. Soc. Chim. France*, 1369 (1960).
- [6] Y. ISUDA, T. SANO and Y. INUBUSHI. *Tetrahedron* 751 (1970).

*) L'epossido-estere (VIIIa) per reazione con Li/EtNH_2 subisce non solo l'apertura dell'anello epossidico ma anche la riduzione a gruppo alcolico del gruppo carbometa-silico, rendendo così impossibile apprezzare l'influenza del $-\text{COOMe}$ sul decorso della reazione.

Diffrazione di raggi X nei liquidi col metodo di parafofocalizzazione e con registrazione fotografica

Nota di Francesco Cennamo, Alberto Colasanti ed Antonio Iandolo)
presentata dal socio corrispondente Francesco Cennamo*

(Adunanza del 15 aprile 1972)

RIASSUNTO. — Vengono riportati i particolari di una camera a focalizzazione e con radiazione incidente monocromatica destinata alla registrazione fotografica di raggi X diffratti dai liquidi ed illustrati i metodi seguiti nella elaborazione dei dati sperimentali per risalire alla intensità dei raggi diffratti dal campione.

SUMMARY. — Characteristic data are described of a focusing chamber with incident monochromatic radiation intended to photographic recording of X-Rays diffracted by liquids. Also shown are methods followed to process experimental figures for the evaluation of the intensity of the rays diffracted by the sample.

1 - INTRODUZIONE.

Al contrario di quanto accade per le sostanze cristalline, ed eccezion fatta per alcuni casi limiti particolari, allo stato attuale i diagrammi di diffrazione di raggi X prodotti da liquidi non sono in genere utilizzabili come mezzo di identificazione del liquido usato.

Tali diagrammi sono però utilissimi in quanto:

a) permettono, (nel caso di liquidi monoatomici oppure formati da molecole di struttura nota, orientate a caso e sottoposte quindi a forze di interazione isotrope), di descrivere la distribuzione statistica degli atomi o delle molecole che costituiscono il liquido;

b) danno preziose indicazioni, nel caso di liquidi formati da molecole anisotrope, oppure di miscugli binari, sul tipo di associazioni molecolari presenti.

*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Accademia Aeronautica - Pozzuoli (Napoli).

È necessario, per il conseguimento dei fini innanzi indicati, la determinazione precisa della distribuzione della intensità I dei raggi X diffusi dal campione in funzione della variabile: $s = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$ e per valori di tale variabile compresi nel dominio esteso il più possibile, il che richiede la registrazione dei diagrammi di diffrazione con tecniche sperimentali notevolmente più raffinate di quelle normalmente in uso per le polveri.

Le intensità dei raggi diffratti dai liquidi sono molto più deboli di quelle diffratte dalle polveri, ma le radiazioni parassite (fluorescenza emessa dal campione, diffusione prodotta dall'aria attraversata dai raggi X, etc.) sono, per grandi valori della variabile s , dello stesso ordine di grandezza, sicchè il diagramma dei raggi X diffratti dai liquidi risente molto di più di quello delle polveri di queste cause di errori.

A questo si aggiunge il fatto che a differenza delle polveri il liquido in esame deve essere contenuto in una cella stagna le cui pareti oltre ad assorbire le radiazioni diffuse dal liquido, contribuiscono, sia per i raggi diffratti che per la radiazione di fluorescenza emessa, ad alterare ulteriormente il diagramma dei raggi X diffratti dal liquido.

E da osservare inoltre che la cella deve essere studiata in modo che il liquido in essa contenuto sia per tutta la durata della misurazione a temperatura costante e spesso di molto diversa da quella ambiente.

I metodi a disposizione per la registrazione dei diagrammi sono due: quello fotografico e quello diffrattometrico e a parer nostro essi non possono essere considerati sostitutivi l'uno dell'altro, ma complementari ed entrambi devono essere studiati con particolari accorgimenti intesi ad ottenere diagrammi di raggi diffratti da liquidi esenti il più possibile da errori. Inoltre, sempre a nostro avviso, in entrambi i metodi sono indispensabili sia l'uso del monocromatore che la focalizzazione geometrica.

In questa nota è descritta una camera per lo studio dei raggi X diffratti dai liquidi da noi progettata e costruita nell'officina di questo Istituto.

2 - CAMERA A FOCALIZZAZIONE PER LA REGISTRAZIONE FOTOGRAFICA DI RAGGI X DIFFRATTI DAI LIQUIDI.

Premessa. — Con opportuna disposizione geometrica della sorgente, del campione in polvere e del film fotografico, è possibile, com'è noto, ottenere che i raggi diffratti da una serie di piani cristallografici di indici (hkl) vengano resi convergenti verso un punto unico; i metodi seguiti per ottenere queste particolari condizioni geometriche e le camere che le realizzano vengono indicati rispettivamente *metodi e camere di para-focalizzazione*.

Queste camere presentano il vantaggio, rispetto a quelle di Debye-Scherrer di ugual raggio, di dare, a parità di tempi di esposizione, una risoluzione molto più grande e maggiore intensità diffratta. Nella figura 1 sono illustrati i principi geometrici utilizzati per la prima volta ed indipendentemente l'uno dall'altro da SEEMAN [1] e BOHLIN [2] nella realizzazione di camere a focalizzazione. Lungo l'arco LMN è disposta la polvere del campione, i cui piani (hkl) investiti dai raggi X divergenti provenienti dalla sorgente S, danno luogo a raggi diffratti che convergono nel punto F.

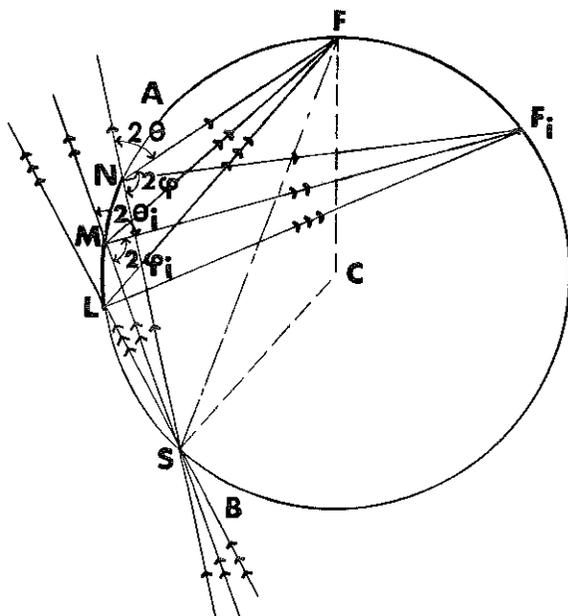


Fig. 1.

Ciò è la conseguenza del fatto che gli angoli 2ϕ inscritti nell'arco SLMNF del cerchio sono tutti uguali ed i loro supplementari, anche uguali, rappresentano gli angoli di deviazione 2θ corrispondenti ai piani (hkl). Nel caso che il preparato LMN sia un liquido o polvere di sostanza amorfa in ciascun punto F_i dell'arco AFB verranno focalizzati i raggi diffusi con deviazione $2\theta_i$ rispetto al raggio incidente.

A. GUINIER [3] ha accoppiato alla camera di parafofocalizzazione del tipo Seeman-Bohlin un monocromatore a cristallo curvo, realizzando due montaggi diversi: uno per trasmissione l'altro per riflessione (fig. 2); utilizzando la camera in ciascun montaggio una volta in posizione simmetrica ed una in posizione asimmetrica egli riesce, con quattro esposizioni diverse,

a coprire tutto il dominio di angoli diffratti per angoli 2θ compresi tra 0° e 180° .

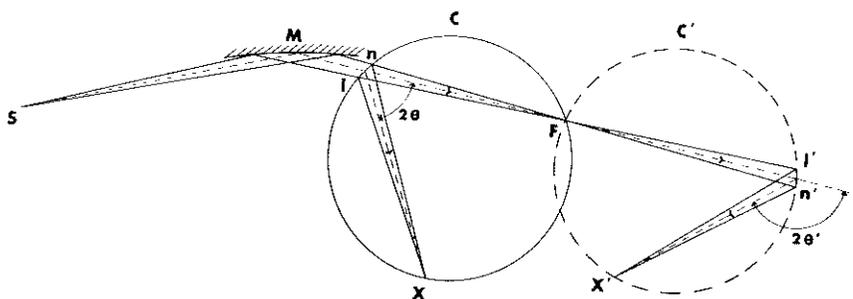


Fig. 2.

P. M. DE WOLFF [4] ha progettato una camera per trasmissione tipo Guinier per la N.V. Nederlandsce Rontgen - Apparatenfabriek « Nonius » di Delft - Olanda secondo lo schema della figura 3.

La camera Nonius si presta abbastanza bene allo studio della diffrazione dei raggi X nei liquidi, anzi da uno di noi è stata già usata con successo a tale scopo [5], senonchè nella sua versione originale presenta due

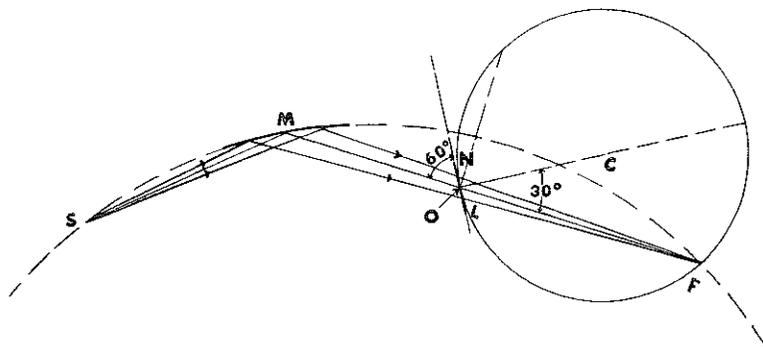


Fig. 3.

inconvenienti: il portacampione, studiato espressamente per le polveri, mal si adatta ad essere adoperato per i liquidi ed inoltre la camera non consente, nel caso dei liquidi, di operare nel vuoto. Quest'ultimo inconveniente è piuttosto grave in quanto col tempo di esposizione necessario (variabile a seconda del liquido da 1 ad 8 ore) la diffusione dei raggi X da parte dell'aria produce sul film un velo che, se è trascurabile nel caso

dell'esame di polveri cristalline, rende molto laboriosa e qualche volta incerta la misurazione della distribuzione delle intensità dei raggi X diffratti dal liquido.

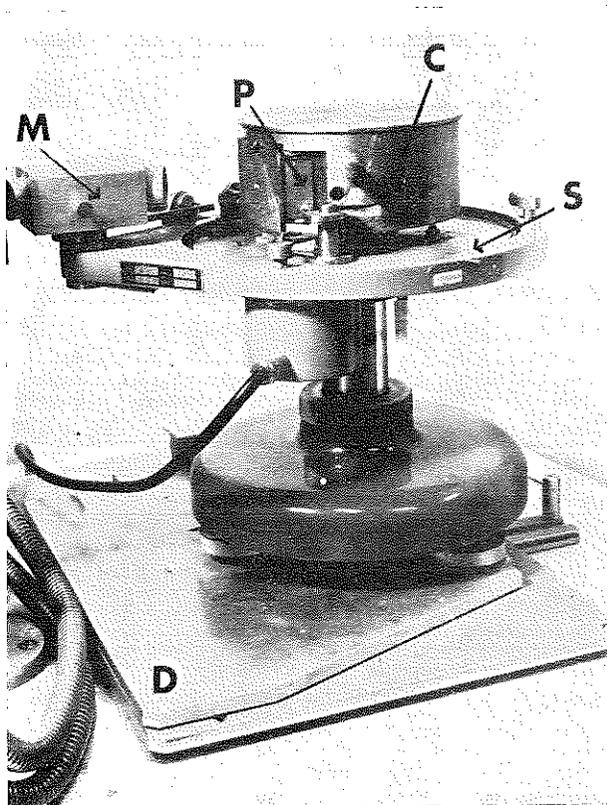


Fig. 4.

Dispositivo sperimentale. — Abbiamo progettato e costruito una camera C ed un portacampione P adatti allo studio della diffrazione dei raggi X dei liquidi nel vuoto, utilizzando in tutta la sua funzionalità solo lo stativo S della camera Nonius con il monocromatore M a cristallo di quarzo curvo (figura 4).

Il montaggio asimmetrico per trasparenza permette di procedere a misure accurate delle intensità dei raggi diffratti per valori dell'angolo 2θ variabili entro i limiti: $5^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$; per estendere quindi al massimo ed al minimo valore compatibile con la geometria del montaggio il campo di variabilità della $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, conviene usare rispettivamente la radiazione monocromatica $MoK\alpha$ e quella $CuK\alpha$.

Si rende quindi necessario, a seconda dei casi, il cambio della lamina a cristallo curvato e quindi la disposizione e l'orientamento del monocromatore e della camera rispetto alla sorgente. Per rendere rapida e precisa questa sostituzione, lo stativo *S* è fissato su di un basamento di regolazione *D* vincolato al tavolo di lavoro del generatore in modo che possa ruotare intorno ad un asse verticale e parallelo al fuoco lineare del tubo a raggi X.

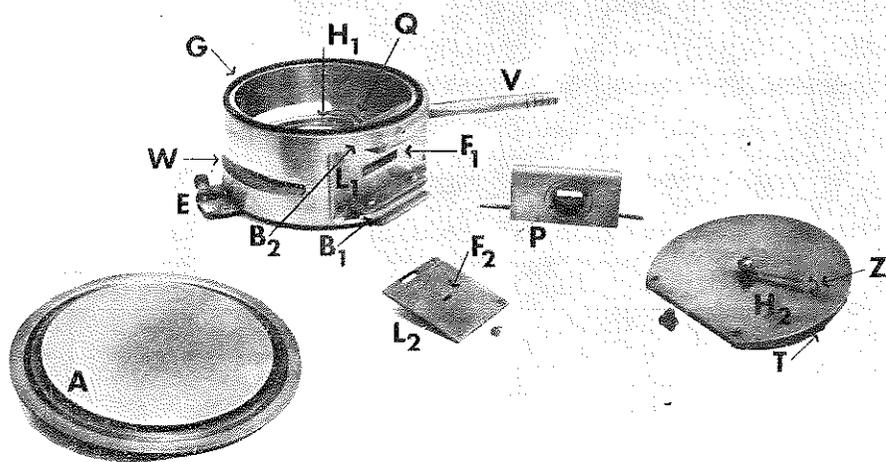


Fig. 5.

Il basamento è costituito da due lamine d'acciaio a spessore costante separate tra loro e dal piano di appoggio da un sistema di slitte montate su cuscinetti a sfera per cui esse possono traslare l'una rispetto all'altra lungo due direzioni ortogonali, parallele al piano di lavoro. I due movimenti di traslazione e quello di rotazione sono regolati da viti micrometriche.

La camera cilindrica *C* è stata tornita da un unico blocco di bronzo fosforoso e portata alle dimensioni: altezza $h = 60$ mm, diametro esterno $d_e = 140$ mm, diametro interno $d_i = 115$ mm; nella figura 5 sono riportati tutti gli elementi che la costituiscono; nella fig. 6 a) e 6 b) le due sezioni rispettivamente normale e parallela all'asse della camera, quest'ultima secondo il piano che contiene la direzione del raggio incidente. Il coperchio *A* si adatta al bordo superiore della camera sulla quale è alloggiata la

guarnizione di gomma G. Attraverso il tubo V collegato con una pompa rotativa la camera può essere evacuata.

La parete laterale è stata fresata in direzione normale all'asse per un tratto di lunghezza $l = 44$ mm e con saetta $s = 25$ mm; sulla finestra così ottenuta è stata fissata a tenuta d'aria una lamina L_1 di ottone dello spessore di 5 mm attraversata da una fenditura orizzontale F_1 lunga

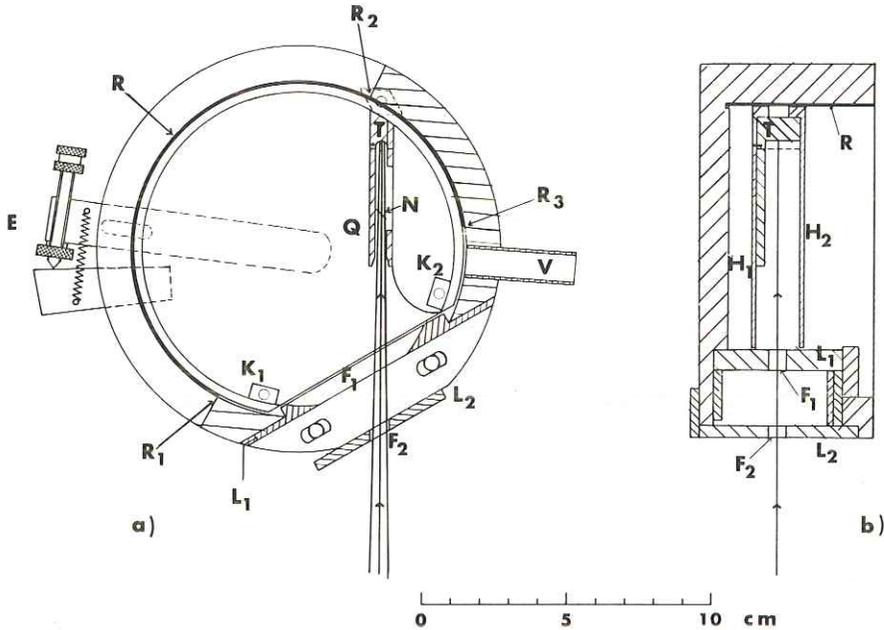


Fig. 6.

50 mm ed alta 5 mm, opportunamente sagomata sulla parete rivolta verso l'interno della camera e chiusa da una sottile lamina di mica incollata sulla superficie esterna. Sui due segmenti circolari B_1 e B_2 ottenuti in corrispondenza della base superiore ed inferiore della camera sono state realizzate due guide di sostegno per il portacampione al quale può eventualmente essere assegnato, utilizzando la camma fissata allo stativo S, un movimento alternativo di va e vieni parallelo alla finestra. In E è stato riprodotto il dispositivo di messa a punto della cassetta della camera Nonius. La lamina di ottone L_2 dello spessore di 3 mm, parallela alla lamina L_1 , riceve il fascio convergente proveniente dal monocromatore M, lo limita in altezza con la fenditura F_2 opportunamente sagomata (fig. 6 a), ed ha inoltre la funzione di proteggere il film dalla radiazione bianca emergente dal collimatore.

Il fascio limitato dalla fenditura F_2 entra dalla finestra F_1 nella camera

e l'attraversa nella regione compresa tra i due limitatori orizzontali H_1 ed H_2 orlati da un dente e distanziati in modo che il fascio diretto, che nella direzione verticale è divergente, non possa incontrarne le superficie (fig. 6 b). Il limitatore H_1 è fissato al fondo della camera su tre colonnine; quello H_2 viene avvitato ai due supporti K_1 e K_2 saldati sul primo. Il film R viene infilato nella fessura compresa tra la parete interna della camera e la superficie esterna dei due limitatori ed è tagliato nel formato 240×48 mm; naturalmente viene impressionato dai raggi diffratti dal preparato solo in corrispondenza della zona compresa tra i denti dei due limitatori e cioè per un'altezza di 7 mm. Con asse nel piano equatoriale passante per la mezzeria della fenditura F_1 , per tutta la lunghezza dell'arco R_1R_2 è stata praticata sulla parete della camera e per tutto il suo spessore una fenditura W di 10 mm di altezza, chiusa da una lamina di mica masticiata sulla parete esterna della camera stessa. Ciò allo scopo di proteggere il film da radiazione di fluorescenza eccitata da raggi diffratti che attraversandolo incontrano la parete di ottone.

Il film è protetto inoltre dalla radiazione diffusa dall'aria residua nella camera attraversata dal fascio di raggi X incidente in quanto questi viaggia per un buon tratto della sua lunghezza in un condotto Q a sezione rettangolare ed a pareti di ottone dello spessore di 2 mm, terminante con la trappola T che è incernierata in modo tale che per mezzo della leva Z, fissata al limitatore H_2 , possa ruotare e nella fase iniziale della registrazione sia possibile ottenere sulla lastra la traccia del fascio incidente. Infine nel lato del condotto Q che guarda il tratto R_2R_3 è praticata una finestra dalla quale emergono i raggi diffratti da un campione N di alluminio, ridotti in intensità da una laminetta di Pt di opportuno spessore, le cui tracce sulla lastra vengono utilizzate come marche di intensità al fine di poter risalire all'intensità del fascio incidente. È possibile così procedere anche ad una misura relativa dell'intensità dei raggi diffratti. Il portapreparato P (fig. 7) è stato ricavato da una lamina di ottone a facce piane e parallele dello spessore di 13 mm; nel centro della faccia anteriore della lamina è stata praticata una cavità cilindrica U profonda 8 mm e del diametro di 29 mm, filettata internamente per circa i due terzi della sua altezza.

Sul fondo della cavità U è stata praticata la fenditura di uscita dei raggi diffratti sagomata dalla parte della parete posteriore del portacampione in modo tale che i raggi diffratti dal campione possano liberamente uscire. Il campione di liquido piano è limitato da due finestre f sottilissime di mica imprigionate tra tre separatori s costituiti da corone circolari a spessore costante, diametro esterno 29 mm, interno 19 mm, stretti contro il fondo del contenitore dall'anello filettato O avvitato fortemente alla parete della cavità U.

Al variare dello spessore dei tre separatori si può far variare entro certi limiti (da 1 a 4 mm) lo spessore del liquido, realizzando sempre la condizione che l'intersezione del suo piano mediano col fascetto incidente risulti tangente alla superficie interna della camera cilindrica.

Le tre finestre di mica sono state tagliate e sistemate nei rispettivi alloggi in modo che ne vengano registrati solo i riflessi dei piani (hkl) paralleli alla linea focale che si sovrappongono al diagramma dei raggi X

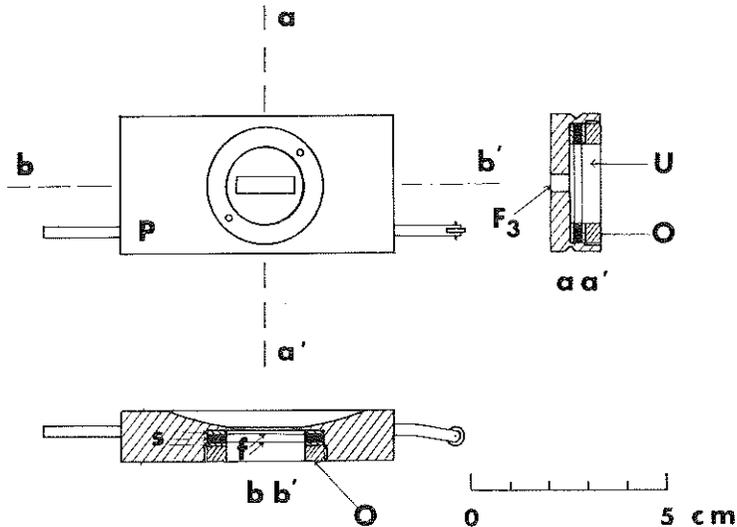


Fig. 7.

diffusi dal liquido; di tali riflessi si può tenere, attraverso l'analisi della microfotometria, facilmente conto. Il portacampione si presta ad essere realizzato in modo da poter condurre sia indagini al variare della temperatura [6] che al confronto dei raggi diffratti da una stessa sostanza allo stato cristallino ed allo stato liquido [7].

Un ulteriore vantaggio derivante dall'uso della camera tipo Guinier consiste nel fatto che il volume del liquido irraggiato dal fascio incidente è notevolmente superiore a quello relativo ad altri metodi.

Sono stati adoperati tubi a raggi X Philips a quattro finestre e a fuoco lineare da $10 \times 0,1$ mm alimentati dal generatore Diffractis G Y 551; per la registrazione dei diagrammi sono state usate pellicole Ferrania LAMBDA preventivamente tarate attraverso curve annerimenti-densità di energia. Gli annerimenti sono stati misurati col microfotometro registratore Hilger L 486.

La taratura della camera e la determinazione del suo diametro è

stata effettuata attraverso la microfotometria dei diagrammi di polveri di SiO_2 (radiazione usata $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), utilizzando i dati della scheda 4—0379 dell'A.S.T.M. [8].

Il valore ottenuto per il diametro della camera è: $R = 114,44 \pm 0,05$ mm; tale valore coincide com'è noto con il raggio R della camera Debye-Scherrer equivalente.

3 - ELABORAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI.

Eliminati alcuni errori sistematici: quelli sul raggio del film e quelli dipendenti dalla variazione della lunghezza di questo a seguito dello sviluppo, (errori d'altra parte comuni a tutti i metodi con registrazione fotografica), dalla microfotometria del film si ottiene la densità di annerimento prodotta dai raggi diffratti dal preparato nelle varie direzioni punto per punto del film ed attraverso la curva di taratura si perviene infine alla misurazione delle corrispondenti densità di energia σ_m .

Per poter però risalire dalla densità di energia misurata all'intensità diffratta dal preparato nelle diverse direzioni, occorre procedere ad una serie di correzioni e tener conto: della fluorescenza eccitata nel campione dal fascio incidente; della particolare geometria della camera e del fascio incidente; dell'assorbimento dei fasci diffratti da parte del preparato e delle pareti che lo contengono; dello stato di polarizzazione del fascio incidente reso monocromatico per riflessione e di quello diffuso.

a) *Correzione per la fluorescenza.* — Il liquido campione, le finestre 1, 2 e 3 di mica investite dal fascio incidente diventano sorgenti di radiazione di fluorescenza con frequenza minore della incidente; di conseguenza la lastra presenta un leggero fondo continuo che si sovrappone a quello prodotto dai raggi diffratti.

Il fascio incidente incontra la finestra 1, il liquido campione e successivamente le finestre 2 e 3 di mica nei quali eccita la luce di fluorescenza. Da diverse serie di esperienze condotte, è risultato che il contributo alla luce di fluorescenza dovuto alla prima finestra di mica ed al liquido si può considerare trascurabile in quanto in gran parte assorbito dalle finestre 2 e 3. Allo scopo di valutare gli altri due contributi si è sempre, con gli stessi tempi di esposizione e con le stesse condizioni di funzionamento del generatore stabilizzato e controllato attraverso le marche d'intensità, sulla stessa lastra registrato due diagrammi: uno col portacampione riempito col liquido in esame ed il secondo con le sole pareti di mica 2 e 3.

Dall'annerimento misurato nel generico punto L del diagramma ottenuto con le sole pareti di mica si passa, attraverso la curva di taratura, alla densità di energia σ'_F , prodotta in quel punto (fig. 8 b); quest'ultimo

valore viene ulteriormente corretto per il fatto che con la vaschetta piena, il fascio incidente d'intensità I_0 sulle due pareti della vaschetta è ridotto in intensità per l'assorbimento prodotto dalla mica 1 e dal liquido e quindi infine la densità di energia σ_F , corretta per lo stesso punto della lastra in presenza del liquido e della finestra (fig. 8 a), diventa:

$$(1) \quad \sigma_F = \sigma'_F \exp \left[- \frac{\mu' \rho' b + \mu \rho a}{\text{sen } \gamma} \right]$$

essendo $\mu' \rho'$, $\mu \rho$ e b , a rispettivamente i coefficienti lineari di assorbimento e gli spessori della mica 1 e del liquido.

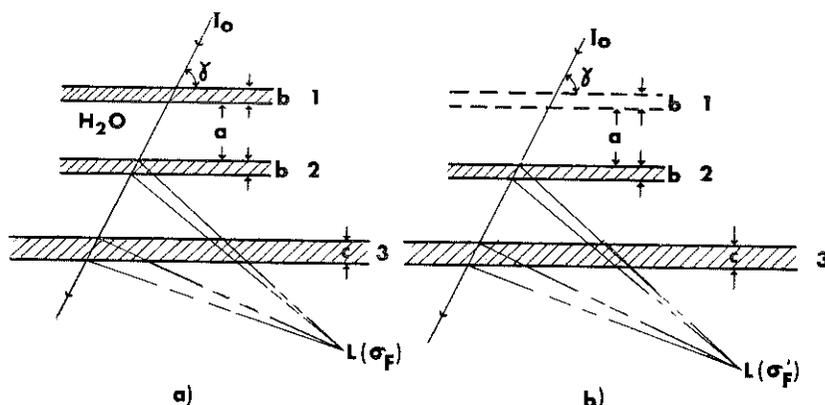


Fig. 8.

Ai valori delle densità di energia σ_m lette dal radiogramma con la vaschetta piena abbiamo punto per punto sottratto il valore della σ_F data dalla 1) ottenendo naturalmente una curva di distribuzione delle densità di energia $\sigma_{m,x}$ dovuta sia al contributo dell'intensità diffratta dal liquido che a quello eventuale residuo dovuto alla fluorescenza del liquido stesso.

Senonchè, nel caso di liquidi con molecole formate da atomi con numero atomico inferiore a 20, quest'ultimo contributo è trascurabile sia perchè per questi atomi la « resa di fluorescenza » è minore del 10% e sia perchè, come già detto, è notevolmente diminuito dall'assorbimento dovuto alle finestre di mica 2 e 3.

A riprova di quest'ultima affermazione aggiungiamo che abbiamo, per la radiazione $Mok\alpha$, eseguita una lastra a parità di tempo di esposizione con la vaschetta piena d'acqua sovrapponendo durante l'esposizione del film una lamina di alluminio dello spessore di 0,15 mm, sufficiente ad eliminare tutte le radiazioni di fluorescenza eccitate dal $Mok\alpha$.

La curva di distribuzione delle densità di energia ottenuta con questo metodo si sovrappone in modo soddisfacente a quella ottenuta con procedimento innanzi descritto, se riportata alla stessa scala.

b) *Geometria della camera e divergenza verticale del fascio incidente.*

— Nella camera tipo Guinier il fascio diffuso dal preparato nella direzione formante col fascio incidente l'angolo $2\theta_x$, incontra la lastra a distanza x e con angolo d'incidenza $\alpha_x^\circ = (2\theta_x - 30)^\circ$ entrambi variabili; a ciò si aggiunge il fatto che il fascio emesso dal fuoco lineare S è divergente nella direzione dell'asse della camera. L'intensità diffusa dal preparato nella direzione $2\theta_x$ è quindi data da:

$$(2) \quad I_{2\theta} \propto g \sigma_{m,x}$$

essendo $\sigma_{m,x}$ la densità di energia misurata nel punto d'incidenza e g un opportuno fattore dipendente dall'angolo d'incidenza α_x° , dalla divergenza verticale del fascio e dalla distanza x tra il centro del campione ed il punto X della lastra.

Il problema della ricerca di questo fattore di correzione non ci risulta sia stato affrontato da altri Autori. Solo GUINIER [9] procede a misure di intensità ma, pur riconoscendo di dover correggere le intensità misurate moltiplicandole per un opportuno fattore, non ne esegue il calcolo in quanto in quella occasione ha utilizzato la camera in posizione simmetrica rispetto al fascio incidente focalizzato e per misure d'intensità ad angoli di diffrazione molto piccoli e cioè nelle condizioni per cui essendo il fascio diffratto praticamente perpendicolare alla pellicola ed il preparato equidistante da questa, le correzioni necessarie diventano, almeno in prima approssimazione, trascurabili.

P. M. DE WOLFF [10] nella trattazione della camera da lui progettata ne calcola il potere risolutivo e, senza fare una analisi completa del profilo delle righe diffratte dalle polveri, studia separatamente le cause che ne producono l'allargamento; non tratta però il problema della misura delle intensità delle righe diffratte e delle eventuali correzioni da apportare ai valori misurati attraverso la microfotometria delle lastre.

Per il calcolo del fattore g noi abbiamo proceduto come segue:

Sia $\Delta\Sigma$ l'elemento di superficie emittente (intersezione del volume di liquido irraggiato con la superficie della camera), O il suo centro, $(2\theta_x - 30)^\circ$ l'angolo che la direzione media OX del fascio diffratto forma con la normale (fig. 9); indichiate con L_x ed I_x rispettivamente la luminanza energetica e l'intensità energetica in O e nella direzione considerata, per $\Delta\Sigma$ sufficientemente piccolo, si può porre:

$$(3) \quad I_x = \Delta \Sigma \cdot L_x$$

Supposto il fascio diffratto con divergenza verticale nulla ed altezza h quindi uguale all'altezza di $\Delta\Sigma$, si dimostra che il flusso energetico $d\Phi_x$ emesso da $\Delta\Sigma$ nella direzione considerata e distribuito su $dS = h \cdot dt$, intersezione del fascio diffratto con la lastra, con centro a distanza x da O , è dato da:

$$4) \quad d\Phi_x = \frac{I_x h dt \cos (2\theta_x - 30)^\circ}{x^2}$$

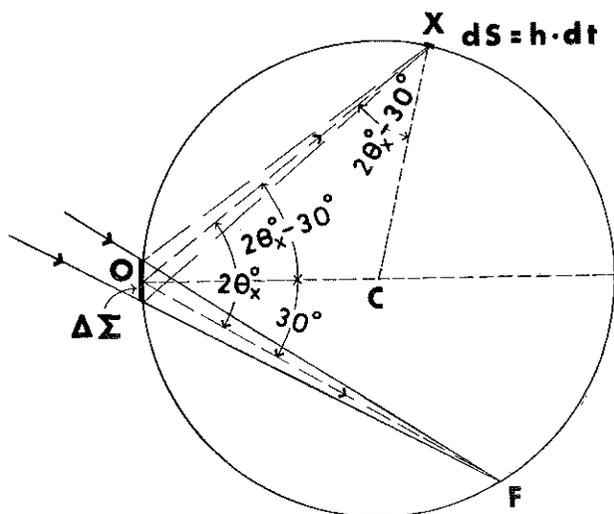


Fig. 9.

Poichè:

$$\frac{dt \cos (2\theta_x - 30)^\circ}{x} = d\varepsilon ,$$

è l'angolo, costante, sotto il quale l'archetto di ampiezza dt viene visto dal centro O di $\Delta\Sigma$, la 4) si può scrivere:

$$d\Phi_x = I_x \frac{h}{x} d\varepsilon$$

da cui:

$$(5) \quad I_x = \frac{d\Phi_x}{h d\varepsilon} x$$

Poste la larghezza e l'altezza della fenditura del microfotometro rispettivamente uguali a dt ed h , il rapporto $\frac{d\Phi_x}{hd\varepsilon}$ risulterebbe, nell'ipotesi di

un fascio diffratto di altezza costante, proporzionale alla densità di energia σ_x misurata nel punto X della lastra. A causa della divergenza verticale del fascio (fig. 10), l'altezza verticale h_x dell'area dS cresce col crescere della distanza e la densità di energia $\sigma_{m,x}$ effettivamente misurata nel punto X è minore della σ_x effettiva ed è legata a quest'ultima dalla relazione:

$$\sigma_x = \frac{h_x}{h} \sigma_{m,x} ,$$

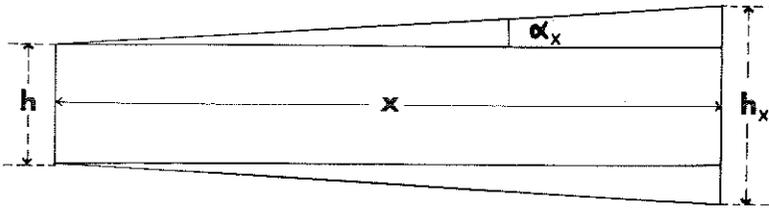


Fig. 10.

per cui la 5) diventa:

$$(6) \quad I_x \propto \sigma_{m,x} \frac{h_x}{h} x .$$

Dividendo la 6) per la corrispondente che dà l'intensità I_R diffratta nella direzione OC, normale alla lastra nel suo punto d'incidenza, si ottiene facilmente:

$$(7) \quad I_x \propto \frac{h_x}{h_R} \frac{x}{R} \sigma_{m,x} = g \sigma_{m,x} .$$

In tal modo le densità di energia misurate punto per punto del film della camera realizzata, vengono riportate a quelle che verrebbero misurate in corrispondenza dei punti della camera equivalente di Debye di raggio R col preparato posto nel centro per $2\theta = 30^\circ$.

Il rapporto $\frac{h_x}{h_R}$ che compare nella 7) varia al variare dell'angolo $2\theta_x$ e si dimostra facilmente che:

$$(8) \quad \frac{h_x}{h_R} = \frac{1 + 2 \frac{R}{h} \cos (2\theta - 30)^\circ \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}}{1 + 2 \frac{R}{h} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}}$$

Adoperando tubi a raggi X Philips a quattro finestre e fuoco lineare $10 \times 0,1$ mm ad anodi diversi, si è ottenuto:

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = 0,023 \pm 0,001$$

per cui sostituendo nella 8) al diametro della camera il suo valore $R = 114,4$ mm, all'altezza del fascio incidente in corrispondenza del preparato il suo valore $h = 2$ mm, si ricava:

$$\frac{h_w}{h_R} = \frac{1 + 2,6 \cos (2\theta_w - 30)^\circ}{3,6}$$

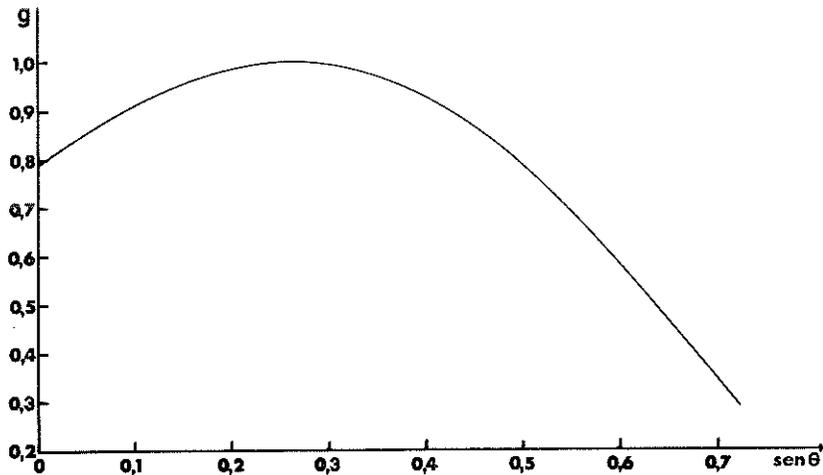


Fig. 11.

Nella figura 11 è riportato, in funzione di $\operatorname{sen} \theta$, l'andamento del fattore:

$$g = \frac{h_w}{h_R} \frac{x}{R}$$

c) *Correzione per l'assorbimento.* — Le intensità misurate secondo la 7) devono essere corrette per l'assorbimento che il fascio diffratto nella direzione generica subisce nell'attraversare il campione e la finestra di ingresso alla camera.

Nel nostro caso il campione si riduce ad una vaschetta a facce piane e parallele di mica e con orientamento prefissato, contenente il liquido in esame; il fascio incidente di intensità I_0 attraversa il liquido, le pareti della vaschetta e la finestra di mica 3 di accesso alla camera per tratti

costanti dipendenti dallo spessore di ciascuno di questi e dall'angolo γ che esso forma con la parete d'ingresso della vaschetta stessa. I fasci diffratti dal liquido attraversano invece sia il liquido che le finestre di mica 2 e 3 per tratti di lunghezza variabili al variare dell'angolo di diffrazione (fig. 12). Poichè le misure che devono essere effettuate sono relative e

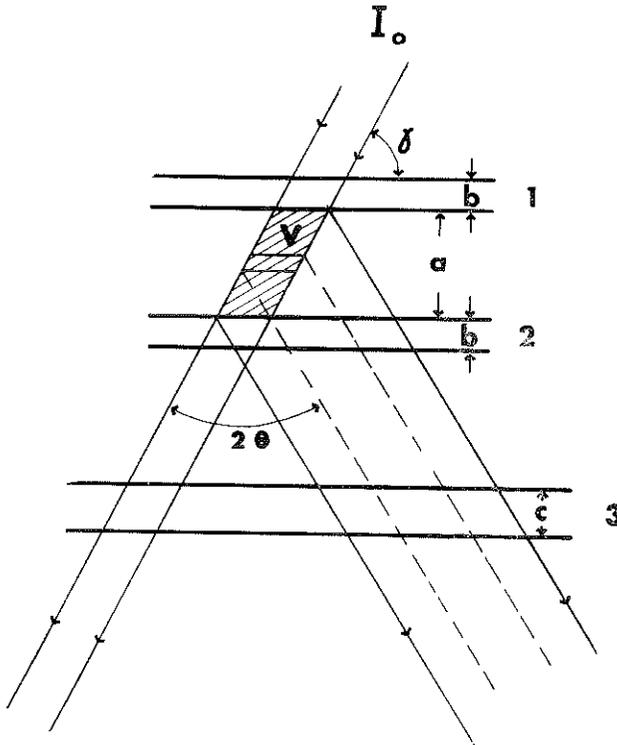


Fig. 12.

non assolute, a parità dello spessore della vaschetta del liquido irradiato, per risalire dalle intensità misurate alle intensità dei raggi diffratti dal liquido è sufficiente tener conto solo dell'assorbimento per azione del liquido e delle finestre 2 e 3.

Trascurando l'assorbimento dovuto allo spessore di qualche millimetro d'aria attraversato e compreso tra la finestra di uscita 2 del preparato e quella di entrata 3 nella camera, le intensità misurate nelle diverse direzioni devono essere moltiplicate dunque per tre fattori k_1 , k_2 , k_3 rispettivamente dati da:

$$k_1 = \frac{\frac{\mu \rho a}{\text{sen } (\gamma + 2\theta)} - \frac{\mu \rho a}{\text{sen } \gamma}}{\exp \left[- \frac{\mu \rho a}{\text{sen } \gamma} \right] - \exp \left[- \frac{\mu \rho a}{\text{sen } (\gamma + 2\theta)} \right]}$$

$$(9) \quad k_2 = \exp \frac{\mu' \rho' b}{\text{sen} (\gamma + 2\theta)}$$

$$k_3 = \exp \frac{\mu' \rho' c}{\text{sen} (\gamma + 2\theta)}$$

nelle quali a, b, c sono nell'ordine: lo spessore del liquido e delle finestre 2 e 3 espressi in cm, mentre $\mu \rho$ e $\mu' \rho'$ i coefficienti lineari di assorbimento del liquido e della mica espressi in cm^{-1} .

I valori dei coefficienti lineari di assorbimento sono stati determinati per le radiazioni monocromatiche usate attraverso misure di assorbimento eseguite al diffrattometro Hilger Y 125 con contatori a scintillazione, con generatore microfuoco Hilger Y 33 e monocromatore a cristallo curvato.

d) *Correzione per la polarizzazione.* — A causa della polarizzazione il raggio diffuso dal campione è però diminuito d'intensità. Nel nostro caso raggio primario uscente dalla sorgente, raggio riflesso dal monocromatore e raggio diffuso dal preparato giacciono in uno stesso piano e quindi il generico raggio diffuso dal campione è, com'è noto, diminuito d'intensità del fattore:

$$(10) \quad P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

in cui α è l'angolo di Bragg per i piani di riflessione del cristallo monocromatore per la radiazione usata e 2θ è l'angolo che il raggio diffuso dal campione forma con la direzione del raggio incidente. Un'ultima correzione da apportare per normalizzare le intensità misurate al livello di riferimento non polarizzato sarà quello di moltiplicarle quindi per il reciproco del valore dato dalla 10).

In ultima analisi per passare dalle intensità di energia misurate al potere diffondente, posto: $k = k_1 k_2 k_3$, basterà moltiplicare le densità misurate per l'unico fattore correttivo:

$$(11) \quad \chi = \frac{g}{P} k$$

RISULTATI.

Allo scopo di collaudare la camera e la validità dei metodi seguiti nelle correzioni, abbiamo operato con diversi liquidi tra cui l'acqua bidistillata per la quale ultima se ne riportano i risultati.

Il fattore χ dipende sia dalla natura del liquido che dalla lunghezza d'onda e poichè conviene, come si è detto, esprimere il potere diffondente I in funzione della variabile: $s = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$, tale fattore è stato calcolato per l'acqua e per le due radiazioni monocromatiche usate in funzione di s .

Nella figura 13 si riportano le due curve e poichè per lo stesso intervallo: $5^\circ \leq 2\theta \leq 84^\circ$ il campo di variabilità della funzione χ è diverso

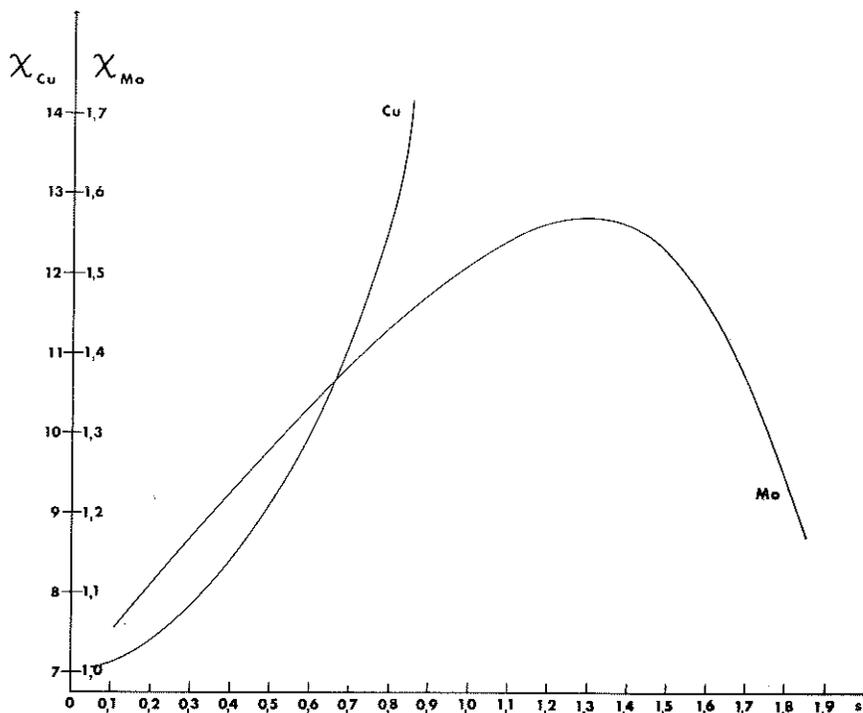


Fig. 13.

per le due radiazioni usate, sull'asse delle ordinate sono riportate le rispettive scale *).

Le esposizioni fotografiche sono state eseguite con le due radiazioni $CuK\alpha$ e $MoK\alpha$ e nelle stesse condizioni di funzionamento del tubo (30 kV, 20 mA) con tensione al primario del trasformatore e corrente del tubo entrambe stabilizzate. Gli spettri sono stati registrati su film per raggi X

*) Il calcolo del fattore correttivo per l'assorbimento è stato effettuato presso il Centro Calcoli Elettronici dell'Accademia Aeronautica Militare su programma elaborato dall'Istituto di Fisica.

a doppio strato Ferrania LAMBDA. Per ciascuna radiazione sono state eseguite due esposizioni: per la $CuK\alpha$ con tempi diversi (quattro ed otto ore) senza alcun filtro sovrapposto al film; per la $MoK\alpha$ con ugual tempo di esposizione (quattro ore) ma con e senza una lamina di alluminio di 0,15 mm di spessore sovrapposta alla lastra.

Nella fig. 14 vengono riportate le intensità relative I_r , corrette per il fattore χ dei raggi diffusi dal liquido; i valori sperimentali ottenuti con

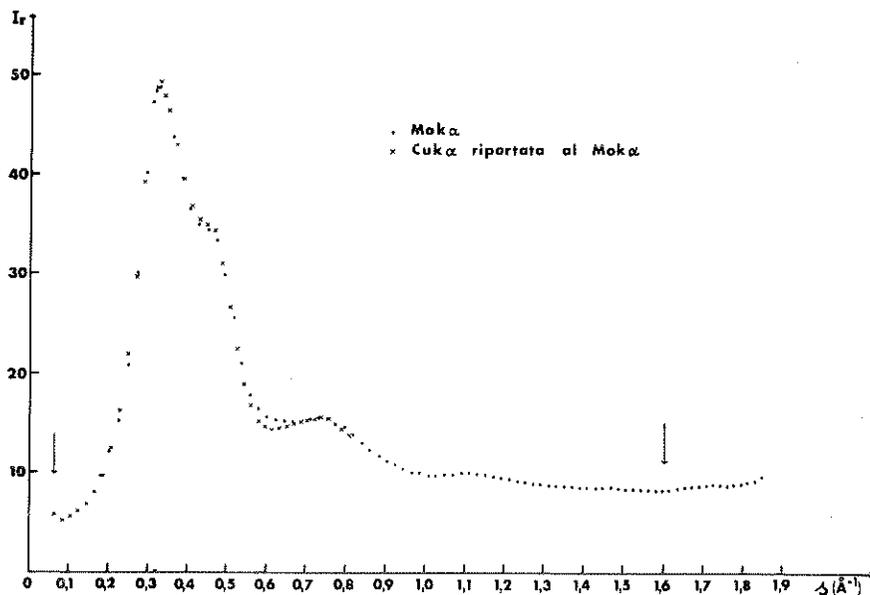


Fig. 14.

la radiazione $CuK\alpha$ sono stati riportati al $MoK\alpha$ moltiplicandoli per un opportuno fattore di scala. L'accordo tra le due curve è abbastanza buono ad eccezione della zona relativa all'intervallo $0,55 < s < 0,68$ nel quale le intensità per la $MoK\alpha$ risultano leggermente più alte di quelle della $CuK\alpha$ ma con uno scarto massimo che si aggira sul 7%; ciò molto probabilmente è dovuto al maggior potere dispersivo della camera con la radiazione $CuK\alpha$ e quindi ad una maggiore risoluzione dei due massimi dell'acqua a $2,30 \text{ \AA}$ ed a $1,35 \text{ \AA}$.

Da ulteriori esami che saranno descritti in altra nota, si è giunto inoltre alla conclusione che il massimo intervallo della variabile s per il quale la I_r è utilizzabile deve essere probabilmente limitato all'intervallo compreso tra le due frecce indicate nella figura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. SEEMAN. Ann. Physik, **59**, 455 (1919).
- [2] H. BOHLIN. Ann. Physik, **61**, 421 (1921).
- [3] A. GUINIER. Compt. rend., **204**, 1115 (1937); Ann. de Phys., **12**, 161 (1939), Radiocristallografie Paris, Dunod (1945).
J. LAVOL. Bul. Soc. Franc. Miner. **62**, 137 (1939); **66**, 371 (1943).
C. S. SMITH. Rev. Sci. Instruments, **12**, 312 (1941).
R. M. BOZORTH e F. E. HAWORTH. Phys. Rev., **53**, 538 (1938).
- [4] P. M. DE WOLFF. Acta Cryst., **1**, 207 (1948).
- [5] F. CENNAMO, A. DE VITO, D. KEMALI. Acta Neurologica, **XV**, 352 (1962).
- [6] F. CENNAMO. *Diffrazione di raggi X nel Benzolo al variare della temperatura.* « Rend. Accad. dei Lincei », Vol. X, pagg. 475-478 (1951).
- [7] F. CENNAMO. *Diffrazione di raggi X nella naftalina dallo stato solido allo stato liquido.* « Rend. Acc. dei Lincei », Vol. XII, pagg. 294-298 (1952).
F. CENNAMO. *Diffrazione di raggi X nella naftalina allo stato liquido ed allo stato solido.* Nuovo Cimento, **12**, 165 (1954).
- [8] A.S.T.M. *Diffraction Data Cards e Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction Data.* Pubblicata dalla « American Society for Testing Materials » nel 1916 e continuamente aggiornata.
- [9] A. GUINIER. Ann. de Phys., **12**, 161 (1939).
- [10] *Selected topics in X-Ray Crystallography from the Delft X-Ray Institute.* - North Holland. Edito da J. Bouman 1951 North Holland Publishing Company, pag. 214 e segg.

Diffrazione di raggi X nei liquidi per trasmissione col metodo della focalizzazione e col diffrattometro

Nota di Francesco Cennamo, Alberto Colasanti ed Antonio Iandolo)
presentata dal socio corrispondente Francesco Cennamo*

(Adunanza del 15 aprile 1972)

RIASSUNTO. — Viene descritto un dispositivo sperimentale destinato allo studio di raggi X diffratti da liquidi per trasmissione nel quale sono utilizzati un monocromatore a lamina di quarzo curvato ed i componenti del diffrattometro Hilger e Watts Y 125.

Vengono illustrati i metodi seguiti per l'elaborazione dei dati sperimentali ed i risultati per l'acqua vengono confrontati con quelli ottenuti per lo stesso liquido con la camera a focalizzazione ed a registrazione fotografica come da precedente nota.

SUMMARY. — The paper describes an experimental equipment applied to the study of X-Rays diffracted by transmission in the liquids. The equipment basically includes a Quartz bended blade Monochromator and the Units of Hilger and Watts Y. 125 Diffractometer.

Methods applied for processing of experimental data are shown; results reached for the water are compared to those already obtained using focusing chamber and photographic recording as described in a former paper.

1) DISPOSITIVO SPERIMENTALE.

In un precedente lavoro [1] abbiamo descritto una camera a focalizzazione con monocromatore a cristallo curvato, destinata alla registrazione fotografica delle intensità dei raggi X diffratti da liquidi.

Disponendo di un diffrattometro a raggi X Hilger Y 125 con contatori a scintillazione completo di sistema elettronico e registrazione a penna e del generatore Hilger a microfuoco Y 33, abbiamo pensato di utilizzarlo per l'indagine della struttura dei liquidi.

*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Accademia Aeronautica - Pozzuoli (Napoli).

Nella versione originale il sistema ottico del diffrattometro Hilger segue, com'è noto, il principio di parafocalizzazione di Bragg-Brentano [2] in cui la distanza fuoco-campione è sempre uguale alla distanza campione-fenditura d'ingresso del tubo analizzatore e la polvere viene analizzata per riflessione.

Il goniometro è ad asse verticale e permette la rotazione del campione e del tubo analizzatore con velocità angolari che stanno tra loro nel rapporto 1 a 2.

Il fatto che l'asse del goniometro sia verticale comporta la necessità

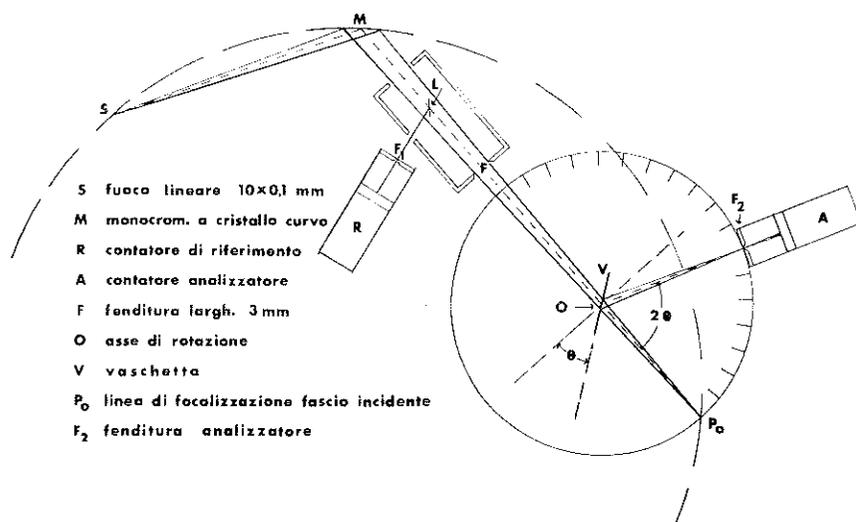


Fig. 1.

di un contenitore per il liquido a pareti verticali e ciò esclude la possibilità di utilizzare il diffrattometro nella disposizione originale; abbiamo quindi realizzato il dispositivo schematizzato in fig. 1.

Il fascio divergente dal fuoco lineare S del tubo investe il monocromatore M a cristallo curvo, viene reso monocromatico e convergente secondo la linea focale P₀ in modo che la sua sezione mediana MP₀ passi per l'asse di rotazione O del goniometro.

Il fascio monocromatico uscente da M viene limitato dalla fenditura F ad un'altezza *h* inferiore a quella del liquido contenuto nella vaschetta che attraversa e la sua sezione retta col piano di incidenza orizzontale ha ampiezza: $\alpha < 1^\circ 30'$ (fig. 2).

La vaschetta V, di spessore *s*, è a facce piane e parallele limitate da sottilissime lamine di mica.

Disposto il braccio dell'analizzatore A in modo che la sua fenditura

d'ingresso F_2 sia collimata con la sezione mediana MP_0 del fascio incidente, la vaschetta V contenente il liquido in esame viene fissata sul supporto in modo che il suo asse verticale di simmetria sia coincidente con l'asse di rotazione O dello strumento e le finestre di mica normali alla direzione MP_0 . In queste condizioni la sezione di altezza h e larghezza \overline{AB} del fascio incidente con il piano mediano della vaschetta, parallelo alle

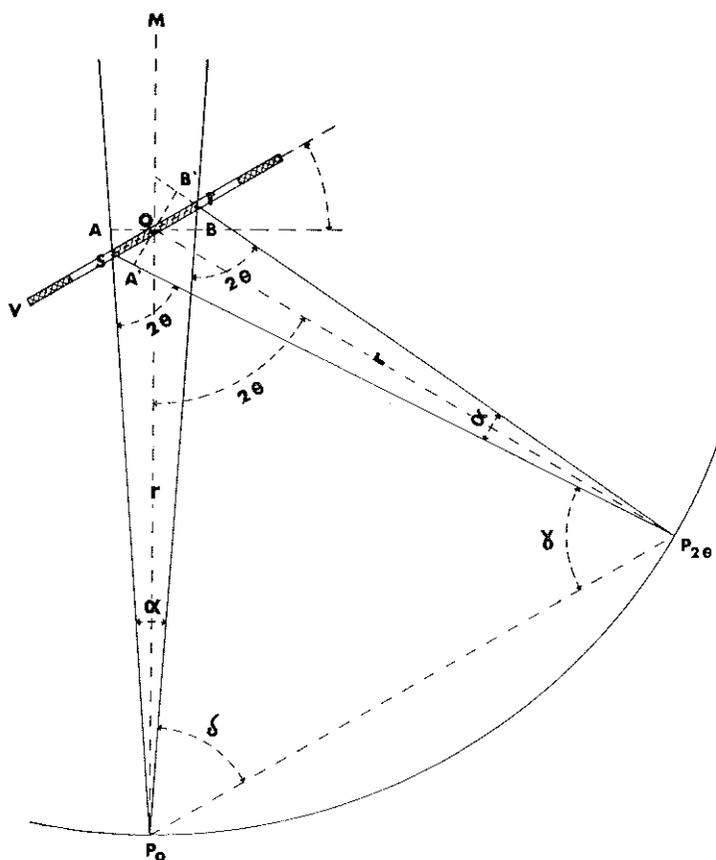


Fig. 2.

finestre di mica, viene visto dalla fenditura F_2 dell'analizzatore a distanza r dall'asse di rotazione sotto l'angolo diedro con sezione retta α (fig. 2).

Per una rotazione della vaschetta V di un angolo θ , come già si è detto, il braccio dell'analizzatore ruota rispetto alla posizione iniziale di un angolo 2θ e pertanto ogni punto della sua fenditura F_2 descrive l'arco $\widehat{P_0P_{2\theta}}$ di raggio r . La sezione del fascio incidente col suo piano mediano passa dal valore S al valore S' di pari altezza h ma di larghezza \overline{ST} .

Da semplici considerazioni geometriche risulta che l'angolo diedro sotto il quale dalla fenditura F_2 viene visto S' ha sezione retta invariata α . In ogni sua posizione la fenditura F_2 riceve quindi focalizzato il fascio diffratto formante col fascio incidente l'angolo 2θ .

Nel nostro dispositivo è: $r = 53$ mm; il sistema funziona quindi da camera D.S. con diametro di 106 mm.

Il tubo montato sul generatore Y 33 è ad anodo intercambiabile e quindi smontabile; di conseguenza, malgrado la stabilizzazione della tensione di alimentazione, l'energia emessa dal tubo può variare da istante ad istante. Nel diffrattometro Hilger questo inconveniente è stato eliminato interponendo lungo il fascio incidente una sottile lamina L di alluminio (fig. 1): la radiazione diffratta da questa entra per la finestra F_1 del contatore a scintillazione di riferimento R mentre il fascio diffratto dal campione entra attraverso la fenditura F_2 del contatore a scintillazione analizzatore A. Il registratore potenziometrico è realizzato in modo da funzionare come misuratore a rapporto per cui istante per istante il tracciato del registratore dà il rapporto tra la corrente di uscita del misuratore proporzionale d'impulsi dell'analizzatore A e la corrente di uscita del misuratore proporzionale d'impulsi del riferimento R e cioè il rapporto tra l'intensità del raggio diffratto e l'intensità del raggio incidente.

Nelle figg. 3a) e 3b) si riportano due registrazioni ottenute con l'acqua, spessore della vaschetta 1,9 mm, alle condizioni indicate.

Per ciascuna radiazione sono state eseguite con lo stesso campione ed alle stesse condizioni quattro registrazioni che sono tutte risultate perfettamente sovrapponibili. Prove eseguite a velocità di esplorazione ridotta non hanno dato apprezzabili variazioni nelle altezze e nel profilo delle bande.

2) CORREZIONI APPORTATE ALLE REGISTRAZIONI OTTENUTE.

a) *Correzione dovuta alla fluorescenza del campione.* — Con la vaschetta a pareti di mica e con il liquido analizzato il contributo della fluorescenza è, per lo meno in prima approssimazione, trascurabile per diverse ragioni:

— lo scintillatore montato sul diffrattometro Hilger ha come elemento rivelatore un cristallo di ioduro di sodio attivato con tallio il cui campo di sensibilità si estende da 0,3 Å a 3,5 Å circa ed è quindi scarsamente sensibile alla luce di fluorescenza emessa dall'acqua e dalle finestre di mica;

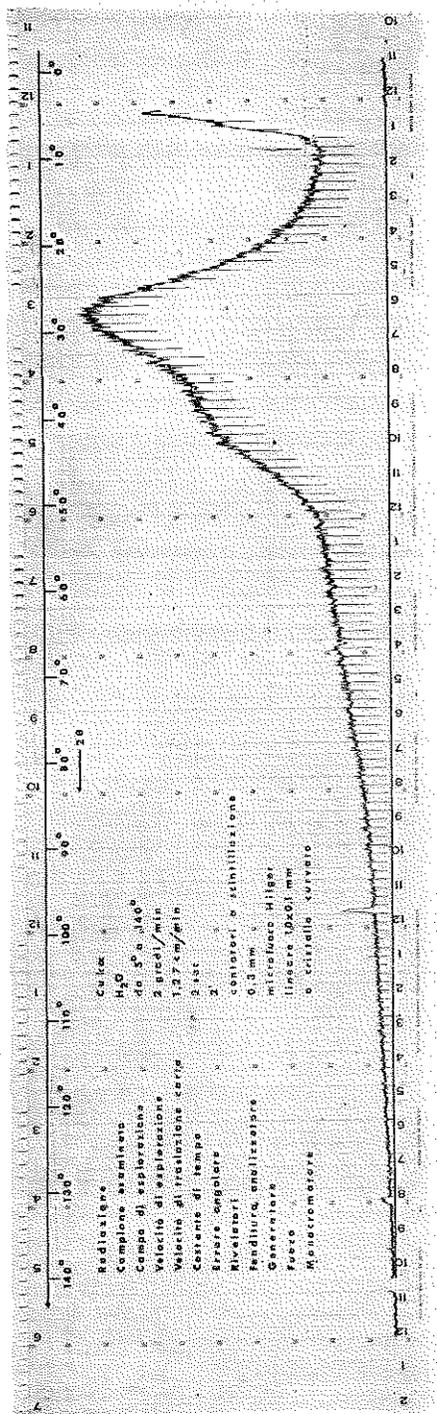


Fig. 3 a)

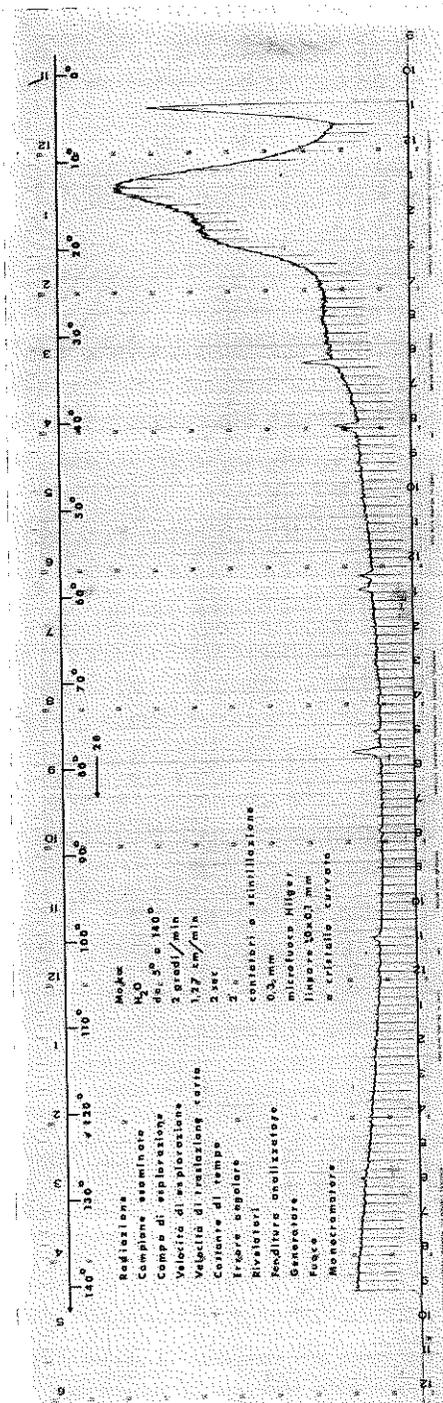


Fig. 3 b)

— la eventuale luce di fluorescenza emessa dalla prima parete di mica colpita dal fascio incidente e dal liquido viene notevolmente assorbita dalla finestra di uscita dei raggi diffratti;

— eventuali radiazioni di fluorescenza con lunghezza d'onda comprese nel campo di sensibilità dell'analizzatore a causa della particolare simmetria del sistema (distanza tra campione e fenditura d'ingresso del rivelatore costante al variare di θ) danno luogo ad un contributo indipendente dall'angolo θ .

b) *Correzioni per la geometria della camera.* — Con la particolare disposizione realizzata, l'unica correzione da apportare per la geometria della camera è quella dipendente dal fatto che il volume del liquido interessato al fascio incidente dipende dall'angolo θ che il raggio incidente forma con la normale alla parete della vaschetta secondo la:

$$V_{\theta} = \frac{V_0}{\cos \theta}$$

essendo V_0 il volume del liquido irraggiato per: $\theta = 0^\circ$. Ma la correzione dipendente dal volume rientra, come si vedrà subito, in quella per l'assorbimento.

c) *Correzione per la divergenza verticale del fascio.* — Per la divergenza verticale del fascio uscente dal monocromatore non è necessario, in questo caso, procedere a correzioni in quanto, la fenditura del rivelatore è sempre alla stessa distanza dal preparato e di conseguenza l'altezza della linea focale è costante.

d) *Correzione per l'assorbimento.* — Come in tutte le tecniche di diffrazione con i raggi X, anche nel nostro caso, sia il raggio incidente che il raggio diffratto attraversando il campione vengono parzialmente assorbiti di modo che l'intensità sperimentale registrata è minore di quella che si otterrebbe con un campione completamente trasparente.

Nel dispositivo sperimentale da noi usato, il campione si riduce ad una vaschetta a facce piane e parallele di mica contenente il liquido in esame e, detta i l'intensità diffratta dal liquido campione per unità di volume nella direzione 2θ , l'intensità dI diffratta dall'elemento di volume dV nella stessa direzione è data da:

$$dI = i dV$$

Tale intensità viene parzialmente assorbita sia dallo strato di liquido successivo all'elemento di volume considerato che dalla lamina di mica m_2 (fig. 4), quindi l'intensità dI_m misurata è:

$$(1) \quad dI_m = i \exp \left[- \frac{\mu \rho (a - y)}{\cos \theta} \right] \exp \left[- \frac{\mu' \rho' b_2}{\cos \theta} \right] dV$$

dove μ e μ' sono rispettivamente i coefficienti massicci d'assorbimento del liquido e della mica, ρ e ρ' rappresentano le densità del liquido e della mica.

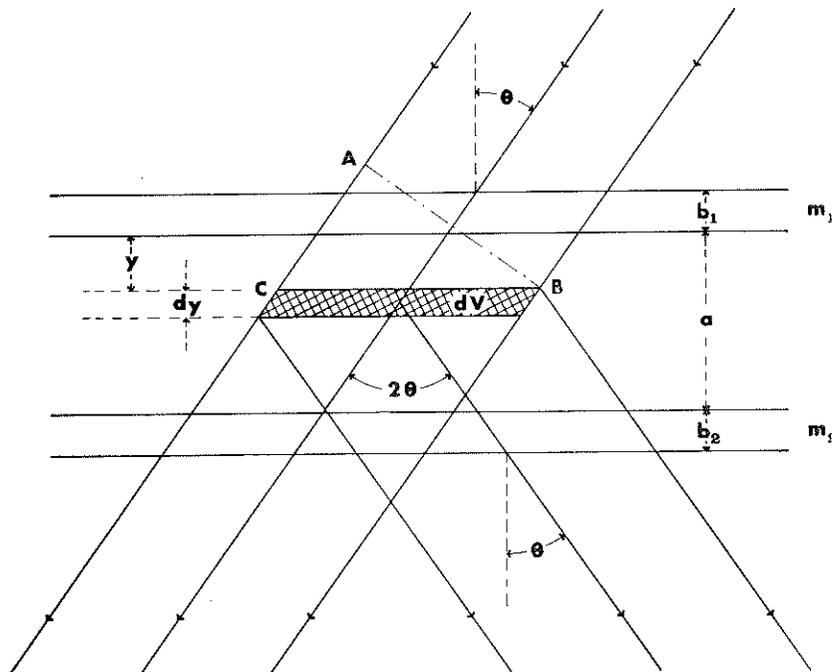


Fig. 4.

L'intensità i è proporzionale all'intensità I_0 del fascio incidente ridotta per l'assorbimento da parte dello strato di liquido di spessore y che precede l'elemento di volume dV considerato e da parte della parete di mica m_1 , quindi:

$$(2) \quad i \propto I_0 \exp \left[- \frac{\mu' \rho' b_1}{\cos \theta} \right] \exp \left[- \frac{\mu \rho y}{\cos \theta} \right]$$

Sostituendo il valore di i nella 1) si ottiene:

$$(3) \quad dI_m \propto I_0 \exp \left[- \frac{\mu' \rho' b_1 + \mu' \rho' b_2 + \mu \rho a}{\cos \theta} \right] dV$$

Ma indicando con S la sezione retta del fascio incidente, è:

$$dV = \frac{S}{\cos \theta} dy$$

quindi per la 3):

$$dI_m \propto I_0 \exp \left[- \frac{\mu' \rho' (b_1 + b_2) + \mu \rho a}{\cos \theta} \right] \frac{S}{\cos \theta} dy$$

Integrando, a θ costante, per y variabile da 0 all'intero spessore a del liquido, l'intensità diffratta dal liquido in esame rivelata dall'analizzatore nella generica direzione 2θ risulta quindi:

$$I_m \propto I_0 \exp \left[- \frac{\mu' \rho' (b_1 + b_2) + \mu \rho a}{\cos \theta} \right] \frac{S a}{\cos \theta}$$

dalla quale, ricordando che $S a$ rappresenta il volume V_0 di liquido attraversato dal fascio incidente per $2\theta = 0^\circ$ e,

posto:

$$k = \mu' \rho' (b_1 + b_2) + \mu \rho a,$$

si ha:

$$(4) \quad I_m \propto \frac{I_0 V_0}{\cos \theta} \exp \left[- \frac{k}{\cos \theta} \right]$$

e) Correzione per la polarizzazione. — Nel nostro caso, raggio primario uscente dalla sorgente, raggio riflesso dal monocromatore e raggio diffuso dal preparato giacciono sullo stesso piano e quindi, a causa della polarizzazione, il generico raggio diffuso dal campione è, com'è noto [3], diminuito d'intensità del fattore:

$$(5) \quad P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

in cui α è l'angolo di Bragg per i piani di riflessione del cristallo monocromatore per la radiazione usata e 2θ è l'angolo che il raggio diffuso dal campione forma con la direzione del raggio incidente.

Un'ultima correzione da apportare per normalizzare le intensità misurate al livello di riferimento non polarizzato, sarà quella di moltiplicarle quindi per il reciproco del valore dato dalla 5).

Tenendo quindi conto di tutte le correzioni di cui ai paragrafi precedenti, dalle intensità misurate per ciascun angolo si risale a quelle corrette moltiplicando le prime per il valore del fattore:

$$(6) \quad \chi = \frac{\cos \theta}{P} \cdot \exp \left[- \frac{k}{\cos \theta} \right]$$

3) RISULTATI SPERIMENTALI.

Nella fig. 5 viene riportato l'andamento del fattore χ relativo alla vaschetta usata riempita di acqua distillata e per le due radiazioni monocromatiche $CuK\alpha$ e $MoK\alpha$ in funzione della variabile:

$$s = \frac{2 \text{ sen } \theta}{\lambda}$$

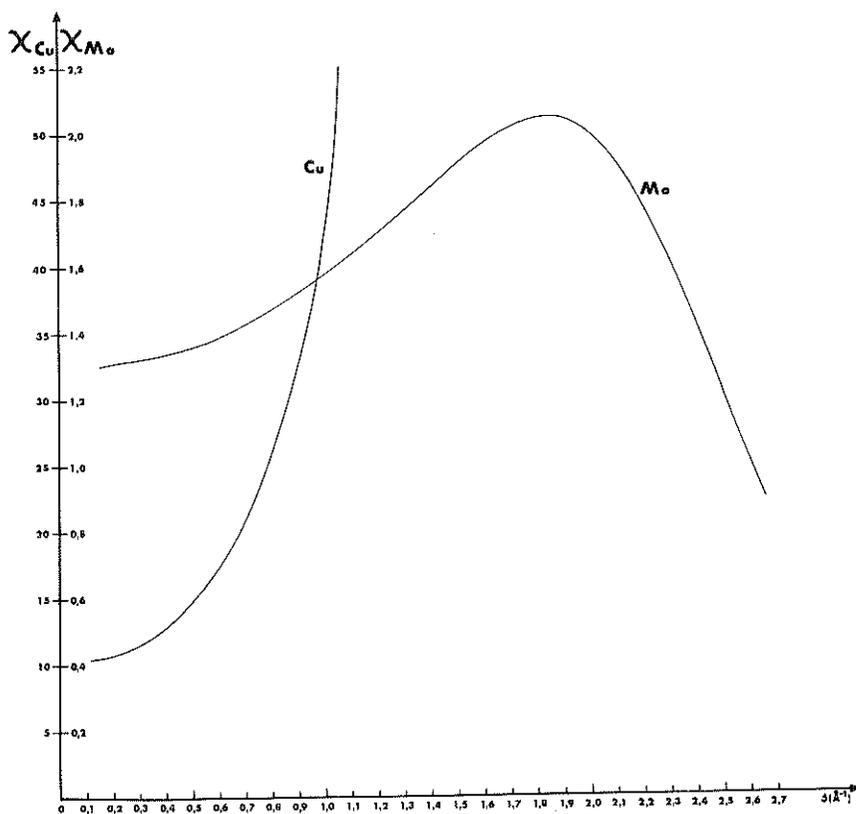


Fig. 5.

Nella fig. 6 è riportato l'andamento delle intensità I , diffratte dall'acqua al variare di s e corrette per il fattore χ ottenute per la radiazione $MoK\alpha$ e sulla stessa i valori sperimentali ottenuti per la radiazione $CuK\alpha$ che sono stati riportati a quelli relativi alla prima radiazione, moltiplicandoli per un opportuno fattore di scala. Nella fig. 7 infine vengono confrontati

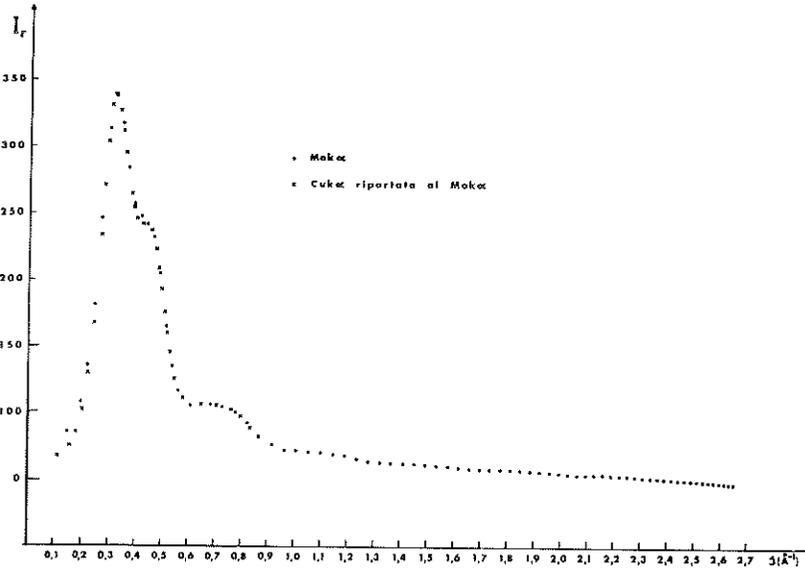


Fig. 6.

i risultati ottenuti per l'acqua con quelli ottenuti, per lo stesso liquido, con la camera a focalizzazione e con registrazione fotografica [1]. Dallo esame dei risultati ottenuti con i due metodi, appare evidente che essi sono complementari e non sostitutivi l'uno dell'altro: per grandi angoli

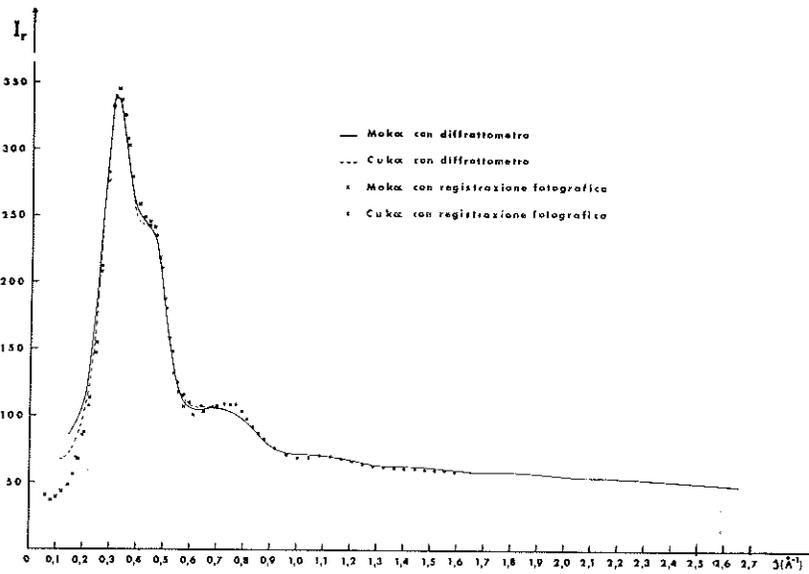


Fig. 7.

di diffrazione e quindi per $s > 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ è indispensabile l'uso del diffrattometro con radiazione $Mok\alpha$, così come appare indispensabile l'uso del metodo a registrazione fotografica per bassi angoli e quindi per $s < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$.

In gran parte dell'intervallo $0,3 \text{ \AA}^{-1} < s < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ i risultati ottenuti con entrambi i metodi sono in ottimo accordo salvo nell'intervallo interessante il terzo massimo dell'acqua nel quale però lo scarto massimo è inferiore al $6 \div 7\%$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. CENNAMO, A. COLASANTI, A. IANDOLO. Rend. Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche in Napoli (1972).
- [2] J. C. M. BRENTANO. J. App. Phys., 17 (1946), 420.
- [3] H. P. KLOG, L. E. ALEXANDER. X-ray diffraction procedures, 594 (1959) Wiley.

Velocità degli ultrasuoni, compressibilità e viscosità in alcuni miscugli liquidi binari

*Nota di Francesco Cennamo ed Elio Tartaglione
presentata dal socio corrispondente Francesco Cennamo**

(Adunanza del 15 aprile 1972)

RIASSUNTO. — L'andamento non lineare di questi tre parametri strutturali in alcuni sistemi binari contenenti il diossano mostra che non può ritenersi valida la legge delle mescolanze ideali; i risultati possono essere interpretati ammettendo l'esistenza di fenomeni di interazioni molecolari fra i componenti i vari sistemi studiati.

SUMMARY — The non linear behaviour of these three structural parameters in same binary systems in which the dioxane is contained, shows that the law of ideal mixtures is not valid. The results can be interpreted by assuming the existence of molecular interaction phenomena among the components of the different studied systems.

INTRODUZIONE.

La propagazione di onde elastiche in un liquido può dare informazioni sulla sua struttura molecolare, particolarmente la velocità v con cui si propagano nel liquido le compressioni e le rarefazioni associate all'onda elastica permette di risalire, nota la densità ρ , al coefficiente di compressibilità adiabatica β del sistema secondo la relazione:

$$(1) \quad \beta = \frac{1}{\rho v^2}$$

Il comportamento di questo coefficiente è collegato alla natura delle interazioni molecolari ed all'energia di coesione delle molecole che costituiscono il liquido, energia interessata evidentemente al processo di propagazione dell'onda elastica nel senso che eventuali associazioni o disso-

*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Accademia Aeronautica - Pozzuoli (Napoli).

ciazioni molecolari avvengono con variazioni di questa energia e quindi della compressibilità β del sistema [1].

Nel caso di soluzioni di due o più liquidi è particolarmente utile lo studio dell'andamento dei parametri v e β in funzione della concentrazione molecolare c_m : infatti quando due liquidi diversi vengono a contatto per formare una soluzione, generalmente tra le loro molecole si hanno interazioni più o meno energiche che fanno deviare dalla legge di interpolazione lineare, prevista per le soluzioni ideali, l'andamento di questi parametri.

D'altra parte un andamento lineare di β e di v in funzione di c_m non è sicuro indice di assenza di interazioni molecolari. Infatti non è raro il caso di sistemi binari per i quali si osserva sperimentalmente una linearità di questi parametri dovuta però al fatto che tra i componenti le mescolanze si producono in questi, a causa delle interazioni molecolari, variazioni di segno opposto che si compensano esattamente [2].

Per poter quindi stabilire l'esistenza di tali interazioni molecolari che si compensano agli effetti del comportamento di v e di β è necessario ricorrere ad altri metodi e quindi all'analisi di altri parametri strutturali tra i quali il coefficiente di viscosità e quelli caratteristici della diffusione dei raggi X.

In precedenti lavori sulla diffrazione di raggi X da parte di mescolanze di liquidi solubili in tutte le proporzioni abbiamo già potuto osservare che esiste una corrispondenza fra le deviazioni di β e di v dalla legge lineare e l'andamento sia della larghezza delle bande di diffrazione che dell'intensità e della posizione dei loro massimi [3].

Avendo realizzato particolari metodi [4] che permettono la determinazione, con notevole approssimazione, dell'andamento dell'intensità dei raggi X diffusi da liquidi con basso coefficiente lineare di assorbimento, abbiamo preparato le curve di velocità, compressibilità e viscosità per alcuni miscugli per i quali ci proponiamo di effettuare l'indagine ai raggi X.

Si è scelto il diossano come componente fisso di ciascun sistema studiato allo scopo di effettuare un confronto tra il comportamento di questo liquido non polare con altri liquidi dei quali è stato già studiato il comportamento in soluzione con un liquido polare (l'acqua).

I sistemi studiati sono i seguenti:

- 1°) Diossano-acetone;
- 2°) Diossano-alcool metilico;
- 3°) Diossano-alcool etilico;
- 4°) Diossano-alcool isopropilico;
- 5°) Diossano-alcool butilico terziario.

METODI E RISULTATI SPERIMENTALI.

Viene descritto brevemente il dispositivo sperimentale usato per la misurazione di v . Il liquido viene posto in una vaschetta con pareti platiniate e di sezione rettangolare delle dimensioni: $15 \times 40 \times 25$ mm, fresata in un blocco massiccio di bronzo di forma parallelepipedica. Sulle sue pareti laterali più grandi sono state fissate due spesse lastre di quarzo trasparente con le facce piane e parallele lavorate otticamente. Su una delle due pareti del blocco di bronzo perpendicolare a queste, è stato scavato l'alloggiamento per il quarzo piezoelettrico (a forma di disco dello spessore di 5,7 mm e del diametro di 40 mm, con frequenza fondamentale di oscillazione $\nu_0 = 500$ kHz), in modo che l'asse del fascio u.s. risultasse coincidente con quello longitudinale della vaschetta. Un riflettore costituito da una lastrina di vetro rettangolare con le facce normali al fascio u.s. può subire lungo l'asse del fascio traslazioni micro-metriche in modo da produrre onde stazionarie che danno luogo alla formazione, nel liquido, di un reticolo u.s. Il blocco di bronzo è stato posto sulla piattaforma di uno spettrogoniometro Galileo modello O.C. con le finestre perpendicolari agli assi ottici coincidenti del collimatore e del cannocchiale; la fenditura verticale del collimatore è stata illuminata con lampada a vapori di sodio ed in tal modo il fascio u.s. stazionario e quello parallelo di luce monocromatica emergente dal collimatore si incrociano a 90° nel liquido. In queste condizioni il reticolo ultrasonoro — il cui passo Λ è uguale alla lunghezza d'onda degli ultrasuoni nel liquido — diffrange il fascio parallelo di luce proveniente dal collimatore che è raccolto dal cannocchiale, terminante con una piccola camera fotografica sulla cui lastra vengono focalizzate le frange di diffrazione.

La distanza focale del sistema ottico costituito dall'obbiettivo del cannocchiale e dalla camera fotografica è stata determinata sperimentalmente attraverso la formula:

$$(2) \quad f = \frac{v}{\nu} \frac{d_n}{n\lambda}$$

in cui $\frac{v}{\nu} = \Lambda$ è la lunghezza d'onda del fascio u.s., e:

v = velocità di propagazione degli ultrasuoni nel liquido,

ν = frequenza di eccitazione del quarzo (3^a armonica = 1500 kHz),

d_n = distanza della frangia di ordine n da quella centrale,

n = ordine di diffrazione,

λ = lunghezza d'onda della luce diffratta ($\lambda = 5893$ Å).

La determinazione della f dalla 2) è stata eseguita operando con diversi liquidi campioni le cui velocità di propagazione u.s. alla temperatura della esperienza erano ricavati dalle Tabelle delle costanti fisiche; noti i parametri λ e ν e misurate le diverse d_n con il comparatore di Abbe si è ottenuto:

$$f = 515,0 \pm 2,2 \text{ mm.}$$

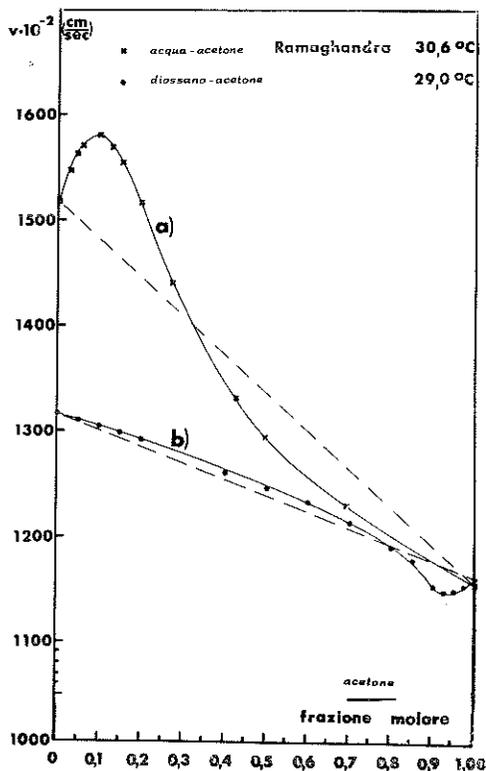


Fig. 1.

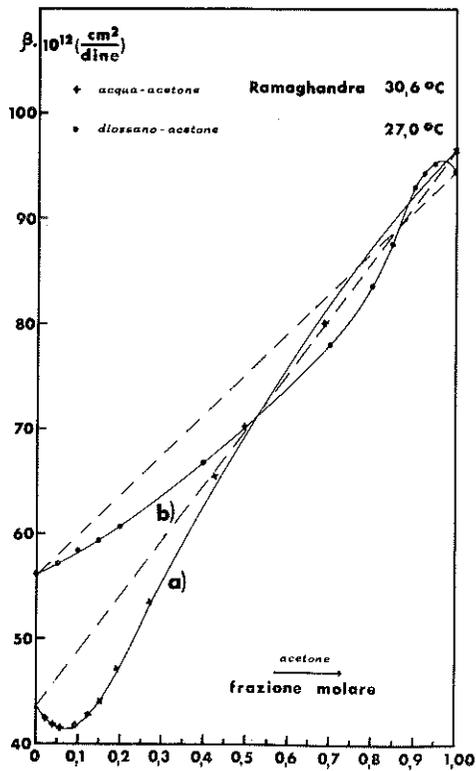


Fig. 2.

Sostituendo successivamente il valore di f trovato nella 2) questa formula è stata utilizzata per determinare, con l'approssimazione di qualche centimetro al secondo, la velocità v di propagazione degli u.s. nelle varie mescolanze studiate.

Effettuate le misure di v e delle corrispondenti densità ρ sono stati ricavati per ciascuno dei cinque sistemi in esame gli andamenti dei coefficienti di compressibilità adiabatica. I risultati sono qui di seguito riportati.

a) Sistemi con acetone. — L'andamento delle velocità per il miscuglio diossano-acetone viene riportato in fig. 1, curva b): per frazioni molar

di acetone crescenti la velocità decresce con legge quasi lineare sino al valore della frazione molare 0,6; per frazioni molari maggiori la velocità si discosta dalla legge lineare sino a presentare un minimo piuttosto accentuato in corrispondenza del valore della frazione molare di acetone 0,935. Nella fig. 2, curva b) è riportato l'andamento del coefficiente di compressibilità adiabatica β relativo allo stesso sistema: per frazioni molari

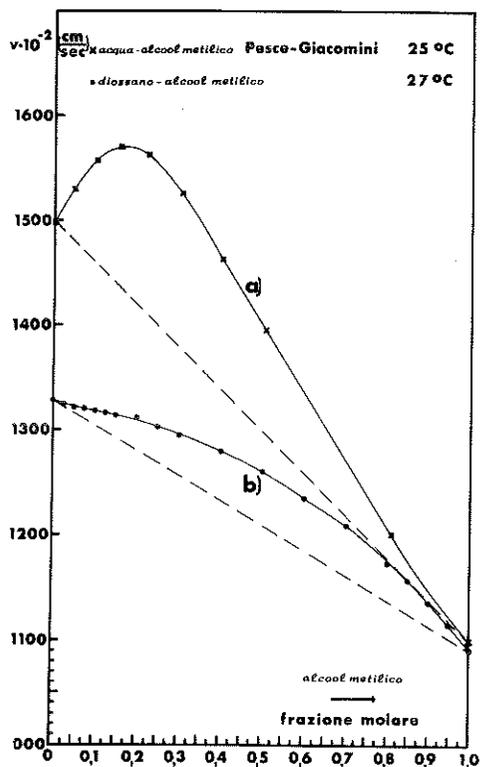


Fig. 3.

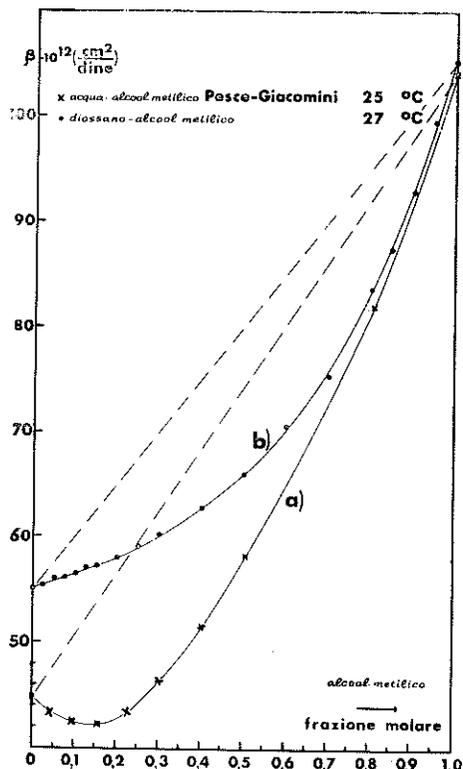


Fig. 4.

di acetone comprese fra i valori $0 < c_m < 0,85$ la curva è tutta al di sotto della retta ideale, per valori di c_m compresi tra 0,85 ed 1 si ha per il coefficiente β l'andamento opposto: la curva presenta la concavità verso il basso e per frazioni molari di acetone comprese tra 0,9 ed 1,0 il coefficiente β risulta superiore a quello di entrambi i componenti puri. Nelle fig. 1 e 2 sono riportati anche gli andamenti dei parametri v e β per i sistemi acqua-acetone curva a) ricavati dalle misure di Ramaghandra Rao [5]. Anche per queste ultime soluzioni non si ha, per la velocità e per la compressibilità, un andamento che segue quello delle mescolanze ideali; però, a differenza di quanto accade per il sistema contenente dioxano,

l'acetone esercita sull'acqua, che è un liquido molto associato, una energica azione dissociante per cui basse concentrazioni molecolari di acetone producono una notevole diminuzione di β rispetto al valore previsto per le mescolanze ideali. Per quanto riguarda il sistema contenente il diossano, il comportamento di β è analogo ma molto meno accentuato per concentrazioni molecolari di acetone $< 0,85$; per concentrazioni molecolari di

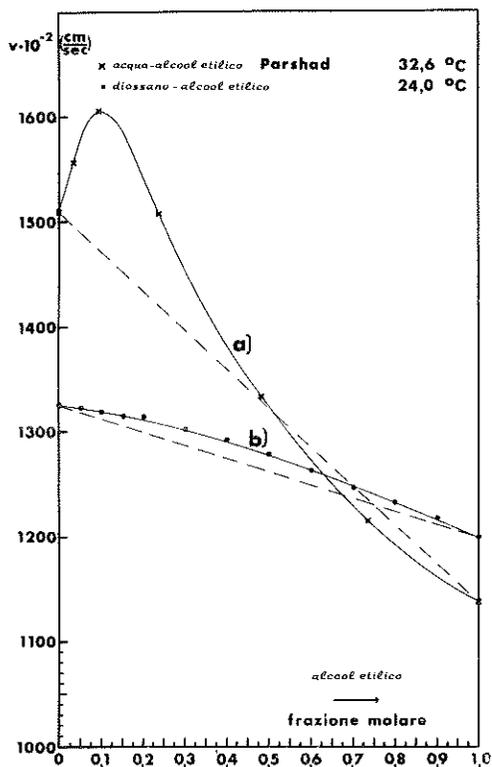


Fig. 5.

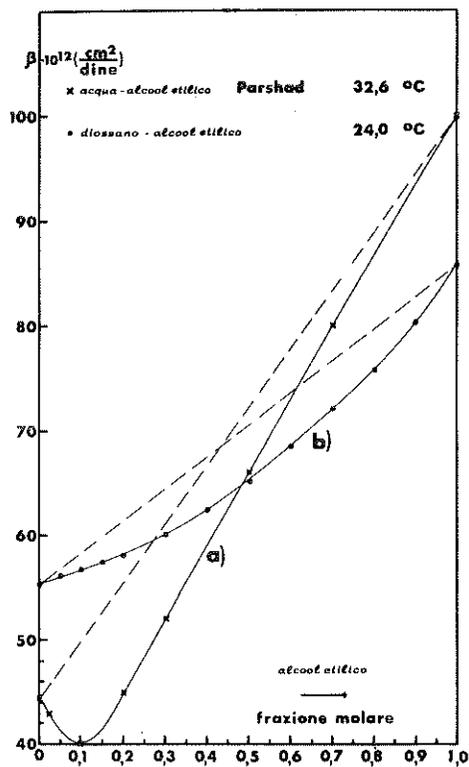


Fig. 6.

acetone $> 0,85$ sembra che l'aggiunta di piccole quantità di diossano all'acetone puro produca invece fenomeni di associazione.

b) *Sistemi con alcool metilico.* — L'andamento della velocità per il miscuglio diossano-alcool metilico è riportato in fig. 3 b); la curva si discosta dall'andamento lineare, presenta la concavità verso il basso e la massima deviazione dall'andamento lineare si ha per $c_m = 0,65$ di alcool; i valori di v per le mescolanze sono tutti compresi fra quelli dei componenti puri. Per il sistema acqua-alcool metilico l'andamento di v (ricavato dalle misure di Pesce e Giacomini [6]) presenta ancora la concavità verso il basso con un accentuato massimo per $c_m = 0,15$ di alcool e nell'intervallo

$0 < c_m < 0,35$ i valori di v sono sempre maggiori di quelli dei componenti puri. Nella fig. 4 è riportato l'andamento del coefficiente β per i due sistemi, ricavato dalle misure di v di Pesce e Giacomini (curva a) e da quelle nostre (curva b). Le due curve presentano entrambe la concavità verso l'alto con un minimo più accentuato per il sistema acqua-alcool metilico ($c_m = 0,15$) e con valori del coefficiente di compressibilità inferiori

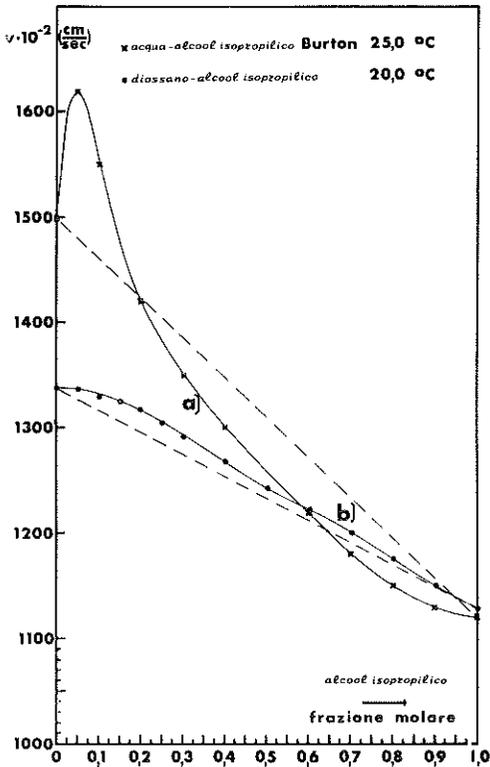


Fig. 7.

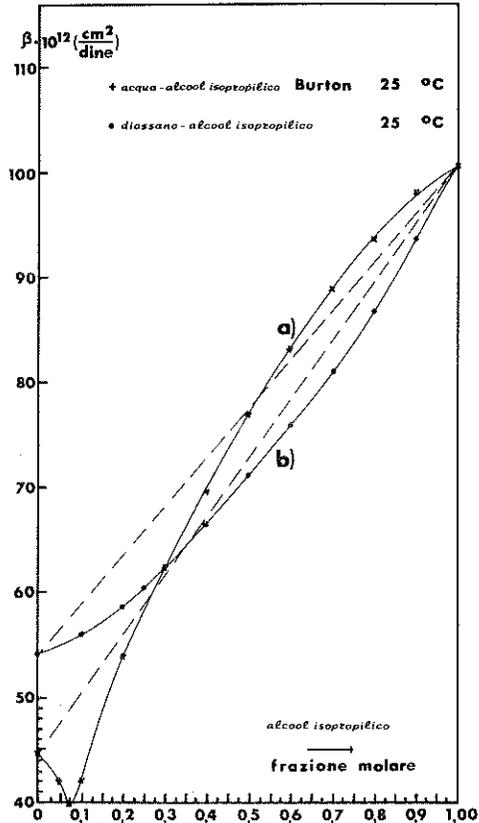


Fig. 8.

a quelli dei componenti puri nell'intorno $0 < c_m < 0,25$. La curva delle compressibilità per il miscuglio diossano-alcool metilico presenta la massima deviazione dalla legge lineare per $c_m = 0,55$ di alcool, i valori risultano però per tutto l'intervallo compresi sempre fra quelli dei componenti puri. Mentre per l'acqua si osserva una energica azione dissociante da parte dell'alcool metilico, per il diossano questa azione sembra estesa a tutto l'intervallo ma in maniera meno vistosa.

c) Sistemi con alcool etilico. — I grafici relativi al comportamento di v e di β nei sistemi acqua-alcool etilico e diossano-alcool etilico (rica-

vati per il primo sistema dalle misure di Parshad [7] e per il secondo dalle nostre) sono riportati rispettivamente nelle figg. 5 e 6. Gli andamenti sono del tutto analoghi a quelli dei sistemi con alcool metilico, a parte il diverso valore di $c_m = 0,1$ di alcool etilico, per cui il sistema acqua-alcool etilico presenta il massimo della velocità ed il minimo della compressibilità.

d) *Sistemi con alcool isopropilico.* — Nella fig. 7 è riportato l'andamento di v per il sistema acqua-alcool isopropilico ricavato dalle misure

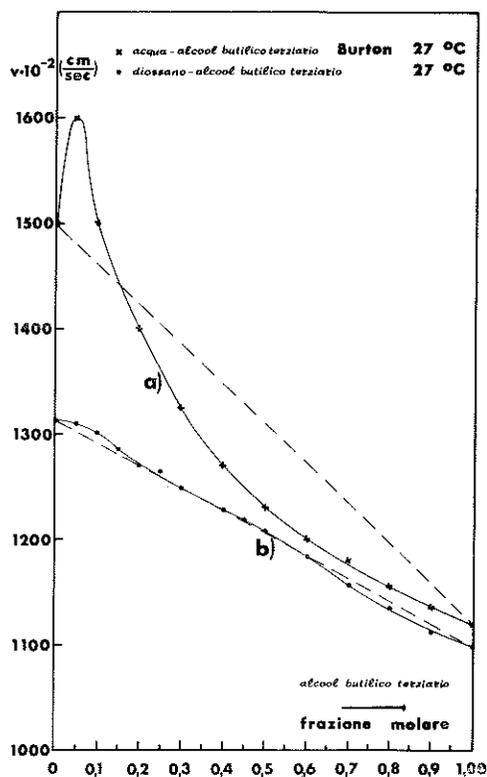


Fig. 9.

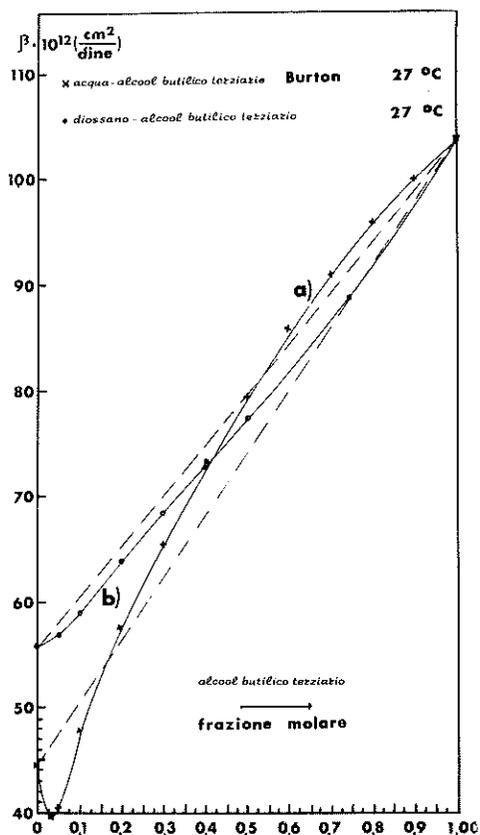


Fig. 10.

di Burton [8] e per il sistema diossano-alcool isopropilico ricavato dalle nostre misure. Per quest'ultimo sistema l'andamento di v e β non si discosta da quello rilevato per i sistemi con l'alcool metilico e l'alcool etilico. Per il sistema acqua-alcool isopropilico curva a) la concavità è per $0 < c_m < 0,2$ rivolta verso il basso; per $0,2 < c_m < 1$ è volta verso l'alto. Per il miscuglio diossano-alcool isopropilico curva b) l'andamento presenta una deviazione da quello lineare per le mescolanze ideali che è sempre dello stesso senso

ma meno regolare di quello relativo ai corrispondenti sistemi con alcool metilico ed etilico.

L'andamento di β (fig. 8) per il sistema acqua-alcool isopropilico nell'intervallo $0 < c_m < 0,3$ è sempre al di sotto dei valori corrispondenti alle soluzioni ideali; per concentrazioni fra 0,3 ed 1 sempre al di sopra. Tale andamento starebbe a dimostrare che, a differenza dei casi precedenti

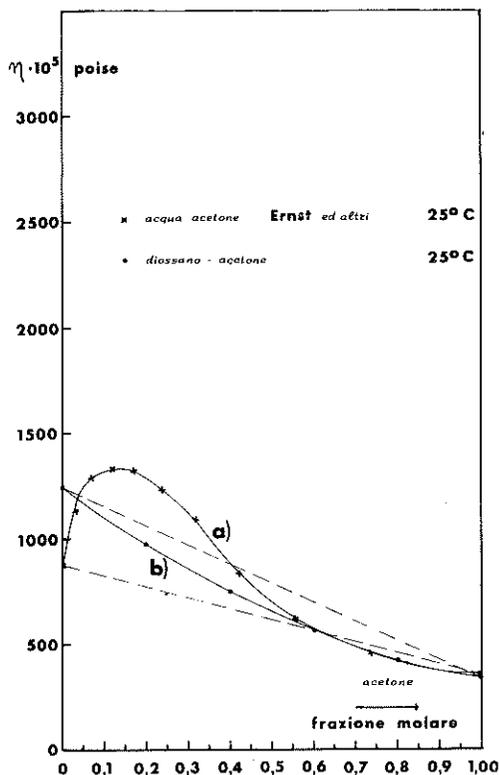


Fig. 11.

b) e c), il comportamento del sistema può essere diviso in due parti distinte in corrispondenza delle quali per l'intervallo $0 < c_m < 0,3$ sembra vi sia distruzione di associazioni di molecole di acqua con formazione di associazioni miste e per l'intervallo $0,3 < c_m < 1$ formazione di nuove associazioni. Per il sistema diossano-alcool isopropilico si hanno gli stessi effetti rilevati per gli altri sistemi corrispondenti di cui ai casi b) e c).

e) *Sistemi con alcool butilico terziario.* — Nella fig. 9 è riportato l'andamento di ν per il sistema acqua-alcool butilico terziario (Burton [8]),

curva a) e per il sistema diossano-alcool butilico terziario curva b). Per il sistema con l'acqua l'andamento è analogo a quello corrispondente al sistema acqua-alcool isopropilico; per il sistema diossano-alcool butilico terziario invece si osserva un andamento sostanzialmente diverso da quello dei casi precedenti; l'andamento della velocità si discosta poco da quello lineare, ma per $0 < c_m < 0,25$ la curva presenta la concavità verso il basso,

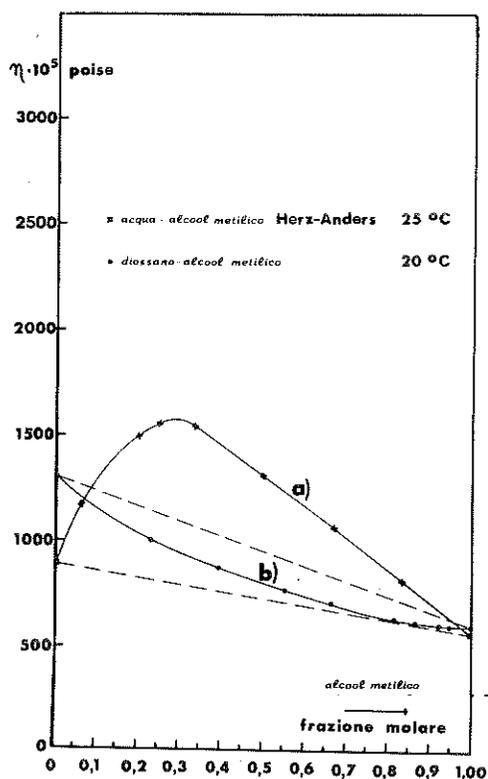


Fig. 12.

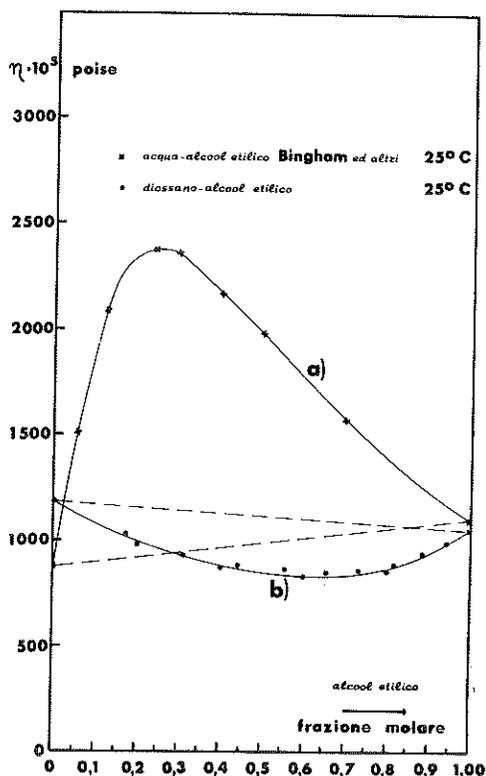


Fig. 13.

mentre per $0,6 < c_m < 1$ presenta la concavità verso l'alto. Per quanto riguarda i valori di β si ha viceversa che il comportamento è lo stesso di quello incontrato nei casi precedenti: curva al di sotto della retta relativa ai sistemi ideali (fig. 10 curva b). Per quanto riguarda il sistema contenente l'acqua l'andamento di β è analogo a quello del sistema acqua-alcool isopropilico.

Concludendo dunque: mentre per tutti i sistemi contenenti acqua sembra aversi formazione di associazioni miste per aggiunta di un alcool, per i sistemi contenenti il diossano si può dire soltanto che si ha una

distruzione di associazioni dei componenti puri senza però poter escludere la formazione di gruppi misti: l'indagine ai raggi X potrà dare ulteriori informazioni e precisare se concomitantemente alla distruzione delle associazioni dei componenti puri si abbia la formazione di associazioni miste. Per il sistema con l'acetone invece si ha con il diossano un intervallo della concentrazione con formazione di gruppi associati.

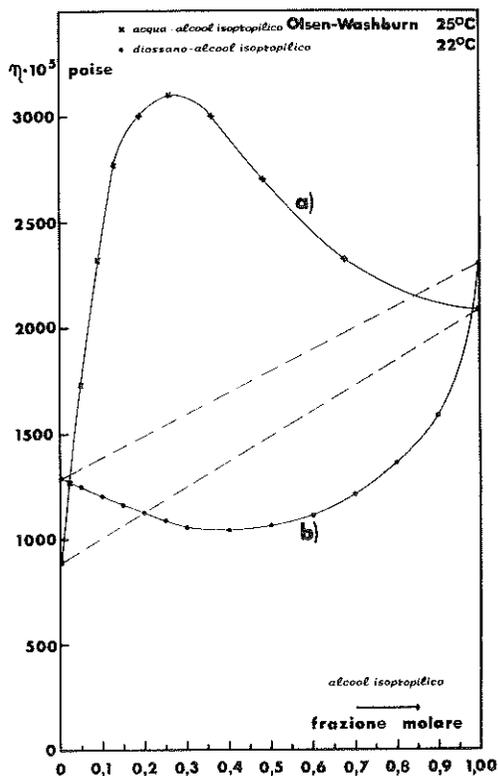


Fig. 14.

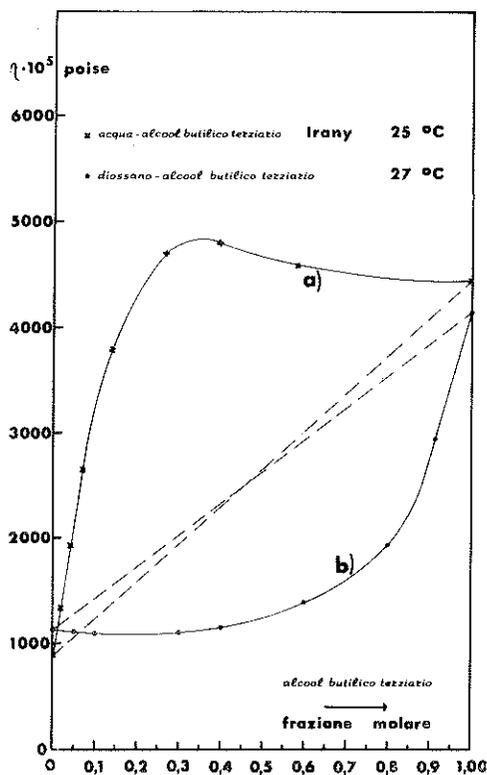


Fig. 15.

Anche il coefficiente di viscosità dinamica η può dare utili informazioni sul comportamento di tali sistemi binari. Nelle figg. da 11 a 15 sono riportati i valori di η per i miscugli studiati. Quelli relativi ai miscugli contenenti l'acqua sono stati ricavati dalle tabelle di Timmermann, quelli relativi ai miscugli contenenti il diossano sono stati determinati da noi con viscosimetro di Ostwald alle temperature indicate. Per tutti i sistemi con l'acqua il comportamento è identico: grandi deviazioni positive rispetto alla legge lineare e con un massimo notevolmente accentuato rispetto ai valori di η per i componenti puri. Nel caso dei sistemi contenenti il dios-

sano il comportamento è sempre identico: in tutti i casi studiati si hanno deviazioni negative rispetto alla legge lineare; non sempre però si osservano mescolanze con valori di η minori di quelli di entrambi i componenti puri.

Per quanto riguarda le informazioni che possono dare le curve dello andamento di η in merito alla formazione o distruzione di eventuali associazioni molecolari, si può dedurre con maggiore chiarezza che nel caso dei miscugli con acqua, l'aumento di η conferma la formazione di associazioni; così come la diminuzione di η dà conferma della distruzione di associazioni nel caso dei miscugli con diossano. Non si ha però, sia nell'uno che nell'altro caso, alcuna indicazione sulla eventuale formazione di gruppi misti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. SETTE. *La ricerca scientifica*, **19**, 1338, 1949.
- [2] I. GABRIELLI e G. POIANI. *La ricerca scientifica*, **22**, 1426, 1952.
- [3] F. CENNAMO e E. TARTAGLIONE. *Il nuovo Cimento*, X, 1012, 1953.
— F. CENNAMO e E. TARTAGLIONE. *Il nuovo Cimento*, X, 11, 401, 1959.
— F. CENNAMO e E. TARTAGLIONE. *Il nuovo Cimento*, X, 13, 344, 1959.
- [4] F. CENNAMO, A. COLASANTI, A. IANDOLO. *Rend. Acc. Sc. Napoli*, 1972.
— F. CENNAMO, A. COLASANTI, A. IANDOLO. *Rend. Acc. Sc. Napoli*, 1972.
- [5] R. B. RAMAGHANDRA RAO. *Proc. Ind. Acad. Sci. A.*, **25**, 190, 1947.
- [6] B. PESCE e A. GIACOMINI. *La ricerca scientifica*, **11**, 619, 1940.
- [7] R. PARSHAD. *Ind. J. Phys.*, 15, Part. V, 323, 1941.
- [8] C. J. BURTON. *J.A.S.A.*, **20**, 186, 1948.

Quadrangoni di Tits e sistemi rigati *)

Nota del dott. Domenico Olanda
presentata dal socio ordinario Alfredo Franchetta

(Aduanza del 20 maggio 1972)

SOMMARIO. — Uno spazio geometrico (S, R) , [2] cap. I, prende il nome di *quadrangolo di Tits*, [5], se soddisfa le condizioni (1.1), (1.2). Gli elementi di S si diranno *punti*, quelli di R *rette*. Se $P, Q \in S$, scriveremo $P \sim Q$ se esiste una retta che li contiene. In caso contrario scriveremo $P \not\sim Q$. Un quadrangolo di Tits dicesi *sistema grafico rigato*, [3], se soddisfa le condizioni (1.3), (1.4).

Nel presente lavoro vengono caratterizzati completamente i quadrangoni di Tits che non sono sistemi grafici rigati.

SUMMARY. — A geometric space (S, R) , [2] chap. I, is called *4-gon of Tits*, [5], if it satisfies the conditions:

$$(1) \quad \forall r, s \in R \mid r \neq s \implies |r \cap s| \leq 1.$$

$$(2) \quad \forall r \in R, \forall P \in S - r \implies \exists ! r' \in R \mid P \in r', \quad |r \cap r'| = 1.$$

Let the elements of S be called *points*, and those of R *lines*. With $P, Q \in S$, we may write $P \sim Q$, if there is a line which passes through them. If this is not so, we may write $P \not\sim Q$. A 4-gon of Tits is called a *ruled graph system*, [3], if it satisfies the conditions:

$$(3) \quad \forall P, Q \in S \mid P \sim Q \implies \exists T \in S \mid P \not\sim T, \quad Q \not\sim T.$$

(4) *There exists in S a point through which three different lines pass.*

In the present Paper all the 4-gons of Tits, which are not ruled graph systems, are fully determined.

1. - INTRODUZIONE.

Sia S un insieme non vuoto e sia R una famiglia propria non vuota di parti di S . Diremo *punti* gli elementi di S e *rette* gli elementi di R . Due punti P, Q di S saranno detti *dipendenti* e si scriverà $P \sim Q$, se esiste una retta che li contiene, in caso contrario si diranno *indipendenti* e si scriverà $P \not\sim Q$. Se P, Q sono due punti dipendenti di S , denoteremo con

*) Lavoro eseguito quale borsista del C.N.R., presso il G.N.S.A.G.A.

(P, Q) la retta che li contiene. Inoltre se P è un qualunque punto di S , denoteremo con F_P l'insieme delle rette passanti per P e lo chiameremo *fascio di centro* P .

Lo spazio geometrico (S, R) (cfr. [2] cap. I) si dirà un *quadrangolo di Tits* se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

$$(1.1) \quad \forall r, s \in R \mid r \neq s \implies |r \cap s| \leq 1.$$

$$(1.2) \quad \forall r \in R, \forall P \in S - r \implies \exists ! r' \in R \mid P \in r', |r \cap r'| = 1.$$

Osserviamo che — come è facile provare — la definizione da noi data è equivalente all'originale data da Tits (cfr. [5], § 11).

Chiameremo *isomorfismo* tra due quadrangoli di Tits (S, R) ed (S', R') una biezione $f: S \rightarrow S'$ che muta rette di S in rette di S' e tale che $f^{-1}: S' \rightarrow S$ muta rette di S' in rette di S . Lo studio dei quadrangoli di Tits sarà fatto a meno di isomorfismi, identificando cioè due quadrangoli tra loro isomorfi.

Un quadrangolo di Tits (S, R) prende il nome di *sistema grafico rigato* (cfr. [3], [4]), se, (oltre alle (1.1), (1.2)) risultano soddisfatte le condizioni seguenti:

$$(1.3) \quad \forall P, Q \in S \mid P \sim Q \implies \exists T \in S \mid P \simeq T, Q \simeq T.$$

$$(1.4) \quad \text{Esiste in } S \text{ un punto per cui passano tre rette distinte.}$$

Scopo del presente lavoro è caratterizzare tutti i quadrangoli di Tits che non siano sistemi grafici rigati (quest'ultimi essendo stati studiati in [3], [4]), mostrando che, a meno di isomorfismi, essi sono tutti e soli quelli che illustreremo negli esempi del n. 2.

2. - ESEMPI DI QUADRAGONI DI TITS CHE NON SONO SISTEMI GRAFICI RIGATI.

ESEMPIO I: Sia S un insieme non vuoto e $\{P_i\}_{i \in I}$ una fissata famiglia di punti di S . Denotiamo con R la famiglia di parti di S i cui elementi sono l'insieme S ed i sottoinsiemi X_i di S , con $X_i = \{P_i\}$, $i \in I$. È immediato verificare che la coppia (S, R) soddisfa le proprietà (1.1) ed (1.2) e non le proprietà (1.3) e (1.4).

ESEMPIO II: Sia S un insieme non vuoto ed A un fissato punto di S . Denotiamo con $R' = \{X'_i\}_{i \in I}$, con $|I| \geq 2$, una famiglia propria di parti di S , che sia una partizione in classi disgiunte dell'insieme $S - \{A\}$. Si consideri la famiglia di parti di S data da $R = \{X_i\}_{i \in I}$, dove è $X_i = X'_i \cup \{A\}$, $i \in I$. È facile verificare che, se $|I| = 2$, la coppia (S, R) soddisfa le proprietà

(1.1) e (1.2) ma non verifica le proprietà (1.3) e (1.4); mentre, se $|I| > 2$, (S, R) soddisfa le proprietà (1.1), (1.2), (1.4), ma non la proprietà (1.3).

ESEMPIO III: Sia $S = S_1 \times S_2$ il prodotto cartesiano di due insiemi S_1, S_2 non vuoti, dove è $|S_1| > 1$ e $|S_2| > 1$.

Denotiamo con R la famiglia di parti di S , ciascuna delle quali è l'insieme di tutte le coppie che hanno eguale una stessa coordinata. È facile provare che la coppia (S, R) verifica le proprietà (1.1) e (1.2), ma non soddisfa la proprietà (1.4). Inoltre (S, R) verifica la proprietà (1.3) se, e soltanto se, S_1 ed S_2 hanno più di due elementi.

ESEMPIO IV: Siano S_1 ed S_2 due sottoinsiemi non vuoti e disgiunti di un insieme S , ciascuno dei quali abbia almeno due elementi ed uno almeno tre elementi, e tali che $S = S_1 \cup S_2$. Siano P e Q due punti di S , con $P \in S_1$ e $Q \in S_2$. Denotiamo con R la famiglia di parti di S costituita dalla coppia $\{P, Q\}$, da tutte le coppie $\{P, T\}$, con $T \in S_1 - \{P\}$, da tutte le coppie $\{Q, H\}$, con $H \in S_2 - \{Q\}$ e da tutte le coppie $\{T, H\}$, con $T \in S_1 - \{P\}$ e $H \in S_2 - \{Q\}$. La coppia (S, R) soddisfa le proprietà (1.1), (1.2), e (1.4), ma non verifica la proprietà (1.3).

3. - GENERALITÀ SUI QUADRAGONI DI TITS E DETERMINAZIONE DI QUELLI NON VERIFICANTI LA CONDIZIONE (1.4).

Sia (S, R) un quadrangolo di Tits. Osserviamo preliminarmente che ogni retta di (S, R) è non vuota; infatti sia r una qualunque retta di (S, R) , se $r = S$ allora r è non vuota (poichè $S \neq \emptyset$); se $r \neq S$, per la (1.2), per ogni punto P di $S - r$ esiste una retta t per P incidente r in un punto T , onde r è non vuota. Si ha inoltre facilmente che:

(3.1) Se P e Q sono due punti indipendenti di S , i fasci di rette F_P ed F_Q hanno la stessa cardinalità, cioè:

$$\forall P, Q \in S \mid P \approx Q \implies |F_P| = |F_Q|.$$

(3.2) Due rette prive di punti comuni hanno la stessa cardinalità, cioè:

$$\forall r, s \in R \mid r \cap s = \emptyset \implies |r| = |s|.$$

Proviamo che:

I. - Sia (S, R) un quadrangolo di Tits che ammette una retta r_0 ridotta ad un solo punto P_0 . Se esiste in R una retta non passante per il punto

$P_o, (S, R)$ è il quadrangolo di Tits dell'esempio I del n. 2. Se ogni retta di (S, R) passa per P_o , (S, R) è il quadrangolo di Tits dell'esempio II del n. 2.

Dimostrazione. Supponiamo dapprima che esiste una retta s non passante per P_o . Per la (3.2) si ha $|s| = 1$ e sia Q l'unico punto di s . Poichè $P_o \notin s$ e $Q \notin r$, per la (1.2) restano determinate due rette t_1, t_2 per i punti P_o e Q , incidenti rispettivamente s ed r . Per la (1.1) è $t_1 = t_2$. Posto $t = t_1 = t_2$, proviamo che $t = S$. Invero se esistesse un punto $A \in S - t$, poichè $A \notin r = \{P_o\}$ ed $A \notin s = \{Q\}$, per la (1.2) dovrebbero esistere due rette r_1 ed r_2 passanti per A e rispettivamente per P_o e Q . Inoltre si avrebbe $r_1 \neq r_2$ (in quanto, in caso contrario, risulterebbe $r_1 = r_2 = t$ e quindi A apparterebbe a t , mentre $A \notin t$). Per A passerebbero allora due rette distinte incidenti t , contro la (1.2). Dunque $t = S$, ne segue che (S, R) coincide con il quadrangolo dell'esempio I del n. 2.

Supponiamo ora che ogni retta $r \in R$ passi per il punto P_o . In tal caso, qualunque siano $r, s \in R$, con $r \neq s$, risulta $r \cap s = \{P_o\}$ ed inoltre la famiglia $\{s - \{P_o\}\}_{s \in R}$ realizza una partizione in classi disgiunte dell'insieme $S - \{P_o\}$. L'asserto è così completamente dimostrato.

Nel seguito, in forza della proposizione precedente, supporremo sempre che:

$$(3.3) \quad \forall r \in R, |r| \geq 2.$$

Sia (S, R) un quadrangolo di Tits non verificante la condizione (1.4), cioè tale che:

$$(3.4) \quad |F_P| \leq 2, \quad \forall P \in S.$$

Relativamente alla (3.4), conviene distinguere i casi seguenti:

$$(3.5) \quad |F_P| = 1, \quad \forall P \in S.$$

$$(3.6) \quad \exists P, Q \in S \mid |F_P| = 2, |F_Q| = 1.$$

$$(3.7) \quad |F_P| = 2, \quad \forall P \in S.$$

Dimostriamo la seguente proposizione:

II. - Un quadrangolo di Tits (S, R) , non verificante la condizione (1.4), risulta necessariamente il quadrangolo degli esempi I con $I = \emptyset$, II, III, del n. 2, a seconda che per esso valga rispettivamente la (3.5), la (3.6) o la (3.7).

Dimostrazione. Supponiamo dapprima che sia verificata la condizione (3.5). Basterà provare che $r = S$, per ogni retta r di R . Invero sia r una retta qualsiasi e sia, per assurdo, $r \neq S$. Se P è un punto di $S - r$, per la (1.2), esiste una retta t per P (e quindi distinta da r) incidente r in un punto T . Risulterebbe allora, contro il supposto, $|F_T| = 2$, onde l'asserto.

Supponiamo ora che valga la condizione (3.6), cioè che esistano due punti P, Q per i quali risulta $|F_P| = 2$ ed $|F_Q| = 1$. Denotiamo con r ed s le due rette passanti per P . Poichè $|F_P| \neq |F_Q|$, per la (3.1) è $P \sim Q$ e pertanto Q appartiene ad $r \cup s$. Basterà ora dimostrare che risulta $S = r \cup s$. Invero se esistesse un punto $T \in S - (r \cup s)$, sarebbe $T \sim P$ e $T \sim Q$ e pertanto, per la (3.1), $|F_P| = |F_T| = |F_Q|$, contro l'ipotesi. Si ha così l'asserto.

Supponiamo infine che valga la condizione (3.7). Fissato comunque un punto O di S , denotiamo con a e b le due rette distinte per esso. Denotiamo con A_i ($i \in I$) i punti di $a - \{O\}$ e con B_j ($j \in J$) i punti di $b - \{O\}$. Per ogni punto B_j (risp. A_i) sia b_j (risp. a_i) la retta distinta da b (risp. da a) passante per esso. La famiglia di rette $R_1 = \{a, b_j\}_{j \in J}$ (risp. $R_2 = \{b, a_i\}_{i \in I}$) è, per la (1.2), costituita da rette a due a due non incidenti. Inoltre risulta, a norma della (1.2) e dell'ipotesi (3.7), che ogni retta di R_1 incide ogni retta di R_2 e viceversa. Si ha ancora che R_1 ed R_2 sono prive di elementi comuni e che per ogni punto di S passano una retta di R_1 , ed una di R_2 , cioè si ha, per la (3.7), $R_1 \cup R_2 = R$. Sia $S^* = R_1 \times R_2$ ed R^* la famiglia di parti di S^* ciascuna delle quali è l'insieme di tutte le coppie aventi eguale una stessa coordinata. La coppia (S^*, R^*) è un quadrangolo di Tits verificante la condizione (3.7), e l'applicazione:

$$(3.8) \quad f: P \in S \rightarrow (r, s) \in S^*, \quad (r \cap s = \{P\})$$

realizza un isomorfismo tra (S, R) ed (S^*, R^*) . Si ha così completamente l'asserto.

4. - DETERMINAZIONE DEI QUADRAGONI DI TITS NON VERIFICANTI LA CONDIZIONE (1.3).

Per quanto detto, potremo supporre nel seguito che il quadrangolo di Tits (S, R) verifichi la condizione (1.4) ma non la condizione (1.3), si abbia cioè:

$$(4.1) \quad \exists P, Q \in S, P \sim Q \mid \forall T \in S \implies T \sim P \text{ o } T \sim Q.$$

Relativamente alla (4.1) occorre distinguere i seguenti due casi:

$$(4.2) \quad P = Q.$$

$$(4.3) \quad P \neq Q.$$

Proviamo che:

I. - Un quadrangolo di Tits (S, R) verificante le condizioni (1.4), (4.1) e (4.2), risulta il quadrangolo dell'esempio II del n. 2.

Dimostrazione. Per le ipotesi fatte, ogni punto di S risulta dipendente da P e conseguentemente la famiglia $\{r - \{P\}\}_{r \in F_P}$, dove è $|F_P| \geq 3$, costituisce una partizione di $S - \{P\}$. Si ha così l'asserto.

Per lo studio di un quadrangolo (S, R) verificante le condizioni (1.4), (4.1) e (4.3) conviene esaminare separatamente i casi seguenti:

$$(4.4) \quad \forall T \in S - \{P, Q\} \implies T \sim P, T \simeq Q \text{ (risp. } T \sim Q, T \simeq P)$$

$$(4.5) \quad \forall T \in S \implies T \sim P \text{ e } T \sim Q$$

$$(4.6) \quad \forall T \in S \implies T \sim P \text{ o } T \sim Q, \exists P', Q' \in S - \{P, Q\} \mid P' \sim P, P' \simeq Q, Q' \sim Q, Q' \simeq P.$$

Osserviamo che il caso (4.4) è stato esaminato nella proposizione precedente e che il caso (4.5) conduce, con facili argomentazioni, a riconoscere che è $R = \{S\}$, circostanza questa incompatibile con l'ipotesi (1.4). Resta così infine da esaminare il caso (4.6). All'uopo proviamo che:

II. - Un quadrangolo di Tits (S, R) verificante le condizioni (1.4) e (4.6) è quello dell'esempio IV del n. 2.

Dimostrazione. Denotiamo con t la retta (P, Q) e con p e q le rette (P, P') e (Q, Q') . Poichè $P' \notin q$, in quanto $P' \simeq Q$, per la (1.2), resta determinata una retta t' passante per P' ed incidente q in un punto G distinto da Q . Le rette t, t' incidono la retta p rispettivamente nei punti P e P' e conseguentemente non hanno punti in comune, onde, per la (3.2), è $|t| = |t'|$. Inoltre, poichè ogni punto di S risulta dipendente o da P o da Q , la retta t' è costituita solamente dai punti P' e G (cfr. (1.2)). Resta così provato che $|t| = 2$.

Consideriamo i sottoinsiemi di S :

$$S_1 = \{T \in S - \{Q\} \mid T \sim P\}, \quad S_2 = \{T \in S - \{P\} \mid T \sim Q\}.$$

Essi sono non vuoti (in quanto $P' \in S_1, Q' \in S_2$) ed inoltre

$$(4.7) \quad S_1 \cup S_2 = S, \quad S_1 \cap S_2 = \emptyset.$$

Osserviamo che, per ogni punto T di $S_1 - \{P\}$, risulta $T \simeq Q$ e pertanto $|F_T| = |F_Q|$ e per ogni punto T di $S_2 - \{Q\}$ è $T \simeq P$ e quindi $|F_T| = |F_P|$. Poniamo $m = |F_Q|$ ed $n = |F_P|$, osservando che gli interi m ed n verificano, nelle ipotesi fatte, le disequaglianze:

$$(4.8) \quad m \geq 2, \quad n \geq 2,$$

con il segno maggiore per almeno uno dei due.

Denotiamo con R_1 la famiglia delle rette di (S, R) contenute in S_1 , e con R_2 la famiglia delle rette di (S, R) contenute in S_2 . Poichè ogni retta di R_1 non interseca ciascuna retta di R_2 , si ha che tutte le rette di $R_1 \cup R_2$ hanno la stessa cardinalità ρ . Proveremo ora che $\rho = 2$, mostrando che, se $\rho > 2$, si ha, contro la (4.8), $m = n = 2$. Invero, se è $\rho > 2$, è possibile determinare sulla retta p un punto L distinto da P e P' . Risulta necessariamente $Q' \simeq L$ oppure $Q' \simeq P'$ e cioè, in entrambi i casi, $m = n$. Sia per assurdo $m = n > 2$; detta s una retta per P distinta dalla retta p , siano H ed H' due punti di s distinti da P . Il punto H non appartiene alla retta t' e pertanto esiste una retta h per H incidente t' . Poichè t' è costituita solamente dai punti P' e G e poichè, per la (1.2), non può essere $H \sim P'$, la retta h contiene il punto G . Per le stesse ragioni esiste una retta h' passante per H' e G . Dal punto G uscirebbero pertanto due rette incidenti la retta s , contro la (1.2), onde è $\rho = 2$. Resta altresì provato che attualmente ogni punto di $S_1 - \{P\}$ è dipendente da ogni punto di $S_2 - \{Q\}$ e che quindi le rette di R che non appartengono ad $R_1 \cup R_2$ sono, oltre alla retta t , tutte le coppie $\{T, H\}$ al variare di T in $S_1 - \{P\}$ e di H in $S_2 - \{Q\}$. Si ha così l'asserto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. DEMBOWSKI, *Finite geometries*, Ergebnisse der Math., Springer, Berlin, 1968.
- [2] G. TALLINI, *Strutture geometriche*, Parte I, Liguori Ed., Napoli, 1970.
- [3] G. TALLINI, *Sistemi grafici rigati*, Liguori Ed., Napoli, 1971.
- [4] G. TALLINI, *Strutture di incidenza dotate di polarità*, Rendiconti del seminario Matematico e Fisico di Milano, Vol. XLI, 1971.
- [5] J. TYTS, *Sur la triallité et certains groupes qui s'en déduisent*, Publ. Math. I.H.E.S., Paris, 2 (1959).

Dispositivo sperimentale per la determinazione della forma d'immagini fotografiche.

Nota del socio ordinario Antonio Carrelli e del $\frac{3}{31}$ *Dott. Giovanni Brescia*

(Adunanza del 20 maggio 1972)

RIASSUNTO. — Si è attuato un dispositivo che permette di determinare se una macchia fotografica sia di forma circolare o ellittica, e di dare il valore dell'eccentricità in quest'ultimo caso. Questo metodo, tra l'altro, consente di dare una misura approssimata del coefficiente di correlazione tra due variabili casuali.

SUMMARY. — A new device is described, which allows to establish if the contour of a photographic spot has a circular or elliptic shape, and to give the eccentricity in this case. Besides this method allows to measure approximately the coefficient of correlation between two random variables.

Si è posto a noi il problema di determinare se una macchia fotografica, che può essere il risultato di parecchi tipi di ricerche, sia di forma circolare o ellittica ed in tal caso come dare il valore dell'eccentricità.

Per compiere tale misura si è attuato il seguente dispositivo (Fig. 1)

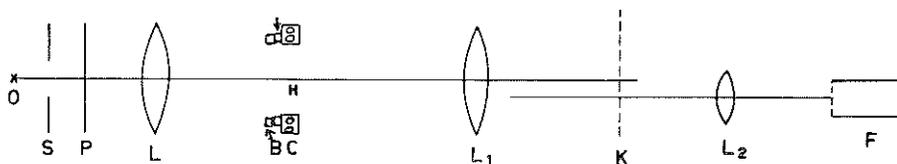


Fig. 1.

S è uno schermo uniformemente illuminato da una lampada 0; esso serve da sorgente estesa per illuminare a sua volta un settore P trasparente per un angolo $\Delta\alpha$ posto nella posizione P (Fig. 2 D). L'apertura $\Delta\alpha$ del settore può essere variabile ed in tal modo si può modificare la quantità di luce che passa oltre il settore, e quindi, conseguentemente, variare l'intensità della luce che va poi a cadere sull'apparecchio di misura (fotomol-

tiplicatore). Lo schermo S è un diaframma ad iride in modo che si può modificare a piacere il raggio r (Fig. 2). Il suo centro è situato sull'asse del dispositivo, e su questo stesso asse è situato anche il centro del settore P. In tal modo variando l'angolo $\Delta\alpha$ di questo, od anche il diametro $2r$ del diaframma si può ottenere a piacere una variazione di ΔS (Fig. 2).

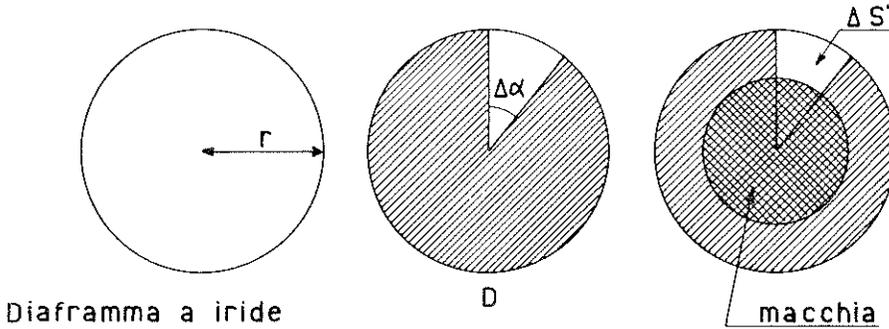


Fig. 2.

Una lente L proietta l'immagine del settore P nel piano centrale di un grosso cuscinetto a sfera C, che può essere posto in rapida rotazione. L'immagine del centro del settore capita nel punto centrale del cuscinetto a sfera attraverso il quale passa la luce che proviene dal settore. Sul bordo di esso sono fissati due telai A e B che mediante opportune slitte hanno un movimento ortogonale l'uno rispetto all'altro; su uno di essi è fissata la lastra fotografica su cui è riprodotta l'immagine della macchia fotografica di cui si vuol determinare l'eccentricità. Spostando le due slitte si può spostare la posizione della macchia relativamente all'asse dell'apparecchio. Come già si è detto la lente L proietta l'immagine del settore sulla lastra. Le condizioni di illuminamento della lastra sono schematicamente riportate nella Fig. 2, dove la zona doppiamente tratteggiata sta a rappresentare la zona scura della macchia. L'area trasparente $\Delta S'$ in queste condizioni, quando cioè v'è la lastra con la macchia, è data evidentemente da $\Delta S' = \pi (r^2 - r_1^2)$. Una lente L_1 dà un'immagine reale ed ingrandita di questa zona nel piano K, ed infine L_2 , il cui asse ottico passa per il punto centrale di $\Delta S'$ dà di questa un'immagine su di un fotomoltiplicatore collegato con un oscillografo.

Ponendo in rapida rotazione il cuscinetto a sfera C, e quindi conseguentemente la lastra, sul fotomoltiplicatore vanno a cadere successivamente tutti gli elementi di dimensioni $\Delta S'$ della lastra e la luce che cade sul fotomoltiplicatore, variabile in generale col tempo, dipende dal valore della parte di corona circolare limitata dal settore, dal bordo della macchia, e dall'immagine del bordo del diaframma.

Se la macchia è perfettamente circolare ed inoltre centrata sull'asse di rotazione, le aree $\Delta S'$ risultano durante la rotazione tutte uguali fra di loro e quindi la corrente all'uscita del fotomoltiplicatore è costante ed all'oscillografo si vedrà una traccia rettilinea che dimostra la costanza della quantità di luce che cade sul fotomoltiplicatore.

Nel caso più generale la macchia sarà per esempio un'ellissi di ec-

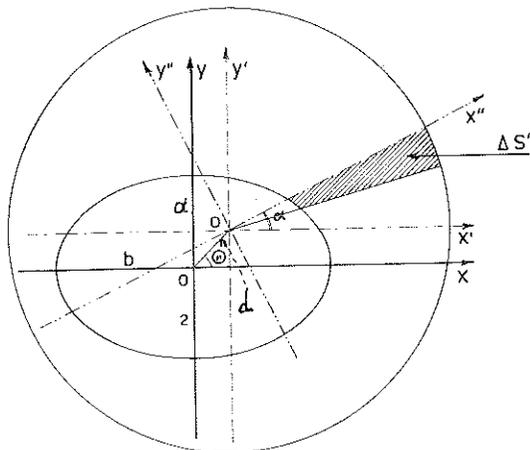


Fig. 3.

centricità ε , con semiassi a e b , e con il centro dell'ellissi a distanza d dal centro dell'asse di rotazione ed orientata in modo che il semiasse maggiore formi un angolo Θ con la congiungente il centro dell'ellissi con il punto centrale del cuscinetto a sfera.

Per calcolare, in queste condizioni le più generali possibili, il valore dell'area $\Delta S'$ si può ragionare come segue: l'ellisse riferita agli assi x e y ha come equazione

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1.$$

Se il centro di rotazione è Q (fig. 3) l'equazione dell'ellissi riferita agli assi x' e y' è data da

$$(1) \quad \frac{(x' - d \cos \Theta)^2}{a^2} + \frac{(y' - d \sin \Theta)^2}{b^2} = 1$$

Riferendo l'ellisse a due assi x'' e y'' ruotati di un angolo α rispetto agli assi x' e y' , si ha che

$$\begin{aligned} x' &= x'' \cos \alpha + y'' \sin \alpha \\ y' &= x'' \sin \alpha - y'' \cos \alpha \end{aligned}$$

Ponendo questi valori di x' e y' nella (1) si ha l'equazione dell'ellisse riferita ad assi generici x'' e y'' :

$$1 = \frac{(x'' \cos \alpha + y'' \sin \alpha - d \cos \Theta)^2}{a^2} + \frac{(x'' \sin \alpha - y'' \cos \alpha - d \sin \Theta)^2}{b^2}$$

Ora, l'espressione di $\Delta S'$ ponendo la condizione che sia sempre $y'' = 0$, è data da $(r^2 - x''^2) \Delta \alpha$, quindi il valore di x'' da sostituire nell'espressione del $\Delta S'$ si deve ricavare dall'espressione

$$\frac{(x'' \cos \alpha - d \cos \Theta)^2}{a^2} + \frac{(x'' \sin \alpha - d \sin \Theta)^2}{b^2} = 1.$$

Il valore di $\Delta S'$ in funzione di α e di Θ è un'espressione piuttosto complicata che si può calcolare numericamente per i vari valori di d e di Θ .

Se in particolare $d = 0$ allora la formula si semplifica perché in tal caso x'' risulta uguale al raggio vettore dell'ellissi riferita ad un sistema polare con centro sul centro dell'ellisse e cioè

$$x''^2 = \frac{b^2}{1 - \varepsilon^2 \cos^2 \alpha}$$

dove ε è l'eccentricità.

Si è in queste condizioni quando facendo ruotare la lastra si hanno all'oscillografo due massimi e due minimi uguali fra loro.

I massimi I_{\max} si hanno quando $\cos \alpha$ è nullo ed i minimi I_{\min} quando $\cos \alpha = 1$; dunque le intensità delle due correnti massima e minima del fotomoltiplicatore sono date da

$$I_{\max} = kb^2 \quad ; \quad I_{\min} = k \frac{b^2}{1 - \varepsilon^2}$$

il rapporto fra queste due correnti è uguale a

$$\frac{I_{\min}}{I_{\max}} = 1 - \varepsilon^2$$

La determinazione di questo rapporto permette di calcolare l'eccentricità della macchia; evidentemente per un cerchio si ha l'intensità costante e cioè $I_{\min} = I_{\max}$ e $\varepsilon = 0$. In fig. 4 si riportano le immagini ottenute all'oscillografo con macchie circolari non centrate e con macchie ellittiche centrate e non centrate.

Poiché è piuttosto difficile trovare la condizione dell'uguaglianza dei massimi e dei minimi conviene, ottenuta questa condizione in modo approssimato, ricostruire l'andamento del contorno della macchia, e su questa ricostruzione stabilire per es. se si ha un andamento veramente circolare o ellittico.

Questo dispositivo è stato ideato per determinare l'eccentricità di macchie fotografiche ottenute nello studio di fenomeni aleatori di cui si vuol studiare la correlazione.

Due fenomeni aleatori hanno una certa correlazione quando suppo-

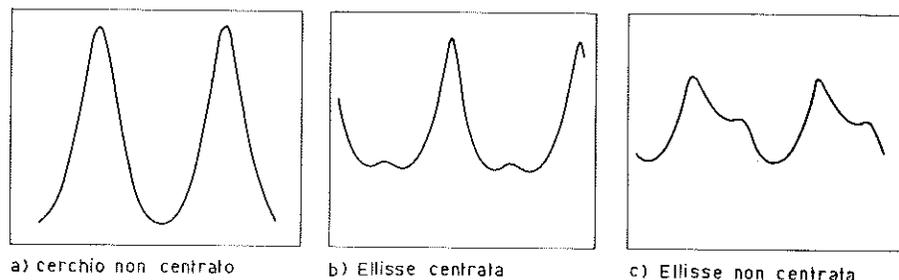


Fig. 4.

nendo decomposto l'andamento di essi in serie di Fourier i due processi presentano una componente comune di una certa ampiezza.

La correlazione sarà tanto più grande quanto maggiore sarà il numero e l'ampiezza delle componenti comuni.

Le fluttuazioni della corrente anodica di un triodo rappresentano un fenomeno aleatorio, e le fluttuazioni delle correnti anodiche di due triodi sono evidentemente due fenomeni non correlati. Se si considerano su di un asse tutti i valori della corrente anodica fluttuante evidentemente essi sono rappresentati da tanti punti distribuiti intorno al valor medio e compresi entro un certo segmento che sarà tanto più grande quanto maggiore saranno le fluttuazioni. Le fluttuazioni di un altro fenomeno potranno essere distribuite analogamente come punti su di un altro segmento.

Ora supponiamo che le fluttuazioni della corrente anodica di un triodo opportunamente trasformate in differenze di potenziale, siano portate a due placche di un oscillografo.

Si otterrà in queste condizioni sullo schermo un trattino che rappresenta appunto la fluttuazione.

Se si considera un altro triodo si ha un'altra fluttuazione. Ora portando queste due correnti la prima sull'asse x dello oscillografo e la seconda sull'asse y , e modificando opportunamente i valori dell'amplifica-

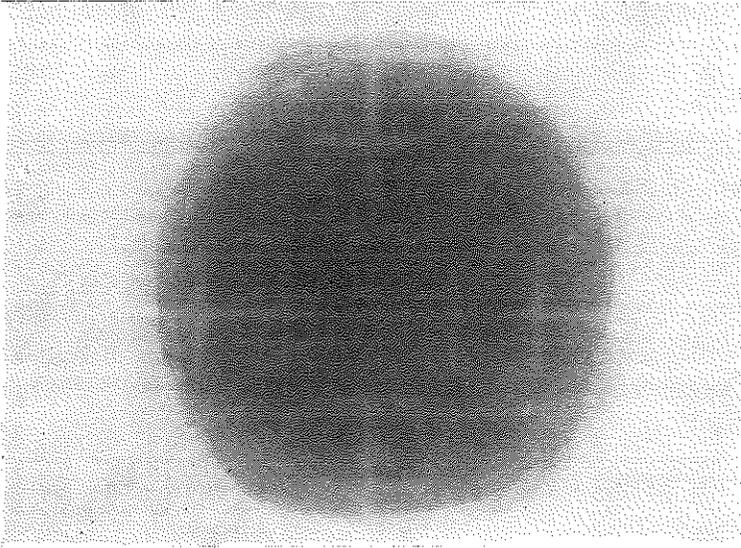


Fig. 5a.

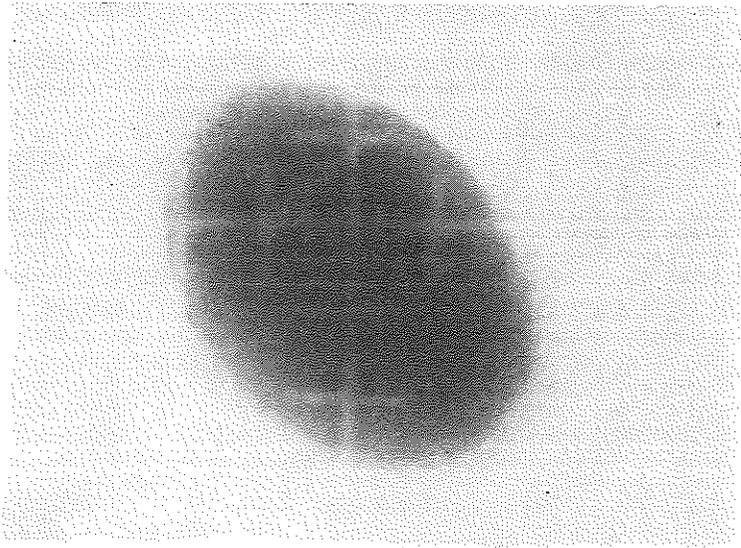


Fig. 5b.

zione (e si deve supporre che questa amplificazione non modifica selettivamente la componente di Fourier del fenomeno che si studia) si deve ottenere che l'ampiezza massima di queste oscillazioni sono uguali fra di loro.

Si riportano ora queste due correnti fluttuanti una sull'asse y e l'altra sull'asse x , in ogni istante sul primitivo asse (asse x) la fluttuazione potrà avere un qualsiasi valore, e lo stesso avviene per l'altro asse (asse y), quindi, in ogni istante il punto luminoso dell'oscillografo può trovarsi in un punto qualsiasi compreso nel centro di cerchio il cui raggio è l'ampiezza massima uguale delle due fluttuazioni. Dunque in queste condizioni si ha sull'oscillografo un dischetto luminoso circolare che è più intenso nella parte centrale, e che diminuisce d'intensità al contorno dato che evidentemente le fluttuazioni di maggiore valore sono sempre meno probabili.

Se invece la fluttuazione dello stesso triodo è portata sull'asse y e sull'asse x allora per ogni istante del tempo la fluttuazione ha lo stesso valore sull'asse delle x e sull'asse delle y e quindi ascisse ed ordinate sono uguali in ogni istante, il punto figurativo si riduce ad un trattino inclinato a 45° .

Se ora i fenomeni sono *parzialmente correlati* e quindi alcuni valori della fluttuazione del primo fenomeno sono uguali a quelli del secondo fenomeno si dovrà ottenere una figura intermedia fra le precedenti, e cioè la macchia deve avere un contorno ellittico; la misura della correlazione può essere data dal valore dell'eccentricità ε dell'ellisse.

Per ottenere fenomeni parzialmente correlati facendo ricorso alle correnti anodiche di due triodi, si è dato ad una delle placche le fluttuazioni di un triodo, all'altra quelle di un altro triodo, però a questo si è sovrapposto una parte delle fluttuazioni del primo triodo mediante un partitore di tensione (assicurandosi sempre che le fluttuazioni sui due assi avessero la stessa ampiezza).

Si ottengono all'oscillografo delle ellissi di varia eccentricità a secondo dell'entità della correlazione che si stabilisce fra le due correnti anodiche come è riportato nelle due fotografie della fig. 5.

**Sul processo d'idratazione di vetri
del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$
Nota I. Vetri a rapporto $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ fisso *)**

*Nota dei dott. Giuseppe Mascolo e Ciro Piccioli
presentata dal socio ordinario Riccardo Sersale*

(Adunanza del 10 giugno 1972)

RIASSUNTO. — Gli Autori danno conto di una ricerca sistematica rivolta ad individuare i prodotti di idratazione di vetri del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Scopo della ricerca è stato quello di valutare il comportamento idraulico di composizioni che, nel sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, cadono al di fuori delle aree interessanti i leganti idraulici tradizionali.

Si sono presi in esame vetri caratterizzati dalla composizione molare $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,125n\text{SiO}_2$, ove n comprende tutti i valori interi tra 0 e 24, i quali vetri sono stati trattati sia con acqua distillata, che con soluzione satura di Ca(OH)_2 , impiegando un rapporto liquido/solido pari a 10.

La caratterizzazione per via roentgenografica delle diverse fasi idrate di neo formazione ha reso possibile la valutazione e l'interpretazione delle differenti attività idrauliche.

SUMMARY. — The Authors give an account of the results of a systematic investigation devoted to recognize the hydration products of glasses in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, with the purpose of evaluating the hydraulic behaviour of samples whose composition in the above mentioned system lie out of the areas containing common hydraulic binders.

Glasses with molar composition $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-}0,125n\text{SiO}_2$, where n assumes all the values between 0 and 24, were treated with distilled water and with saturated lime solution, respectively, using 10 as liquid/solid ratio.

Evaluation and interpretation of different hydraulic behaviours have been after all made by X-ray diffraction investigation.

INTRODUZIONE.

È noto che la composizione chimica dei leganti idraulici cade in domini piuttosto ristretti del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Inoltre, cementi quali: il portland e l'alluminoso, presentano inconvenienti di varia natura, riconducibili per il primo, ad instabilità dei prodotti d'idratazione

*) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

in presenza di acque solfatiche, acide o dilavanti e per il secondo, ad abbassamento delle resistenze meccaniche alle lunghe stagionature, nonché ad instabilità di alcuni prodotti di idratazione per effetto di variazioni stagionali, relativamente cospicue, di temperatura.

Appare pertanto d'interesse la ricerca di nuovi leganti [1], prodotti a partire da miscele di composizione chimica compresa in un campo più esteso di quello tradizionale nel sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Scopo della presente ricerca è stato appunto quello di esaminare il comportamento all'idratazione di composizioni che, nel predetto sistema, cadono in aree al di fuori di quelle dei cementi tradizionali.

I vetri approntati erano caratterizzati da rapporto molare $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ costante ed uguale a tre; mentre il rapporto molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ risultava invece variabile ed esprimibile mediamente con la relazione $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,125n$, con n intero da 1 a 23.

Per una valutazione sistematica ed approfondita delle differenze di comportamento, si è reso infatti necessario esaminare una numerosa serie di campioni di composizione piuttosto prossima l'un l'altra.

Il comportamento di tali campioni è stato valutato sia nei rispetti dell'acqua, che della soluzione satura di calce.

PARTE SPERIMENTALE.

Le modalità di preparazione della serie di vetri sono state descritte in una precedente Nota [2]. Le rispettive composizioni sono individuate dai punti che, nel diagramma parziale in fig. 1, giacciono sulla congiungente i componenti mineralogici $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ed SiO_2 .

I campioni sono stati macinati fino a non lasciare residuo sullo staccio da 10.000 maglie/cm². Le corrispondenti polveri sono state trattate, alla temperatura di 25°C con acqua distillata, ed a quelle di 25 e 50°C con soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in contenitori di polietilene. Il rapporto solido/liquido impiegato è stato sempre uguale a 10. Sono stati effettuati controlli periodici, specie nei primi stadi del processo d'idratazione, al fine di valutare la consistenza del solido, dato che le esperienze sono state condotte in quiete.

A scadenze prestabilite il solido è stato filtrato e, quando necessario macinato, in presenza di alcool etilico, lavato con acetone ed essiccato.

I solidi sono successivamente stati caratterizzati mediante analisi roentgenografica, impiegando una camera Guinier-de Wolff.

RISULTATI E DISCUSSIONE.

a) Sistemi vetro-acqua (a 25°C).

Nella tabella I è riassunto il comportamento all'idratazione di tutte le composizioni studiate, desunto mediante la caratterizzazione per via roentgenografica dei relativi prodotti di neoformazione a 28 giorni e la valutazione della velocità di indurimento.

Può constatarsi che i vetri a più basso contenuto di silice quelli, cioè, con $1 \leq n \leq 9$, induriscono rapidamente e che il tempo d'indurimento cresce al crescere del contenuto di silice. Risalta altresì che i vetri più ricchi di silice ($10 \leq n \leq 23$) non hanno attitudine ad indurire.

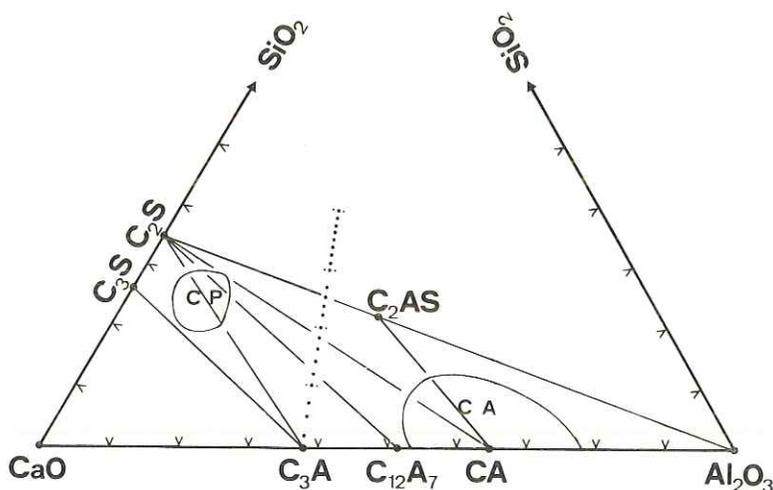


Fig. 1. — Rappresentazione delle composizioni dei cementi Portland (CP), alluminosi (CA) e dei campioni di vetro (punti) a rapporto molare $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, nel sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Si noti inoltre che tale attitudine dipende dalla neoformazione di fasi idrate.

Termini delle soluzioni solide della serie degli idrogranati $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{(6-2x)}$ ¹⁾ a basso contenuto di silice [2], risultano presenti in tutti i prodotti di idratazione dei campioni idraulicamente attivi ($1 \leq n \leq 9$). Inoltre, i prodotti d'idratazione dei vetri con $n = 1$ e $n = 2$ denunziando la presenza di tracce di $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Gibbsite). La formazione di tale com-

¹⁾ Le seguenti abbreviazioni sono usate nella chimica del cemento: C=CaO; A= Al_2O_3 ; S= SiO_2 ed H= H_2O .

posto che rappresenta uno dei prodotti stabili alla temperatura ordinaria nei manufatti in cemento alluminoso [3] è giustificata dalla composizione iniziale di tali vetri, più prossima a quella del cemento alluminoso.

La presenza di discrete quantità di gehlenite idrata (C_2ASH_8) è stata riscontrata nei prodotti di idratazione dei vetri con: $5 \leq n \leq 9$ i quali induriscono in un tempo relativamente maggiore di quelli che nella serie li precedono.

TABELLA I.

Vetri di composizione molare: $C_3A \ 0,125 \ n \ S$	Prodotti d'idratazione di sistemi vetro-acqua a 25°C				
	n	$C_3AS_xH_{(6-2x)}$	C_2ASH_8	$Al(OH)_3$	$C_3A \cdot CaCO_3H_x$
1	++	—	+	++	min.
2	+++	+	+	+	min.
3	++	+	—	+	min.
4	+++	—	—	—	min.
5	+++	++	—	+	ore
6	+++	++	—	+	ore
7	++	++	—	+	ore
8	+	++	—	+	ore
9	+	+	—	—	giorno
10	—	—	—	—	—
...
...
23	—	—	—	—	—

+++ = presente in quantità notevole
 ++ = presente in quantità media
 + = presente in tracce
 — = assente

I vetri caratterizzati da $10 \leq n \leq 23$ non denunciano attitudine ad indurire, né danno luogo, nelle condizioni sperimentali adottate, a fasi idrate cristalline quantunque siano ricchi di C_2AS allo stato vetroso.

b) Sistemi vetro- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aq. (a 25°C).

Nella tabella II è riassunto il comportamento all'idratazione dei medesimi vetri, posti in contatto con soluzione satura di calce, nelle stesse condizioni sperimentali in precedenza adottate.

TABELLA II.

Vetri di composizione molare: $\text{C}_3\text{A } 0,125 \text{ n S}$	Prodotti d'idratazione dei sistemi vetro- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aq. a 25°C						
	$\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{(6-2x)}$	C_2ASH_8	C_4AH_x	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3\text{H}_x$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	CSH_x	Ordine di grandezza dei tempi d'indurimento
1	+++	—	—	++	+	—	min.
2	+++	+	—	+	+	—	min.
3	+++	—	+	+	—	—	min.
4	+++	+	—	+	—	—	min.
5	+++	—	—	+	—	—	min.
6	++	+	+	—	—	—	ore
7	++	+	+	—	—	—	ore
8	++	+	+	—	—	—	ore
9	+++	—	—	—	—	—	ore
10	—	++	+	+	—	+	ore
11	—	++	+	+	—	+	ore
13	—	+++	+	+	—	++	ore
15	—	+++	+	—	—	++	ore
16	—	+++	—	+	—	+	giorno
17	—	+++	—	+	—	+	giorno
18	—	++	—	+	—	+	giorni
19	—	++	—	+	—	+	giorni
20	—	+	—	+	—	+	giorni
21	—	+	—	+	—	+	giorni
22	—	+	—	+	—	+	giorni
23	—	+	—	+	—	+	giorni

Una sostanziale differenza è determinata dalla presenza di fasi cristalline a seguito d'idratazione di tutti i campioni e dal fatto che tutti denunziano attitudine all'indurimento, anche se con velocità notevolmente differenti.

Anche i vetri più ricchi in silice: ($10 \leq n \leq 23$) danno infatti luogo a fasi idrate cristalline, la qual cosa è da attribuire, con tutta probabilità, alla più alta reattività del C_2AS vetroso con la soluzione satura di $Ca(OH)_2$ [3]. Il diverso comportamento dei vetri ad alto contenuto in SiO_2 , trattati con calce, rispetto a quello rilevato in presenza di sola acqua, è addebitabile all'azione attivante esplicita dal $Ca(OH)_2$. Tale attivazione è paragonabile a quella esercitata dallo ione calcio nelle scorie basiche d'alto forno. I vetri più ricchi di silice si avvicinano infatti come composizione alle suddette scorie. Inoltre la calce viene fissata in discrete quantità (fino al 20%), quantità che cresce al crescere del contenuto di silice del vetro di partenza.

Si noti che nei prodotti d'idratazione dei vetri con $10 \leq n \leq 23$ è stata rilevata la presenza di CSH_x (tobermorite), così come per le scorie d'alto forno attivate con $Ca(OH)_2$ [4]. Si noti altresì che gli idrogranati si formano soltanto dai vetri a basso contenuto di silice ($1 \leq n \leq 9$), mentre per quelli con $10 \leq n \leq 23$, la fase predominante è costituita dal C_2ASH_8 .

Poiché gli idrogranati rappresentano le fasi idrate termodinamicamente più stabili, la loro presenza nei prodotti di idratazione dei vetri a più basso contenuto di silice ne dimostra la attitudine all'idratazione.

Di solito, idrogranati e gehlenite idrata sono accompagnati da tracce di C_4AH_x e $C_3ACaCO_3H_x$.

c) *Sistemi vetro- $Ca(OH)_2$ aq.* (a $50^\circ C$).

A complemento delle prove precedentemente discusse, si è ritenuto interessante approfondire l'influenza della temperatura sull'attitudine all'idratazione dei vetri risultati meno reattivi.

Pertanto si sono posti a reagire con la calce, alla temperatura di $50^\circ C$, i campioni ad alto contenuto di silice, cioè con $10 \leq n \leq 23$.

In Tab. III sono riassunti i relativi risultati, dai quali si deduce che le composizioni con n compreso fra 10 e 15 che a $25^\circ C$, nelle stesse condizioni, non avevano dato origine ad idrogranati, ora denunciano la presenza di tali composti fra i prodotti di neoformazione, già dopo soli 15 giorni di reazione. La loro presenza è da addebitarsi ad una trasformazione della gehlenite idrata [5]. Le osservazioni hanno posto in evidenza anche che la tobermorite è presente non più in tracce, la qual cosa lascia prevedere un incremento delle resistenze meccaniche del sistema idratato ed indurito.

TABELLA III.

Vetri di composizione molare: $C_3A\ 0,125\ n\ S$	Prodotti d'idratazione di sistemi vetro- $Ca(OH)_2$ aq. a $50^\circ C$				
	$C_3AS_xH_{(6-2x)}$	C_2ASH_8	CSH_x	C_4AH_x	$C_3A \cdot CaCO_3H_x$
10	+++	++	+	—	+
11	+++	++	++	+	+
13	++	+++	++	+	+
15	+	++	++	+	+
16	—	++	++	+	+
17	—	++	+	—	+
18	—	++	+	—	+
19	—	++	+	—	+
20	—	+	+	—	+
21	—	+	+	—	+
22	—	+	+	—	—
23	—	+	+	—	—

CONCLUSIONI.

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che, nell'ambito dei vetri studiati, quelli che rivelano comportamento all'idratazione più soddisfacente corrispondono alla composizione $3CaO-Al_2O_3-0,125nSiO_2$; con n compreso fra 10 e 15 inclusi. Infatti tali vetri, posti a reagire con soluzione satura di calce al di sopra della temperatura ordinaria, danno origine, come fasi stabili principali, a tobermorite e ad idrogranati, la prima interessante ai fini delle resistenze meccaniche, la seconda, ai fini di quelle chimiche.

Vetri corrispondenti alla composizione $3CaO-Al_2O_3-0,125nSiO_2$, con n compreso fra 1 e 9 inclusi, dando origine per idratazione sostanzialmente ad idrogranati, non lasciano prevedere significativo insorgere di resistenze meccaniche.

Pertanto, con riferimento a composizioni non tradizionali, quelle corrispondenti a $3CaO-Al_2O_3-0,125nSiO_2$ con n fra 10 e 15 sembrano le più promettenti per la produzione di cementi destinati alla fabbricazione di manufatti da indurire con procedimento a vapore (steam curing), così

come quelle con n compreso fra 16 e 23, anche se nelle condizioni sperimentali adottate, hanno dato origine sostanzialmente a gehlenite idrata.

Istituto di Chimica Applicata dell'Università di Napoli.
Napoli, Giugno 1972

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. A. ZAKHAROV, *Alumino - Belite Cements*, Proc. 9th Conf. Silicate Ind. Budapest 1968 p. 303.
- [2] B. MARCHESE, G. MASCOLO and R. SERSALE, *Relation of composition of hydrogarnet to resistance to sulfate attack*, Journal of the American Ceramic Society, 55, 146 (1972).
- [3] T. D. ROBSON, *High alumina cements and concretes*, John Wiley e Sons. Inc. 1962 p. 51.
- [4] R. SERSALE e P. GIORDANO ORSINI, *Hydration and transformation of blast-furnace slags by contact with calcium hydroxide solution*, Ric. Sci. 30, 1230 (1960).
- [5] F. M. LEA, *The chemistry of cement and concrete*, Edward Arnold (Publishers) Ltd 1970 p. 233.

Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti

Nota IV. Studio del sistema: vetro riolitico-idrossido di litio-acqua.

*Nota dei dott. Carmine Colella e Rosario Aiello
presentata dal socio ordinario Riccardo Sersale*

(Adunanza del 10 giugno 1972)

RIASSUNTO. — È stato studiato il processo di zeolitizzazione delle pomici riolitiche per trattamento idrotermale in ambiente alcalino per LiOH ed è stata valutata l'influenza che la temperatura, l'alcalinità della soluzione di contatto ed il rapporto solido/liquido hanno sulla cristallizzazione dei prodotti neo-formati. Facendo riferimento ad esperienze precedenti condotte, in condizioni similari, in ambiente sodico e potassico, è stato posto in luce che lo ione Li^+ ha una scarsa tendenza a determinare la formazione e la crescita di strutture zeolitiche, risultando preferita la neo-formazione di silicato di litio.

È stato altresì sottolineato che la contemporanea presenza di un pur esiguo tenore di K^+ nel sistema, a seguito della dissoluzione del vetro riolitico, favorisce la formazione e la crescita di zeoliti sostanzialmente potassiche.

SUMMARY. — The zeolitization process of the rhyolitic pumices by hydrothermal treatment in LiOH solution has been studied. The influence of temperature, alkalinity of the contact solution and solid/liquid ratio on the crystallization of the newly-formed products has been evaluated, too. By comparing the present results with those obtained in Na^+ and K^+ environments, it has been emphasized that Li^+ ion shows a negligible tendency to determine the formation and the growth of zeolite structures, while the precipitation of lithium silicate appears to be preferred.

The contemporary presence of small amounts of K^+ ion into the system, owing to the dissolution of the starting glass, mainly promotes the crystallization of K-zeolites.

Nel quadro delle ricerche sistematiche rivolte ad indagare sull'evoluzione idrotermale delle pomici riolitiche in ambiente alcalino per idrossido di sodio (1) e di potassio (2), abbiamo ritenuto utile estendere lo studio al sistema vetro riolitico-idrossido di litio-acqua.

L'interesse di tale studio risiede sostanzialmente nella possibilità di disporre di un sistema che, in particolari condizioni di trattamento, può

considerarsi tricationico. La dissoluzione delle pomici durante il trattamento idrotermale comporta, infatti, il passaggio nel liquido di contatto di ioni Na^+ e K^+ e le concentrazioni di questi ioni, specie in corrispondenza di alti rapporti solido/liquido e di basse alcalinità della soluzione di contatto, possono risultare del medesimo ordine di grandezza di quelle del Li^+ . Il sistema, invece, tende a divenire omocationico (Li^+) a mano a mano che ci si allontana dalle condizioni predette. È inoltre da tener presente che l'indagine espletata riguarda un sistema apparentemente poco predisposto alla zeolitizzazione. A tutt'oggi è nota infatti una sola zeolite naturale, la *bikitaite*, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), mentre numerosissime sono le zeoliti sodiche e potassiche. D'altra parte è altresì noto (4) che il litio può facilmente sostituire, per scambio, i cationi alcalini delle suddette zeoliti e può perciò essere presente nelle relative strutture, senza comprometterne la stabilità.

Scopo collaterale della presente ricerca è quindi anche quello di controllare se la scarsità di zeoliti litiche naturali sia imputabile alla ridottissima presenza di litio nella litosfera, o se la formazione di strutture zeolitiche particolarmente aperte, sia scarsamente compatibile con il piccolo raggio ionico del litio.

PARTE SPERIMENTALE.

La composizione chimica percentuale delle pomici di Lipari impiegate nella presente ricerca, è la seguente: 70,85% SiO_2 ; 12,83 Al_2O_3 ; 0,11 MnO ; 0,15 TiO_2 ; 1,02 Fe_2O_3 ; 1,35 FeO ; 0,83 CaO ; 0,55 MgO ; 4,46 Na_2O ; 4,70 K_2O ; 3,71 H_2O .

Quantità pari ad 1 gr di tali pomici, macinate a 10.000 maglie/cm² sono state di volta in volta poste a reagire con soluzioni di LiOH a concentrazioni variabili e comprese fra 0 e 7%¹⁾. Il rapporto in peso solido/liquido²⁾ (S/L) è stato fatto variare fra 1/5 e 1/100 e le temperature di trattamento sono state 60°, 80°, 100°, 120°C.

La durata di tempo per tutte le prove eseguite è stata costante e pari a una settimana.

I prodotti di neoformazione sono stati sottoposti ad indagini: roentgenografiche, termiche e microscopiche, previo lavaggio, essiccazione e conveniente soggiorno in ambiente ad umidità costante ($\sim 55\%$).

Ulteriori dettagli sulle modalità di trattamento idrotermale, sull'ap-

¹⁾ Tale valore dipende dalla non elevata solubilità di LiOH in acqua, a temperatura ambiente.

²⁾ Come peso del liquido si intende quello dell'acqua contenuta nella soluzione alcalina.

prontamento dei campioni, sulle tecniche d'indagine e sulle apparecchiature impiegate sono state descritte in precedenti Note (5,1).

RISULTATI.

I prodotti di neoformazione, ottenuti a seguito dei trattamenti idrotermali eseguiti, compaiono in Tab. I.

TABELLA I.

Simbolo *	Classe	Fase cristallina	Simmetria	Riferimento
LiA	zeolite	—	ignota	A (6)
LiD	silicato	—	tetragonale	D (6)
LiF	zeolite	edingtonite (?) (7)	ignota	KF (8)
LiM	zeolite	phillipsite	ortorombica	KM (8)

* Il catione indicato nel simbolo è quello dell'idrossido alcalino impiegato, ma non necessariamente è l'unico catione presente nella struttura.

Il complesso delle prove di zeolitizzazione eseguite ha mostrato che la temperatura non influisce sostanzialmente né sulle fasi neo-formate, né sui loro campi di cristallizzazione, a differenza di quanto rilevato negli analoghi trattamenti in ambiente alcalino per NaOH (1) e per KOH (2). È stato infatti, riscontrato che le fasi, che più facilmente tendono a formarsi nel sistema: vetro riolitico — idrossido di litio — acqua (D, M ed F), cristallizzano indifferentemente in tutto il campo di temperature esaminato. La cinetica del processo di zeolitizzazione è ovviamente diversa. Fa eccezione la zeolite LiA, che, almeno nei limiti del campo da noi studiato, oltre a formarsi in condizioni estremamente critiche (1% LiOH nella soluzione di contatto, rapporto solido/liquido 1/100 ÷ 1/70), non è stata ottenuta a temperature inferiori a 80°C.

In Fig. 1 compare, pertanto, il tipico campo di cristallizzazione relativo al sistema studiato, in cui non è ovviamente riportata la fase LiA³⁾. Si noti che il campo si presenta nettamente diviso in due domini, delimitati da una curva che separa le fasi zeolitiche (F ed M), da quella non zeolitica (D).

³⁾ Il campo di cristallizzazione di tale zeolite, pur nell'ambito delle temperature alle quali è stata ottenuta, risulta di così limitata estensione da non permetterne un'accurata delimitazione.

Qui di seguito vengono descritte, nei caratteri essenziali, le varie fasi ottenute.

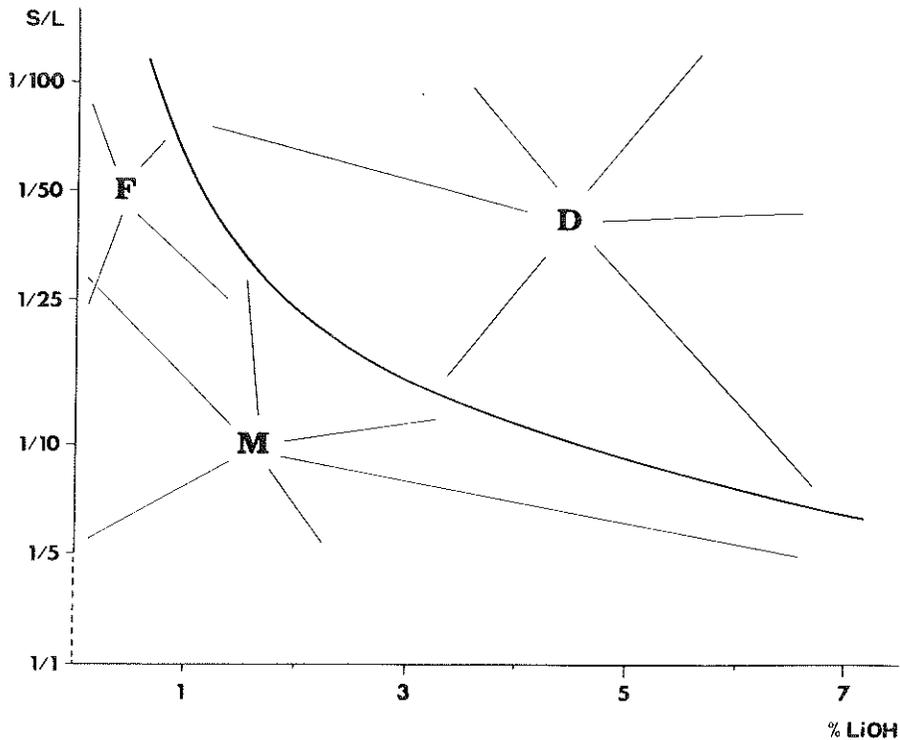


Fig. 1. — Campo di cristallizzazione dei prodotti di neo-formazione ottenuti da pomice riolitiche per trattamento idrotermale in ambiente alcalino per LiOH. Ordinate in scala cologaritmica.

Specie LiA. — È una tipica zeolite litica, che non ha equivalente in natura, mai ottenuta sinteticamente in presenza di altri cationi. Nella presente ricerca non è stata mai sintetizzata come unica fase cristallina e, nei pochi casi in cui è stata ottenuta, è risultata sempre accompagnata dalla fase D. L'analogo termine, ottenuto da BARRER (6) a partire da geli allumo-silicatici, corrisponde alla formula: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le distanze reticolari della zeolite LiA compaiono in Tab. II e si riferiscono al termine ottenuto nelle seguenti condizioni di trattamento idrotermale: 1% LiOH, S/L = 1/70, temperatura 100°C.

In Fig. 2a compare il diagramma termodifferenziale dello stesso prodotto. Si noti che l'effetto endotermico, attribuibile alla disidratazione della LiA, risulta attenuato, poiché il campione è inquinato per silicato di litio (fase D).

TABELLA II. °

LiA		Specie A (6)	
d, Å	I	d, Å	I
mf	6,391	ff	6,42
d	5,146	md	5,21
dd	4,360		
mf	4,267	ff	4,29
		dd	4,06
		dd	3,27
f	3,163	ff	3,15
ff	3,028	ff	3,03
m	2,497	f	2,490
dd	2,395	d	2,392
m	2,329	m	2,326
		dd	2,243
d	2,171	md	2,173
		d	2,042
d	1,959	md	1,952
		dd	1,868
d	1,753	m	1,754
		md	1,725
		d	1,556
dd	1,524	md	1,524

° Non sono riportate le riflessioni della specie D, presente, accanto alla A, nel campione esaminato.

In Tav. I A viene riportata un'immagine a scansione elettronica, relativa ad un agglomerato di cristalli prismatici di LiA.

Specie LiD. — È una fase non zeolitica, corrispondente alla formula $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. È stata ottenuta in un'ampissima zona del campo (Fig. 1) e risulta chiaramente l'unico prodotto sintetizzabile, quando nel sistema di partenza predomina lo ione Li^+ . L'analisi termodifferenziale ha confermato che tale fase è anidra. Le sue distanze reticolari compaiono in Tab. III.

L'indagine in microscopia a scansione elettronica ha mostrato che i cristalli di LiD non esibiscono un habitus ben definito.

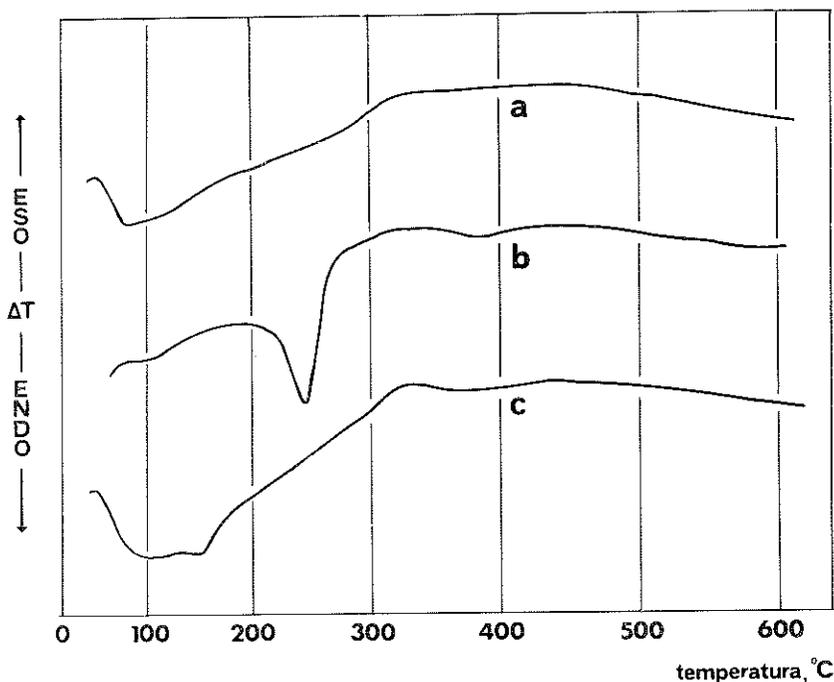


Fig. 2. — Diagrammi termodifferenziali. Peso del campione 20 mg; velocità di riscaldamento 15°C/min; atmosfera: aria
 a: Specie LiA + Specie LiD.
 b: Specie LiF
 c: Specie LiM

Specie LiF. — È una fase zeolitica eminentemente potassica (2). Non ha equivalente in natura, anche se recenti studi [7] hanno messo in luce le sue analogie strutturali con una rara zeolite di bario, l'*edingtonite*, peraltro solo di recente sintetizzata (9). Costituisce il prodotto di neoformazione in sistemi caratterizzati da bassa alcalinità e bassi rapporti solido/liquido (Fig. 1). Il suo spettro di diffrazione dei raggi X corrisponde all'analogo termine potassico a più alta simmetria (2). Si noti che le posizioni delle righe nei due spettri di diffrazione non denunciano apprezzabile spostamento dei riflessi. Tale osservazione si accorda con la supposizione che la fase F contenga la massima parte del potassio presente nel sistema, a seguito della dissoluzione del vetro. Ciò confermerebbe la spiccata selettività della zeolite F per il potassio, in accordo con quanto deducibile dall'andamento dell'isoterma di scambio $K \rightarrow Li$ della suddetta zeolite (10).

In fig 2b viene riportato il diagramma termodifferenziale del prodotto meglio cristallizzato. Dal confronto con l'analogo termine ottenuto

in ambiente potassico (2) si può notare uno spostamento dell'effetto endotermico di disidratazione, attribuibile alla presenza di un'aliquota di Li^+ nella struttura. L'indagine in microscopia a scansione elettronica ha mo-

TABELLA III.

LiD		Specie D (6)	
d, Å	I	d, Å	I
f	4,677	f	4,85
dd	4,168		
f	3,327	f	3,39
dd	2,929		
dd	2,816		
ff	2,696	f	2,74
dd	2,665		
dd	2,472	m	2,50
mf	2,380		
mf	2,347	f	2,35
dd	2,096	d	2,11
m	1,784	m	1,780
md	1,655	m	1,663
		dd	1,625
mf	1,557	m	1,569
dd	1,538		

strato che anche i cristalli della fase F non esibiscono un habitus cristallino ben definito. Quelli meglio sviluppati si presentano sotto forma di prismi (Tav. I B).

Specie LiM. — Anche questa è una zeolite tipicamente potassica, riconducibile alla phillipsite. Risulta sintetizzabile in un ampio intervallo di alcalinità della soluzione di contatto e in corrispondenza di alti rapporti solido/liquido.

Le condizioni ottimali per la crescita della zeolite M da vetro riolitico sono risultate praticamente indipendenti dal catione: Li^+ o K^+ (2), dominante il sistema ($\text{S/L} = 1/5$, 2% $\text{LiOH} \cong 5\%$ KOH).

Il confronto degli spettri di diffrazione dei raggi X di campioni di zeolite M, ottenuti in condizioni di rapporto S/L costante e pari a 1/5 e di alcalinità variabile da 1 a 7% di LiOH , ha mostrato una variazione continua del volume della cella elementare con minimo in corrispondenza

del 2% di LiOH. La presenza di tale minimo appare alquanto singolare, dal momento che l'aumento dell'alcalinità della soluzione di contatto (11,1) dovrebbe determinare un aumento progressivo del volume di cella della zeolite neo-formata. Tale andamento singolare si accorda con la supposizione che, almeno per basse percentuali di LiOH nella soluzione di contatto (fino a circa il 2%), il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nella zeolite neo-formata sia determinato da un secondo fattore che prevale sul primo, e che diventa praticamente trascurabile all'aumentare della concentrazione di LiOH nella soluzione. Tale fattore è individuabile nel rapporto K/Li nel sistema, rapporto che ovviamente decresce all'aumentare dell'alcalinità.

Se si ammette, infatti, che la crescita della zeolite, essenzialmente potassica, dipenda esclusivamente dallo ione K^+ e che al diminuire del rapporto K/Li, ossia al crescere dell'alcalinità, diminuisca il tenore di potassio « attivo » nel sistema, il quantitativo di alluminio « richiamato » nella zeolite in via di formazione sarà sempre minore, dovendo infatti esser stechiometricamente equivalente al tenore di potassio nella struttura. Ciò comporterebbe un continuo incremento del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nelle varie phillipsiti sintetizzate.

La presenza di un minimo al 2% di LiOH si spiega pertanto con la prevalenza del secondo o del primo fattore presi in esame, in funzione delle condizioni di sintesi.

In Tav. II A e B sono riportate due immagini a scansione elettronica di cristalli di LiM, mostrandoti un ben definito habitus prismatico.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.

Il complesso dei risultati della presente sperimentazione ha messo in evidenza la scarsa tendenza dello ione Li^+ a promuovere formazione e crescita di specie zeolitiche. Infatti, a parte la fase LiA, ottenuta peraltro in una zona ridottissima del campo di cristallizzazione, le uniche specie zeolitiche ottenute sono sostanzialmente potassiche e, come si è avuto modo di mostrare, la loro cristallizzazione dipende appunto dalla pur esigua quantità di potassio presente nel sistema. Per il resto il campo di cristallizzazione è dominato da una fase non zeolitica, la LiD, che chiaramente sottolinea come Li^+ , anche quando è in forte eccesso nel sistema, tende a precipitare come silicato, piuttosto che come allumo-silicato.

Tali considerazioni valgono nei limiti del sistema preso in esame, limiti costituiti specialmente dall'alto tenore di silice del vetro di partenza e dalla scarsa alcalinità delle soluzioni di contatto, ancorché si debba tener presente che, in condizioni similari, il sodio (1) e specialmente il potassio (2) avevano mostrato una predisposizione ben maggiore ad entrare in strutture tectosilicatiche o meglio a determinare la loro formazione.

L'insieme dei risultati ottenuti, zeolitizzando il vetro riolitico in presenza dei cationi alcalini Li^+ , Na^+ e K^+ , rispettivamente, ha infatti, posto in luce l'influenza che essi hanno nel determinare la struttura e quindi il tipo di zeolite. Più precisamente il ruolo del catione appare duplice: da un lato esso si comporta da *zeolitizzante*, nel senso che, in adatte condizioni di alcalinità, condiziona la formazione di un determinato termine zeolitico, dall'altro, qualora venga aggiunto al sistema come idrossido, da *alcalinizzante*, nel senso che ha l'unica funzione di bilanciare l'alcalinità (OH^-) della soluzione. Nell'ambito di questo duplice ruolo, i risultati hanno mostrato che, mentre Na^+ e K^+ sono fortemente zeolitizzanti, Li^+ esercita soprattutto il ruolo di alcalinizzante.

Lo studio delle sintesi di sistemi pluricationici ha, inoltre, mostrato l'azione prevalente di uno dei cationi presenti ai fini dei prodotti ottenuti. A questo riguardo le ricerche finora condotte consentono di affermare che l'azione del potassio tende a prevalere su quella del sodio, quando il primo è in eccesso rispetto al secondo (2) o quando le concentrazioni di potassio e di sodio nel sistema sono equivalenti; l'azione del sodio prevale su quella del potassio quando la concentrazione del primo è più alta (1,5): l'azione del potassio, infine, prevale sempre su quella del litio.

Sul ruolo del catione, insieme a quello dell'alcalinità, nella sintesi delle zeoliti, si riferirà in un lavoro di prossima pubblicazione.

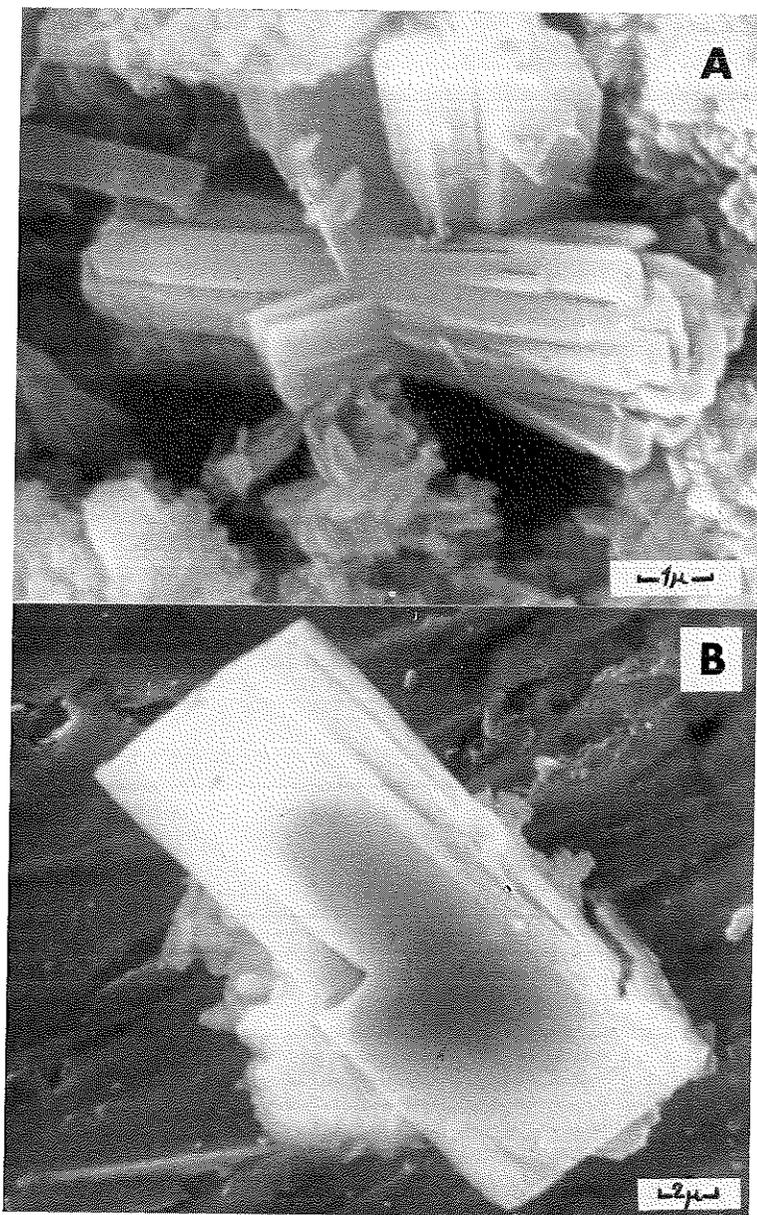
Gli Autori sono grati al Sig. Bruno Terracciano ed alla Sig.na Maria Palumbo per la collaborazione prestata al compimento della parte sperimentale.

Istituto di Chimica Applicata dell'Università di Napoli.

Napoli, Giugno 1972

BIBLIOGRAFIA

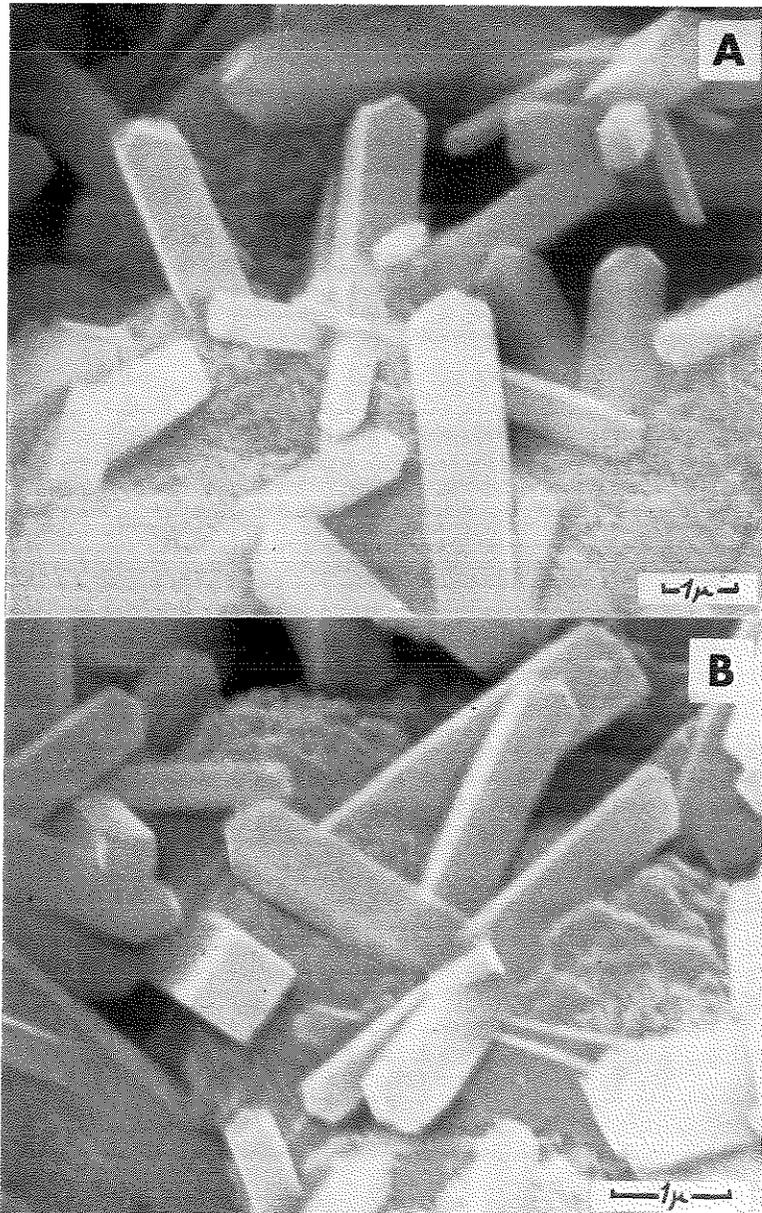
- (1) R. AIELLO, C. COLELLA, *Ann. Chim.*, **61**, 122 (1971).
- (2) C. COLELLA, R. AIELLO, *Rend. Acc. Sc. fis. e mat.*, **38**, 243 (1971).
- (3) C. S. HURLBUT, JR., *Am. Min.*, **42**, 792 (1957).
- (4) H. S. SHERRY, *Advances in Chemistry Series*, **101**, 350 (1971).
- (5) C. COLELLA, R. AIELLO, *Ann. Chim.*, **60**, 587 (1970).
- (6) R. M. BARRER, E. A. D. WHITE, *J. Chem. Soc.*, 1267 (1951).
- (7) C. BAERLOCHER, comunicazione personale.
- (8) R. M. BARRER, J. W. BAYNHAM, *J. Chem. Soc.*, 2282 (1956).
- (9) R. M. BARRER, R. BEAUMONT, C. COLELLA, in preparazione.
- (10) R. M. BARRER, B. MUNDAY, *J. Chem. Soc.*, 2914 (1971).
- (11) S. P. ZHDANOV, *Advances in Chemistry Series*, **101**, 20 (1971).



Immagini a scansione elettronica.

A: Specie LiA

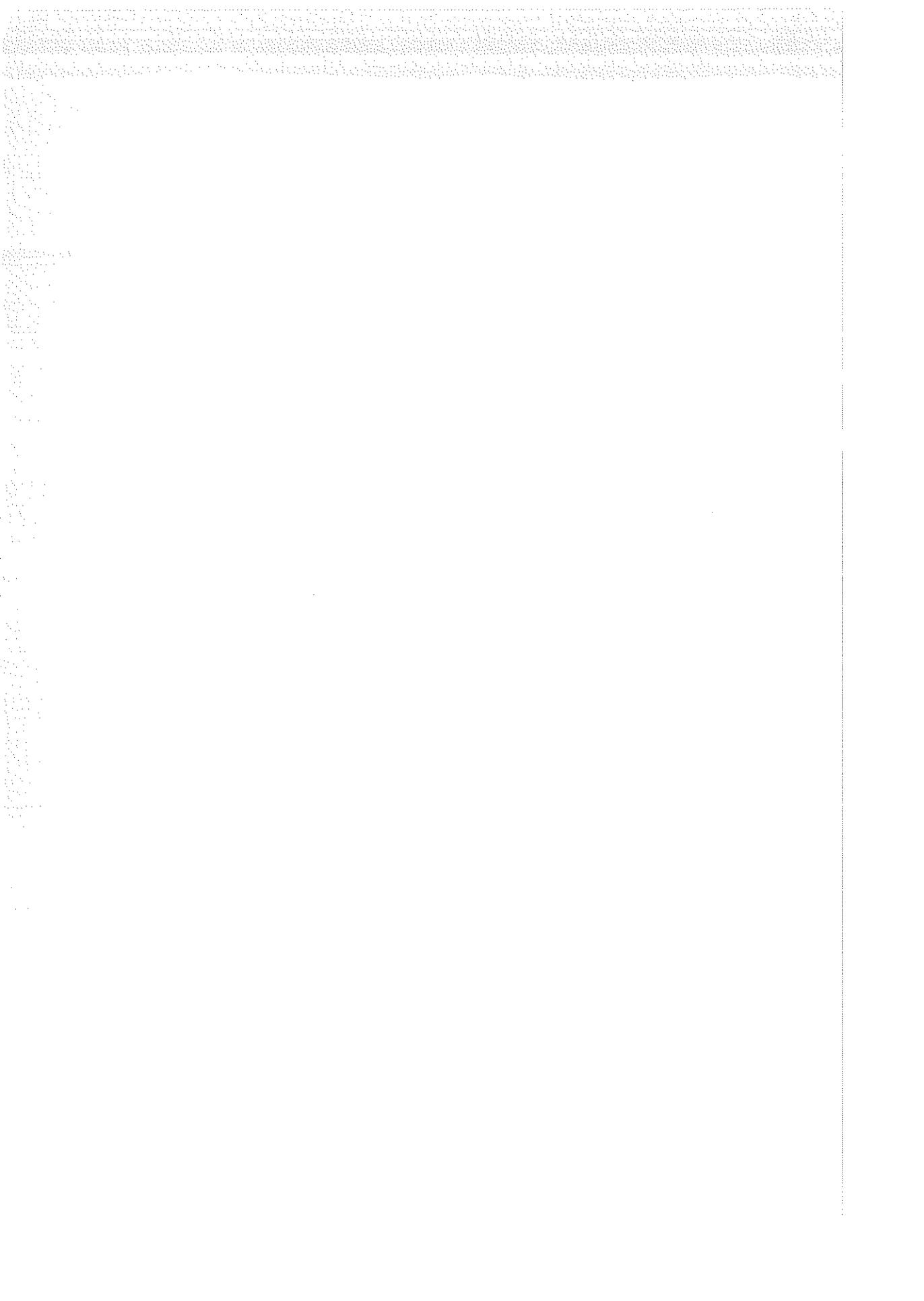
B: Specie LiF



Immagini a scansione elettronica.

A: Specie LiM

B: Specie LiM



Un problema di aerotermochimica linearizzata: soluzione e approssimazione asintotica *)

*Nota del dott. Pasquale Renno
presentata dal socio ordinario Carlo Miranda*

(Adunanza del 18 novembre 1972)

RIASSUNTO. — Si risolve un problema linearizzato dell'Aerotermochimica unidimensionale e si determina il comportamento asintotico della soluzione nel caso di reazioni chimiche veloci.

SUMMARY. — We solve a linearized problem of unidimensional Aerothermochemistry and determine the asymptotic behaviour of the solution when very fast chemical reactions occur.

INTRODUZIONE

Indichiamo con M una miscela di gas in cui avvenga una reazione chimica e con $p, \rho, \eta, T, \mathbf{v}$ rispettivamente la pressione, la densità, l'entropia (per unità di massa), la temperatura assoluta e la velocità di M nel punto P ed all'istante t . Sia poi v la componente di \mathbf{v} secondo l'asse x di un riferimento trirettangolo $T_0 \equiv Oxyz$, ed A e Γ , nell'ordine, l'affinità e la velocità di reazione.

Considerando il caso che la miscela sia costituita da due gas perfetti M' ed M'' , supponiamo che su M non agiscano forze esterne, che non vi siano fenomeni di diffusione e di conducibilità termica e che, in ogni istante t , le grandezze p, \mathbf{v}, \dots si mantengano costanti al variare di P su un qualunque piano perpendicolare all'asse x .

In tali ipotesi, detta ρ' la densità di M' e posto

$$\gamma = \frac{\rho'}{\rho} \qquad B = \frac{A}{T},$$

le equazioni differenziali delle trasformazioni aerotermochimiche di M si possono scrivere ¹⁾

^{*)} Lavoro eseguito nell'ambito dell'attività dei Gruppi di ricerca matematica del C.N.R.

¹⁾ Cfr. la bibliografia da [1] a [7].

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial \gamma}{\partial t} + v \frac{\partial \gamma}{\partial x} = \frac{\chi}{\rho} \Gamma \\ \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} + v \frac{\partial \eta}{\partial x} = - \frac{B}{\rho} \Gamma, \end{array} \right.$$

dove χ è una costante proporzionale al peso molecolare di M ²⁾. Alle (I) vanno naturalmente aggiunte le equazioni costitutive del mezzo, che assumiamo del tipo

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} p = p(\rho, \eta, \gamma) \\ B = B(\rho, \eta, \gamma) \\ \Gamma = \Gamma(\rho, \eta, \gamma). \end{array} \right.$$

Lo studio delle piccole trasformazioni di M intorno ad un suo stato di equilibrio aerotermochimico E_0 è riducibile, com'è ben noto³⁾, alla ricerca delle soluzioni della seguente equazione di tipo iperbolico⁴⁾

$$(III) \quad \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - a \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - b \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0$$

$$(a > b > 0),$$

dove ε è un tempo caratteristico che misura la rapidità della reazione ed a e b sono, nell'ordine, i valori che assumono in E_0 i quadrati della velocità del suono congelata e della velocità del suono in equilibrio (n. 1).

In questo lavoro — ammettendo che E_0 sia anche uno stato di quiete e che la miscela, posta nel semispazio $x \geq 0$, si trovi inizialmente in E_0 ed abbia, in ogni istante $t > 0$, velocità assegnata $v(t, 0) = \varphi(t)$ nei punti

²⁾ Come risulta evidente, lo schema in esame è tra i più semplici in quanto le (I) sono relative al caso che la produzione di entropia in M sia determinata unicamente dalla reazione chimica.

³⁾ Cfr. [3] [4] [5] [6] [7].

⁴⁾ È interessante osservare che equazioni del tipo (III) intervengono nello studio di altri fenomeni di propagazione quali ad esempio quelli che si presentano in particolari mezzi visco-elastici [8], oppure in un fluido conduttore mobile in un campo magnetico [9]. Comunque in [7] [10] sono citati altri lavori sull'argomento.

del piano $x = 0$ — mi propongo di determinare anzitutto le eventuali piccole trasformazioni di M intorno ad E_0 e, successivamente, di analizzarne il comportamento al tendere di ε a zero, in vista delle applicazioni al caso di reazioni chimiche veloci.

Il primo di questi problemi, che si riduce (n. 2) alla ricerca della soluzione della (III) con le condizioni

$$(IV) \quad \left\{ \begin{array}{lll} \left(\frac{\partial^i v}{\partial t^i} \right)_{t=0} = 0 & (0 \leq i \leq 2) & \forall x > 0 \\ v(t, 0) = \varphi(t) & \lim_{x \rightarrow \infty} v(t, x) = 0 & \forall t > 0, \end{array} \right.$$

viene risolto applicando dapprima formalmente la trasformazione di Laplace alle (III)-(IV) (n. 3), e superando poi il carattere formale del procedimento mediante la determinazione esplicita della funzione antitrasformata e l'analisi delle sue proprietà (nn. 4-5).

Il secondo problema, che consiste nello studio della dipendenza della soluzione trovata dal *piccolo parametro* ε , è naturalmente più complesso e viene discusso al n. 8 dopo aver stabilito alcune formule di maggiorazione (nn. 6-7).

I risultati ai quali pervengo, si possono così riassumere:

- A) *In opportune ipotesi sulla funzione $\varphi(t)$, le (III)-(IV) ammettono una ed una sola soluzione regolare $v(t, x, \varepsilon)$ che risulta espressa mediante un integrale di funzioni di Bessel.*
- B) *Indicando con $U(t)$ la funzione di Heaviside, si ha*

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} v(t, x, \varepsilon) = \varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{b}}\right) U\left(t - \frac{x}{\sqrt{b}}\right) = v_0(t, x)$$

e cioè $v(t, x, \varepsilon)$ tende, per $\varepsilon \rightarrow 0$, alla soluzione del problema che si ottiene formalmente dalle (III)-(IV) ponendo $\varepsilon = 0$.

- C) *L'errore che si commette quando si approssima v con il suo limite v_0 , è infinitesimo di ordine non inferiore rispetto a $\sqrt{\varepsilon}$; sussiste infatti la limitazione*

$$|v(t, x, \varepsilon) - v_0(t, x)| < \sqrt{\varepsilon} r(t, x)$$

dove r è una funzione che sarà precisata al n. 8 e che, comunque, è limitata per ogni $x > 0$ ed in un qualunque intervallo finito di tempo.

Le conclusioni più rilevanti che dal punto di vista fisico si possono trarre — nei limiti di validità della teoria linearizzata — sono pertanto le seguenti (n. 9).

Se $\varphi(t)$ è sufficientemente regolare, esiste in M , per ogni fissato tempo caratteristico $\varepsilon > 0$, una ed una sola propagazione ondosa che avviene, come si vedrà al n. 9, con velocità finita \sqrt{a} . Nel caso limite di una reazione istantanea ($\varepsilon = 0$), tale propagazione si riduce all'onda pura $\varphi(t - \frac{x}{\sqrt{b}})$ animata di velocità $\sqrt{b} < \sqrt{a}$.

Se poi, per maggiore aderenza ai casi concreti, si considerano reazioni caratterizzate da un tempo ε non nullo ma sufficientemente « piccolo », il campo cinetico $\varphi(t - \frac{x}{\sqrt{b}})$ approssima quello esatto a meno di infinitesimi di ordine non inferiore rispetto a $\sqrt{\varepsilon}$.

1 - RICHIAMI SULLE EQUAZIONI LINEARIZZATE DELL'AEROTERMOCHIMICA

Se $\rho_0, \eta_0, \gamma_0, p_0, T_0$ sono delle costanti, le relazioni ⁵⁾

$$\left\{ \begin{array}{llll} \rho = \rho_0 & \eta = \eta_0 & \gamma = \gamma_0 & \mathbf{v} = \mathbf{v}_0 = 0 \\ p = p_0 & A = 0 & T = T_0 & \Gamma = 0 \end{array} \right.$$

verificano, com'è ovvio, le (I); supponiamo che esse soddisfino anche le (II) in modo da individuare uno stato di equilibrio aerotermochimico E_0 . Ammettiamo inoltre che p, B e Γ siano funzioni di classe C^1 .

Se $(\frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma})_0$ è diversa da zero ⁶⁾, l'equazione

$$\Gamma(\rho, \gamma, \eta) = 0$$

ammette una ed una sola soluzione continua

$$\gamma = \gamma_e(\rho, \eta)$$

⁵⁾ Per i richiami riportati in questo numero cfr. [2] [3] [4] [5] [6] [7] [11] [12] [13].

⁶⁾ L'indice zero sta ad indicare che la derivata in parentesi è calcolata per $\rho = \rho_0, \eta = \eta_0, \gamma = \gamma_0$.

che verifica la condizione $\gamma_e(\rho_0, \eta_0) = \gamma_0$; si ha poi

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \rho}\right)_0 = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma}\right)_0 \left(\frac{\partial \gamma_e}{\partial \rho}\right)_0$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \eta}\right)_0 = -\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma}\right)_0 \left(\frac{\partial \gamma_e}{\partial \eta}\right)_0.$$

Pertanto, se poniamo

$$\left\{ \begin{array}{lll} \rho - \rho_0 = \rho_1 & \eta - \eta_0 = \eta_1 & \gamma - \gamma_0 = \gamma_1 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 = a & \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_0 = a' & \left(\frac{\partial p}{\partial \gamma}\right)_0 = d \\ \left(\frac{\partial \gamma_e}{\partial \rho}\right)_0 = e & \left(\frac{\partial \gamma_e}{\partial \eta}\right)_0 = e' & -\frac{\chi}{\rho_0} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma}\right)_0 = \frac{1}{\varepsilon} \\ a + cd = b, \end{array} \right.$$

le (II)₁-(II)₂ si possono scrivere

$$(1,1) \quad \left\{ \begin{array}{l} p = p_0 + a \rho_1 + a' \eta_1 + d \gamma_1 \\ \Gamma = \frac{\rho_0}{\chi \varepsilon} (e \rho_1 + e' \eta_1 - \gamma_1). \end{array} \right.$$

Assumendo ora che all'istante $t = 0$ la miscela si trovi nello stato E_0 , dalle (I) e (1,1) si ricava agevolmente che le eventuali piccole trasformazioni aerotermodinamiche di M a partire da E_0 sono descritte dalle equazioni

$$(1,2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \\ \eta_1(t, x) = \eta_1(0, x) = 0 \\ \rho_0 \frac{\partial v}{\partial t} + a \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + d \frac{\partial \gamma_1}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial \gamma_1}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} (e \rho_1 - \gamma_1) \end{array} \right.$$

con le condizioni iniziali

$$(1,3) \quad \gamma_1(0, x) = \rho_1(0, x) = v(0, x) = 0.$$

Rinviando per maggiori precisazioni al lavoro citato in [13], qui vogliamo solo ricordare che le costanti ε, a, b verificano le limitazioni ⁷⁾

$$(1,4) \quad \varepsilon > 0, \quad 0 < b < a$$

ed hanno un significato fisico ben preciso. Infatti ε rappresenta un tempo caratteristico ⁸⁾ che misura, come si rileva dalla (1,2)₄, la rapidità della reazione chimica, mentre a e b sono i valori che assumono in E_0 le due variabili termodinamiche

$$\frac{\partial}{\partial \rho} p(\rho, \eta, \gamma), \quad \frac{\partial}{\partial \rho} p[\rho, \eta, \gamma_e(\rho, \eta)]$$

le quali rispettivamente esprimono, com'è ben noto, i quadrati della velocità del suono congelata e della velocità del suono in equilibrio.

Se, infine, consideriamo il caso che M occupi il semispazio S individuato dalla relazione $x \geq 0$, e poniamo per brevità

$$(1,5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\sqrt{a}}{c \rho_0} \gamma_1(t, x) = u(t, x), \quad \frac{\sqrt{a}}{\rho_0} \rho_1(t, x) = w(t, x) \\ \frac{x}{\sqrt{a}} = \xi, \quad \frac{b}{a} = K < 1 \end{array} \right.$$

le (1,2)-(1,3) si scrivono

$$(1,6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} + u = w \\ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial \xi} = 0 \\ \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial w}{\partial \xi} + (K - 1) \frac{\partial u}{\partial \xi} = 0 \end{array} \right. \quad \left(\begin{array}{l} \forall t > 0 \\ \forall \xi > 0 \end{array} \right)$$

$$(1,7) \quad u(0, \xi) = v(0, \xi) = w(0, \xi) = 0 \quad \forall \xi \geq 0.$$

Pertanto lo studio delle piccole trasformazioni di M in S , a partire da E_0 , si riduce all'analisi delle equazioni (1,6), con le condizioni (1,7), nel primo quadrante Q del piano $t\xi$.

⁷⁾ Le (1,4) seguono da considerazioni di stabilità termodinamica.

⁸⁾ ε ha le dimensioni di un tempo perché $[\Gamma] = [m l^{-3} t^{-1}]$.

2 - FORMULAZIONE ANALITICA DEL PROBLEMA

Posto

$$Q' \equiv \{ (t, \xi) : t \geq 0, \xi > 0 \},$$

si supponga che le equazioni (1,6) ammettano soluzioni (u, v, w) di classe C^2 in Q' ; dalle (1,6)₂ e (1,6)₃ risulta allora ⁹⁾

$$(2,1) \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = (1 - K) \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial t}$$

e quindi, per la (1,6)₁,

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = \frac{1 - K}{\varepsilon} \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} - \frac{\partial u}{\partial \xi} \right).$$

La differenza $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}$ è perciò ancora derivabile rispetto a t per cui dalle (1,6)₂ e (2,1) segue ¹⁰⁾

$$(2,2) \quad \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - K \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \forall \xi > 0 \\ \forall t > 0. \end{array} \right.$$

Esaminando ora le condizioni iniziali, si osservi che dalle (1,6)₁ e (1,7) si ha

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_{t=0} = 0 \quad \forall \xi > 0$$

per cui, grazie alle ipotesi fatte, dalle (1,6)₂-(1,6)₃ e (1,7) si ricava

$$(2,3) \quad \left(\frac{\partial^i v}{\partial t^i} \right)_{t=0} = 0 \quad (0 \leq i \leq 2), \quad \forall \xi > 0.$$

Quindi, se (u, v, w) è una soluzione delle (1,6)-(1,7) di classe C^2 in Q' , la funzione $v(t, \xi)$ è una soluzione regolare della (2,2) con le condizioni (2,3).

⁹⁾ Com'è facile verificare, le relazioni (2,1)-(2,2)-(2,3)-(2,4) si possono stabilire nella sola ipotesi che in Q' esistano continue $u, v, w, u_\xi, v_\xi, w_\xi, v_t, v_{\xi\xi}, v_{t\xi}$.

¹⁰⁾ La (2,2) assume la forma (III) quando si pone $K = \frac{b}{a}$, $\xi = \frac{x}{\sqrt{a}}$.

Viceversa, poichè dalle (1,6)₁ e (1,6)₂ risulta

$$(2,4) \quad w = - \int_0^t \frac{\partial}{\partial \xi} v(\tau, \xi) d\tau$$

$$u = - \int_0^t \left(1 - e^{-\frac{t-\tau}{\tau}}\right) \frac{\partial}{\partial \xi} v(\tau, \xi) d\tau,$$

è facile verificare che se v è una soluzione regolare in Q' delle (2,2)-(2,3) ed u e w sono definite in corrispondenza dalle (2,4), la terna (u, v, w) costituisce una soluzione delle (1,6)-(1,7).

In conclusione, è allora possibile studiare il sistema (1,6) con le condizioni (1,7) mediante la sola equazione (2,2) con le condizioni (2,3). Ammettendo pertanto, come di solito, che $v(t, \xi)$ istante per istante sia infinitesima per $\xi \rightarrow \infty$, il problema posto è, dal punto di vista analitico, il seguente:

— « Determinare una funzione $v(t, \xi)$ continua in Q , che sia soluzione regolare della (2,2) in $Q - \partial Q$ e verifichi le condizioni

$$(2,5) \quad \left(\frac{\partial^i v}{\partial t^i}\right)_{t=0} = 0 \quad (0 \leq i \leq 2) \quad \forall \xi > 0$$

$$(2,6) \quad v(t, 0) = \varphi(t), \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} v(t, \xi) = 0 \quad \forall t > 0,$$

nell'ipotesi che la funzione $\varphi(t)$ sia di classe C^2 in $[0, \infty)$ e tale che $\varphi^{(i)}(0) = 0$ ($0 \leq i \leq 2$) »¹¹).

Vogliamo infine osservare che se, anzichè a v , il procedimento di eliminazione ora visto viene applicato ad u o w , si ritrova ancora l'equazione (2,2) con le condizioni (2,3). Se ne deduce quindi che la determinazione del processo aerotermochimico in esame si può ottenere allo stesso modo quando le condizioni del tipo (2,6) vengono imposte su γ_1 o sulla densità della miscela invece che sulla velocità; infatti in ogni caso il problema da risolvere è quello ora enunciato.

¹¹) Tali ipotesi su $\varphi(t)$ intendono assicurare, come si vedrà al n. 5, l'esistenza di soluzioni della (2,2) che siano regolari dovunque in $Q - \partial Q$.

3 - CONSIDERAZIONI FORMALI SULLA RISOLUZIONE DEL PROBLEMA

Ci proponiamo di risolvere il problema enunciato ricorrendo al metodo della trasformazione di Laplace rispetto alla variabile t . Pertanto, com'è ben noto, dovremo dapprima limitarci al solo calcolo formale ritenendo lecite tutte le operazioni che l'uso di tale procedimento richiede. Successivamente, mediante l'analisi della funzione antitrasformata, saremo in grado di superare il carattere formale del metodo e di precisare la proprietà della soluzione trovata.

Assumendo che abbia significato porre

$$(3,1) \quad \left\{ \begin{array}{l} V(s, \xi) = \int_0^{\infty} e^{-st} v(t, \xi) dt = L[v(t, \xi)] \\ \Phi(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \varphi(t) dt = L[\varphi(t)] \end{array} \right.$$

ed operando formalmente sulle (2,2)-(2,5)-(2,6), si determina l'equazione trasformata della (2,2)

$$(3,2) \quad (\varepsilon s + K) \frac{d^2 V}{d\xi^2} - s^2 (\varepsilon s + I) V = 0,$$

che va risolta con le condizioni

$$(3,3) \quad V(0, s) = \Phi(s), \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} V(s, \xi) = 0.$$

Poichè, per ipotesi, gli integrali (3,1) esistono, le (3,2)-(3,3) devono essere soddisfatte necessariamente anche per $\text{Re}(s) > 0$ e quindi, indicando con σ la determinazione principale di $\sqrt{\frac{\varepsilon s + 1}{\varepsilon s + K}}$, la soluzione cercata è

$$(3,4) \quad V(s, \xi) = \Phi(s) e^{-\xi s \sigma}.$$

Se ora esprimiamo tale funzione nella forma

$$(3,5) \quad V(s, \xi) = e^{-\xi s} \Phi(s) - \frac{e^{-\xi s} - e^{-\xi s \sigma}}{s} \cdot s \Phi(s)$$

risulta evidente che il calcolo di $v(t, \xi)$ dipende dalla determinazione dell'antitrasformata della funzione

$$\frac{e^{-\xi s} - e^{-\xi s \sigma}}{s}.$$

Cominciamo allora con l'osservare che se α e β sono due costanti complesse a parte reale positiva, y un parametro reale > 0 e J_1 la funzione di Bessel di prima specie ed ordine uno, vale la formula [14, vol. II, p. 31]

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-\alpha\sqrt{u+\beta^2}}}{\sqrt{u+\beta^2}} J_1(y\sqrt{u}) \frac{du}{\sqrt{u}} = \frac{e^{-\alpha\beta} - e^{-\beta\sqrt{y^2+\alpha^2}}}{\beta y}$$

con la determinazione principale dei radicali.

Pertanto se poniamo ¹²⁾

$$\lambda = \sqrt{\frac{1-K}{2}}, \quad y = 2\lambda\xi, \quad \alpha = \xi\sqrt{2(\epsilon s + K)}, \quad \beta = \frac{s}{\sqrt{2(\epsilon s + K)}},$$

assumendo che sia $\xi > 0$, $\text{Re}(s) > 0$, è lecito scrivere

$$(3,6) \quad \frac{e^{-\xi s} - e^{-\xi s\epsilon}}{\lambda \xi s} = \int_0^{\infty} \frac{e^{-\xi\sqrt{(s+\epsilon u)^2 + 2Ku - \epsilon^2 u^2}}}{\sqrt{(s+\epsilon u)^2 + 2Ku - \epsilon^2 u^2}} J_1(2\lambda\xi\sqrt{u}) \frac{du}{\sqrt{u}}.$$

D'altra parte, se h è una costante reale non negativa, p e q due costanti complesse, ed J_0 la funzione di Bessel di prima specie e di ordine zero, è noto che [15, p. 136]

$$\int_h^{\infty} e^{-(q+s)t} J_0(p\sqrt{t^2 - h^2}) dt = \frac{e^{-h\sqrt{(s+q)^2 + p^2}}}{\sqrt{(s+q)^2 + p^2}}$$

purchè sia

$$(3,7) \quad \text{Re}(s) > |\text{Im}(p)| - \text{Re}(q).$$

Se $\text{Re}(s) > 0$, la (3,7) è certo soddisfatta quando si pone

$$p = \sqrt{2Ku - \epsilon^2 u^2}, \quad q = \epsilon u, \quad h = \xi,$$

¹²⁾ Precisiamo qui, una volta per tutte, che di ogni radicale che interviene considereremo sempre la determinazione principale.

per cui si ha

$$\frac{e^{-\xi\sqrt{(s+\varepsilon u)^2+2Ku-\varepsilon^2u^2}}}{\sqrt{(s+\varepsilon u)^2+2Ku-\varepsilon^2u^2}} = \int_{\xi}^{\infty} e^{-(s+\varepsilon u)t} J_0(\sqrt{(t^2-\xi^2)(2Ku-\varepsilon^2u^2)}) dt,$$

e sostituendo nella (3,6) si ottiene

$$(3,8) \quad \frac{e^{-\xi s} - e^{-\xi s \sigma}}{\lambda \xi s} = \\ = \int_0^{\infty} J_1(2\lambda\xi\sqrt{u}) \frac{du}{\sqrt{u}} \int_{\xi}^{\infty} e^{-(s+\varepsilon u)t} J_0(\sqrt{(t^2-\xi^2)(2Ku-\varepsilon^2u^2)}) dt.$$

Si ricordi ora che [16, p. 49]

$$(3,9) \quad |J_\nu(w)| \leq \frac{\left|\left(\frac{w}{2}\right)^\nu\right|}{\Gamma(\nu+1)} \exp|\operatorname{Im}(w)| \quad \operatorname{Re}(\nu) > -\frac{1}{2}$$

e che $J_0(iw) = I_0(w)$ è, per w reale, una funzione pari, crescente e non minore di uno; per $u \geq 0$ e $t \geq \xi$ risulta allora

$$J_0(\sqrt{(t^2-\xi^2)(2Ku-\varepsilon^2u^2)}) \left\{ \begin{array}{ll} \leq 1 & \text{se } u \in \left[0, \frac{2K}{\varepsilon^2}\right] \\ < I_0(\varepsilon u \sqrt{t^2-\xi^2}) & \text{se } u > \frac{2K}{\varepsilon^2} \end{array} \right.$$

e quindi, in ogni caso,

$$(3,10) \quad \left| J_0(\sqrt{(t^2-\xi^2)(2Ku-\varepsilon^2u^2)}) \right| \leq I_0(\varepsilon u \sqrt{t^2-\xi^2})$$

mentre d'altra parte, per le ipotesi fatte su $\lambda \xi$,

$$(3,11) \quad \left| \frac{J_1(2\lambda\xi\sqrt{u})}{\sqrt{u}} \right| \leq \lambda \xi.$$

Con tali premesse è allora facile convincersi che, per $\operatorname{Re}(s) > 0$, la funzione

$$\psi(t, u) = e^{-(s+\varepsilon u)t} \frac{J_1(2\lambda\xi\sqrt{u})}{\sqrt{u}} J_0(\sqrt{(t^2-\xi^2)(2Ku-\varepsilon^2u^2)})$$

è, a norma del teorema di Tonelli [15, p. 23], sommabile nell'insieme $\{t \geq \xi, u \geq 0\}$; infatti dalle (3,10)-(3,11) si ha subito

$$(3,12) \quad |\psi(t, u)| \leq \lambda \xi e^{-(s+\xi u)t} I_0(\varepsilon u \sqrt{t^2 - \xi^2})$$

e quindi

$$\begin{aligned} \int_0^\infty du \int_\xi^\infty |\psi(t, u)| dt &\leq \lambda \xi \int_0^\infty du \int_\xi^\infty e^{-(s+\xi u)t} I_0(\varepsilon u \sqrt{t^2 - \xi^2}) dt = \\ &= \lambda \xi \int_0^\infty \frac{e^{-\xi \sqrt{2\varepsilon s u + s^2}}}{\sqrt{2\varepsilon s u + s^2}} du = \frac{\lambda}{\varepsilon s} e^{-\xi s}. \end{aligned}$$

Possiamo pertanto applicare il teorema di Fubini [15, p. 22] all'integrale a secondo membro della (3,8) e scrivere

$$\begin{aligned} &\frac{e^{-\xi s} - e^{-\xi s \sigma}}{\lambda \xi s} = \\ &= \int_\xi^\infty e^{-st} dt \int_0^\infty e^{-\xi u} J_1(2\lambda \xi \sqrt{u}) J_0\left(\sqrt{(t^2 - \xi^2)(2Ku - \varepsilon^2 u^2)}\right) \frac{du}{\sqrt{u}}. \end{aligned}$$

Resta in tal modo giustificata la seguente formula di L trasformazione

$$(3,13) \quad L^{-1} \left\{ \frac{e^{-\xi s} - e^{-\xi s \sqrt{\frac{\varepsilon s + 1}{\varepsilon s + K}}}}{\lambda \xi s} \right\} = U(t - \xi) \int_0^\infty e^{-\varepsilon t u} J_1(2\lambda \xi \sqrt{u}) J_0\left(\sqrt{(t^2 - \xi^2)(2Ku - \varepsilon^2 u^2)}\right) \frac{du}{\sqrt{u}}$$

valida per $\text{Re}(s) > 0$ e con $\lambda \xi > 0$.

Se ora, formalmente, osserviamo che

$$(3,14) \quad e^{-\xi s} \Phi(s) = L[\varphi(t - \xi) U(t - \xi)]$$

e che, essendo per ipotesi $\varphi(0) = 0$,

$$(3,15) \quad s \Phi(s) = L[\varphi'(t)],$$

applicando formalmente alla (3,5) il teorema sul prodotto integrale, dalle (3,13)-(3,14)-(3,15) si ricava

$$(3,16) \quad v(t, \xi) = U(t - \xi) \left[\varphi(t - \xi) - \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) F(z, \xi) dz \right]$$

con

$$(3,17) \quad F(z, \xi) = \lambda \xi \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon u} J_1(2 \lambda \xi \sqrt{u}) J_0(\sqrt{(z^2 - \xi^2)(2Ku - \varepsilon^2 u^2)}) \frac{du}{\sqrt{u}}$$

e dove $\lambda = \sqrt{\frac{1-K}{2}}$.

4 - PROPRIETÀ DELLA FUNZIONE $F(z, \xi)$

Riferendoci all'integrale a secondo membro della (3,17), consideriamo la funzione

$$(4,1) \quad f(z, \xi, u) = \frac{\lambda \xi}{\sqrt{u}} e^{-\varepsilon u} J_1(2 \lambda \xi \sqrt{u}) I_0(\sqrt{(z^2 - \xi^2)(\varepsilon^2 u^2 - 2Ku)})$$

ed indichiamo con x_0 e T due costanti reali positive tali che $x_0 \leq T$; sia poi Ω l'insieme

$$\{ (\xi, z) : 0 < x_0 \leq \xi, \quad \xi \leq z \leq t \leq T \}.$$

Per $u \geq 0$ e $z \geq \xi$ dalle (3,10)-(3,9) si ha

$$(4,2) \quad \left| I_0(\sqrt{(z^2 - \xi^2)(\varepsilon^2 u^2 - 2Ku)}) \right| \leq I_0(\varepsilon u \sqrt{z^2 - \xi^2}) \leq e^{\varepsilon u \sqrt{z^2 - \xi^2}}$$

per cui, ricordando la (3,11), in ogni punto di Ω e per $u \geq 0$ risulta

$$|f(z, \xi, u)| \leq \lambda^2 T^2 e^{-\varepsilon u(T - \sqrt{T^2 - x_0^2})}.$$

Pertanto l'integrale

$$\int_0^{\infty} f(z, \xi, u) du = F(z, \xi)$$

converge uniformemente per ogni $z > 0$ e $\xi \in]0, z]$ e definisce quindi una funzione continua in Ω . D'altra parte, poichè per le (3,10)-(3,11) è anche

$$(4,3) \quad |F(z, \xi)| \leq \lambda^2 \xi^2 \int_0^\infty e^{-\varepsilon z u} I_0(\varepsilon u \sqrt{z^2 - \xi^2}) du = \frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi,$$

si ha

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} F(z, \xi) = 0$$

per cui, se prolunghiamo F per continuità assumendo

$$(4,4) \quad F(z, 0) = 0 \quad \forall z \geq 0,$$

si può concludere che:

a) - La funzione $F(z, \xi)$ definita dalle (3,17)-(4,4) è continua nell'insieme $\{(\xi, z): \xi \geq 0, z \geq \xi\}$.

Ci proponiamo ora di verificare che $F(z, \xi)$ è nell'insieme Ω , una soluzione regolare dell'equazione (2,2). A tale scopo, tenendo presente la (3,9), si cominci con l'osservare che

$$(4,5) \quad |J_0(2 \lambda \xi \sqrt{u})| \leq 1$$

$$(4,6) \quad \left| \sqrt{\varepsilon^2 u^2 - 2 K u} I_1 \left(\sqrt{(z^2 - \xi^2) (\varepsilon^2 u^2 - 2 K u)} \right) \right| \leq \\ \leq \frac{1}{2} \sqrt{z^2 - \xi^2} (\varepsilon^2 u^2 + 2 K u) e^{\varepsilon u \sqrt{z^2 - \xi^2}}$$

per cui, calcolando $\frac{\partial f}{\partial z}$ e $\frac{\partial f}{\partial \xi}$ ed applicando le (3,11)-(4,2)-(4,5)-(4,6), è facile verificare che

$$\left| \frac{\partial f}{\partial z} \right| \leq \lambda^2 T^2 u \left(\varepsilon + K T + \frac{\varepsilon^2}{2} T u \right) e^{-\varepsilon u (T - \sqrt{T^2 - x_0^2})}$$

$$\left| \frac{\partial f}{\partial \xi} \right| \leq \lambda^2 T \left(2 + K T^2 u + \frac{\varepsilon^2}{2} T^2 u^2 \right) e^{-\varepsilon u (T - \sqrt{T^2 - x_0^2})}$$

Le funzioni maggioranti così ottenute dipendono solo da u e sono certamente sommabili nell'intervallo $[0, \infty)$; si ha quindi

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} f(z, \xi, u) du$$

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial \xi} f(z, \xi, u) du.$$

D'altra parte, ricordando le formule di ricorrenza delle funzioni di Bessel, ci si convince subito che valgono per le derivate successive di $f(z, \xi, u)$ maggiorazioni del tutto analoghe alle precedenti; restano così giustificate le operazioni che seguono.

Ponendo per brevità

$$\sqrt{z^2 - \xi^2} = \omega(z) \quad \sqrt{\varepsilon^2 u^2 - 2K u} = q(u)$$

$$(4,7) \quad G(z, \xi) = \xi \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon z u} J_0(2\lambda \xi \sqrt{u}) I_0(\omega q) du,$$

risulta

$$(4,8) \quad \frac{\partial F}{\partial \xi} = 2\lambda^2 G - \frac{\lambda \xi^2}{\omega} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon z u} J_1(2\lambda \xi \sqrt{u}) q(u) I_1(\omega q) \frac{du}{\sqrt{u}}$$

$$(4,9) \quad \frac{\partial G}{\partial z} = \xi \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon z u} J_0(2\lambda \xi \sqrt{u}) [-\varepsilon u I_0(\omega q) + \\ + \frac{z}{\omega} q(u) I_1(\omega q)] du,$$

e da tali relazioni segue agevolmente

$$(4,10) \quad \frac{\partial F}{\partial \xi} = \varepsilon \frac{\partial G}{\partial z} + G.$$

In maniera analoga, con semplici calcoli, è facile controllare che

$$(4,11) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} = -2\lambda^2 \frac{\partial G}{\partial \xi}$$

per cui dalle (4,10)-(4,11) si ottiene

$$(4,12) \quad \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right) + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - K \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} = 0.$$

Possiamo quindi affermare che:

b) - Per ogni $z \geq \xi > 0$, la funzione $F(z, \xi)$ è una soluzione regolare dell'equazione (2,2).

Notiamo infine che, in base alle considerazioni fatte, è lecito passare al limite per $z \rightarrow \xi$ sotto il segno d'integrale; pertanto, essendo $I_0(0) = 1$ e

$$\lim_{z \rightarrow \xi} \frac{I_1 [q(u) \sqrt{z^2 - \xi^2}]}{q(u) \sqrt{z^2 - \xi^2}} = \frac{1}{2},$$

dalle relazioni precedenti si ricava facilmente¹³⁾

$$(4,13) \quad F(\xi, \xi) = 1 - e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi}$$

$$(4,14) \quad G(\xi, \xi) = \frac{1}{\varepsilon} e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi}$$

$$(4,15) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{z=\xi} = \frac{\lambda^2}{\varepsilon} e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi}$$

$$(4,16) \quad \left[\varepsilon \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \varepsilon \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} + \frac{\partial F}{\partial z} + K \frac{\partial F}{\partial \xi} \right]_{z=\xi} = -\frac{K \lambda^2}{\varepsilon} e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi}.$$

5 - RISOLUZIONE DEL PROBLEMA

Come si è detto, $\varphi(t)$ è di classe C^3 in $[0, \infty)$ e tale che $\varphi^{(i)}(0) = 0$ [$0 \leq i \leq 2$], mentre per $F(z, \xi)$ sono vere le proprietà a), b) del numero precedente. Pertanto la funzione

$$(5,1) \quad v(t, \xi) = U(t - \xi) \left[\varphi(t - \xi) - \int_0^{t-\xi} \varphi'(z) F(t - z, \xi) dz \right]$$

¹³⁾ Per i valori degli integrali che intervengono nelle (4,13)-(4,14)-(4,15)-(4,16) cfr. [14, vol. I, p. 185].

risulta definita e continua in Q e di classe C² in Q'; dico inoltre che essa costituisce una soluzione regolare dell'equazione (2,2) con le condizioni (2,5)-(2,6).

Cominciando col verificare le (2,2)-(2,5), si osservi che tale funzione si annulla con tutte le derivate per $t \in [0, \xi]$ mentre per $\xi \in] 0, t [$, tenendo presente le (4,13)-(4,15), risulta

$$(5,2) \quad \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} \right) = - 2 \lambda^2 e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi} \varphi''(t - \xi) - \\ - \varepsilon \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right)_{z=\xi} \varphi'(t - \xi) - \\ - \varepsilon \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right) dz$$

$$(5,3) \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - K \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = (1 - K) e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi} \varphi''(t - \xi) - \\ - \left[\left(\frac{\partial F}{\partial z} + K \frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{z=\xi} + \frac{\lambda^2 K}{\varepsilon} e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi} \right] \varphi'(t - \xi) - \\ - \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2} - K \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right) dz.$$

Sommando membro a membro tali relazioni e ricordando che $2\lambda^2 = 1 - K$, dalle (4,12)-(4,15)-(4,16) si ricava subito la (2,2).

Per quanto riguarda poi le (2,6), si osservi che la (2,6)₂ è un'immediata conseguenza della definizione di $v(t, \xi)$ mentre la (2,6)₁ segue dalla (4,4).

Si supera così il carattere formale del metodo adoperato per giungere alla determinazione di $v(t, \xi)$ e resta dimostrato che la (5,1) costituisce una soluzione del problema posto (n. 2).

A questo punto siamo naturalmente in grado di calcolare, in base alle (2,4), le altre due incognite che figurano nelle (1,5)-(1,6). Vogliamo qui riportare tale calcolo per mostrare come sia possibile esprimere u e w mediante la funzione G introdotta al numero precedente e definita dalla (4,7).

Osservando che

$$(5,4) \quad \frac{\partial v}{\partial \xi} = - e^{-\frac{\lambda^2}{\varepsilon} \xi} \varphi'(t - \xi) - \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) \frac{\partial}{\partial \xi} F(z, \xi) dz$$

dalle (4,10)-(4,14) si ottiene

$$(5,5) \quad \frac{\partial v}{\partial \xi} = -U(t - \xi) \frac{\partial}{\partial t} \left(1 + \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \right) \int_{\xi}^t \varphi(t - z) G(z, \xi) dz$$

e quindi, in base alla (2,4)₂, risulta

$$(5,6) \quad w(t, \xi) = U(t - \xi) \int_{\xi}^t [\varepsilon \varphi'(t - z) + \varphi(t - z)] G(z, \xi) dz.$$

Analogamente, dalle (5,5)-(2,4)₁, segue

$$(5,7) \quad u(t, \xi) = U(t - \xi) \int_{\xi}^t \varphi(t - z) G(z, \xi) dz.$$

Le (5,1)-(5,6)-(5,7) forniscono quindi una soluzione (v, w, u) del sistema (1,6) con le condizioni (1,7)-(2,6), la quale, come si verifica facilmente, risulta continua in Q e di classe C^2 dovunque in Q' ¹⁴).

Osservando che per soluzioni di questo tipo vale un teorema di unicità stabilito da S. Rionero nel caso delle equazioni tridimensionali [12], si può in definitiva affermare che:

- Se $\varphi(t)$ è di classe C^2 in $[0, \infty)$ e tale che $\varphi^{(i)}(0) = 0$ ($0 \leq i \leq 2$), il problema posto (n. 2) ammette una ed una sola soluzione che è definita dalle (5,1)-(3,17).

6 - FORMULE DI MAGGIORAZIONE DI ALCUNI INTEGRALI

In vista delle applicazioni al caso delle reazioni chimiche veloci, ci proponiamo ora di studiare la dipendenza della soluzione trovata dal piccolo parametro ε . A tale scopo, in questo numero, cominceremo col premettere qualche considerazione su alcuni integrali che intervengono nel seguito.

Indicando con B e C due costanti reali positive, si osservi che l'integrale

$$\int_0^{\infty} J_0(2\sqrt{Bu}) J_1(2\sqrt{Cu}) \frac{du}{\sqrt{u}}$$

¹⁴) Le funzioni F e G si possono anche esprimere, come ho stabilito in una Nota precedente [21], mediante sviluppi in serie di funzioni di Bessel; per l'analisi della soluzione quando $\varepsilon \rightarrow 0$, risultano però più utili le rappresentazioni integrali (3,17)-(4,7).

converge e coincide con uno degli integrali discontinui di Weber [16, p. 406] avendosi

$$\int_0^{\infty} J_0(2\sqrt{B}u) J_1(2\sqrt{C}u) \frac{du}{\sqrt{u}} = \begin{cases} 0 & \text{se } C < B \\ \frac{1}{2\sqrt{C}} & \text{se } C = B \\ \frac{1}{\sqrt{C}} & \text{se } C > B. \end{cases}$$

Pertanto, se y è un parametro reale ≥ 0 , posto

$$(6,1) \quad F_0(y, B, C) = \sqrt{C} \int_0^{\infty} e^{-yu} J_0(2\sqrt{B}u) J_1(2\sqrt{C}u) \frac{du}{\sqrt{u}}$$

$$(6,2) \quad U_1(C - B) = \begin{cases} 0 & \text{se } C < B \\ \frac{1}{2} & \text{se } C = B \\ 1 & \text{se } C > B, \end{cases}$$

in forza del criterio di Abel [17], l'integrale (6,1) converge uniformemente per ogni $y \geq 0$ e si ha:

$$(6,3) \quad \lim_{y \rightarrow 0} F_0(y, B, C) = \\ = \sqrt{C} \int_0^{\infty} J_0(2\sqrt{B}u) J_1(2\sqrt{C}u) \frac{du}{\sqrt{u}} = U_1(C - B).$$

È possibile precisare altre proprietà di F_0 perchè l'integrale (6,1) è stato già da tempo studiato in quanto interviene in numerosi problemi [18] [19]; così ad esempio, per $B = C$ si ha¹⁵⁾

$$F_0(y, C, C) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-\frac{2C}{y}} I_0\left(\frac{2C}{y}\right),$$

¹⁵⁾ Cfr. [19] da p. 271 a p. 282.

mentre per $B \neq C$ sussiste il seguente sviluppo in serie di Neumann [19, p. 275]

$$F_0(y, B, C) = \begin{cases} 1 - e^{-\frac{B+C}{y}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{B}{C}}\right)^n I_n\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) & \text{se } B < C \\ e^{-\frac{B+C}{y}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{C}{B}}\right)^n I_n\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) & \text{se } B > C. \end{cases}$$

Se ora poniamo

$$H_0(y, B, C) = \begin{cases} -e^{-\frac{B+C}{y}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{B}{C}}\right)^n I_n\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) & \text{se } B < C \\ -\frac{1}{2} e^{-\frac{2C}{y}} I_0\left(\frac{2C}{y}\right) & \text{se } B = C \\ e^{-\frac{B+C}{y}} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{C}{B}}\right)^n I_n\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) & \text{se } B > C, \end{cases}$$

si ha

$$(6,4) \quad F_0(y, B, C) = U_1(C - B) + H_0(y, B, C).$$

D'altra parte, poichè [16]

$$\sum_{n=1}^{\infty} I_n\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) = \frac{1}{2} e^{\frac{2\sqrt{BC}}{y}} - \frac{1}{2} I_0\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right)$$

$$I_0\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) \leq e^{\frac{2\sqrt{BC}}{y}},$$

dalla definizione di H_0 si ricava che:

1) per $B = C$

$$|H_0(y, C, C)| \leq \frac{1}{2}$$

2) per $B \neq C$

$$\begin{aligned} |H_0(y, B, C)| &< e^{-\frac{B+C}{y}} \sum_{n=0}^{\infty} I_n \left(\frac{2\sqrt{BC}}{y} \right) = \\ &= \frac{1}{2} e^{-\frac{B+C}{y}} \left[e^{\frac{2\sqrt{BC}}{y}} + I_0 \left(\frac{2\sqrt{BC}}{y} \right) \right] < e^{-\frac{(\sqrt{B}-\sqrt{C})^2}{y}} \end{aligned}$$

e perciò — in ogni caso —

$$|H_0(y, B, C)| < e^{-\frac{(\sqrt{B}-\sqrt{C})^2}{y}}$$

Supponiamo ora che le costanti reali B e C siano non negative ed y sia > 0 ; un secondo tipo di integrale che in tali ipotesi dovremo considerare, è

$$\begin{aligned} (6,6) \quad F_1(y, B, C) &= \\ &= \sqrt{BC} \int_0^{\infty} e^{-yu} u J_1(2\sqrt{Bu}) J_1(2\sqrt{Cu}) du. \end{aligned}$$

Poichè [15, p. 130]

$$\int_0^{\infty} e^{-yu} J_1(2\sqrt{Bu}) J_1(2\sqrt{Cu}) du = \frac{1}{y} e^{-\frac{B+C}{y}} I_1 \left(\frac{2\sqrt{BC}}{y} \right),$$

derivando rispetto al parametro y ¹⁶⁾ si ottiene

$$\begin{aligned} (6,7) \quad F_1(y, B, C) &= \\ &= \frac{\sqrt{BC}}{y^3} e^{-\frac{B+C}{y}} \left[2\sqrt{BC} I_0 \left(\frac{2\sqrt{BC}}{y} \right) - (B+C) I_1 \left(\frac{2\sqrt{BC}}{y} \right) \right]. \end{aligned}$$

Al fine di maggiorare tale funzione si cominci con l'osservare che, se x è una variabile reale positiva, riesce [20]

$$(6,8) \quad I_{\mu}(x) < I_{\nu}(x) \quad \forall \mu > \nu \geq 0$$

¹⁶⁾ È infatti lecita la derivazione sotto il segno di integrale per ogni $y > 0$.

per cui si può scrivere

$$\begin{aligned}
 |F_1(y, B, C)| &= \\
 &= \frac{\sqrt{BC}}{y^3} e^{-\frac{B+C}{y}} \left| 2\sqrt{BC} \left[I_0\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) - I_1\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) \right] - \right. \\
 &\quad \left. - (\sqrt{B} - \sqrt{C})^2 I_1\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) \right| \leq \\
 &\leq \frac{\sqrt{BC}}{y^3} e^{-\frac{B+C}{y}} \left\{ 2\sqrt{BC} \left[I_0\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) - I_1\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + (\sqrt{B} - \sqrt{C})^2 I_1\left(\frac{2\sqrt{BC}}{y}\right) \right\}.
 \end{aligned}$$

D'altra parte, applicando la formula di ricorrenza [16, p. 79]

$$I_0(w) = \frac{2}{w} I_1(w) + I_2(w),$$

si ha

$$I_0(w) - I_1(w) = \frac{2}{w} I_1(w) - [I_1(w) - I_2(w)]$$

e quindi, in virtù della (6,8),

$$(6,9) \quad I_0(w) - I_1(w) \leq \frac{2}{w} I_1(w).$$

Pertanto, poichè

$$(6,10) \quad I_1(w) < I_0(w) \leq e^w,$$

dalle (6,9)-(6,10) si ottiene per $|F_1|$ la seguente limitazione

$$(6,11) \quad |F_1(y, B, C)| \leq \frac{\sqrt{BC}}{y^3} e^{-\frac{(\sqrt{B} - \sqrt{C})^2}{y}} [2y + (\sqrt{B} - \sqrt{C})^2]$$

valida naturalmente per $y > 0$ e per ogni valore non negativo delle costanti B e C.

7 - SUL COMPORTAMENTO DELLA FUNZIONE $F(z, \xi, \varepsilon)$ PER $\varepsilon \rightarrow 0$.

La soluzione trovata v , espressa dalla (5,1), dipende da ε per mezzo della funzione $F(z, \xi, \varepsilon)$ la quale è definita per $\xi \leq z \leq t$ ed è nulla per $\xi = 0$ (n. 4). Al fine di determinare un'approssimazione asintotica di v occorre quindi studiare, anzitutto, il comportamento di F per $\varepsilon \rightarrow 0$ nel caso $\xi > 0$.

Se per brevità si pone

$$(7,1) \quad B(z, \xi) = \frac{K}{2} (z^2 - \xi^2) = \frac{K}{2} \omega^2(z, \xi), \quad C = \lambda^2 \xi^2,$$

la funzione in esame si scrive

$$(7,2) \quad F(z, \xi, \varepsilon) = \sqrt{C} \int_0^\infty e^{-\varepsilon z u} J_1(2\sqrt{C}u) I_0(\sqrt{\varepsilon^2 \omega^2 u^2 - 4Bu}) \frac{du}{\sqrt{u}}$$

e le variabili B e C sono reali e tali che $C > 0$, $B \geq 0$.

Premesso ciò, sviluppriamo la funzione $I_0(\sqrt{\varepsilon^2 \omega^2 u^2 - 4Bu})$ secondo la formula [16, p. 140]

$$J_0(\sqrt{\alpha + \beta}) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{\beta}{2\sqrt{\alpha}}\right)^n \frac{J_n(\sqrt{\alpha})}{n!}$$

assumendo

$$\alpha = 4Bu, \quad \beta = -\varepsilon^2 \omega^2 u^2.$$

Si ha così

$$(7,3) \quad \begin{aligned} I_0(\sqrt{\varepsilon^2 \omega^2 u^2 - 4Bu}) &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\varepsilon \omega u}{2}\right)^{2n}}{n!} \frac{J_n(2\sqrt{Bu})}{(\sqrt{Bu})^n} = J_0(2\sqrt{Bu}) + \\ &+ \frac{\varepsilon^2}{2K} u \sqrt{Bu} J_1(2\sqrt{Bu}) + H(B, u, \varepsilon) \end{aligned}$$

con

$$H(B, u, \varepsilon) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\left(\frac{\varepsilon \omega u}{2}\right)^{2n}}{n!} \frac{J_n(2\sqrt{Bu})}{(\sqrt{Bu})^n}.$$

D'altra parte, poichè \sqrt{Bu} è reale e mai negativa, si ha

$$|J_n(2\sqrt{Bu})| \leq \frac{(\sqrt{Bu})^n}{n!}$$

e quindi, ricordando la formula di ricorrenza [16, p. 45]

$$J_n(w) = \frac{2(n-1)}{w} J_{n-1}(w) - J_{n-2}(w),$$

per $n \geq 2$ risulta

$$\begin{aligned} & |J_n(2\sqrt{Bu})| \leq \\ & \leq \frac{n-1}{\sqrt{Bu}} \left| J_{n-1}(2\sqrt{Bu}) \right| + \left| J_{n-2}(2\sqrt{Bu}) \right| \leq 2 \frac{(\sqrt{Bu})^{n-2}}{(n-2)!} \end{aligned}$$

per cui

$$\begin{aligned} & |H(B, u, \varepsilon)| \leq \\ & \leq \frac{\varepsilon^2 u}{K} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\left(\frac{\varepsilon u \omega}{2}\right)^{2n-2}}{n!(n-2)!} = \frac{\varepsilon^2}{K} u I_2(\varepsilon \omega u). \end{aligned}$$

Sostituendo ora l'espressione (7,3) di I_0 nell'integrale (7,2) e tenendo presente le (6,1)-(6,6), si trova

$$\begin{aligned} F(z, \xi, \varepsilon) &= F_0(\varepsilon z, B, C) + \frac{\varepsilon^2}{2K} F_1(\varepsilon z, B, C) + \\ &+ \sqrt{C} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon z u} J_1(2\sqrt{Cu}) H(B, u, \varepsilon) \frac{du}{\sqrt{u}}. \end{aligned}$$

Ma dalla (6,4) si ha

$$F_0(\varepsilon z, B, C) = U_1(C - B) + H_0(\varepsilon z, B, C)$$

per cui, se poniamo

$$\begin{aligned} (7,5) \quad R(z, \xi, \varepsilon) &= H_0(\varepsilon z, B, C) + \frac{\varepsilon^2}{2K} F_1(\varepsilon z, B, C) + \\ &+ \sqrt{C} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon z u} J_1(2\sqrt{Cu}) H(B, u, \varepsilon) \frac{du}{\sqrt{u}} \end{aligned}$$

potremo scrivere

$$F(z, \xi, \varepsilon) = U_1(C - B) + R(z, \xi, \varepsilon).$$

Volendo maggiorare la funzione R in modulo, si cominci con l'osservare che, essendo \sqrt{Cu} reale, riesce [16, p. 31]

$$|J_1(2\sqrt{Cu})| \leq 1,$$

per cui dalle (7,4)-(6,8)-(6,10) segue

$$\begin{aligned} (7,6) \quad & \left| \sqrt{C} \int_0^\infty e^{-\varepsilon u} J_1(2\sqrt{Cu}) H(B, u, \varepsilon) \frac{du}{\sqrt{u}} \right| \leq \\ & \leq \frac{\sqrt{C} \varepsilon^2}{K} \int_0^\infty e^{-\varepsilon u} I_2(\varepsilon \omega u) \sqrt{u} \, du \leq \\ & \leq \frac{\sqrt{C} \varepsilon^2}{K} \int_0^\infty e^{-\varepsilon(z + \sqrt{z^2 - \xi^2})u} \sqrt{u} \, du = \\ & = \frac{\sqrt{\pi C \varepsilon}}{2 K \xi^3} (z + \sqrt{z^2 - \xi^2})^{3/2}. \end{aligned}$$

Basta ora applicare ai termini della (7,5) le diseguaglianze (6,5)-(6,11)-(7,6) per avere facilmente

$$\begin{aligned} |R(z, \xi, \varepsilon)| \leq & \frac{\sqrt{\pi C \varepsilon}}{2 K \xi^3} (z + \sqrt{z^2 - \xi^2})^{3/2} + \\ & + \left\{ 1 + \frac{\sqrt{BC}}{K z^2} \left[1 + \frac{(\sqrt{B} - \sqrt{C})^2}{2 \varepsilon z} \right] \right\} e^{-\frac{(\sqrt{B} - \sqrt{C})^2}{\varepsilon z}}; \end{aligned}$$

ricordando che

$$B = \frac{K}{2} \omega^2, \quad \lambda = \sqrt{\frac{1-K}{2}}, \quad C = \lambda^2 \xi^2 \text{ e ponendo } h = \sqrt{\frac{1-K}{K}},$$

tale relazione si scrive

$$(7,7) \quad |R(z, \xi, \varepsilon)| \leq \frac{h}{2 \xi^2} \sqrt{\frac{\pi \varepsilon}{2 K}} (z + \sqrt{z^2 - \xi^2})^{3/2} + \\ + \left[1 + \frac{h \xi \omega}{2 z^2} + \frac{h K \xi \omega}{8 \varepsilon z^3} (\omega - h \xi)^2 \right] e^{-\frac{K}{2 \varepsilon z} (\omega - h \xi)^2}.$$

D'altra parte, poichè

$$C - B \leq 0 \iff \frac{\xi^2}{K} \leq z^2,$$

nel nostro caso ($z \geq \xi > 0$) risulta

$$U_1(C - B) = U_1\left(\frac{\xi}{\sqrt{K}} - z\right)$$

per cui possiamo in definitiva affermare che:

— Per ogni $\varepsilon > 0$ e per $z \geq \xi > 0$, la funzione $F(z, \xi, \varepsilon)$ si può scrivere

$$(7,8) \quad F(z, \xi, \varepsilon) = U_1\left(\frac{\xi}{\sqrt{K}} - z\right) + R(z, \xi, \varepsilon)$$

dove U_1 è definita dalla (6,2) e per $|R|$ vale la limitazione (7,7).

8 - UN TEOREMA SULL'APPROSSIMAZIONE ASINTOTICA DELLA SOLUZIONE

Come si è dimostrato al n. 5, il problema costituito dalla equazione (2,2) con le condizioni (2,5)-(2,6) ammette, in opportune ipotesi su $\varphi(t)$ e per ogni $\varepsilon > 0$, una ed una sola soluzione regolare $v(t, \xi, \varepsilon)$ definita dalle (5,1)-(3,17).

D'altra parte, quando nella (2,2) si pone $\varepsilon = 0$ (caso di una reazione istantanea) si ottiene l'equazione

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - K \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = 0$$

che, assieme alle (2,5)-(2,6), fornisce la soluzione ¹⁷⁾

$$v_0(t, \xi) = \varphi\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right) U\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right).$$

Ci proponiamo pertanto di stabilire se per $\varepsilon \rightarrow 0$ la funzione $v(t, \xi, \varepsilon)$ tende a v_0 e, in caso affermativo, di valutare poi l'errore che si commette quando per ogni ε sufficientemente piccolo (caso delle reazioni veloci) si approssima v con v_0 .

A tale riguardo, posto

$$(8,1) \quad M = \max_{(0 \leq z \leq t-\xi)} |\varphi'(z)|$$

$$r(t, \xi) =$$

$$= \frac{Mh}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2K}} \left[\frac{4}{5} \sqrt{\xi} + \frac{t^{3/2}}{8\xi} + \left(1 + \frac{4}{h}\right) \left(\frac{t^2 - \xi^2}{t}\right)^{1/2} + \frac{(t + \sqrt{t^2 - \xi^2})^{5/2}}{5\xi^2} - (t + \sqrt{t^2 - \xi^2})^{1/2} \right],$$

sussiste il seguente

TEOREMA — In ogni punto di Q si ha

$$(8,2) \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} v(t, \xi, \varepsilon) = v_0(t, \xi).$$

Inoltre la differenza $v - v_0$, che per $t \in [0, \xi]$ è nulla, risulta per ogni $\xi \in]0, t[$ infinitesima di ordine non inferiore rispetto a $\sqrt{\varepsilon}$, valendo per essa la limitazione

$$(8,3) \quad |v(t, \xi, \varepsilon) - v_0(t, \xi)| < \sqrt{\varepsilon} r(t, \xi).$$

DIM. — Si cominci con l'osservare che

$$\begin{aligned} v(t, 0, \varepsilon) &= \varphi(t) & \forall t \geq 0 \\ v(t, \xi, \varepsilon) &= 0 & \forall t \in [0, \xi] \end{aligned}$$

per cui la differenza $v - v_0$ si annulla per $\xi = 0$ e per ogni $t \in [0, \xi]$; resta quindi da considerare il caso $0 < \xi < t$.

¹⁷⁾ Notiamo esplicitamente che nel caso in esame non si presenta un problema di strato limite in quanto la funzione $v_0(t, \xi)$ soddisfa tutte le condizioni (2,5) e (2,6).

Sostituendo l'espressione (7,8) di $F(z, \xi, \varepsilon)$ nella soluzione trovata, si ha ¹⁸⁾

$$\begin{aligned} v(t, \xi, \varepsilon) &\equiv \\ &= \varphi(t - \xi) - \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) U_1\left(\frac{\xi}{\sqrt{K}} - z\right) dz - \\ &- \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) R(z, \xi, \varepsilon) dz \end{aligned}$$

per cui, ricordando che $\varphi(0) = 0$ ed osservando che

$$\int_{\xi}^t \varphi'(t - z) U_1\left(\frac{\xi}{\sqrt{K}} - z\right) dz = \begin{cases} \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) dz = \varphi(t - \xi) & \text{se } t < \frac{\xi}{\sqrt{K}} \\ \int_{\xi}^{\frac{\xi}{\sqrt{K}}} \varphi'(t - z) dz = \varphi(t - \xi) - \varphi\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right) & \text{se } t \geq \frac{\xi}{\sqrt{K}} \end{cases}$$

$$= \varphi(t - \xi) - \varphi\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right) U\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right),$$

si ottiene

$$(8,4) \quad \begin{aligned} v(t, \xi, \varepsilon) &= \\ &= \varphi\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right) U\left(t - \frac{\xi}{\sqrt{K}}\right) - \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) R(z, \xi, \varepsilon) dz. \end{aligned}$$

Da tale relazione, applicando la (7,7), si ricava

$$(8,5) \quad \begin{aligned} &|v(t, \xi, \varepsilon) - v_0(t, \xi)| = \\ &= \left| \int_{\xi}^t \varphi'(t - z) R(z, \xi, \varepsilon) dz \right| \leq M \int_{\xi}^t |R(z, \xi, \varepsilon) dz| \leq \\ &\leq M \int_{\xi}^t \left(1 + \frac{h \xi \omega}{2 z^2}\right) e^{-\frac{K}{2 \varepsilon^2}(\omega - h \xi)^2} dz + \end{aligned}$$

¹⁸⁾ Nel caso in esame ($t > \xi$) il fattore di Heaviside $U(t - \xi)$ vale uno.

$$\begin{aligned}
 & + \frac{M h K \xi}{8 \varepsilon} \int_{\xi}^t \frac{\omega}{z^3} (\omega - h \xi)^2 e^{-\frac{K}{2 \varepsilon z} (\omega - h \xi)^2} dz + \\
 & + \frac{M h}{2 \xi^2} \sqrt{\frac{\pi \varepsilon}{2 K}} \int_{\xi}^t (z + \omega)^{3/2} dz.
 \end{aligned}$$

Prendendo ora in esame separatamente i tre integrali che compaiono nell'ultimo membro della (8,5), si noti che per $z \in [\xi, t]$ risulta

$$\max \left\{ \frac{\omega}{z} \right\} = \frac{\sqrt{t^2 - \xi^2}}{t}, \quad \max \left\{ 1 + \frac{h \xi}{2} \frac{\omega}{z^2} \right\} = 1 + \frac{h}{4}$$

per cui

$$\begin{aligned}
 (8,6) \quad & \int_{\xi}^t \left(1 + \frac{h \xi \omega}{2 z^2} \right) e^{-\frac{K}{2 \varepsilon z} (\omega - h \xi)^2} dz \leq \\
 & \leq \left(1 + \frac{h}{4} \right) \frac{\sqrt{t^2 - \xi^2}}{t} \int_{\xi}^t e^{-\frac{K}{2 \varepsilon t} (\omega - h \xi)^2} \frac{z dz}{\sqrt{z^2 - \xi^2}} \equiv \\
 & = \left(1 + \frac{h}{4} \right) \frac{\sqrt{t^2 - \xi^2}}{t} \int_{-h \xi}^{\sqrt{t^2 - \xi^2} - h \xi} e^{-\frac{K}{2 \varepsilon t} u^2} du \leq \\
 & \leq \left(1 + \frac{h}{4} \right) \frac{\sqrt{t^2 - \xi^2}}{t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{K}{2 \varepsilon t} u^2} du = \\
 & = \left(1 + \frac{h}{4} \right) \sqrt{\frac{2 \pi \varepsilon (t^2 - \xi^2)}{K t}}.
 \end{aligned}$$

Analogamente per il secondo integrale; poichè per $z \in [\xi, t]$

$$\max \left\{ \frac{\omega^2}{z^4} \right\} = \frac{1}{4 \xi^2},$$

riesce

$$(8,7) \quad \int_{\xi}^t \frac{\omega}{z^3} (\omega - h \xi)^2 e^{-\frac{K}{2 \varepsilon z} (\omega - h \xi)^2} dz \leq \\ \leq \frac{1}{4 \xi^2} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\frac{K}{2 \varepsilon t} u^2} du = \frac{\sqrt{2 \pi}}{4 \xi^2} \left(\frac{\varepsilon t}{K} \right)^{3/2}.$$

Infine, osservando che

$$(8,8) \quad \int_{\xi}^t (z + \omega)^{3/2} dz = \\ = \frac{1}{5} (t + \sqrt{t^2 - \xi^2})^{5/2} + \frac{4}{5} \xi^2 \sqrt{\xi} - \xi^2 (t + \sqrt{t^2 - \xi^2})^{1/2},$$

dalle (8,5)-(8,6)-(8,7)-(8,8)-(8,1), con semplici calcoli, si ottiene la (8,3).

9 - SIGNIFICATO FISICO

L'equazione (2,2) assume la forma (III) quando si pone $\xi = \frac{x}{\sqrt{a}}$
 $K = \frac{b}{a}$; in corrispondenza la soluzione trovata (5,1) e la relazione (8,2)
 si scrivono, rispettivamente,

$$(9,1) \quad v(t, x, \varepsilon) = \\ = U\left(t - \frac{x}{\sqrt{a}}\right) \left[\varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{a}}\right) - \int_{\frac{x}{\sqrt{a}}}^t \varphi'(t-z) F\left(z, \frac{x}{\sqrt{a}}, \varepsilon\right) dz \right] \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} v(t, x, \varepsilon) = \varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{b}}\right) U\left(t - \frac{x}{\sqrt{b}}\right) = v_0(t, x).$$

D'altra parte la funzione v si può anche esprimere nella forma

$$(9,2) \quad v(t, x, \varepsilon) = \\ = U\left(t - \frac{x}{\sqrt{a}}\right) \left[e^{-\frac{\lambda^2 x}{\varepsilon \sqrt{a}}} \varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{a}}\right) - \int_{\frac{x}{\sqrt{a}}}^t \varphi(t-z) \frac{\partial}{\partial z} F(z, x, \varepsilon) dz \right]$$

che si deduce facilmente dalle (9,1)-(4,14) mediante un'integrazione per parti, e dove $\lambda^2 = \frac{a-b}{2a}$.

Con tali premesse è facile convincersi che i risultati stabiliti consentono, nei limiti di validità della teoria linearizzata, le seguenti conclusioni.

Se la funzione $\varphi(t)$ è sufficientemente regolare esiste in M, per ogni fissato $\varepsilon > 0$, una ed una sola propagazione ondosa con velocità finita uguale a \sqrt{a} per cui, in ogni punto $x < \sqrt{a}t$, il campo cinetico è diverso da zero e varia con la legge espressa dalla (9,2). In particolare il valore di $v(t, x, \varepsilon)$ è, ad ogni istante $t > \frac{x}{\sqrt{a}}$, somma di due termini il primo dei quali

$$e^{-\frac{\lambda^2 x}{\varepsilon \sqrt{a}}} \varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{a}}\right)$$

rappresenta, a meno del fattore di smorzamento $e^{-\frac{\lambda^2 x}{\varepsilon \sqrt{a}}}$, l'onda pura mentre il secondo corrisponde ad un fenomeno di diffusione che dipende, tra l'altro, dal tempo caratteristico ε .

Quando si fa tendere ε a zero, tale fenomeno scompare e la propagazione suddetta si riduce all'onda $\varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{b}}\right)$ animata di velocità $\sqrt{b} < \sqrt{a}$; le eventuali piccole trasformazioni aerotermochimiche di M che si avrebbero se la reazione fosse istantanea coincidono, quindi, con quelle che si presentano in condizioni di equilibrio termochimico [2] [11].

Se poi, per maggiore aderenza ai casi concreti, si considerano reazioni caratterizzate da un tempo ε non nullo ma sufficientemente « piccolo », si può affermare che il campo cinetico $\varphi\left(t - \frac{x}{\sqrt{b}}\right)$ approssima quello esatto, definito dalla (9,2), a meno di infinitesimi di ordine non inferiore rispetto a $\sqrt{\varepsilon}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. R. DE GROOT - P. MAZUR, *Non equilibrium thermodynamics*. North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1963).
- [2] B. T. CHU, *Wave propagation and the method of characteristics in reacting gas mixtures with applicatios to hypersonic flow*. Brown University, WADC TN 57-213, (1957).
- [3] F. STOPPELLI, *Sulle equazioni linearizzate dell'aerotermochimica unidimensionale*. Ricerche di Matematica, vol. XIV (1965) pp. 169-186.

- [4] L. G. NAPOLITANO, *On some mathematical aspects of linearized non equilibrium flow*. I. A. Report n. 39, (1961).
- [5] J. F. CLARKE, *The linearized flow of a dissociating gas*. Journal of Fluid Mechanics, Vol. 7 (1960) pp. 577-595.
- [6] W. G. VINCENTI, *Non equilibrium flow over a Wavy wall*. Journal of Fluid Mechanics, Vol. 6 (1959) pp. 481-496.
- [7] W. LICK, *Wave propagation in real gases*, in « Advances in applied mechanics ». Vol. 10 (1967) pp. 1-72.
- [8] J. A. MORRISON, *Wave propagation in rods of Voigt material and visco-elastic material with threeparameter models*. Quarterly of Applied Mathematics, Vol. XIV (1956), pp. 153-169.
- [9] G. CRUPI, *Sulle onde piane magneto-idrodinamiche*. Boll. U.M.I. (3), Vol. 12 (1957), pp. 439-442.
- [10] P. A. BLYTHE, *Non linear far-field theories in relaxing gas flows*. Corso C.I.M.E. II - 3-11 settembre 1969, pp. 2-28.
- [11] E. BECKER, *Gas Dynamics*. Academic Press, (1968).
- [12] S. RIONERO, *Su un problema di aerotermochimica*. Libreria Liguori, Napoli (1968).
- [13] L. G. NAPOLITANO, *Moti linearizzati non in equilibrio di miscele bi-reagenti*. Atti del Simposio Internazionale sulle « Alte temperature in Aeronautica », Torino 10-12 settembre 1962.
- [14] A. ERDELYI - W. MAGNUS - F. OBERHETTINGER - F. G. TRICOMI, *Tables of integral transforms*. Voll. I-II, Mc Graw-Hill Book Comp., (1954).
- [15] A. GHIZZETTI - A. OSSICINI, *Trasformate di Laplace e Calcolo Simbolico*. U.T.E.T. (1971).
- [16] G. N. WATSON, *A treatise on the theory of Bessel functions*. Cambridge University Press, II ed. (1944).
- [17] T. J. BROMWICH, *An introduction to the theory of infinite series*. Mac Millan and CO., London (1908), pp. 434-35.
- [18] S. GOLDSTEIN, *On the mathematics of exchange processes in fixed columns*. Proceedings of the Royal Society of London A, 219, Part I (1953), pp. 151-185.
- [19] Y. L. LUKE, *Integrals of Bessel functions*. Mc Graw-Hill Book Comp., (1962), pp. 271-282.
- [20] A. L. JONES, *An extension of an inequality involving modified Bessel functions*. Journal of Math. and Physics 47 (1968), pp. 220-21.
- [21] P. RENNO, *Soluzione di un problema al contorno della Termochimica*. Edizioni Glaux, Napoli (1971).
- [22] G. B. WHITHAM, *Some comments on wave propagation and shock wave structure with application to Magnetohydrodynamics*. Communications on Pure and Applied Mathematics, Vol. XII, pp. 113-158 (1959).

Silicati di calcio idrati sintetizzati a temperatura ambiente in presenza di allumina

Nota I. Silicati di calcio idrati preparati in sospensione acquosa,
con rapporto $\frac{\text{calce}}{\text{silice} + \text{allumina}}$ pari a 0,8.

*Nota dei proff.ri Vincenzo Amicarelli e Vittorio Sabatelli
presentata dal socio ordinario R. Sersale*

(Adunanza del di 18 Novembre 1972)

RIASSUNTO. — Proseguendo l'indagine sistematica della quale si è riferito in precedenti Note, gli Autori danno conto dei risultati ottenuti esaminando la costituzione dei prodotti che si ottengono per sintesi, a temperatura ambiente ed in sospensione acquosa, a partire da miscele di ossido di calcio, silice e gelo di allumina, in quantità tali da realizzare un rapporto $\frac{\text{calce}}{\text{silice} + \text{allumina}}$ pari a 0,8. Le sintesi sono state

condotte impiegando sia allumina gel, al fine di avvicinarsi il più possibile alle condizioni del pratico impiego, sia allumina cristallina per ottenere dei prodotti di paragone. Le percentuali di allumina impiegata in ogni caso risultano comprese tra il 4 ed il 25%.

Nelle condizioni sperimentali adottate, si è posta in luce, nei prodotti ottenuti da miscele contenenti inizialmente allumina gel, oltre al silicato di calcio idrato, anche la presenza di fasi di neoformazione contenenti allumina, quali la gehlenite idrata ed un termine della serie degli idrogranati di composizione $C_3AS_{0,6}H_{4,8}$. Nei prodotti invece ottenuti da miscele contenenti inizialmente allumina cristallina, non risultano essere presenti fasi neoformate diverse dal silicato di calcio idrato.

SUMMARY. — The results of an investigation on the constitution of the products originated by synthesis at room temperature and in aqueous suspension, starting from lime, silica and alumina (either alumina gel or crystalline grade alumina) mixtures with molar ratio $\frac{\text{lime}}{\text{silica} + \text{alumina}}$ equal to 0.8, and alumina percentages ranging between 4% and 25%, have been reported.

Two alumina-containing phases (hydrated gehlenite and a term of the hydrogarnet serie with composition $C_3AS_{0,6}H_{4,8}$) were detected together with calcium silicate hydrate, when alumina gel was employed.

Other newly-formed phases than calcium silicate hydrate were not detected when in the starting mixtures crystalline grade alumina was present.

INTRODUZIONE

Nell'ambito della sistematica ricerca che si va conducendo al fine di raccogliere ulteriori notizie sulla collocazione dell'allumina di costituzione delle aggiunte attive nei prodotti di idratazione dei leganti idraulici, in precedenti note (1), (2), (3) e (4) si è dato conto dei risultati ottenuti sintetizzando, per via idrotermale ed in presenza di allumina, silicati di calcio idrati, con rapporto molare $\frac{\text{calce}}{\text{silice} + \text{allumina}}$ variabile.

Nella presente Nota si dà conto delle indagini eseguite sui prodotti ottenuti, a temperatura ambiente ed in sospensione acquosa, a partire da ossido di calcio, silice ed allumina, quest'ultima aggiunta nelle due forme: gel e cristallina, in quantità variabili ma in ogni caso tali da far assumere al rapporto molare $\frac{\text{calce}}{\text{silice} + \text{allumina}}$ il valore 0,8.

PARTE SPERIMENTALE

Per la sintesi dei silicati si sono adoperati i seguenti prodotti di partenza: *ossido di calcio* ottenuto per calcinazione a 950°C e per 6 ore, di carbonato di calcio; *silice* ottenuta per calcinazione di acido silicico ($\text{SiO}_2 \cdot aq$); *allumina « gel »* ottenuta trattando a 400°C per 4 ore, idrossido di alluminio gel *); *allumina cristallina*.

Sono state preparate due serie di prodotti differenti per la natura dell'allumina aggiunta. La serie I è stata ottenuta da ossido di calcio, silice ed allumina gel, la serie II da ossido di calcio, silice ed allumina cristallina.

Ciascuna serie è costituita da sette termini contenenti le seguenti percentuali, in peso, di allumina: 4, 6, 8, 12, 16, 20 e 25.

È stato inoltre preparato un silicato di calcio idrato puro con rapporto $\frac{\text{calce}}{\text{silice}}$ pari a 0,8, da utilizzarsi quale standard.

Ciascun termine della serie ed il silicato di calcio puro sono stati preparati ponendo le polveri degli ossidi, nelle opportune proporzioni, in bottiglie di polietilene unitamente ad un quantitativo di acqua, distillata ed opportunamente degasata, tale da realizzare un rapporto in peso liquido/solido pari a 10. Le bottiglie sono state poste in un agitatore mecca-

*) Dopo il trattamento termico il prodotto è stato sottoposto ad analisi roentgenografica, per avere conferma che, durante il trattamento stesso, non si fosse verificato passaggio allo stato cristallino.

nico per 30 giorni. Allo scadere del tempo previsto, le bottiglie sono state tenute a riposo per 48 ore, per consentire la sedimentazione della parte solida. Quest'ultima è stata poi posta in essiccatore, sotto vuoto e su cloruro di calcio. Tutte le predette operazioni sono state condotte in modo tale da ridurre al minimo il contatto con l'aria.

Le polveri così ottenute, sono state sottoposte ad analisi roentgenografica e termica differenziale.

Gli spettri di diffrazione e le curve termodifferenziali sono stati ottenuti con le modalità e con le apparecchiature descritte in una delle precedenti Note (1).

Nelle figg. 1 e 3 sono stati riportati i diffrattogrammi delle due serie di prodotti. Dei due numeri che corredano ciascun diffrattogramma, quello in parentesi quadre indica la percentuale in peso dell'allumina presente nella miscela di partenza, mentre l'altro, racchiuso da un tondino, individua i campioni della serie esaminata.

Nella fig. 1 i diffrattogrammi da 2 a 8 si riferiscono ai termini sintetizzati in presenza di allumina gel, mentre quello n. 1 al silicato di calcio idrato standard. Nella fig. 3 i diffrattogrammi da 9 a 15 si riferiscono ai termini sintetizzati in presenza di allumina cristallina, e quelli n. 1 e 16 si riferiscono al silicato di calcio standard ed allumina pura, rispettivamente.

I termogrammi dei termini della serie I e della serie II sono riportati nelle figg. 2 e 4 rispettivamente. Ciascun termogramma è contrassegnato con una lettera mentre, al solito, il numero racchiuso in parentesi quadre indica la percentuale dell'allumina presente nella miscela di partenza.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Il prodotto ottenuto per sintesi, in assenza di allumina, è un silicato di calcio idrato tipo C-S-H (I), (5) così come mostrano sia il diffrattogramma n. 1 nel quale compaiono i caratteristici riflessi a 12,7 Å, 3,07 Å, 2,80 Å (6), che la curva termodifferenziale (curva *a*), effetto endotermico a 120° ed esotermico a 830°C.

Per i termini della serie I, ottenuti a partire da miscele contenenti allumina gel, quelli preparati con i minori quantitativi di allumina non presentano fasi neoformate contenenti allumina. Infatti nei diffrattogrammi sono presenti solo i riflessi attribuibili al silicato di calcio idrato tipo C-S-H (I), diffrattogrammi 2, 3 e 4. Anche le curve termodifferenziali si presentano, a meno di uno spostamento ed appiattimento dell'effetto esotermico ad alta temperatura, pressoché identiche. Diversa si presenta la situazione per i termini a maggior contenuto di allumina. Infatti, a partire dal termine ottenuto da miscele contenenti il 12% di allumina, nei diffrat-

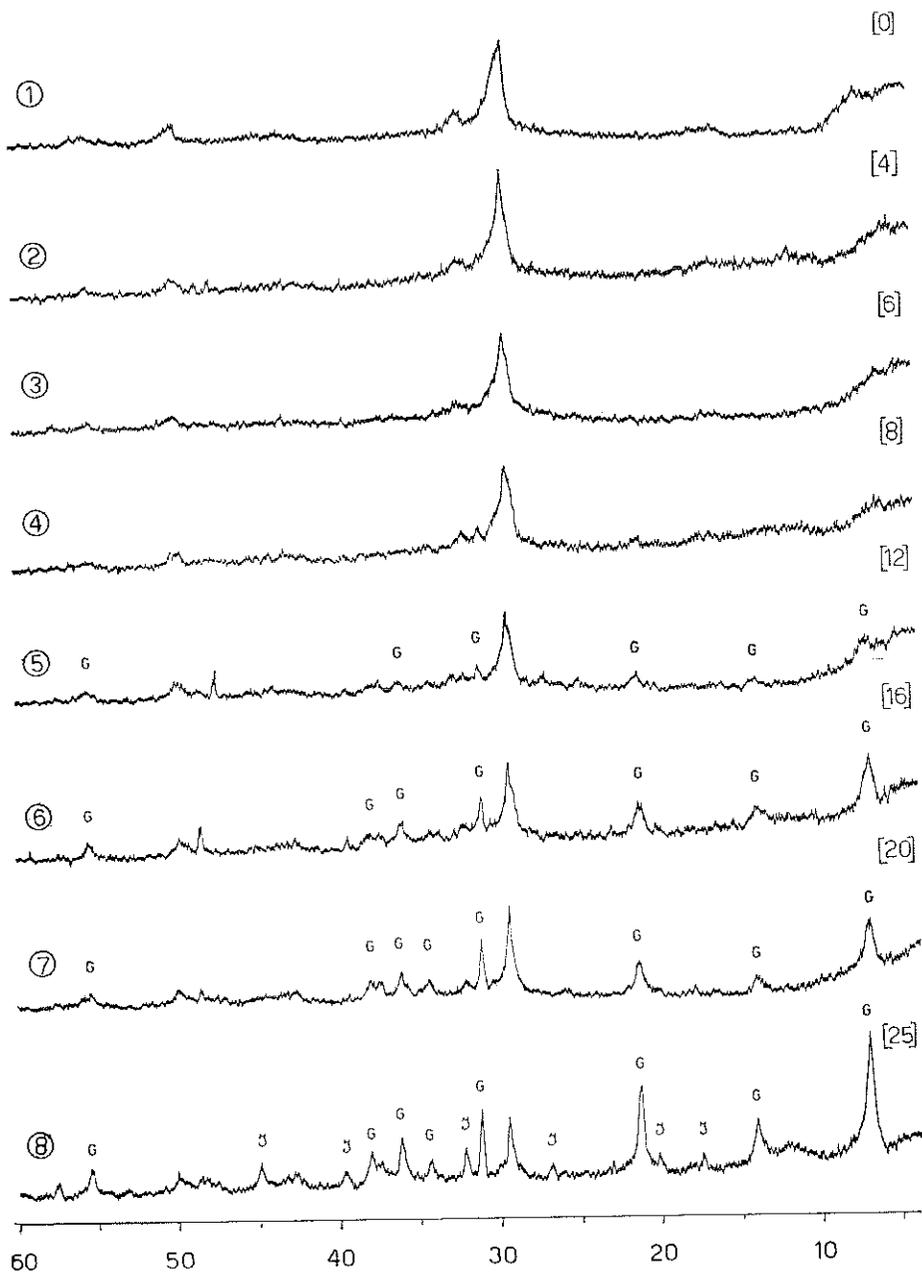


Fig. 1. — Rad. Cu-K α . Zona compresa fra 4° e 60° 2θ .

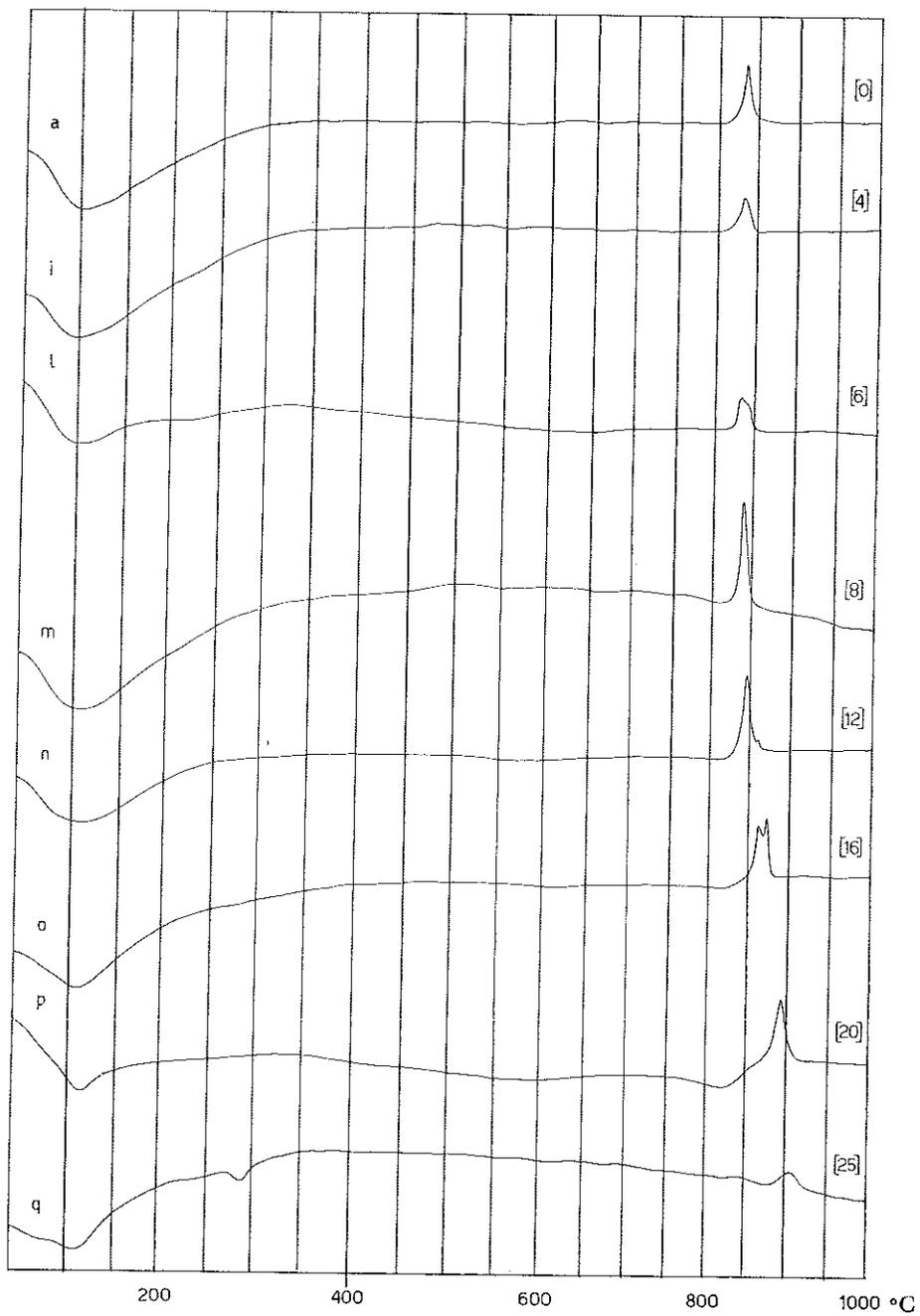


Fig. 2.

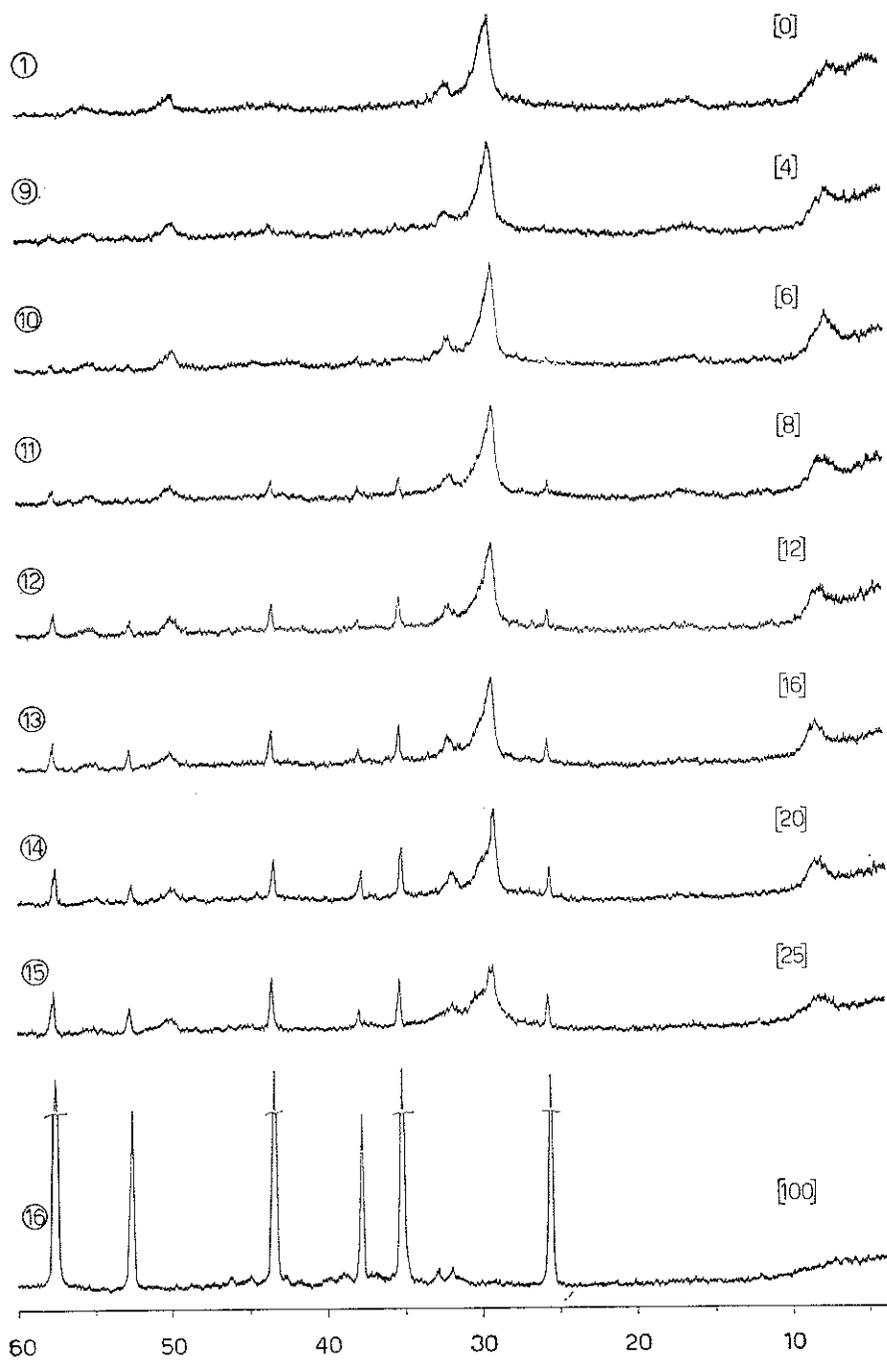


Fig. 3. — Rad. Cu-K α . Zona compressa fra 4° e 60° 2θ .

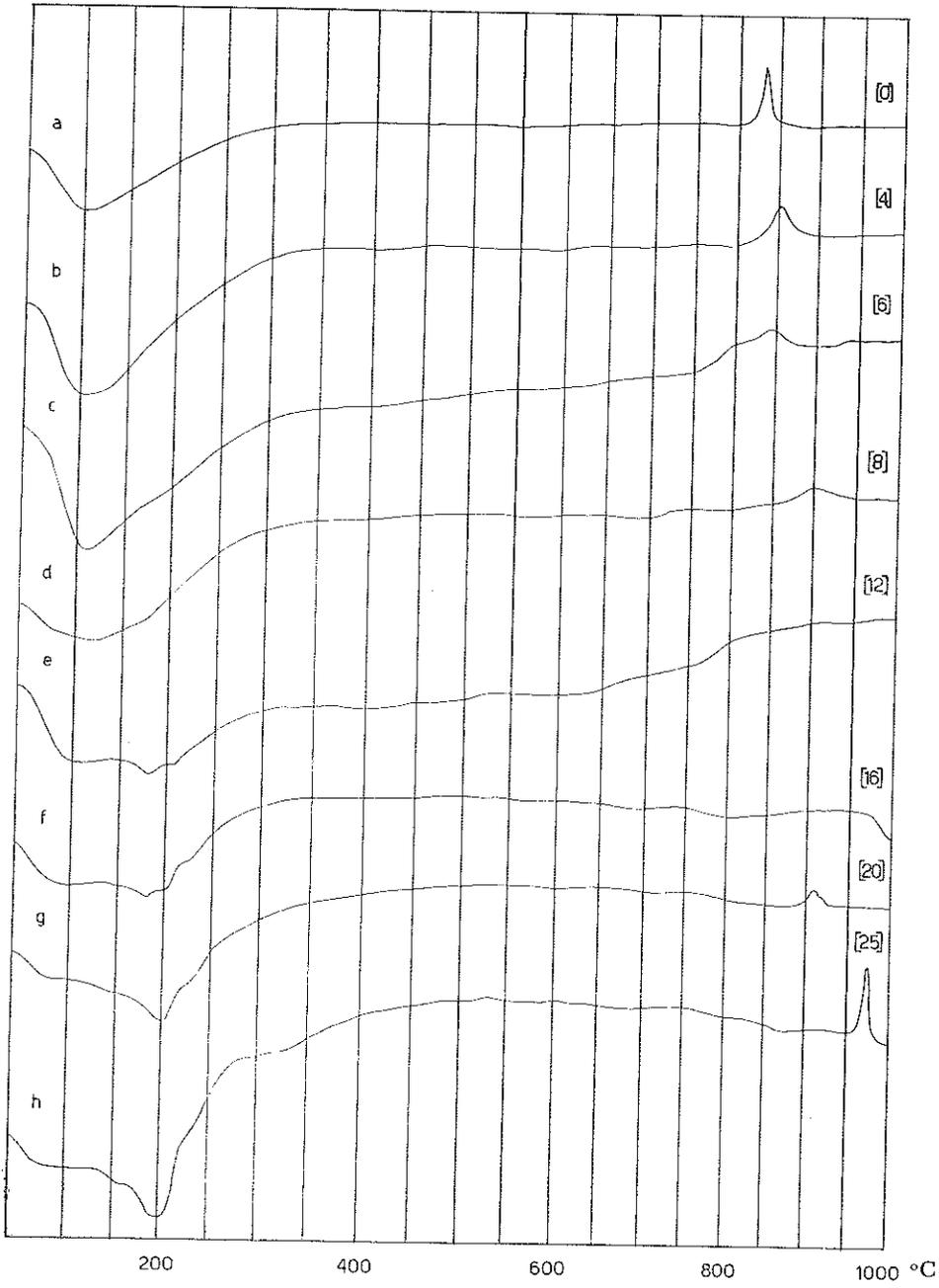


Fig. 4.

togrammi compaiono riflessi (G) attribuibili alla gehlenite idrata, la intensità dei quali va aumentando al crescere del quantitativo di allumina iniziale. Contemporaneamente diminuiscono i riflessi attribuibili al silicato di calcio idrato.

Nel diffrattogramma n. 8, relativo al termine con la maggior quantità di allumina iniziale, compaiono anche i riflessi (I), sebbene di modesta intensità, attribuibili ad uno dei termini della serie degli idrogranati (riflessi a 5,06 Å; 4,38 Å; 2,77 Å).

Le curve termodifferenziali confermano, con gli effetti endotermici a 180-220°C ed esotermici oltre i 900°C, la formazione di gehlenite (curve e, f, g, h). Nella curva h, inoltre, è presente, ancorchè modesto, l'effetto a 340°C, caratteristico della disidratazione del termine della serie degli idrogranati.

In base alla determinazione dei valori delle costanti basali e con l'ausilio del diagramma di zur Stressen (7), si è determinata la composizione del termine della serie degli idrogranati che risulta prossimo a $C_3AS_{0,6}H_{1,8}$. Paragonando la composizione dell'idrogranato che si è formato con quelle riportate nei lavori precedenti (1), (2) e (3), si può affermare che, quando si parte da miscele contenenti allumina gel, il termine degli idrogranati ha un contenuto di silice pari a circa 0,6 moli per mole di composto, indipendentemente dalle condizioni sperimentali adottate. Se invece si parte da miscele contenenti allumina cristallina, l'idrogranato, quando si forma, risulta più ricco di silice: 1,0-1,5 moli di silice per mole di composto.

Per i termini della serie II, ottenuti in presenza di allumina cristallina, possono farsi le seguenti considerazioni.

Per tenori relativamente modesti di allumina nelle miscele di partenza, i diffrattogrammi e le curve termodifferenziali dei prodotti ottenuti non rivelano sostanziali differenze rispetto a quelli relativi al silicato di calcio idrato assunto come riferimento, a meno di una attenuazione degli effetti esotermici alla temperatura di 830°C circa (termogrammi i e l).

Per tenori maggiori di allumina nella miscela di partenza, nei diffrattogrammi, accanto ai riflessi del silicato di calcio idrato, compaiono quelli caratteristici dell'allumina (diffrattogramma n. 16), l'intensità dei quali cresce al crescere del tenore di allumina nella miscela di partenza. Dall'esame degli stessi diffrattogrammi non si rileva la presenza di fasi di neoformazione comunque contenenti allumina.

Con una tecnica simile a quella descritta in una precedente Nota (1) si è proceduto alla valutazione dell'ordine di grandezza della quantità di allumina libera. Si è trovato ad esempio per il termine ottenuto dalla miscela contenente l'8% di allumina iniziale, che quella « libera » può essere valutata intorno al 3% mentre per il termine preparato con la maggior quantità di allumina iniziale, 25%, quella libera risulta essere del 15% circa.

Pertanto si può affermare che quantitativi iniziali fino al 6% di allumina

possono venire integralmente « inglobati » nel silicato di calcio idrato; mano a mano che l'allumina iniziale aumenta, aumenta anche quella inglobata ma non in proporzione.

L'esame delle curve termodifferenziali pone in evidenza che l'effetto endotermico a bassa temperatura non subisce sostanziali variazioni per i vari termini della serie, mentre ben diversamente avviene per l'effetto esotermico ad alta temperatura, che va spostandosi verso temperature maggiori, e presenta, per alcuni termini, uno sdoppiamento: l'interpretazione di questi effetti richiede una più approfondita sperimentazione in corso di elaborazione.

CONCLUSIONI

L'insieme delle risultanze sperimentali e delle deduzioni che da esse è lecito trarre, convergono nell'indicare che:

— Quando si opera con allumina gel, i diffrattogrammi ottenuti a partire da miscele contenenti fino all'8% di tale aggiunta non presentano ri-

flessi diversi da quelle del silicato idrato con rapporto $\frac{\text{calce}}{\text{silice}} = 0,8$. Quelli invece dei termini ottenuti da miscele con contenuti di allumina gel maggiori, mostrano oltre ai riflessi del silicato di calcio idrato, anche altri attribuibili alla gehlenite idrata.

— Nel prodotto ottenuto dalla miscela contenente il maggior quantitativo di allumina gel, 25%, oltre alla gehlenite idrata e al silicato di calcio idrato, è presente un termine della serie degli idrogranati di composizione $C_3AS_{0,6}H_{4,8}$.

— La composizione dell'idrogranato formatosi è in buon accordo con altri dati fino ad ora ottenuti. Infatti mentre gli altri idrogranati ottenuti nel corso di precedenti esperienze ed in svariate condizioni sperimentali a partire da miscele contenenti allumina cristallina, risultano avere un contenuto di silice compreso tra 1,0 e 1,5 moli per mole di composto quelli ottenuti a partire da miscele contenenti allumina gel hanno contenuto di silice sensibilmente inferiore e pari a circa 0,6 moli per mole di composto.

— I silicati di calcio idrati con rapporto $\frac{\text{calce}}{\text{silice} + \text{allumina}}$ pari a 0,8 ottenibili a temperatura ambiente ed in sospensione acquosa possono inglobare fino al 6% di allumina cristallina senza che i loro diffrattogrammi presentino sostanziali differenze da quello privo di allumina. Al di là di tale limite nei diffrattogrammi, oltre ai riflessi caratteristici del silicato di calcio idrato, compaiono quelli attribuibili all'allumina di partenza.

— Con una tecnica di confronto si è potuto stabilire, seppure in via approssimata, il quantitativo di allumina libera in alcuni termini della serie II. In particolare, per il prodotto ottenuto a partire dalla miscela contenente il 25% di allumina iniziale, circa il 15% risulta ancora libera.

Bari - Istituto di Chimica Applicata della Facoltà d'Ingegneria

BIBLIOGRAFIA

- 1) V. SABATELLI, V. AMICARELLI. *Sulla esistenza di fasi idrate di tipo tobermoritico contenenti allumina. Nota I. Silicati di calcio idrati sintetizzabili per via idrotermale.* Acc. sci. fis. e mat. [4], XXXV, 775 (1968).
- 2) V. SABATELLI, V. AMICARELLI. *Sulla caratterizzazione delle fasi neoformate per indurimento dei leganti idraulici in condizioni idrotermali. Nota I. Evoluzione idrotermale di miscele di silicato tricalcico ed allumina in sospensione acquosa.* Acc. sci. fis. e mat. [4], XXXVI, 87 (1969).
- 3) V. AMICARELLI, V. SABATELLI. *Sulla caratterizzazione delle fasi neoformate per indurimento dei leganti idraulici in condizioni idrotermali. Nota II. Evoluzione idrotermale di paste confezionate con alite ed allumina.* Acc. sci. fis. e mat. [4], XXXVII, 48 (1970).
- 4) V. AMICARELLI, V. SABATELLI, L. CENTO. *Ricerche sulla costituzione di silicati di calcio idrati.* Il Cemento, **68**, 47 (1971).
- 5) H. F. W. TAYLOR. *The Calcium silicate hydrates.* I.S.C.C., Tokyo 1968.
- 6) A.S.T.M. *X-ray power data file card n. 6-0010* (1960).
- 7) H. ZUR STRASSEN. *Die chemischen Reaktionen bei der Zementerhärtung.* Zement-Kalk-Gips, **4**, 137 (1958).

Variazioni progressiva e annuale della flessione laterale del Telescopio Zenitale di Carloforte nell'intervallo 1900-1960

Nota del socio ordinario Tito Nicolini

(Seduta del 18 novembre 1972)

RIASSUNTO. — L'esame dei valori medi mensili della flessione laterale del Wanschaff di Carloforte, determinati regolarmente per oltre 50 anni, mostra una fluttuazione progressiva irregolare, con sovrapposta una oscillazione annuale meno ampia, ma di evidente carattere sinusoidale.

SUMMARY. — The monthly means of the side-flexure of the visual Z. T. of the Carloforte Latitude Station, from 1900 to 1960, shows a progressive irregular fluctuation, with a superposed lesser annual oscillation, as outlined in figg. 2 and 3.

I telescopi zenitali Wanschaff del Servizio Internazionale delle Latitudini sono grandi strumenti altazimutali (ob. Zeiss diam. = 108 mm, $f = 130$ cm), in cui il tubo telescopico è fissato ad una estremità dell'asse di rotazione orizzontale, mentre all'altra estremità è posto un contrappeso equivalente; lo strumento ruota con grande agio, sia attorno all'asse verticale, sia attorno all'orizzontale. Gli appoggi di questo ultimo asse sono su una robusta forcella, distanti tra loro 368 mm, come disegnato alla fig. 1; e siccome strumento e contrappeso gravano all'estremità dell'asse, alcuni cm più all'esterno degli appoggi, ne risulterà un effetto di *flessione laterale* dello strumento, per cui l'asse ottico, quando disposto per l'osservazione zenitale, è effettivamente deviato rispetto allo zenit, dalla parte dello strumento, di un piccolo angolo b detto appunto f.l. Il valore medio delle medie mensili per l'intero intervallo esaminato risulta $b = 1^s,277$.

Questo errore strumentale (o *costante strumentale*, così detto a causa delle variazioni ristrette in funzione del tempo), si ricava generalmente, con gli altri errori residui, da osservazioni complementari a quelle di latitudine¹⁾. Quello che interessa è controllare periodicamente che il suo

¹⁾ V. p. es. Th. Albrecht, *Anleitung zum gebrauch des zenitteleskops*, P. Stankiewicz, Berlino 1899, p. 11. Oppure *Compendio di Astronomia* dell'a., Ed. Liguori, Napoli 1966, § 95.

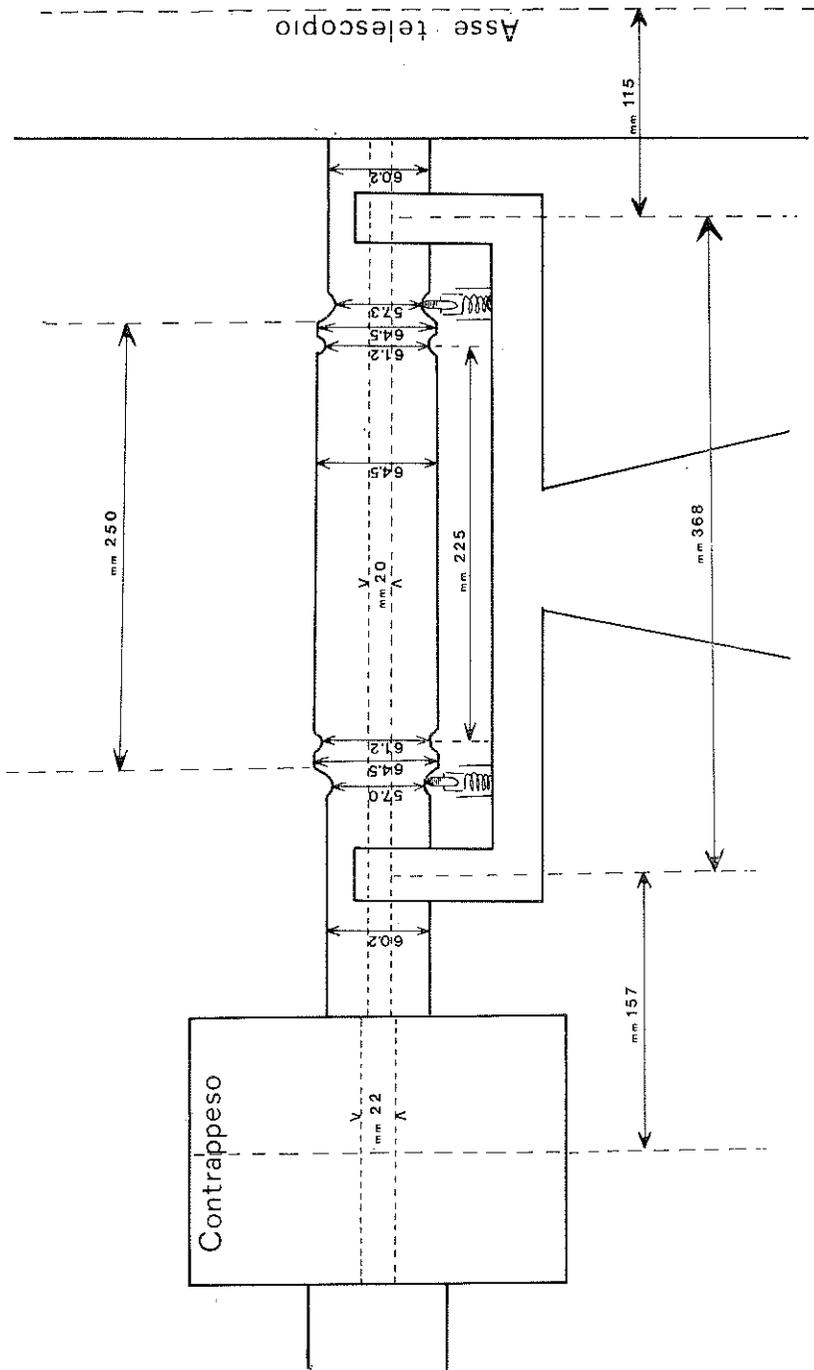
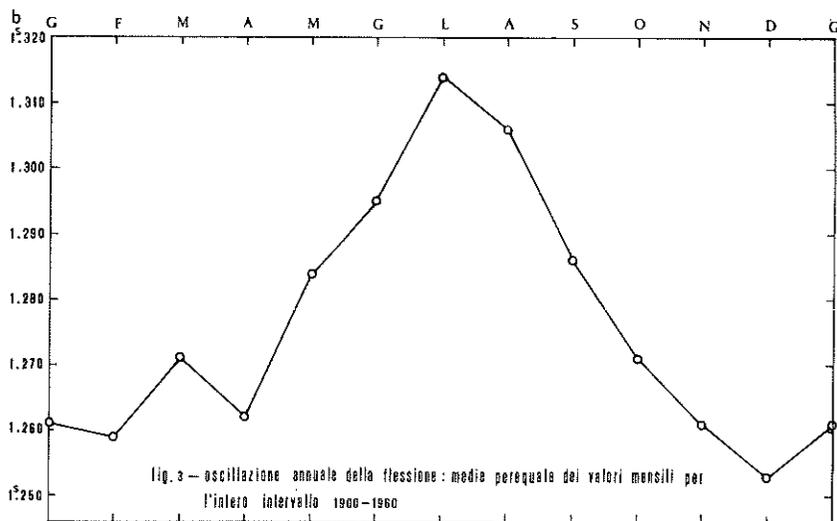
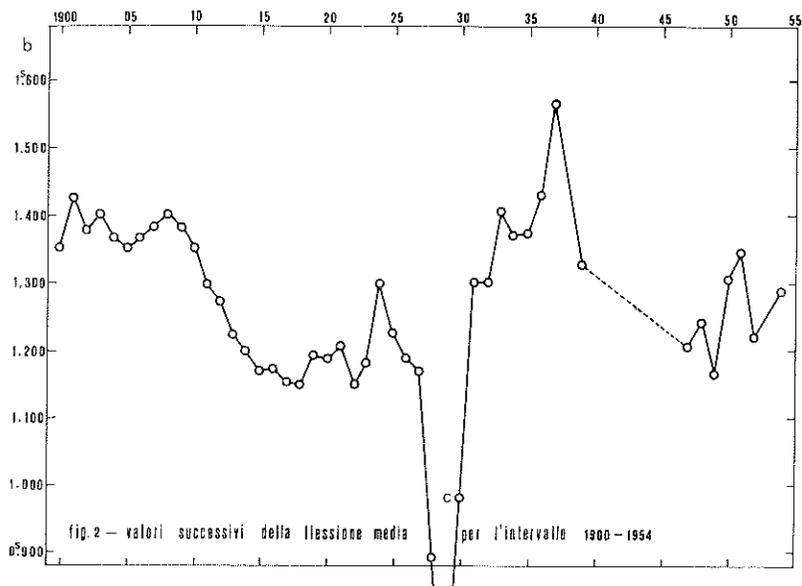


Fig. 1. — Asse di rotazione orizzontale dei t. z. Wanschaff $d = 108 \text{ mm}$, $f = 130 \text{ cm}$.

valore resti abbastanza piccolo da non avere alcun effetto sulle osservazioni di latitudine, e si trova in pratica che questa esigenza è largamente soddisfatta. Queste osservazioni complementari (determinazioni di tempo ecc. col metodo di Döllén) venivano effettuate due volte al mese o più.



Un primo esame dei 430 valori medi mensili dal 1900 al 1936, è stato pubblicato in precedenza²⁾. Includendo le osservazioni posteriori,

²⁾ *Mem. Soc. Astr. Ital.*, vol. X, 1937; o *Pubbl. R. Staz. Astr. di Carloforte*, N. 35, 1937.

fino al 1960, si ha un totale di 584 medie mensili, e vale la pena riunirle, perchè successivamente tali osservazioni complementari non sono state più effettuate.

Questa nota può avere un interesse tecnico o fisico più che astronomico, in relazione alle proprietà delle deformazioni elastiche di un asse di acciaio. Infatti non è facile disporre di dati sperimentali su tali deformazioni, seguite con una certa precisione per oltre 50 anni. La flessione, come altri fenomeni, non è a rigore da riguardare come dipendente solo dalle sollecitazioni applicate ma anche dalle deformazioni precedenti subite. La teoria di queste circostanze fisiche ha condotto V. Volterra ad equazioni da lui denominate integro-differenziali, che introducono in considerazione anche effetti ereditari, detti anche di isteresi-elastica ³⁾.

I valori medi mensili della flessione per tutto l'intervallo considerato sono riportati nella tabella numerica annessa, ed espressi in secondi di tempo.

Le medie dell'ultima colonna sono riportate graficamente nella fig. 1. Come è evidente, si ha una effettiva variazione lenta contenuta in limiti ristretti, come pure una variazione ampia ed anomala degli anni 1928 e 1929, che interessa proprio dal punto di vista della isteresi elastica sopra accennato. Infatti è da tenere presente che l'anomalia considerata è consecutiva allo smontaggio dello strumento per pulizia e revisione effettuato nel dicembre 1927. Quantunque non risulti dichiarato, nel rimontaggio deve essere stata ruotata la posizione dell'asse sugli appoggi della forcilla, all'evidente scopo di porre in funzione la parte non usurata dell'asse; allora l'effetto ereditario sui valori di b risulta spiegato, e per questa ragione le medie mensili date in fine alla tabella numerica sono state effettuate escludendo tutti i valori dal dicembre 1927 al gennaio 1930. L'ultima riga della tabella dà la perequazione effettuata di 3 in 3 valori.

L'ultima riga della tabella riporta le medie mensili delle temperature medie diurne, limitate ai valori interi, in gradi centigradi.

Ottenuti i valori sperimentali della flessione laterale, si può calcolare la rappresentazione trigonometrica semplice in funzione dell'epoca annuale T espressa in gradi (valore in frazione di anno moltiplicato per 360) e con origine all'inizio dell'anno. Risulta con l'usuale procedimento

$$b^* = 1.277 + 0.025 \text{ sen } (T^\circ - 90^\circ.47)$$

Veramente questa rappresentazione appare lievemente dissimmetrica ed appiattita rispetto a quella dei valori b osservati. Tralasciamo anche del

³⁾ *Theory of functionals and of integral and integro-differential equations.* Dover, N. York 1959.

Flessione laterale del t. z. di Carloforte: medie mensili.

Anno	Mese	Genn.	Febbr.	Mar.	Apr.	Mag.	Giu.	Lug.	Ago.	Sett.	Ott.	Nov.	Dic.	Medie
1900		1.31	1.45	1.46	0.60	1.26	1.39	1.42	1.45	1.48	1.50	1.39	1.35	1.338
1901		1.38	1.48	1.54	1.51	1.48	1.48	1.36	1.52	1.42	1.35	1.26	1.36	1.428
1902		1.33	1.34	1.40	1.35	1.36	1.38	1.40	1.37	1.47	1.44	1.33	1.39	1.380
1903		1.37	1.40	1.37	1.39	1.45	1.19	1.44	1.45	1.49	1.40	1.36	1.55	1.405
1904		1.31	1.41	1.27	1.33	1.40	1.46	1.41	1.29	1.36	1.38	1.37	1.41	1.367
1905		1.27	1.44	1.29	1.38	1.50	1.36	1.44	1.33	1.29	1.35	1.30	1.32	1.356
1906		1.41	1.26	1.22	1.34	1.27	1.43	1.40	1.42	1.51	1.42	1.37	1.39	1.370
1907		1.36	1.34	1.30	1.37	1.29	1.46	1.47	1.33	1.48	1.45	1.37	1.37	1.383
1908		1.36	1.27	1.40	1.43	1.43	1.43	1.46	1.43	1.43	1.43	1.47	1.32	1.405
1909		1.39	1.43	1.42	1.42	1.40	1.44	1.39	1.38	1.32	1.44	1.28	1.29	1.383
1910		1.34	1.37	1.31	1.41	1.33	1.26	1.30	1.36	1.37	1.34	1.43	1.43	1.354
1911		1.31	1.33	1.24	1.31	1.21	1.26	1.38	1.34	1.26	1.40	1.30	1.25	1.299
1912		1.31	1.31	1.27	1.35	1.20	1.24	1.25	1.37	1.25	1.28	1.26	1.25	1.278
1913		1.22	1.19	1.21	1.31	1.18	1.29	1.25	1.18	1.21	1.27	1.20	1.16	1.223
1914		1.28	1.23	1.29	1.12	1.12	1.21	1.19	1.17	1.18	1.25	1.27	1.09	1.200
1915		1.16	1.12	1.12	1.19	1.08	1.21	1.21	1.21	1.20	1.12	1.24	1.20	1.172
1916		1.22	1.13	1.18	1.23	0.99	1.12	1.27	1.15	1.24	1.24	1.21	1.15	1.178
1917		—	1.12	1.14	1.14	1.10	1.21	1.18	1.19	1.18	1.20	1.16	1.12	1.158
1918		1.12	1.18	1.10	1.06	1.11	1.21	1.14	1.14	1.10	1.35	—	1.17	1.153
1919		1.15	1.17	0.87	1.22	1.21	1.20	1.18	1.22	1.20	1.28	1.29	1.35	1.195
1920		1.12	1.10	1.33	1.09	1.24	1.05	1.11	1.27	1.29	1.23	1.08	1.34	1.188
1921		1.21	1.35	1.54	1.05	1.16	1.21	1.24	1.09	1.10	1.16	1.19	1.22	1.210
1922		1.18	1.12	1.27	1.00	1.03	1.30	1.30	0.99	1.25	1.16	0.98	1.13	1.143
1923		1.01	0.80	1.02	1.02	1.11	1.15	1.49	1.36	1.41	1.22	1.22	1.37	1.182
1924		1.22	1.36	1.57	1.19	1.19	1.28	1.22	1.36	1.40	1.22	1.33	1.28	1.302
1925		1.11	1.98	0.87	—	1.40	—	1.54	1.24	1.22	1.26	—	1.43	1.228
1926		—	1.37	—	1.33	1.27	0.91	1.11	—	1.23	0.97	—	1.33	1.190
1927		1.14	—	1.40	—	0.80	1.13	1.32	1.04	1.27	1.35	1.13	—	1.176
1928		1.20	1.30	0.87	0.80	0.96	0.62	0.74	0.69	0.71	0.90	0.65	1.32	0.897
1929		0.48	0.75	0.56	0.44	0.57	0.24	0.09	-0.23	0.39	-0.35	0.25	1.05	0.353
1930		0.24	0.80	0.89	1.08	1.06	0.84	1.36	—	1.18	1.03	1.30	1.02	0.982
1931		—	1.08	1.47	1.39	1.05	1.72	1.11	1.22	1.22	1.40	1.32	1.37	1.305
1932		1.26	1.45	0.57	1.15	1.37	1.22	1.30	1.75	1.23	1.96	1.02	1.35	1.303
1933		0.58	1.64	1.41	1.69	1.49	1.59	1.47	1.43	1.44	1.46	1.23	1.48	1.409
1934		0.95	1.48	1.34	1.64	1.47	1.45	1.47	1.31	1.23	1.48	1.36	1.32	1.375
1935		1.03	1.10	1.22	1.33	1.23	1.79	1.31	1.53	1.41	1.42	1.71	1.31	1.379
1936		1.57	1.20	1.07	1.38	1.62	1.81	1.53	1.79	1.14	1.61	1.09	1.43	1.434
1937		1.36	1.64	2.11	2.30	1.48	1.69	1.47	2.11	1.65	0.60	1.21	1.07	1.557
1938		0.85	1.35	1.00	0.79	1.20	0.94	—	—	—	—	—	—	—
1939		—	—	—	1.43	1.70	1.78	1.06	0.96	1.47	1.23	1.30	1.07	1.333
1940		1.27	1.33	1.25	1.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1941		1.29	—	1.44	—	—	—	1.40	—	—	—	—	—	—
1942		—	1.40	—	1.58	1.14	1.16	1.22	0.71	1.11	—	—	—	—
1943		1.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1946		—	—	—	—	—	1.31	1.24	1.25	1.06	1.00	1.12	1.13	—
1947		1.05	1.16	1.24	1.36	1.29	1.16	1.51	1.24	1.17	0.94	1.19	1.18	1.207
1948		—	—	1.26	1.33	1.26	1.26	1.38	1.20	1.30	1.26	1.06	1.15	1.246
1949		0.85	0.94	1.40	1.12	0.95	1.32	1.40	1.36	1.30	1.20	—	1.00	1.167
1950		1.47	1.30	1.06	1.28	1.33	1.22	1.44	1.22	1.47	1.23	1.16	1.52	1.308
1951		1.53	1.50	1.46	1.47	1.40	0.89	1.25	1.25	1.29	—	1.22	—	1.326

Continuazione: flessione laterale, medie mensili.

Anno	Mese	Genn.	Febr.	Mar.	Apr.	Mag.	Giu.	Lug.	Ago.	Sett.	Ott.	Nov.	Dic.	Medie
1952		1.00	1.21	1.25	1.49	—	1.36	—	0.98	1.35	1.10	1.35	1.14	1.223
1953		1.34	1.33	1.14	1.58	1.31	1.18	—	—	1.15	1.14	—	1.21	1.264
1954		1.21	1.26	1.24	1.25	1.25	1.30	1.31	1.30	1.30	1.29	1.29	1.26	1.272
1955		1.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1956		—	—	—	—	—	—	1.23	—	1.64	0.94	1.07	—	—
1957		1.53	—	—	1.21	—	—	1.31	—	1.03	—	—	1.14	1.244
1958		—	—	—	—	1.24	0.91	1.31	—	—	—	1.20	—	—
1959		—	1.00	—	—	1.22	—	—	1.18	—	—	—	—	—
1960		—	1.16	1.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Medie		1.247	1.270	1.260	1.286	1.242	1.323	1.319	1.299	1.301	1.257	1.256	1.270	
Medie 3 a 3 0		1.262	1.259	1.272	1.263	1.284	1.295	1.314	1.306	1.286	1.271	1.261	1.253	
		12	11	12	14	16	20	23	25	23	21	17	14	

tutto l'esame dei dati riportati in relazione alla teoria della elasticità: il compito di questa nota è esaurito con la presentazione della lunga serie dei valori empirici di b , e col rilievo delle significative variazioni.

Su un teorema di prolungamento univoco

*Nota del Dott. Guido Trombetti
presentata dal socio ordinario Carlo Miranda*

(Adunanza del 2 dicembre 1972)

RIASSUNTO. — Si stabilisce un teorema di prolungamento univoco per disequazioni differenziali del tipo:

$$|Pu| \leq \sum_{\alpha} |D_{\alpha} u|$$

con Pu prodotto di operatori quasi-ellittici.

SUMMARY. — It is demonstrated weak continuation propriety for solutions of differential inequalities of type:

$$|Pu| \leq \sum_{\alpha} |D_{\alpha} u|$$

with Pu product of quasi-elliptic operators.

In un lavoro in corso di stampa [3], ho stabilito un teorema di prolungamento univoco per le soluzioni di equazioni ellittiche che generalizza i precedenti risultati di Hörmander [1] del 1959.

Tali risultati di Hörmander sono stati estesi nel 1963 da Tsutsumi [4] alle soluzioni di equazioni quasi-ellittiche a caratteristiche semplici oppure al caso di un operatore prodotto di due operatori quasi-ellittici del tipo predetto.

In questo lavoro mi propongo di dare dei risultati di Tsutsumi una estensione analoga a quella che dei risultati di Hörmander ho dato nella nota [3].

Dopo aver indicato nel n. 1 le notazioni che adopero, dimostro nel n. 2 una formula di maggiorazione relativa ad operatori quasi-ellittici a coefficienti costanti ed a caratteristiche anche multiple e richiamo il primo teorema di Tsutsumi.

Una formula di maggiorazione relativa ad un operatore a coefficienti

variabili il cui polinomio caratteristico è il prodotto di due polinomi quasi-ellittici è stabilita nel n. 3.

Da tale formula e dal primo teorema di Tsutsumi seguono altri teoremi dello stesso tipo relativi anche ad operatori prodotto di $n > 2$ operatori quasi-ellittici o tali che il loro polinomio caratteristico sia prodotto di due polinomi quasi-ellittici.

Nel n. 4, con un procedimento ormai classico si stabilisce, partendo dai risultati del n. 3, un teorema di prolungamento univoco.

1. NOTAZIONI

Sia R^n lo spazio euclideo ad n dimensioni.

Indichiamo con D_j l'operatore differenziale:

$$D_j = -i \partial / \partial x_j .$$

Detto α il multiindice $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ porremo al solito:

$$D_\alpha = D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} \dots D_{\alpha_n} .$$

Associeremo inoltre ad ogni polinomio a coefficienti reali o complessi:

$$P(x, \xi) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(x) \xi^{\alpha}, \quad \xi \in R^n$$

l'operatore differenziale $P(x, D)$ definito dalla posizione:

$$(1.1) \quad P(x, D) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} D_{\alpha} .$$

Col simbolo $P^{(\alpha)}(x, D)$ indicheremo l'operatore associato al polinomio:

$$\frac{\partial^{|\alpha|} P(x, \xi)}{\partial \xi_1^{\alpha_1} \partial \xi_2^{\alpha_2} \dots \partial \xi_n^{\alpha_n}}$$

dove si è posto:

$$|\alpha| = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n .$$

Consideriamo adesso una n -pla di interi positivi $(m_1, m_2, \dots, m_n) = m$. Sia $P_0(D)$ l'operatore:

$$(1.2) \quad P_0(D) = \sum_{|\alpha|: m_1=1} a_{\alpha} D_{\alpha}$$

dove gli a_α sono costanti e dove si è posto:

$$|\alpha : m| = \alpha_1 / m_1 + \dots + \alpha_n / m_n .$$

Si dirà che $P_o(D)$ è un operatore quasi-ellittico se riesce:

$$P_o(\xi) \neq 0 \quad , \quad \forall \xi \in \mathbb{R}^n - \{0\}$$

Supporremo sempre:

$$m_1 = \max(m_1, \dots, m_n) \quad , \quad m_o = \min(m_1, \dots, m_n) .$$

2. FORMULE DI MAGGIORAZIONE PER OPERATORI QUASI-ELLITTICI

Detto $P_o(D)$ l'operatore definito dalla (1.2) facciamo le seguenti ipotesi:

- A) $P_o(D)$ è quasi ellittico;
- B) l'equazione:

$$(2.1) \quad P_o(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n) = 0$$

con ζ_1 complesso e $\xi' \equiv (\xi_2, \dots, \xi_n) \in \mathbb{R}^{n-1} - \{0\}$ abbia radici con molteplicità non superiore a k .

Vale il seguente teorema:

I - Nelle ipotesi A) e B) detto $P_o(D)$ l'operatore differenziale definito dalla (1.2) si ha che:

$$(2.2) \quad \sum_{|\alpha: m| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{1+\mu(\alpha)} \cdot \tau^{-k} \int |D_\alpha u|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx \leq c \int |P_o u|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx$$

$$\forall u \in C_o^\infty(U_\delta)$$

dove:

- a) $\delta < 1$;
- b) U_δ è n opportuno intorno dell'origine;
- c) $\varphi_\delta(x)$ è definito dalla posizione:

$$(2.3) \quad \varphi_\delta(x) = (x_1 - \delta)^2 + \delta(x_2^2 + \dots + x_n^2)$$

$$d) \mu(\alpha) = m_o \left(1 - \frac{1}{m_1} - |\alpha : m|\right)$$

Posto:

$$K^2(\xi) = \sum_{j=1}^n |\xi_j|^{2m_j}$$

dimostriamo un lemma preliminare.

Lemma - *Supposte vere A) e B), esiste un intorno $V(N_0)$ di $N_0 = (-1, 0, \dots, 0)$ tale che $\forall N \in V(N_0)$ con $N \in \mathbb{R}^n$ e per $\tau \geq 1$ riesca:*

$$(2.4) \quad K^2(\xi + i\tau N) \leq C [|P_o(\xi + i\tau N)|^2 + \tau^2 |N|^2 \cdot |P_o^{(1)}(\xi + i\tau N)|^2 + \dots + \tau^{2k} |N|^{2k} |P_o^{(k)}(\xi + i\tau N)|^2]$$

dove:

$$P_o^{(j)}(\xi) = \frac{\partial^j}{\partial \xi_1^j} P_o(\xi) .$$

Sia S insieme compatto:

$$S = \{(\xi, \tau) : K^2(\xi + i\tau N_0) = 1\}$$

Osserviamo che $\forall (\xi, \tau)$ (con τ in particolare maggiore o uguale ad 1), posto:

$$K^2(\xi + i\tau N_0) = t^2 \quad , \quad \xi_j = \eta_j t^{1/m_j} \quad , \quad \tau = \sigma t^{1/m_1}$$

si ha:

$$K^2(\xi + i\tau N_0) = K^2(\eta + i\sigma N_0) \cdot t^2$$

e quindi:

$$(\eta, \sigma) \in S .$$

Si vede facilmente che su S il lato destro della (2,4), con $N = N_0$, è positivo. Infatti:

- se $\tau = 0$ il lato destro della (2,4) non può annullarsi per la A);
- se $\tau \neq 0$ e $\xi' \neq 0$ il lato destro della (2,4) non può annullarsi per B);
- se $\tau \neq 0$ e $\xi' = 0$ il lato destro della (2,4) non può annullarsi poichè

sarebbe nullo il coefficiente di $\xi_1^{m_1}$ e cadrebbe la quasi-ellitticità. Adoperando quindi le posizioni poc'anzi fatte si ha:

$$\begin{aligned} & K^2 (\eta + i \sigma N_o) \leq \\ & \leq c [|P_o (\eta + i \sigma N_o)|^2 + \sigma^2 |P_o^{(1)} (\eta + i \sigma N_o)|^2 + \dots + \sigma^{2k} |P_o^{(k)} (\eta + i \sigma N_o)|^2] = \\ & = c [t^2 |P_o (\xi + i \tau N_o)|^2 + \tau^2 t^{2/m_1} \cdot t^{\frac{2m_1-2}{m_1}} |P_o^{(1)} (\xi + i \tau N_o)|^2 + \dots + \\ & + t^{\frac{2k}{m_1}} \tau^{2k} t^{\frac{2m_1-2k}{m_1}} |P_o^{(k)} (\xi + i \tau N_o)|^2] = \\ & = t^2 c [|P_o (\xi + i \tau N_o)|^2 + \dots + \tau^{2k} |P_o^{(k)} (\xi + i \tau N_o)|^2] . \end{aligned}$$

Da qui segue, dividendo per t^2 :

$$(2.5) \quad \begin{aligned} & K^2 (\xi + i \tau N_o) \leq \\ & \leq c [|P_o (\xi + i \tau N_o)|^2 + \dots + \tau^{2k} |P_o^{(k)} (\xi + i \tau N_o)|^2] . \end{aligned}$$

Fissato $(\xi, \tau) \in S$ si ha per continuità rispetto a N che:

$$\begin{aligned} \forall \varepsilon > 0 \quad \exists V'(N_o) : \sup |P_o^j (\xi + i \tau N) - P_o^j (\xi + i \tau N_o)| < \varepsilon , \\ \forall N \in V'(N_o) . \end{aligned}$$

Sostituendo nella (2.5) si ha per $(\xi, \tau) \in S$ ed $N \in V'(N_o)$

$$(2.6) \quad \begin{aligned} 0 < c < |P_o (\xi + i \tau N)|^2 + \\ + \tau^2 |P_o^{(1)} (\xi + i \tau N)|^2 + \dots + \tau^{2k} |P_o^{(k)} (\xi + i \tau N)|^2 . \end{aligned}$$

Osserviamo che esiste senz'altro $V''(N_o) \subset V'(N_o)$ tale che in esso si abbia per un opportuno δ :

$$|N| \leq 1 , \quad N_1 \in [-1, -1 + \delta]$$

Osserviamo allora che:

$$\begin{aligned} & (\xi + i \tau N) = \\ & = (t^{1/m_1} (\eta_1 + i \sigma N_1), t^{1/m_2} (\eta_2 + i \sigma N_2 l_2), \dots, t^{1/m_n} (\eta_n + i \sigma N_n l_n)) \end{aligned}$$

dove

$$l_j = t^{1/m_1 - 1/m_j} .$$

Allora poichè da $\tau \geq 1$ segue $t \geq 1$ si ha ovviamente:

$$0 < l_j \leq l_1 = 1$$

e quindi se $N \in V''(N_0)$, $N' = (l_1 N_1, \dots, l_n N_n)$ appartiene a $V''(N_0)$. Applicando la (2.6) a $\eta + i\sigma N'$ si ottiene, procedendo come per la (2.5):

$$(2.7) \quad \begin{aligned} K^2 (\xi + i\tau N_0) &\leq \\ &\leq c [|P_0(\xi + i\tau N)|^2 + \dots + \tau^{2k} |P_0^{(k)}(\xi + i\tau N)|^2] \end{aligned}$$

e da qui, scegliendo un intorno $V'''(N_0)$ dello stesso tipo di $V''(N_0)$, tale che in esso riesca:

$$\frac{1}{2} K^2 (\xi + i\tau N) \leq K^2 (\xi + i\tau N_0)$$

ponendo:

$$V(N_0) = \lambda \bar{V}(N_0), \quad \forall \lambda \text{ reale}$$

con:

$$\bar{V}(N_0) = V''(N_0) \cap V'''(N_0)$$

si ha l'asserto.

Per dimostrare il teorema I introduciamo, come in [3], una partizione dell'unità Θ il cui supporto sia contenuto nel cubo:

$$\max |x_j| < 1$$

e poniamo:

$$u_g(x) = \Theta(x_1 \tau^{1/2} - g_1, x_2 (\tau \delta)^{1/2} - g_2, \dots, x_n (\tau \delta)^{1/2} - g_n)$$

con

$$g = (g_1, g_2, \dots, g_n) \quad n\text{-pla di interi.}$$

Riesce ovviamete:

$$\sum_g u_g(x) = u(x).$$

Poniamo inoltre:

$$x_g = (g_1 / \tau^{1/2}, g_2 / (\tau \delta)^{1/2}, \dots, g_n / (\tau \delta)^{1/2})$$

$$N_g = \text{grad } \varphi_\delta(x_g)$$

$$|N_j u|^2 = \sum_{|\alpha: m|=j} |D_\alpha u|^2.$$

Posto nella (2.4) $N = N_g$ e moltiplicati ambo i membri per $|\hat{u}_g(\xi + i\tau N_g)|^2$, si ottiene, procedendo come si è fatto in [3] per dimostrare la (2.11):

$$(2.8) \quad \int |A_1 u_g|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx \leq \\ \leq c_1 e^{2n} \int [|P_0 u_g|^2 + \dots + \tau^{2k} |P_0^{(k)} u_g|^2] e^{2\tau\varphi_\delta} dx.$$

Ricordiamo che la partizione dell'unità Θ può essere scelta in modo che in ogni punto al più 2^n delle funzioni $u_g(x)$ siano diverse da zero, per cui si ha:

$$(2.9) \quad |A_j u|^2 \leq 2^n \sum_g |A_j u_g|^2.$$

Ricordiamo ancora che detto β un multiindice e posto $\beta' = (\beta_2, \dots, \beta_n)$ vale la diseguaglianza.

$$(2.10) \quad \tau^{|\alpha|} \delta^{|\alpha'|} \sum_g |P_0^{(\alpha)} u_g|^2 \leq h \sum_{\beta} |P_0^{(\alpha+\beta)} u|^2 \tau^{|\alpha|+|\beta|} \delta^{|\alpha'|+|\beta'|}$$

già provata da Hörmander [1].

Integrando ambo i membri della (2.10) ed applicando la (1.6) di [3] con

$$t_1^2 = 2\tau, \quad t_2^2 = \dots = t_n^2 = 2\tau\delta$$

si ha:

$$(2.11) \quad \tau^{|\alpha|} \delta^{|\alpha'|} \sum_g \int |P_0^{(\alpha)} u_g|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx \leq c_2 \int |P_0 u|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx.$$

Considerata la funzione $\varphi_\delta(x)$ definita dalla (2.3) indichiamo con U_δ un intorno dell'origine tale che in esso riesca:

$$(2.12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{grad } \varphi_\delta(x) \in V(N_0) \\ | \text{grad } \varphi_\delta(x) - \text{grad } \varphi_\delta(0) | < \delta \end{array} \right. \quad \forall x \in U_\delta$$

Dalla (2.8), quindi, tenendo conto di (2.9) e (2.11) si ricava:

$$(2.13) \quad \int |A_1 u|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx \leq c_2 \tau^k \int |P_0 u|^2 e^{2\tau\varphi_\delta} dx.$$

Osserviamo ancora che vale:

$$(2.14) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2) \int |A_{1-\frac{1}{m_j}} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq \\ \leq c \int |A_1 u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Per $j = 1$ segue immediatamente dalla (3.22) di [1];

Per $j \neq 1$ si prova agevolmente come segue.

Posto:

$$w = v \circ e^{\tau\varphi\delta}$$

dimostrare che:

$$(2.15) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2) \int |v|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq \int |D_j v|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx, \\ \forall v \in C_0^\infty(U_\delta)$$

equivale a provare che:

$$(2.16) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2) \int |w|^2 dx \leq \int |\partial w / \partial x_j - 2\delta\tau x_j w|^2 dx.$$

Integrando per parte si ha:

$$\int |\partial w / \partial x_j - 2\tau\delta x_j w|^2 dx = \\ = \int |\partial w / \partial x_j|^2 dx + 4\delta^2 \tau^2 \int |x_j|^2 \cdot |w|^2 dx + 2\tau\delta \int |w|^2 dx$$

e poichè per la definizione di U_δ deve essere:

$$4\delta^2 |x_j|^2 > \delta$$

segue la (2.16).

Scegliendo adesso α in modo che riesca:

$$|\alpha : m| = 1 - \frac{1}{m_j} - |\rho : m|$$

con ρ opportuno multiindice non negativo ed applicando più volte la (2.14) si ottiene:

$$(2.17) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2)^{|\alpha|} \int |D_\alpha u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \leq \\ \leq c \sum_{j=1}^n \int |A_{1-\frac{1}{m_j}} u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx.$$

Ricordando adesso che $m_0 = \min(m_1, m_2, \dots, m_n)$ si ha:

$$1 - |\alpha : m| - \frac{1}{m_j} = \frac{\rho_1}{m_1} + \dots + \frac{\rho_n}{m_n} \leq \frac{|\rho|}{m_0}$$

e quindi:

$$|\rho| \geq m_0 (1 - |\alpha : m| - 1/m_1) = \mu(\alpha).$$

Da qui e dalla (2.17) segue:

$$(2.18) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha)} \int |D_\alpha u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \leq \\ \leq c \sum_{j=1}^n \int |A_{1-\frac{1}{m_j}} u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx.$$

Da qui e dalla (2.14) segue:

$$(2.19) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha)} \int |D_\alpha u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \leq \\ \leq c (\tau + \delta^2 \tau^2)^{-1} \int |A_1 u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx.$$

Tenendo conto della (2.13) si ha subito la (2.2).

Richiamo adesso il seguente teorema di Tsutsumi (cfr. [4]).

II - Sia $P_0(x, D) = \sum_{|\alpha: m|=1} a_\alpha(x) D_\alpha$ un operatore quasi-ellittico nel-

l'origine a caratteristiche semplici e coefficienti in C^{2m_1} . Allora esistono delle costanti c, δ_0 , ed $M \geq 1$ tali che per ogni coppia di numeri reali (δ, τ) tali che $\delta < \delta_0$ e $\tau\delta > M$ si abbia:

$$(2.20) \quad \sum_{|\alpha: m| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha)} \cdot \tau \int |D_\alpha u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \leq \\ \leq c \int |P_0 u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx$$

dove, detto U_δ un opportuno intorno dell'origine, la (2.20) vale $\forall u \in C_0^\infty(U_\delta)$.

3. FORMULE DI MAGGIORAZIONE RELATIVE AD OPERATORI PRODOTTO DI OPERATORI QUASI ELLITTICI

Sia $P_0(x, D)$ un operatore differenziale su cui formuliamo le seguenti ipotesi:

$$A') \quad P_0(x, \xi) = P_{01}(x, \xi) \cdot P_{02}(x, \xi) =$$

$$\sum_{|\alpha_1| \leq m_1} a_{\alpha_1} \xi^{\alpha_1} \sum_{|\alpha_2| \leq m_2} a_{\alpha_2} \xi^{\alpha_2}$$

con P_{01} e P_{02} polinomi quasi-ellittici;

$$B') \quad P_{01}(x, D) \text{ e } P_{02}(x, D) \text{ soddisfano le ipotesi del teorema II.}$$

Vale allora il seguente teorema:

III - Detto $P_0(x, D)$ un operatore soddisfacente alle ipotesi A') e B') esistono dei numeri δ_0, c ed $M \geq 1$ tali che per $\delta < \delta_0$ e $\tau \delta > M$ riesca:

$$(3.1) \quad \sum_{|\alpha_1| \leq m_1} \sum_{|\alpha_2| \leq m_2} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^2 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\ \leq c \int |P_0(x, D) u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx, \quad \forall u \in C_0^\infty(U_\delta)$$

con U_δ opportuno intorno dell'origine e dove si è posto:

$$\mu(\alpha_1, \alpha_2) = \mu_1 + \mu_2, \\ \mu_i(\alpha_i) = m_{0i} \left[1 - \frac{1}{m_{1i}} - |\alpha_i| \right].$$

Poniamo:

$$(3.2) \quad Q(x, D) = P_{01}(x, D) \circ P_{02}(x, D)$$

ed applichiamo la (2.20) con:

$$P_0(x, D) = P_{01}(x, D)$$

alla funzione $P_{02}(x, D)u$ che è di classe $C_0^\infty(U_\delta)$ non appena $u \in C_0^\infty(U_\delta)$.
Si ottiene:

$$(3.3) \quad \sum_{|\alpha_1 : m_1| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu_1(\alpha_1)} \cdot \tau \int |D_{\alpha_1} P_{02} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\ \leq c \int |Q(x, D)|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Osserviamo adesso che si ha:

$$D_x P_{02} u = \sum_{|\alpha_2 : m_2| = 1} a_{\alpha_2} D_{\alpha_2} (D_{\alpha_1} u) + \\ + \sum_{|\alpha_2 : m_2| = 1} \sum_{\beta < \alpha_1} \binom{\alpha_1}{\beta} D_{\alpha_1 - \beta} a_{\alpha_2} D_\beta (D_{\alpha_2} u).$$

Ricordando adesso che anche per $P_{02}(x, D)$ vale la (2.20) ed indicando con k un maggiorante di $\left[\binom{\alpha_1}{\beta} D_{\alpha_1 - \beta} a_{\alpha_2} \right]^2$ si ha

$$(3.4) \quad \sum_{|\alpha_1 : m_1| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^2 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\ \leq c \int |Q u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx + k \sum_{|\alpha_1 : m_1| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu_1(\alpha_1)} \tau \sum_{|\alpha_2 : m_2| = 1} \sum_{\beta < \alpha_1} \\ \cdot \int |D_{\alpha_2} D_\beta u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Osserviamo, adesso che poichè è $|\alpha_2 : m_2| = 1$ almeno una delle componenti di α_2 è diversa da zero.

Poniamo quindi:

$$\bar{\alpha}_2 = (\alpha_2^1, \dots, \alpha_2^j - 1, \dots, \alpha_2^n) \quad \alpha_2^j \neq 0 \\ \bar{\alpha}_1 = (\beta^1, \dots, \beta^j + 1, \dots, \beta^n).$$

Si avrà:

$$|\bar{\alpha}_2 : m_2| < 1$$

e quindi:

$$1 - 1/m_{12} - |\alpha_2 : m_2| \geq 0.$$

Inoltre si avrà:

$$\beta < \alpha_1 \implies \bar{\alpha}_1 \leq \alpha_1 \implies |\bar{\alpha}_1 : m_1| \leq |\alpha_1 : m_1|$$

e da qui:

$$\mu_1(\bar{\alpha}_1) \geq \mu_1(\alpha_1).$$

Ciò posto, la (3.4) si riscrive come segue:

$$(3.5) \quad \sum_{|\alpha_i : m_i| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \\ \cdot \tau^2 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 \cdot e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |Q u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\ + k' \sum_{|\bar{\alpha}_i : m_i| \leq 1} \sum_{|\bar{\alpha}_2 : m_2| < 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2)} \cdot \\ \cdot \tau \int |D_{\bar{\alpha}_1} D_{\bar{\alpha}_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

si ha:

Portando l'ultimo termine a primo membro e mettendo in evidenza (dopo aver esteso l'ultima sommatoria a tutti gli $\bar{\alpha}_2$ tali che $|\bar{\alpha}_2 : m_2| \leq 1$)

$$(3.6) \quad \sum_{|\alpha_i : m_i| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \tau^2 (1 - k'/\tau) \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\ \leq c \int |Q u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Scegliendo τ abbastanza grande il termine in parentesi tonda scompare. Ricordando adesso la posizione (3.2) si ha:

$$Q(x, D) = P_0(x, D) + \\ + \sum_{|\alpha_1 : m_1|=1} a_{\alpha_1} \sum_{|\alpha_2 : m_2|=1} \sum_{\beta < \alpha_1} \binom{\alpha_1}{\beta} D_{\alpha_1-\beta} a_{\alpha_2} D_{\beta}(D_{\alpha_2}).$$

Detto h un maggiorante di

$$\left[a_{\alpha_2} \binom{\alpha_1}{\beta} D_{\alpha_1-\beta} a_{\alpha_2} \right]^2$$

si ha:

$$\begin{aligned}
 \int |Q u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx &\leq \int |P_0 u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx + h \sum_{|\alpha_1: m_1|=1} \sum_{|\alpha_2: m_2|=1} \\
 (3.7) \quad \sum_{\beta < \alpha_1} \int |D_{\alpha_2} D_{\beta} u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx &= \int |P_0 u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \\
 &+ h' \sum_{|\beta: m_1| < 1} \sum_{|\alpha_2: m_2|=1} \int |D_{\alpha_2} D_{\beta} u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx.
 \end{aligned}$$

Dalla (3.6), scegliendo τ abbastanza grande e tenendo conto della (3.7) segue che:

$$\begin{aligned}
 (3.8) \quad \Sigma' (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \tau^2 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \\
 + \sum_{|\alpha_1: m_1| < 1} \sum_{|\alpha_2: m_2|=1} [(\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} - h'] \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \\
 \leq c \int |P_0 u|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx,
 \end{aligned}$$

dove la Σ' raccoglie tutti i termini non contenuti nel secondo addendo.

Osserviamo intanto che si ha:

$$\begin{aligned}
 |\alpha_1: m_1| < 1 &\implies \mu_1(\alpha_1) \geq 0 \\
 |\alpha_2: m_2| = 1 &\implies \mu_2(\alpha_2) = -\frac{m_{02}}{m_{12}}
 \end{aligned}$$

inoltre per essere $m_{02} \leq m_{12}$ riesce:

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{\tau^2}{(\tau + \delta^2 \tau^2)^{\frac{m_{02}}{m_{12}}}} = \begin{cases} +\infty & \text{se } m_{02} < m_{12} \\ \delta^{-2} & \text{se } m_{02} = m_{12} \end{cases}$$

Quindi è ovvio che l'esponentiale che figura nel secondo addendo a sinistra della (3.8) si può rendere maggiore di $2h'$ scegliendo τ opportunamente grande ed eventualmente (se $m_{02} = m_{12}$) δ opportunamente piccolo.

Da ciò segue subito l'asserto.

Nella dimostrazione del teorema III è contenuto implicitamente il seguente teorema enunciato senza dimostrazione da Tsutsumi [4]:

IV - Siano $P_{01}(x, D)$ e $P_{02}(x, D)$ due operatori differenziali quasi-ellittici soddisfacenti le ipotesi del teorema II. Posto $P_0 = P_{01}$ o P_{02} esistono dei numeri c, δ_0 ed $M \geq 1$ tali che ogni coppia di numeri reali (δ, τ) per cui si abbia $\delta < \delta_0$ e $\tau \delta > M$ riesce:

$$(3.9) \quad \sum_{|\alpha_i|: m_i \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^2 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\ \cong c \int |P_0(x, D) u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Facciamo adesso le seguenti ipotesi:

A'') Sia $P(x, D)$ un operatore differenziale del tipo: $P(x, D) = P_1(x, D) \circ P_2(x, D)$;

B'') $P_1(x, D)$ e $P_2(x, D)$ soddisfano le ipotesi A') e B') di cui al teorema III con:

$$P_1(x, \xi) = P_{11}(x, \xi) \cdot P_{12}(x, \xi)$$

$$P_2(x, \xi) = P_{21}(x, \xi) \cdot P_{22}(x, \xi)$$

C'') Siano m_1, m_2, s_1, s_2 le n -ple quasi-ellittiche relative ai polinomi $P_{11}, P_{12}, P_{21}, P_{22}$.

Sussiste il seguente teorema:

V - Nelle ipotesi A''), B''), C'') vale una formula di maggiorazione del tipo:

$$(3.10) \quad \sum_{|\alpha_i|: m_i \leq 1} \sum_{|\beta_i|: s_i \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2) + \sigma(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^4 \\ \cdot \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} D_{\beta_1} D_{\beta_2}|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P(x, D) u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx, \\ \forall u \in C_0^\infty(U_\delta)$$

con U_δ opportuno intorno dell'origine e dove si è posto:

$$\sigma(\alpha_1, \alpha_2) = \sigma_1 + \sigma_2, \\ \sigma_i = s_{0i} \left(1 - \frac{1}{s_{1i}} - |\beta_i| : s_i \right).$$

Infatti per l'ipotesi B'') è possibile applicare la formula (3.1) all'operatore $P_1(x, D)$ relativamente alla funzione $P_2(x, D)u$.

Si ha:

$$(3.11) \quad \sum_{|\alpha_i: m_i| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^2 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} P_2 u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} \\ \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Osserviamo che:

$$P_2(x, D)u = \sum_{|\beta_1: s_1|=1} \sum_{|\beta_2: s_2|=1} a_{\beta_1} a_{\beta_2} D_{\beta_1} D_{\beta_2}$$

e da qui, poichè in generale si ha:

$$(3.12) \quad D_\alpha P_2 u = P_2 D_\alpha u \\ + \sum_{|\beta_1: s_1|=1} \sum_{|\beta_2: s_2|=1} \sum_{\gamma < \alpha} \binom{\alpha}{\gamma} D_{\alpha-\gamma} (a_{\beta_1} a_{\beta_2}) \cdot \\ \cdot D_\gamma D_{\beta_1} D_{\beta_2} u$$

sostituendo nella (3.11), e ricordando che per $P_2 u$ vale la (3.1) si ricava:

$$(3.13) \quad \sum_{|\alpha_i: m_i| \leq 1} \sum_{|\beta_i: s_i| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\alpha(\alpha_1, \alpha_2) + \mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \\ \cdot \tau^2 \int |D_{\beta_1} D_{\beta_2} D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} \\ + K \sum_{|\alpha_i: m_i| \leq 1} \sum_{|\beta_i: s_i| = 1} \sum_{\gamma_i \leq \alpha_i} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^2 \\ \cdot \int |D_{\gamma_1} D_{\gamma_2} D_{\beta_1} D_{\beta_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx$$

dove per una almeno delle disuguaglianze $\gamma_i \leq \alpha_i$ vale la disuguaglianza stretta.

Poichè riesce $|\beta_1: s_1| = 1$ una almeno delle componenti di β_1 è diversa da zero.

Poniamo allora:

$$\bar{\beta}_1 = (\beta_1^1, \dots, \beta_1^j - 1, \dots, \beta_1^n) \quad \beta_1^j \neq 0$$

$$\bar{\alpha}_1 = \begin{cases} (\gamma_1^1, \dots, \gamma_1^j + 1, \dots, \gamma_1^n) & \text{se } \gamma_1 < \alpha_1 \\ \gamma_1 & \text{se } \gamma_1 = \alpha_1 \end{cases}$$

$$\bar{\alpha}_2 = \begin{cases} (\gamma_2^1, \dots, \gamma_2^j + 1, \dots, \gamma_2^n) & \text{se } \gamma_1 = \bar{\alpha}_1 \\ \gamma_2 & \text{se } \bar{\alpha}_1 \neq \gamma_1 \end{cases}$$

Poniamo inoltre per comodità di notazione $\beta_2 = \bar{\beta}_2$. Dalle posizioni fatte segue ovviamente che:

$$|\bar{\beta}_1 : s_1| < 1 \implies 1 - |\bar{\beta}_1 : s_1| - 1/s_{11} \geq 0$$

$$|\bar{\alpha}_i < \alpha_i \implies \mu_i(\bar{\alpha}_i) \geq \mu_i(\alpha_i).$$

Dalla (3.13) allora discende:

$$(3.14) \quad \sum_{|\alpha_i : m_i| \leq 1} \sum_{|\beta_i : s_i| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2) + \sigma(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot$$

$$\cdot \tau^4 \int |D_{\beta_1} D_{\beta_2} D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx$$

$$+ K' \sum_{|\bar{\alpha}_i : m_i| \leq 1} \sum_{|\bar{\beta}_1 : s_1| < 1} \sum_{|\bar{\beta}_2 : s_2| = 1} \cdot (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2) + \sigma_1(s_1)} \cdot$$

$$\cdot \tau^2 \int |D_{\bar{\alpha}_1} D_{\bar{\alpha}_2} D_{\bar{\beta}_1} D_{\bar{\beta}_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Portando quest'ultima sommatoria a primo membro si ha:

$$\sum_{|\alpha_i : m_i| \leq 1} \sum_{|\beta_i : s_i| \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2) + \sigma(\alpha_1, \alpha_2)} \tau^4 \cdot$$

$$\cdot \vartheta(\beta_1, \beta_2) \int |D_{\beta_1} D_{\beta_2} D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx$$

dove:

$$\vartheta(\beta_1, \beta_2) = \begin{cases} \left(1 - K' \frac{(\tau + \delta^2 \tau^2)^{s_{02}/s_{12}}}{\tau^2}\right) & \text{per } |\beta_1 : s_1| < 1 \text{ e } |\beta_2 : s_2| = 1 \\ 1 & \text{per } |\beta_1 : s_1| = 1 \text{ o } |\beta_2 : s_2| < 1 \end{cases}$$

Da qui tenendo conto che è $s_{\alpha_2} < s_{\alpha_1}$, segue, per τ abbastanza grande e δ abbastanza piccolo, la (3.10).

Facciamo adesso le seguenti ipotesi:

A'') sia $P(x, D)$ un operatore del tipo:

$$P(x, D) = P_1(x, D) \circ P_2(x, D);$$

B'') uno dei due operatori $P_i(x, D)$ sia tale che il suo polinomio caratteristico verifichi le ipotesi A') e B') di cui al teorema III, sia cioè:

$$P_i(x, \xi) = P_{i1}(x, \xi) \cdot P_{i2}(x, \xi);$$

C'') l'altro operatore $P_j(x, D)$ verifichi le ipotesi del teorema II;

D'') siano m_1, m_2, s le n -ple quasi-ellittiche relative agli operatori P_{i1}, P_{i2}, P_j .

Vale il seguente teorema:

VI - Nelle ipotesi A''), B''), C''), D'') vale una formula di maggiorazione del tipo:

$$(3.15) \quad \sum_{|\alpha_i|: m_i \leq 1} \sum_{|\beta|: s \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2) + \sigma(\beta)} \cdot \tau^3 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} D_{\beta} u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx$$

dove si è posto:

$$\sigma(\beta) = s_0 (1 - 1/s_1 - |\beta| : s |).$$

Supponiamo dapprima che P_1 sia del tipo B'') e P_2 del tipo C''). Applicando allora la (3.1) all'operatore P_1 ed alla funzione $P_2 u$ si ricava:

$$(3.16) \quad \sum_{|\alpha_i|: m_i \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \cdot \tau^3 \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} P_2 u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx.$$

Osservando che:

$$D_{\alpha} P_2 u = P_2 (D_{\alpha} u) + \sum_{|\beta|: s \leq 1} \sum_{\gamma < \alpha} \binom{\alpha}{\gamma} D_{\alpha-\gamma} a_{\beta} D_{\gamma} D_{\beta} u.$$

Sostituendo nella (3.16), ricordando che per $P_2(x, D)$ vale la (2.20) e indicando con k un maggiorante di $\left[\binom{\alpha}{\beta} D_{\alpha-\gamma} a_\beta \right]^2$ si ha:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{|\alpha_i|, m_i \leq 1} \sum_{|\beta_i|, s_i \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2) + \sigma(\beta)} \tau^2 \cdot \int |D_{\alpha_1} D_{\alpha_2} D_\beta u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\
 (3.17) \quad & \leq C \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\
 & \sum_{|\alpha_i|, m_i \leq 1} \sum_{|\beta_i|, s_i = 1} \sum_{\gamma_i \leq \alpha_i} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\mu(\alpha_1, \alpha_2)} \tau^2 \int |D_{\gamma_1} D_{\gamma_2} D_\beta u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx
 \end{aligned}$$

Da qui, con un procedimento analogo a quello adoperato nella dimostrazione dei teoremi III e V si giunge all'asserto.

Analogo discorso nel caso in cui sia P_1 del tipo C''') e P_2 del tipo B''). Consideriamo adesso un operatore differenziale $P(x, D)$ e supponiamo che valgano le seguenti ipotesi:

$$A^{iv}) \quad P(x, D) = P_1(x, D) \circ P_2(x, D)$$

$B^{iv})$ uno dei due operatori P_i sia a coefficienti costanti e la molteplicità delle sue caratteristiche non superi k ; verifichi inoltre le ipotesi del teorema I;

$C^{iv})$ l'altro dei due operatori $P_j(x, D)$ verifichi le ipotesi del teorema III; indicate con m_i ed s_j le n -ple quasi-ellittiche relative ai due operatori, vale una formula di maggiorazione del tipo:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{|\alpha_i|, m_i \leq 1} \sum_{|\beta_i|, s_j \leq 1} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{l + \mu(\alpha) + \sigma(\beta)} \cdot \tau^{2-k} \int |D_\alpha D_\beta u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \\
 (3.18) \quad & \leq c \int |P u|^2 e^{2\tau\varphi\delta} dx \quad \forall u \in C_0^\infty(U_\delta)
 \end{aligned}$$

con U_δ opportuno intorno intorno dell'origine e (δ, τ) coppia di numeri reali opportunamente scelta.

Consideriamo adesso un operatore differenziale $P(x, D)$ e supponiamo che valgano le seguenti ipotesi:

$$A^v) \quad P(x, D) = P_1(x, D) \circ P_2(x, D) \circ \dots \circ P_n(x, D);$$

$B^v)$ per ognuno degli operatori $P_j(x, D)$ sia verificata una delle seguenti ipotesi:

$b_1)$ $P_j(x, \xi) = P_{j1}(x, \xi) \cdot P_{j2}(x, \xi)$ e verifichi le ipotesi $A')$ e $B')$ di cui al teorema III;

b₂) P_j(x, D) verifichi le ipotesi del teorema II;

b₃) P_j(x, D) verifichi le ipotesi del teorema I;

C^v) siano *k* gli operatori del tipo b₁) e siano *m*_{j₁} ed *m*_{j₂} le *n*-ple quasi-ellittiche relative a P_{j₁}(x, ξ) e P_{j₂}(x, ξ) per *j* = 1, 2, ..., *k* siano *h* gli operatori del tipo b₂) e siano *n*₁, ..., *n*_{*h*} le *n*-ple quasi-ellittiche ad essi relative; siano *q* gli operatori del tipo b₃) e siano *l*₁, ..., *l*_{*q*} le *n*-ple quasi-ellittiche ad essi relative; per ognuno degli operatori P_{*i*} (*i* = 1 ... *q*) sia *r*_{*i*} la molteplicità delle sue caratteristiche e poniamo:

$$r_1 + r_2 + \dots + r_q = r ;$$

D^v) sia inoltre:

$$m^0_{ij} = \min (m^1_{ij} \dots m^n_{ij}) ; m^1_{ij} = \max (m^1_{ij} \dots , m^n_{ij}) ;$$

analogo significato avranno *l*_{*i*}⁰, *l*_{*i*}¹, *n*_{*i*}⁰, *n*_{*i*}¹.

Introduciamo inoltre le seguenti notazioni.

Per ogni sistema di multiindici:

$$(3.19) \quad \alpha = (\alpha_{i_1}, \alpha_{i_2}, \beta_j, \gamma_t) \quad \left(\begin{array}{l} i = 1 \dots k ; j = 1 \dots h \\ t = 1 \dots q \end{array} \right)$$

tali che:

$$(3.20) \quad |\alpha_{i_1} : m_{i_1}| \leq 1 ; |\alpha_{i_2} : m_{i_2}| \leq 1 ; |\beta_j : n_j| \leq 1 ; |\gamma_t : l_t| \leq 1$$

poniamo:

$$(3.21) \quad D^\alpha = D_{\alpha_{i_1}} D_{\alpha_{i_2}} D_{\alpha_{i_3}} D_{\alpha_{i_4}} \dots D_{\alpha_{i_r}} D_{\beta_1} \dots D_{\beta_h} D_{\gamma_1} \dots D_{\gamma_q}$$

$$(3.22) \quad \sigma_\alpha = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^2 [m^0_{ij} (1 - 1/m^1_{ij} - |\alpha_{ij} : m_{ij}|)] + \\ + \sum_{i=1}^h n^0_i (1 - 1/n^1_i - |\beta_i : n_i|) + \sum_{i=1}^q [1 + l^0_i (1 - 1/l^1_i - |\gamma_i : l_i|)]$$

Vale allora il seguente teorema:

VII - *Detto P(x, D) un operatore differenziale soddisfacente le ipotesi A^v), B^v), C^v), D^v), esistono tre numeri δ₀ > 0, c ed M ≥ 1 tali che per δ < δ₀ e τδ > M vale la formula:*

$$(3.23) \quad \sum_{\alpha} (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\sigma_\alpha} \tau^{h+k-r} \int |D^\alpha u|^2 e^{\tau\varphi\delta} dx \leq c \int |P u|^2 e^{\tau\varphi\delta} dx$$

$$\forall u \in C_0^\infty(U_\delta),$$

dove la Σ è estesa a tutti gli α che verificano la (3.20) ed U_δ è un opportuno intorno dell'origine.

Tale teorema contiene come casi particolari tutti quelli precedentemente enunciati e dimostrati.

La sua dimostrazione si consegue procedendo sulla falsariga dei teoremi III, IV, V.

4. UN TEOREMA DI PROLUNGAMENTO

Introduciamo dapprima le seguenti notazioni.

In relazione al sistema di multiindici (3.19) poniamo:

$$\Sigma'_\alpha = \sum_{j=1}^n \sum_{|\alpha_{i1}: m_{i1}| \leq 1-1/m_{i1}^j} \sum_{|\alpha_{i2}: m_{i2}| \leq 1-1/m_{i2}^j} \sum_{|\beta_\nu: n_\nu| \leq 1-1/n_\nu^j} \sum_{|\rho_t: l_t| \leq 1-1/l_t^j} \quad (i = 1 \dots k; \nu = 1 \dots h; t = 1 \dots q)$$

dove ρ_t è un opportuno multiindice ≥ 0 .

Sussiste il seguente teorema

VIII - Sia $P(x, D)$ un operatore differenziale soddisfacente le ipotesi del teorema VII ed $u(x)$ una soluzione della disequazione differenziale:

$$(4.1) \quad |P(x, D)u| \leq b \sum'_\alpha |D^\alpha u|.$$

Supposto che $u(x)$ si annulli nell'intersezione di un intorno I dell'origine con l'insieme

$$(4.2) \quad x_1 < x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2$$

e che $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_q$ siano tali che riesca:

$$(4.3) \quad -2q - 2[l^0_1 |\rho_1: l_1| + \dots + l^0_q |\rho_q: l_q|] - 2k - h + r \leq 0$$

allora $u(x)$ si annulla identicamente in un intero intorno dell'origine.

La dimostrazione segue dalla (3.23) con un procedimento ormai classico per teoremi di questo genere (cfr. [1], [2], [3]).

Scegliamo δ così piccolo che valga la (3.23) ed U_δ sia contenuto in I .

Sia poi ψ una funzione di classe $C_0^\infty(U_\delta)$ tale che riesca:

$$\psi = 1, \forall x \in U' \subset U_\delta$$

con U' intorno dell'origine.

Posto allora:

$$v(x) = \psi(x) \cdot u(x)$$

si ha:

$$(4.4) \quad |P v| \leq b \sum_{\alpha} |D^{\alpha} v| \text{ in } U'.$$

Osserviamo adesso che riesce:

$$\leq 1 - \frac{1}{m^{l_{i\lambda}}} \implies 1 - \frac{1}{m^{l_{i\lambda}}} - |\alpha_{i\lambda} : m_{i\lambda}| \geq 0 \quad (i = 1 \dots k; \lambda = 1, 2).$$

Analogamente:

$$1 - 1 |l_t - |\gamma_t : l_t| \geq |\rho_t : l_t| \quad (t = 1 \dots q)$$

$$1 - 1 |n_v - |\beta_v : n_v| \geq 0 \quad (v = 1 \dots h)$$

È ovvio allora che la quantità $(\tau + \delta^2 \tau^2)^{\sigma_{\alpha}}$ che figura nella (3.23) si minora come segue:

$$(4.5) \quad (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\sigma_{\alpha}} \geq (\tau + \delta^2 \tau^2)^{\sigma'_{\alpha}},$$

ove si è posto:

$$(4.6) \quad \sigma'_{\alpha} = \sum_{i=1}^q (1 + l_i [|\rho_i : l_i|]).$$

Applicando adesso alla funzione v la (2.23) e tenendo conto della (4.6) si ha:

$$(4.7) \quad \sum'_{\alpha} \int |D^{\alpha} v|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx \leq b c (\tau + \delta^2 \tau^2)^{-\sigma_{\alpha}} \tau^{r-2k-h}$$

$$\sum'_{\alpha} \int_{\bar{U}'} |D^{\alpha} v|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx + c (\tau + \delta^2 \tau^2)^{-\sigma'_{\alpha}} \tau^{r-2k-h} \int_{\bar{C}U'} |P v|^2 e^{2\tau\phi\delta} dx$$

Osservando che (cfr. [1], [3]) esiste un $\varkappa > 0$ tale che

$$(4.8) \quad \varphi_\delta(x) \leq \varphi_\delta(o) - \varkappa, \quad \forall x \in CU' \cap \text{supp}(Pv)$$

e che esiste un intorno $U'' \subset U'$ dell'origine tale che si abbia:

$$(4.9) \quad \varphi_\delta(x) > \varphi_\delta(o) - \varkappa/2, \quad \forall x \in U'',$$

da (4.7), (4.8) e (4.9) si ha:

$$\begin{aligned} & \left(1 - C'(\tau + \delta^2 \tau^2)^{-\sigma'_a} \tau^{r-2k-h}\right) \int_{U''} |u|^2 dx \leq \\ & \leq C(\tau + \delta^2 \tau^2)^{-\sigma'_a} \tau^{r-2k-h} e^{-\tau x} \int_{CU'} |Pv|^2 dx. \end{aligned}$$

Quindi imponendo:

$$-2\sigma'_a - 2k - h + r \leq 0$$

e facendo divergere τ segue l'asserto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. HÖRMANDER. *On the uniqueness of the Cauchy problem II*. Math. Scand., 7, (1959), 177-190.
- [2] L. NIRENBERG. *Uniqueness in Cauchy problems for differential equations with constant leading coefficients*. Comm. pur. appl. Math., 10, (1957), 89-105.
- [3] G. TROMBETTI. *Su un teorema di prolungamento univoco per le equazioni ellittiche*. Ric. di Mat., 22, (1973). (In corso di stampa).
- [4] A. TSUTSUMI. *On the uniqueness of the Cauchy problem for semi-elliptic partial differential equations I, II, III*. Japan Acad., 39, (1963), 781-786; 39, (1963), 787-790; 40, (1964), 259-261.

Sulle singolarità delle curve algebriche piane *)

Nota del dott. Gennaro Colaps

presentata dal socio ordinario Alfredo Frauchetta

(Adunanza del 2 dicembre 1972)

SOMMARIO. — Si dà una dimostrazione diretta di una formula utilizzata da O. CHISINI per ottenere la caratterizzazione delle singolarità di un ramo di curva algebrica mediante prodotto di sostituzioni.

SUMMARY. — The A. gives a direct proof for a formula used by O. CHISINI to characterize by composition of permutations the singularities of a branch of an algebraic plane curve.

1. — Nelle note [1] e [2] O. CHISINI ha dato una caratterizzazione di una singolarità di una curva piana sul campo complesso mediante un prodotto di sostituzioni, la quale, oltre ad avere un notevole interesse per la teoria generale di tali singolarità, trova applicazioni nella teoria delle superfici (cfr. [3]).

Le considerazioni svolte dal CHISINI nella [1] si riducono sostanzialmente ad una proposizione relativa alle funzioni algebriche di una variabile che può enunciarsi nel modo seguente:

« Sia D un dominio comprendente l'origine della variabile complessa x e si supponga che per ogni scelta dei punti $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$ in D (distinti fra loro e dall'origine) sia determinata una funzione algebrica a ν valori $y(x)$ che dipenda analiticamente da $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$ e tale che

1) i valori di $y(x)$ in un punto x diverso da $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$ siano tutti distinti;

2) nello sviluppo di Puiseux che rappresenta $y(x)$ in un intorno di α_i ($i = 1, \dots, \mu$) figurino effettivamente il termine in $(x - \alpha_i)^{\frac{1}{\nu}}$.

*) Lavoro eseguito nell'ambito del gruppo nazionale per le strutture algebriche e geometriche e loro applicazioni del C.N.R.

Il determinante del sistema è

$$(1) \quad \Delta = | 1 \bar{y}_h \dots \bar{y}_h^{v-1} | = \prod_{\substack{i,j=1,\dots,v \\ i > j}} (\bar{y}_i - \bar{y}_j)$$

e quindi è diverso da zero per $x \neq \alpha_i (i = 1, \dots, \mu)$. Pertanto in $D' = D - \{\alpha_1, \dots, \alpha_\mu\}$ il sistema definisce le funzioni

$$(2) \quad a_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \dots, a_{v-1} = \frac{\Delta_{v-1}}{\Delta}$$

dove

$$\Delta_0 = | y_h \bar{y}_h \bar{y}_h^2 \dots \bar{y}_h^{v-1} |, \dots, \Delta_{v-1} = | 1 \bar{y}_h \bar{y}_h^2 \dots, \bar{y}_h^{v-2} y_h |.$$

Le (2) risultano monodrome in D' , in quanto per un qualunque cammino chiuso in D' le righe dei determinanti $\Delta_k (k = 0, \dots, v-1)$ e quelle di Δ subiscono una stessa permutazione. La regolarità di a_0, \dots, a_{v-1}

in D' è assicurata dalla regolarità di y_1, \dots, y_v e $\bar{y}_1, \dots, \bar{y}_v$. Per dimostrare il lemma resta da vedere che le funzioni a_0, \dots, a_{v-1} definite dalle (2) sono regolari anche in $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$.

Consideriamo, per fissare le idee, il punto α_1 . In un intorno di α_1 le determinazioni y_1, \dots, y_v e $\bar{y}_1, \dots, \bar{y}_v$ di y e di \bar{y} sono date dai relativi sviluppi di Puiseux che, ponendo $t = (x - \alpha_1)^{\frac{1}{v}}$ e indicando con ε una radice v -esima primitiva dell'unità, risultano della forma:

$$\begin{aligned} y_h &= y_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} b_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} b_2 t^2 + \dots \\ \bar{y}_h &= \bar{y}_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2 t^2 + \dots \end{aligned} \quad (h = 1, \dots, v)$$

ove si sono indicati con y_{α_1} e \bar{y}_{α_1} i valori di $y(x)$ e $\bar{y}(x)$ in α_1 .

Si vede di qui che ciascuna delle differenze $\bar{y}_i - \bar{y}_j (i \neq j)$ è infinitesima di ordine $\frac{1}{v}$. Quindi Δ è infinitesimo di ordine $\frac{1}{v} \frac{v(v-1)}{2} = \frac{v-1}{2}$.

Basterà quindi provare che ciascuno dei determinanti $\Delta_k (k = 0, \dots, v-1)$ presenta in α_1 un infinitesimo d'ordine almeno uguale a $\frac{v-1}{2}$.

Consideriamo dapprima il determinante Δ_0 . Gli elementi della sua riga h -esima ($1 \leq h \leq \nu$) sono

$$y_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} b_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} b_2 t^2 + \dots$$

$$(\bar{y}_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2 t^2 + \dots)^r \quad (1 \leq r \leq \nu - 1)$$

e cioè, come si vede svolgendo le potenze indicate, del tipo:

$$y_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} b_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} b_2 t^2 + \dots$$

$$\bar{y}_{\alpha_1}^r + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1^r t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2^r t^2 + \dots \quad (1 \leq r \leq \nu - 1)$$

ove $\bar{b}'_1, \dots, \bar{b}'_{\nu-1}, \dots$ sono ordinatamente uguali a $\bar{b}_1, \dots, \bar{b}_{\nu-1}, \dots$ per $r = 1$ ed espressioni razionali di $\bar{b}_1, \dots, \bar{b}_{\nu-1}, \dots$ e \bar{y}_{α_1} per $r > 1$. Indichiamo con $\Delta_0(j_0, \dots, j_{\nu-1})$ il determinante che si ottiene assumendo come elementi della riga h -esima ($1 \leq h \leq \nu$) rispettivamente gli addendi di posto $j_0, \dots, j_{\nu-1}$ degli elementi di egual posto della riga h -esima di Δ_0 . Da esso si mette in evidenza $t^{j_0 + \dots + j_{\nu-1}}$. Se due dei numeri $j_0, \dots, j_{\nu-1}$ sono eguali, $\Delta_0(j_0, \dots, j_{\nu-1})$ è nullo, perchè ha due colonne proporzionali. Quindi per ottenere delle potenze di t che non abbiano coefficienti necessariamente nulli, occorre assumere $j_0, \dots, j_{\nu-1}$ tutti diversi fra loro. Ne segue che la minima potenza di t (eventualmente) presente nello sviluppo di Δ_0 ha esponente uguale a $1 + \dots + \nu - 1 = \frac{\nu(\nu-1)}{2}$ o ciò che è lo stesso, Δ_0 presenta in α_1 un infinitesimo d'ordine almeno uguale a $\frac{\nu-1}{2}$.

Consideriamo ora Δ_k ($k = 1, \dots, \nu - 1$). Gli elementi della sua riga h -esima ($h = 1, \dots, \nu$) sono

$$1, (\bar{y}_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2 t^2 + \dots)^i,$$

$$y_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} b_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} b_2 t^2 + \dots, (\bar{y}_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2 t^2 + \dots)^j$$

$$1 \leq i \leq k - 1 \quad k + 1 \leq j \leq \nu - 1$$

e cioè, sviluppando le potenze indicate,

$$1, \bar{y}_{\alpha_1}^i + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1^i t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2^i t^2 + \dots,$$

$$y_{\alpha_1} + \varepsilon^{h-1} b_1 t + \varepsilon^{2(h-1)} b_2 t^2 + \dots, \bar{y}_{\alpha_1}^j + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_1^j t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_2^j t^2 + \dots$$

$$1 \leq i \leq k - 1 \quad k + 1 \leq j \leq \nu - 1$$

dove $\bar{b}_1^i, \dots, \bar{b}_{v-1}^i, \dots$ sono ordinatamente uguali a $\bar{b}_1, \dots, \bar{b}_{v-1}, \dots$ per $i = 1$ mentre per $i > 1$ e per $k + 1 \leq j \leq v - 1$ $\bar{b}_1^i, \dots, \bar{b}_{v-1}^i, \dots$ e $\bar{b}_1^i, \dots, \bar{b}_{v-1}^i, \dots$ sono espressioni razionali intere in $\bar{b}_1^i, \dots, \bar{b}_{v-1}^i, \dots$ e \bar{y}_{a_1} .

Indichiamo analogamente con $\Delta_k(1, j_1, \dots, j_{v-1})$ il determinante che si ottiene assumendo come elementi della riga h -esima ($1 \leq h \leq v$) rispettivamente 1 e gli addendi di posto j_1, \dots, j_{v-1} degli elementi di egual posto della riga h -esima di Δ_k . Da esso si può mettere in evidenza $\bar{b}_1^{j_1+\dots+j_{v-1}}$. Come nella discussione relativa a Δ_0 , se due dei numeri j_1, \dots, j_{v-1} sono eguali, $\Delta_k(1, j_1, \dots, j_{v-1})$ è nullo. Inoltre se uno dei numeri j_1, \dots, j_{v-1} è zero, risulta ancora $\Delta_k(1, j_1, \dots, j_{v-1}) = 0$ perchè in tal caso vi è una colonna proporzionale alla prima. Dunque per ottenere delle potenze di t che non abbiano coefficiente necessariamente nullo, occorre assumere j_1, \dots, j_{v-1} tutti diversi tra loro e diversi da zero. Ne segue che la minima potenza di t (eventualmente) presente nello sviluppo di Δ_k ha esponente uguale a $1 + \dots + v - 1 = \frac{v(v-1)}{2}$.

OSSERVAZIONE.

Nelle ipotesi del lemma, la trasformazione

$$(3) \quad y(x) = a_0(x) + a_1(x)\bar{y} + \dots + a_{v-1}(x)\bar{y}^{v-1}$$

è invertibile in certi intorno di $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$.

Per dimostrarlo basta far vedere che lo jacobiano della trasformazione

$$\begin{cases} x = \bar{x} \\ y(x) = a_0(x) + a_1(x)\bar{y} + \dots + a_{v-1}(x)\bar{y}^{v-1} \end{cases}$$

è diverso da zero in ognuno dei punti $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$.

Infatti

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(x) &= \begin{vmatrix} 1 & & & 0 \\ \frac{\partial y}{\partial \bar{x}} & a_1(x) + 2a_2(x)\bar{y} + \dots + (v-1)a_{v-1}(x)\bar{y}^{v-2} & & \end{vmatrix} = \\ &= a_1(x) + 2a_2(x)\bar{y} + \dots + (v-1)a_{v-1}(x)\bar{y}^{v-2} \end{aligned}$$

ed in α_1 (per es.) è

$$J(\alpha_1) = a_1(\alpha_1) + \\ + 2a_2(\alpha_1)\bar{y}(\alpha_1) + \dots + (\nu - 1)a_{\nu-1}(\alpha_1)\bar{y}^{\nu-2}(\alpha_1).$$

D'altra parte, dovendo essere identicamente in x

$$y(x) = a_0(x) + \\ + a_1(x)\bar{y}(x) + \dots + a_{\nu-1}(x)\bar{y}^{\nu-1}(x)$$

considerando gli sviluppi di Puiseux di $y(x)$ e di $\bar{y}(x)$ in un intorno di α_1 , e gli sviluppi delle $a_k(x)$ ($k = 0, \dots, \nu - 1$) in tale intorno che, in conseguenza della regolarità, sono del tipo

$$a_k(x) = a_{k0} + a_{k1}(x - \alpha_1) + a_{k2}(x - \alpha_1)^2 + \dots$$

o egualmente

$$a_k(t) = a_{k0} + a_{k1}t^\nu + a_{k2}t^{2\nu} + \dots \quad (k = 0, \dots, \nu - 1)$$

è identicamente in t :

$$y_{\alpha_1} + b_1 t + b_2 t^2 + \dots = (a_{00} + a_{01}t^\nu + a_{02}t^{2\nu} + \dots) + \\ + (a_{10} + a_{11}t^\nu + \dots)(\bar{y}_{\alpha_1} + \bar{b}_1 t + \bar{b}_2 t^2 + \dots) + \\ + (a_{20} + a_{21}t^\nu + \dots)(\bar{y}_{\alpha_1} + \bar{b}_1 t + \dots)^2 + \dots \\ + (a_{\nu-1,0} + a_{\nu-1,1}t^\nu + \dots)(\bar{y}_{\alpha_1} + \bar{b}_1 t + \dots)^{\nu-1}$$

onde per i coefficienti dei termini lineari si ha:

$$b_1 = a_{10}\bar{b}_1 + 2a_{20}\bar{y}_{\alpha_1}\bar{b}_1 + \dots + (\nu - 1)a_{\nu-1,0}\bar{y}_{\alpha_1}^{\nu-2}\bar{b}_1 = \\ = \bar{b}_1(a_{10} + 2a_{20}\bar{y}_{\alpha_1} + \dots + (\nu - 1)a_{\nu-1,0}\bar{y}_{\alpha_1}^{\nu-2})$$

e poichè b_1 e \bar{b}_1 sono non nulli, risulta

$$a_{10} + 2a_{20}\bar{y}_{\alpha_1} + \dots + (\nu - 1)a_{\nu-1,0}\bar{y}_{\alpha_1}^{\nu-2} \neq 0$$

da cui segue l'asserto in quanto il primo membro della diseuguaglianza precedente non è altro che il valore che assume lo jacobiano della trasformazione (3) nel punto α_i .

3. — Ritorniamo ora alla proposizione enunciata nel n. 1.

Posto $\mathfrak{F} = (x - \alpha_1) \dots (x - \alpha_\nu)$, la funzione $\bar{y} = \mathfrak{F}^{\frac{1}{\nu}}$ soddisfa alle stesse ipotesi del teorema di CHISINI. Pertanto, in virtù del lemma del n. 2, si ha:

$$y(x) = a_0(x) + a_1(x) \mathfrak{F}^{\frac{1}{\nu}} + a_2(x) \mathfrak{F}^{\frac{2}{\nu}} + \dots + a_{\nu-1}(x) \mathfrak{F}^{\frac{\nu-1}{\nu}}$$

dove $a_0, \dots, a_{\nu-1}$ sono funzioni analitiche di $x, \alpha_1, \dots, \alpha_\nu$.

Tenendo conto che in un punto α_i risulta $\mathfrak{F}(\alpha_i) = 0$, si vede che $a_1(\alpha_i) \neq 0$. In tal caso, infatti, gli elementi della riga h -esima ($1 \leq h \leq \nu$) del determinante Δ_1 che figura al numeratore dell'espressione di a_1 sono del tipo

$$1, \quad y_{\alpha_i} + \varepsilon^{h-1} \bar{b}_{1i} t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_{2i} t^2 + \dots, \\ (\varepsilon^{h-1} \bar{b}_{1i} t + \varepsilon^{2(h-1)} \bar{b}_{2i} t^2 + \dots)^j \quad (2 \leq j \leq \nu - 1)$$

ove b_{1i}, b_{2i}, \dots , e $\bar{b}_{1i}, \bar{b}_{2i}, \dots$ stanno ad indicare rispettivamente i coefficienti degli sviluppi in serie di Puiseux di $y(x)$ e $\bar{y}(x) = \mathfrak{F}(x)^{\frac{1}{\nu}}$ negli intorni dei punti α_i .

Da qui, ragionando come nel n. 2, si vede che la minima potenza di t (effettivamente) esistente nello sviluppo di Δ_1 ha esponente $\frac{\nu(\nu-1)}{2}$ e per coefficiente $b_{1i} \bar{b}_{1i}^{\frac{\nu(\nu-1)}{2}-1} V_\nu(1, \varepsilon, \dots, \varepsilon^{\nu-1})$ ove $V_\nu(1, \varepsilon, \dots, \varepsilon^{\nu-1})$ denota il determinante di Vandermonde delle ν radici ν -esime dell'unità, onde, per le ipotesi poste nel n. 1 ($b_{1i} \neq 0$ e $\bar{b}_{1i} \neq 0$) Δ_1 e Δ sono infinitesimi dello stesso ordine in α_i ciò che implica $a_1(\alpha_i) \neq 0$.

Ciò posto facciamo vedere che al limite, quando $\alpha_1, \dots, \alpha_\nu$ coincidono con $x = 0$, è $a_1(0; 0, \dots, 0) \neq 0$.

Le determinazioni di $y(x)$ sono

$$y_h = a_0(x) + \varepsilon^{h-1} a_1(x) \mathfrak{F}^{\frac{1}{\nu}} + \\ + \varepsilon^{2(h-1)} a_2(x) \mathfrak{F}^{\frac{2}{\nu}} + \dots + \varepsilon^{(\nu-1)(h-1)} a_{\nu-1}(x) \mathfrak{F}^{\frac{\nu-1}{\nu}} \quad 1 \leq h \leq \nu$$

e due di esse, y_r ed y_s , sono eguali se

$$\alpha_1(x) (\varepsilon^{r-1} - \varepsilon^{s-1}) \vartheta^{\frac{1}{v}} + \\ + \alpha_2(x) (\varepsilon^{2(r-1)} - \varepsilon^{2(s-1)}) \vartheta^{\frac{2}{v}} + \dots + \alpha_{v-1}(x) (\varepsilon^{(v-1)(r-1)} - \varepsilon^{(v-1)(s-1)}) \vartheta^{\frac{v-1}{v}} = 0$$

e quindi se $\vartheta = 0$ oppure se

$$(4) \quad \alpha_1(x) (\varepsilon^{r-1} - \varepsilon^{s-1}) + \\ + \alpha_2(x) (\varepsilon^{2(r-1)} - \varepsilon^{2(s-1)}) \vartheta^{\frac{1}{v}} + \dots + \alpha_{v-r}(x) (\varepsilon^{(v-1)(r-1)} - \varepsilon^{(v-1)(s-1)}) \vartheta^{\frac{v-2}{v}} = 0.$$

Quest'ultima è un'equazione in x , i cui coefficienti dipendono (analiticamente) da $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$. Se fosse $a_1(0; 0, \dots, 0) = 0$, la (4) avrebbe la soluzione $x = 0$ per $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_\mu = 0$ (giacchè per tali valori delle α è $\vartheta(x) = x^v$).

Conseguentemente, per il teorema di Weierstrass sulla continuità delle radici come funzioni dei coefficienti dell'equazione, la (4) avrebbe qualche soluzione anche per $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$ prossimi all'origine.

Tale soluzione non può essere uno dei punti $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$ perchè in tal caso essendo $\vartheta(\alpha_i) = 0$ sarebbe $a_1(\alpha_i) = 0$, mentre come si è visto $a_1(\alpha_i) \neq 0$.

Si ha dunque un punto di diramazione effettivo o apparente diverso da $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$ che tende a zero insieme con questi punti, contro l'ipotesi, giacchè la $y(x)$ ha valori distinti in ogni punto x di D diverso da $\alpha_1, \dots, \alpha_\mu$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. CHISINI, *Le singolarità di un ramo superlineare di curva piana definite mediante un prodotto di sostituzioni*. Atti Ist. Veneto di Sc., Lettere ed Arti, t. LXXX (1920-21), pp. 419-440.
- [2] O. CHISINI, *I punti singolari di una curva algebrica definiti mediante un prodotto di sostituzioni*. Rend. Ist. Lomb. di Sc. e Lett., ser. 3ª, vol. LXXIV (1940-41), pp. 437-445.
- [3] F. ENRIQUES, *Le superfici algebriche*. Bologna 1949, p. 397.

Sulle varietà di Cauchy - Riemann *)

Nota di Stere Ianus (a Bucarest)
presentata dal socio ordinario prof. Alfredo Franchetta

(Adunanza del 2 dicembre 1972)

RIASSUNTO. — Vieni dimostrato che una varietà di Cauchy-Riemann ha una f -struttura.

SUMMARY. — In this paper it is proved that a Cauchy-Riemann manifold has an f -structure.

In questo lavoro ci proponiamo di studiare alcune proprietà geometriche delle strutture di Cauchy-Riemann. Precisamente, dopo aver introdotto nel § 1 la nozione di struttura di Cauchy-Riemann e aver dati nel § 2 svariati esempi al riguardo, nel § 3 costruiamo un campo f di tensori di tipo (1.1), intrinsecamente legato ad una struttura di Cauchy-Riemann, che verifica l'equazione tensoriale $f^3 + f = 0$ (cioè una f -struttura secondo Yano [8]). Questo campo di tensori si ottiene associando alla distribuzione complessa della struttura di Cauchy-Riemann una distribuzione supplementare.

1. Sia M una varietà differenziale di dimensione m e TM lo spazio fibrato tangente associato a questa varietà.

Una struttura quasi complessa su M è definita da un campo di tensori misti J tale che $J_x^2 = -I_x$ in ogni punto $x \in M^2$, ove I è la trasformazione identica. Se questa struttura è una struttura complessa, il tensore di Nijenhuis N_g associato al campo di tensori J è identicamente nullo, cioè

$$(1) \quad N_J(X, Y) = [JX, JY] - [X, Y] - J[X, JY] - J[JX, Y] = 0$$

per ogni coppia X e Y di campi di vettori su M . Viceversa, se sussiste la (1) la struttura quasi complessa di M è una struttura complessa.

*) Il presente lavoro è stato elaborato durante la mia attività di ricerca a Napoli nell'anno accademico 1971-72, sotto la direzione del Prof. G. TALLINI, con una borsa di ricerca accordata dal C.N.R.

Più in generale, supponiamo che sulla varietà M sia dato un sottofibrato vettoriale differenziabile $V(M)$ del fibrato tangente TM , le cui fibre hanno dimensione pari $2n \leq m$. Diremo che la coppia $(V(M), J)$ è una struttura di Cauchy-Riemann sulla varietà M se J è un campo differenziabile di endomorfismi sul fibrato $V(M)$, $J_x : V_x(M) \rightarrow V_x(M)$, tale che si abbia [1] [5]

$$(2) \quad J_x^2 = -I_x$$

$$(3) \quad N_J(X, Y) = 0$$

per ogni coppia X e Y di campi di vettori appartenenti al fibrato $V(M)$ (X appartiene a $V(M)$ se $X_x \in V_x(M)$ per ogni $x \in M$).

La prima condizione è equivalente all'esistenza di un sottofibrato complesso $H(M)$ di $T(M) \otimes \mathbb{C}$ di dimensione n tale che,

$$(2') \quad H(M) \cap \overline{H(M)} = \Phi$$

ove $\overline{H(M)}$ è il coniugato complesso di $H(M)$.

Se è soddisfatta soltanto la condizione (2) diremo che $(V(M), J)$ è una struttura quasi di Cauchy-Riemann sulla varietà M .

Una varietà di Cauchy-Riemann (quasi di Cauchy-Riemann) è una varietà che possiede una struttura di Cauchy-Riemann (quasi di Cauchy-Riemann).

Osservazioni. a) Ogni varietà complessa è una varietà di Cauchy-Riemann, in cui $V(M) = TM$. In questo senso la struttura di Cauchy-Riemann è una generalizzazione della struttura complessa.

b) Il gruppo strutturale G del fibrato tangente di una varietà di Cauchy-Riemann è costituito da tutte le trasformazioni lineari rispetto alle quali il sottofibrato $V(M)$ sia invariante. Una matrice di questo gruppo sarà:

$$(4) \quad \begin{pmatrix} A & 0 \\ B & C \end{pmatrix}$$

ove $A \in GL(n, \mathbb{C})$, B è una matrice di tipo $(m-2n, 2n)$, $C \in GL(m-2n, \mathbb{R})$ e $GL(n, \mathbb{C})$ è la rappresentazione reale del gruppo lineare di n variabili complesse.

2. ESEMPLI. a) Siano U un aperto di \mathbb{C}^m e X_1, \dots, X_n n campi di vettori olomorfi ($n < m$), tali che $X_1, X_2, \dots, X_n, \overline{X_1}, \overline{X_2}, \dots, \overline{X_n}$ siano linearmente indipendenti, ove abbiamo denotato con $\overline{X_i}$ ($i = 1, \dots, n$) i campi di vettori coniugati ai campi di vettori X_i ($i = 1, \dots, n$).

Se questi campi di vettori formano un sistema involutivo sull'aperto U allora determinano una struttura di Cauchy-Riemann su U [1]. Passando all'immagine reale si ottiene una distribuzione $V(N)$ di dimensione $2n$.

Siano (w^i, \bar{w}^i) , $1 \leq i \leq n$, le 1-forme duali dei campi di vettori (X_i, \bar{X}_i) , $1 \leq i \leq n$. Allora il campo di endomorfismi J è dato da:

$$(5) \quad I = \sqrt{-1} (w^i \otimes X_i - \bar{w}^i \otimes \bar{X}_i)$$

b) Sia M una varietà quasi di contatto di dimensione $2n+1$, di collineazione fondamentale φ e 1-forma di contatto γ [6]. Allora la seguente distribuzione:

$$(6) \quad V(M) = \{X \in TM / \gamma(X) = 0\}$$

è un sottofibrato di TM di dimensione $2n$ e la restrizione di φ a $V(M)$ è una struttura quasi complessa su $V(M)$.

La coppia $(V(M), \varphi|_{V(M)})$ è una struttura quasi di Cauchy-Riemann su M . Se la struttura quasi di contatto di M è normale [6], $V(M)$ risulta integrabile e la varietà $M \times \mathbb{R}$ è complessa.

Pertanto possiamo affermare che le varietà quasi di contatto normali sono dotate canonicamente di una struttura di Cauchy-Riemann. Esempi notevoli di tali strutture sono: le sfere di dimensione dispari S^{2n+1} , gli spazi proiettivi di dimensione dispari, i gruppi di Lie connessi e compatti di dimensione dispari, lo spazio tangente sferico di una varietà riemanniana localmente euclidea.

c) Sia N una varietà complessa e M una sottovarietà reale di N . Se lo spazio tangente oloomorfo a M in ogni punto ha dimensione costante, risulta definita su M una struttura di Cauchy-Riemann [1].

d) Le varietà con gruppo strutturale $U(n) \times O(s)$, studiate da D. Blair [2] sono esempi interessanti di varietà di Cauchy-Riemann.

e) Altri esempi sono fra le strutture considerate da S. Goldberg e K. Yano [9].

3. Sia M una varietà differenziabile dotata di una struttura quasi di Cauchy-Riemann $(V(M), J)$ e $V'(M)$ un sottofibrato di TM , tale che sia la somma diretta di $V(M)$ e $V'(M)$, cioè

$$(7) \quad TM = V(M) \oplus V'(M)$$

Tale decomposizione in somma diretta si può ottenere, per esempio, utilizzando una metrica riemanniana su M . Se indichiamo con L e Q i proiet-

tori associati ai sottofibrati $V(M)$ e $V'(M)$ si ha:

$$(8) \quad L + Q = I, \quad L^2 = L, \quad Q^2 = Q, \quad LQ = QL = 0$$

Passando ai fibrati complessificati otteniamo

$$(9) \quad T(M) \otimes C = (V(M) \otimes C) \oplus (V'(M) \otimes C)$$

ove C è il campo dei numeri complessi.

Denotiamo sempre con $P, L, Q,$ e J i prolungamenti naturali di questi campi di vettori ai fibrati complessificati. Poichè M è una varietà di Cauchy-Riemann risulta che il sottofibrato $V(M) \oplus C$ si decompone in due sottofibrati complessi e coniugati supplementari $V_1(M)$ e $V_2(M)$, cioè si ha:

$$(10) \quad TM \otimes C = V_1(M) \oplus V_2(M) \oplus (V'(M) \otimes C)$$

Allora esistono due campi di tensori J_1 e J_2 associati ai sottofibrati $V_1(M)$ e $V_2(M)$ tali che

$$(11) \quad J_1 + J_2 = L, \quad J_1^2 = J_1, \quad J_2^2 = J_2, \quad J_1 J_2 = J_2 J_1 = 0$$

Inoltre si ha:

$$(12) \quad J_1 Q = Q J_1 = Q J_2 = J_2 Q = 0$$

Definiamo ora un campo di tensora f su M di tipo (11) nel seguente modo:

$$(13) \quad f|_{V_1(M) \otimes C} \equiv J_1, \quad f|_{V_2(M) \otimes C} \equiv 0$$

e conseguentemente sul sottofibrato $V(M)$ si ha

$$(14) \quad f = J = \sqrt{-1} (J_1 - J_2)$$

per le relazioni (8), (11), (13) e (14) risulta:

$$(15) \quad f^2 = -I + Q$$

Tenendo conto delle (12), (14) e (15) si ha inoltre la seguente importante relazione:

$$(16) \quad f^3 + f = 0$$

Resta così dimostrato il seguente teorema:

Una varietà quasi di Cauchy-Riemann possiede un campo di tensori f , globalmente definito, verificante la relazione (16).

In particolare, il teorema precedente vale per le varietà di Cauchy-Riemann.

Ricordiamo (cfr. K. Yano [8]) che un campo di tensori f che verifica la proprietà (16) si chiama una *f-struttura*.

A una *f*-struttura si può associare sempre una metrica riemanniana g tale che si abbia [8]

$$(17) \quad g(fX, fY) + g(QX, Y) = g(X, Y)$$

Facilmente si riconosce che sul sottofibrato $V(M)$ la metrica g è una metrica hermitiana, cioè si ha:

$$(18) \quad g(JX, JY) = g(X, Y)$$

per ogni coppia X e Y di campi di vettori appartenenti al sottofibrato $V(M)$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ANDREOTTI. *Lezioni sulle varietà di Cauchy-Riemann*. Accademia dei Lincei, 1972.
- [2] D. BLAIR, *Geometry of manifolds with structural group $U(n) \times O(s)$* . J. dif. Geometry, **4**, 2 (1970) p. 155-168.
- [3] I. CATTANEO-GASPARINI. *Sulle G-strutture di una V_n definite da una 1-forma complessa a valori vettoriali*. Ann. di Mat. **86** (1964) p. 81-96.
- [4] S. GOLDBERG, K. YANO. *On normal globally framed f-manifolds*. Tohoku Math. J. **22**, 3 (1970) p. 362-370.
- [5] S. GREENFIELD. *Cauchy-Riemann e quations in several variables*. An. della scuola Norm. Sup. Pisa **22** (1968) p. 275-314.
- [6] S. SASAKI. *On almost contact manifolds*. Proceedings of the United States - Japan Semina in Dif. Geometry, 1965 p. 128-137.
- [7] G. TALLINI. *Lezioni di geometria superiore*. Università di Napoli 1971-1972.
- [8] K. YANO. *On a structure defined by a tensor field f of type $(1,1)$ satisfying $f^3 + f = 0$* . Tensor N.S. **14** (1963) p. 99-109.
- [9] K. YANO, S. GOLDBERG. *Polynomial structures on manifolds*. Kodai Math. Sem. Reports **22** (1970) p. 199-218.

Facoltà di Matematica - Academiei 14 - Bucarest, Romania.

RELAZIONE
SUI LAVORI COMPIUTI
DALL' ACCADEMIA DELLE SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

DURANTE L'ANNO 1972

letta nell'adunanza plenaria del gennaio 1973

dal socio BALDASSARRE DE LERMA

Segretario dell'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche

Anche quest'anno, come è consuetudine, l'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche presenta ai Soci, convocati in adunanza plenaria, il resoconto di un'attività di ricerca che ha interessato tutto l'arco delle discipline scientifiche. Il volume XXXIX della Serie 4 del « Rendiconto » comprende 19 lavori di ricerca scientifica che interessano vari rami delle scienze matematiche, della fisica, della biologia, della chimica. Nè è mancato, anche quest'anno, un valido contributo alle Memorie dell'Accademia con un interessante lavoro di Paleontologia dalla ricca e bella documentazione fotografica col quale si apre l'VIII volume della Serie 3 degli « Atti ».

Durante l'anno 1972 la nostra Accademia ha tenuto le consuete 8 sedute ordinarie, nel corso delle quali sono stati presentati ed ampiamente illustrati i lavori che figurano nei due volumi del « Rendiconto » e degli « Atti » sopra ricordati.

Ha retto la Presidenza di Classe il Prof. FRANCESCO SCARSELLA, Vice-Presidente il Prof. TITO NICOLINI, Segretario il Prof. BALDASSARRE DE LERMA, Tesoriere il Prof. ANTONIO SCHERILLO.

Si è provveduto alla copertura di un posto di Socio corrispondente per la Sezione di Scienze naturali con la nomina del Prof. GIORGIO SAVASTANO, titolare della Cattedra di Misure elettriche e Direttore dell'Istituto di Elettrotecnica nella Facoltà di Ingegneria della nostra Università. Così la nostra Accademia potrà giovare della collaborazione dell'illustre nuovo Socio in un campo vasto ed importante di discipline che afferiscono alla Scienza dell'Elettrotecnica.

Veniamo ora all'esposizione, necessariamente in forma concisa, dei risultati conseguiti dagli studiosi che hanno dato il loro contributo di ricerca alla nostra Accademia.

Nell'adunanza dell'8 gennaio, con la quale si sono aperti i lavori del-

l'anno accademico, il Socio ordinario prof. ANTONIO CARRELLI ha presentato una nota, in collaborazione coi professori CARLO LUPONIO e FLAVIO PORRECA, su « Effetti di una magnetizzazione rapida su fili di sostanze ferromagnetiche ». La ricerca è un'indagine sul processo di decadimento del flusso di induzione, in campioni ferromagnetici cilindrici, prodotto da una rapida variazione del campo magnetico dell'ordine di grandezza del microsecondo.

Un lavoro del prof. AUGUSTO BIONDI e del dott. MARIO COTUGNO è stato presentato nella seduta del 5 febbraio dalla Socia ordinaria prof. ANTONIETTA ORRÙ. Il lavoro studia gli « Effetti di una dieta iperlipidica ed ipoprotidica su alcuni aspetti morfologici del fegato di ratti castrati e sottoposti ad ESH ». A seguito di un tal trattamento dietetico protratto per 520 giorni, profonde alterazioni sono risultate a livello istologico del fegato degli animali trattati. Si è rilevata, infatti, una ben evidente steatosi associata ad infiltrazione fibrotica, mentre sono state osservate, talora, alterazioni dall'aspetto di tessuto infiltrativo adenomatoso.

Nella stessa tornata il Socio ordinario prof. MAURO PICONE presentava e ampiamente illustrava un lavoro di uno studioso straniero, il prof. MEHMET NAMIK OCUZTÖRELI del Dipartimento di Matematica dell'Università di Alberta in Canada. Il lavoro, dal titolo « On a non linear integral equation » è un'analisi delle soluzioni di un'equazione integrale non lineare di data forma, che vale nello studio del comportamento della interfaccia acqua-ghiaccio quando un blocco di ghiaccio fonde sotto certe condizioni.

Nell'adunanza del 4 marzo il Socio prof. LORENZO MANGONI ha presentato una nota a nome suo e dei collaboratori prof. MATTEO ADINOLFI e dott.ri GUGLIELMO LAONIGRO e GASPARE BARONE che riguarda la « Sintesi di due lattoni decalinici ». La sintesi dei due nuovi lattoni è stata realizzata nel corso di una ricerca, alla quale attende la scuola del prof. MANGONI, sulla stereochimica e la sintesi della marrubina. Anche nella seduta del 4 marzo è stata data comunicazione, con ampia illustrazione, di un lavoro di chimica biologica, presentato dal Socio prof. ENZO LEONE, a firma dei dott.ri ALBERTO DI DONATO e AUGUSTO PARENTE e del prof. GIUSEPPE D'ALESSIO. Si tratta di uno « Studio dei ponti disolfurici della RNAasi BS-1 con il metodo della elettroforesi in diagonale » che ha portato all'isolamento di due peptidi cistinici, con l'identificazione della loro posizione nella sequenza degli aminoacidi nella subunità polipeptidica della proteina. L'interesse della ricerca sta soprattutto nel contributo che essa porta a chiarire la comprensione della struttura della ribonucleasi seminale bovina, un problema al quale il prof. LEONE dedica da anni la sua attività di ricerca.

Notevole per numero e interesse dei contributi scientifici che nel suo corso sono stati illustrati e discussi, è stata poi l'adunanza successiva del 15 aprile. Un lavoro a firma del prof. MATTEO ADINOLFI, del dott. GUGLIELMO LAONIGRO e del Socio prof. LORENZO MANGONI dal titolo « Regio- e stereo-

selettività nella riduzione di alcuni epossidi decalinici », rientrando ancora nel quadro delle ricerche sulla sintesi e struttura della marrubina, riferisce sulla riduzione con Li in EtNH₂ di una serie di 5 α , 6 α e 5 β , 6 β -eossidi decalinici.

Il Socio FRANCESCO CENNAMO ha poi presentato tre lavori suoi e di collaboratori. Nel primo lavoro, in collaborazione coi dottori ALBERTO COLASANTI e ANTONIO IANDOLO, si occupa della « Diffrazione di raggi X nei liquidi col metodo di parafofocalizzazione e con registrazione fotografica »: vengono riportati i particolari di una camera a focalizzazione e con radiazione monocromatica, che può trovare impiego nella registrazione fotografica di raggi X diffratti dai liquidi. Dalla elaborazione dei dati sperimentali si risale, secondo i metodi che vengono illustrati nella stessa nota, alla valutazione della intensità dei raggi diffratti dal campione. Con l'impiego di un diffrattometro a raggi Hilger Y 125 con contatore a scintillazione completo del sistema elettronico, gli stessi studiosi adottano il metodo descritto per lo studio della struttura dei liquidi con ricerche sull'acqua. La seconda nota, che tratta appunto di tale applicazione, ha per titolo « Diffrazione di raggi X nei liquidi per trasmissione col metodo della focalizzazione e col diffrattometro Hilger e Watts Y 125 ». Nel terzo lavoro, a nome suo e del prof. ELIO TARTAGLIONE, il prof. CENNAMO studia l'andamento di tre parametri: velocità degli ultrasuoni, compressibilità e viscosità in alcuni miscugli liquidi binari, utilizzando il diossano come componente fisso di ciascun sistema studiato. I risultati sperimentali possono essere interpretati quando si ammetta l'intervento di fenomeni di interazione molecolare fra i componenti dei vari sistemi studiati.

Una nota del Socio ordinario prof. ANTONIO CARRELLI e del dott. GIOVANNI BRESCIA descrive un « Dispositivo sperimentale per la determinazione della forma di immagini fotografiche ». Il metodo, sottolineano gli AA., consente di stabilire una misura approssimata del coefficiente di correlazione tra due variabili causali. Della stessa adunanza, quella del 20 maggio, è una nota del dott. DOMENICO OLANDA su argomento di geometria dal titolo « Quadrangoli di Tits e sistemi rigati ». Nella nota, che è stata illustrata dal Socio ordinario prof. ALFREDO FRANCHETTA, vengono precisate le condizioni alle quali deve soddisfare uno spazio geometrico (S, R) che prenda il nome di quadrangolo di Tits. Vengono poi completamente caratterizzati i sistemi grafici, detti quadrangoli di Tits, che non sono sistemi grafici rigati, nel senso del TALLINI, per modo che lo studio ulteriore dei quadrangoli di Tits è ricondotto a quello dei sistemi rigati.

Prima del periodo delle vacanze estive, si è tenuta una tornata, come di consueto, nel mese di giugno (10 giugno). Il Socio ordinario prof. RICCARDO SERSALE ha presentato due lavori su problemi di chimica applicata. La prima nota, a firma dei dottori GIUSEPPE MASCOLO e CIRO PICCIOLI, dal

titolo « Sul processo d'idratazione di vetri del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. I: Vetri a rapporto $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ fisso » riferisce i risultati di una sperimentazione sistematica intesa a valutare l'attività idraulica di vetri del sistema $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Il riconoscimento delle diverse fasi idrate ha reso possibile la valutazione e l'interpretazione delle differenti attività idrauliche dei vari vetri esaminati. L'altra nota, dei dott. CARMINE COLELLA e ROSARIO AIELLO, si riferisce alla « Utilizzazione dei prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. IV: Studio del sistema vetro riolitico-idrossido di litio-acqua ». Gli AA. studiano il processo di zeolitizzazione delle pomice riolitiche per trattamento idrotermale in ambiente alcalino per LiOH , e dimostrano come in certe condizioni, in ambiente sodico e potassico, lo ione Li^+ abbia una scarsa tendenza a determinare la formazione e la crescita di strutture zeolitiche, risultando preferita la neoformazione di silicato di litio.

Il Socio ordinario prof. TITO NICOLINI, poi, ha riferito sulle « Variazioni progressive e annuali della flessione laterale del telescopio zenitale di Carloforte nell'intervallo 1900-1954 ». L'esame dei valori mensili della flessione laterale del Wanschaff di Carloforte, determinata per un intervallo di 50 anni circa, mostra una fluttuazione progressiva irregolare, con sovrapposta una oscillazione annuale meno ampia ma di evidente carattere sinusoidale.

Alla ripresa autunnale del 10 nov., vien presentata dal Socio ordinario prof. CARLO MIRANDA una nota del dott. PASQUALE RENNO che tratta di « Un problema di aerotermochimica linearizzata: soluzione e approssimazione asintotica ». L'A. si occupa del problema linearizzato del moto unidimensionale di una miscela di gas in cui avvenga una reazione chimica, nel caso che i costituenti siano due soltanto e non agiscano forze esterne. Trasformate le equazioni differenziali del moto col classico procedimento di Laplace, viene scritta in termini finiti la soluzione del problema e viene analizzato il comportamento nel caso di reazioni chimiche molto veloci.

Un lavoro dei professori VINCENZO AMICARELLI e VITTORIO SABATELLI, presentato nella stessa tornata dal Socio prof. RICCARDO SERSALE, riguarda lo studio di « Silicati di calcio idrati sintetizzati a temperatura ambiente in presenza di allumina. I: Silicati di calcio idrati preparati in sospensione acquosa, con rapporto calcio/silceallumina pari a 0,8 ». Nelle condizioni sperimentali che vengono precisate nel sottotitolo del lavoro, si è posto in luce, nei prodotti ottenuti da miscele contenenti inizialmente allumina gel, oltre al silicato idrato, anche la presenza di fasi di neoformazione contenenti allumina, quali la gehlenite idrata ed un termine della serie degli idrogranati di composizione $\text{C}_3\text{AS}_{0,6}\text{H}_{4,8}$.

Nell'ultima tornata dell'anno accademico, che si è tenuta il 2 dicembre, sono state illustrate tre note su problemi riferentisi alle scienze matematiche. Il Socio ordinario prof. CARLO MIRANDA ha presentato il lavoro del dott. GUIDO TROMBETTI « Su un teorema di prolungamento univoco », in cui i

risultati ottenuti dall'A. in un precedente studio di problemi di prolungamento univoco nel caso di operatori ellittici, vengono qui estesi al caso di operatori quasi-ellittici. Due lavori, da ultimo, presentati e illustrati dal Socio ordinario ALFREDO FRANCHETTA riguardano, l'uno, a firma del dott. GENNARO COLAPS, « Le singolarità delle curve algebriche piane », l'altro del prof. STERE IANUS di Bucarest « Le varietà di Cauchy-Riemann ». Nel lavoro del COLAPS si dà una dimostrazione diretta di una formula utilizzata da O. CHISINI per ottenere la caratterizzazione delle singolarità di un ramo di una curva algebrica mediante prodotto di sostituzione. Il lavoro del dott. IANUS è uno studio di alcune proprietà geometriche delle strutture di Cauchy-Riemann: vien dimostrato che una varietà di Cauchy-Riemann ha una f-struttura.

Per gli « Atti » è stata presentata ed ampiamente illustrata dalla Socia prof. ANGIOLA MACCAGNO, nella tornata del 18 novembre, una Memoria su argomento di Paleontologia della dott. SILVANA ZANFRA dal titolo « Terdinidae del pliocene di Gattico (Novara) F° 31 (Varese) ». La Memoria è uno studio assai approfondito di un gruppo di Molluschi fossili di notevole interesse sistematico, ed è documentata da magnifiche tavole illustrative di fotografie al SME eseguite presso l'Istituto di Paleontologia della nostra Università.

Un vivo, doveroso ringraziamento dobbiamo al nostro Socio ordinario prof. CARMELO COLAMONICO che ha fatto dono all'Accademia, ampiamente illustrandola, di una sua recente interessante pubblicazione dal titolo « Sommario di Storia della geografia ».

Anche quest'anno l'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche ha potuto bandire premi per l'attività di ricerca svolta negli ultimi 5 anni da studiosi di discipline scientifiche. Sono stati ben tre i Premi banditi per l'anno 1972: per le Scienze matematiche (tema « Problemi al contorno per le equazioni ellittiche »), per le Scienze biologiche (tema « Ecologia »), per le Discipline geomineralogiche (tema « Micropaleontologia »). Vincitore del premio per le Scienze biologiche è risultato il prof. PIETRO BATTAGLINI della Università di Napoli, di quello per le Scienze geomineralogiche il prof. PIERO DE CASTRO dell'Università di Napoli. Non è stato ancora espletato il concorso per le Scienze matematiche.

Noi formuliamo l'augurio che anche quest'anno la nostra Accademia possa continuare in questa bella e significativa sua attività rivolta a stimolare la ricerca col bando di nuovi Premi da conferire agli studiosi che se ne dimostrino meritevoli.

Nell'ultima seduta si è proceduto alla nomina del nuovo Consiglio di Classe che per l'anno accademico del 1973 risulta così costituito: Presidente, a norma di statuto, essendo stato Vice-Presidente per lo scorso anno, il

Socio ordinario prof. TITO NICOLINI; Vice-Presidente il Socio ordinario prof. ANTONIO SCHERILLO che ha lasciato la carica di Segretario generale della nostra Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli; Segretario il Socio ordinario prof. BALDASSARRE DE LERMA; tesoriere il Socio ordinario prof. RICCARDO SERSALE.

IL SEGRETARIO

B. DE LERMA

Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio accademico per le Scienze Biologiche bandito dalla Accad. di Scienze Fisiche e Matemat. di Napoli per l'anno 1972.

La Commissione, riunitasi il giorno 24 gennaio 1973 in una sala dell'Accademia, prende atto che è pervenuta una sola domanda di partecipazione al concorso, presentata nei termini prescritti dal prof. Pietro BATTAGLINI. La domanda risulta corredata da n. 10 di pubblicazioni a stampa riguardanti l'attività di ricerca del candidato relativa, come richiesto dal bando, all'ultimo quinquennio.

Il prof. P. BATTAGLINI è aiuto di ruolo alla Cattedra di Zoologia dell'Università di Napoli, libero docente in Biologia generale, professore ufficiale incaricato dell'insegnamento di Zoologia.

Le 10 pubblicazioni con le quali partecipa al concorso risultano tutte attinenti al tema stabilito nel bando. Esse riguardano: lo studio ecologico-faunistico della conca e del laghetto di « La Correa » presso Vairano-Scalo (Caserta); la pedofauna degli Astroni; l'ecologia di un fiume campano, il Sarno; lo studio, sotto il profilo ecologico, della fauna bentonica del golfo di Pozzuoli; proposte per una « soluzione ecologica » del conflitto Uomo-Natura.

Il laghetto di « La Correa » è un piccolo specchio d'acqua che occupa il fondo di una conca craterica a pozzo nei pressi di Vairano-Scalo, nella regione vulcanica di Roccamonfina. L'analisi sistematica ecologica della comunità animale che vi alberga ha permesso di classificare il laghetto come un ambiente oligotrofico con tendenza ad eutrofizzazione. Lo studio del Battaglini costituisce un contributo di notevole interesse che, integrandosi nell'analisi della pedofauna con riferimento ai biotopi prossimi alle sponde del laghetto, è un buon modello di indagine sinecologica su un territorio di peculiare fisionomia ambientale. Ben condotte, poi, ed accurata l'analisi della pedofauna della conca craterica degli Astroni che denuncia la notevole densità dei microartropodi e fatti ben evidenti di competizione tra Collemboli e Acari, i due taxa di gran lunga prevalenti nella zoocenosi.

Un gruppo di tre lavori riguarda lo studio ecologico del fiume Sarno. L'analisi quali-quantitativa della comunità animale nel corso inferiore del

fiume conferma e avvalora il dato chimico-fisico che caratterizza un ambiente polisaprobio, e rivela inoltre un'apprezzabile diversità nel popolamento delle due sponde legata a peculiari condizioni del corrispondente habitat.

I tre lavori sulla fauna bentonica del golfo di Pozzuoli forniscono un quadro della complessa zoocenosi del fondo, zoocenosi in cui figurano ben 9 phyla di invertebrati e il cui assetto ecologico ha raggiunto un certo grado di stabilità. Per ciò soltanto in lieve misura essa ha potuto risentire delle conseguenze del recente sismo che ha colpito la regione. Da ultimo, va ricordato uno scritto che tratta del conflitto Uomo-Natura e propone un modello ecologico originale atto a costituire un ambiente consono all'Uomo.

I risultati conseguiti dal prof. P. Battaglini nelle sue ricerche relative al quinquennio 1968-72 appaiono originali e di notevole interesse, e valgono ad attestare l'ampia e organica cultura del candidato nel campo specifico delle discipline biologiche rivolte allo studio dell'ecologia secondo il moderno indirizzo sinecologico. La Commissione, pertanto, delibera di conferire il Premio di cui al presente Concorso al prof. Pietro BATTAGLINI.

LA COMMISSIONE:

Prof. BALDASSARRE DE LERMA
Prof. ANTONIETTA ORRÙ
Prof. ANTONIO SCHERILLO
Prof. ALDO MEROLA
Prof. ENZO LEONE

Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio accademico per le Scienze Geomineralogiche bandito dalla Accad. di Scienze Fisiche e Matemat. di Napoli per l'anno 1972.

La Commissione, riunitasi al completo il giorno 24 gennaio 1973 nella Biblioteca dell'Accademia, prende atto che sono pervenute due domande di partecipazione al concorso, una del dott. PIERO DE CASTRO, l'altra della dott. ANNA BORSETTI.

Il dott. PIERO DE CASTRO presenta quattro lavori, interamente a suo nome, tutti nei termini del bando, e di notevole mole.

Questi lavori rappresentano i risultati editi delle ricerche eseguite negli ultimi cinque anni sulle successioni carbonatiche mesozoiche dell'Italia centro-meridionale. I lavori utili ai fini del concorso interessano, il primo, alghe; gli altri, foraminiferi.

Il contributo scientifico complessivo dei lavori utili ai fini del concorso è rappresentato dall'istituzione di 4 generi e 2 specie nuovi per la scienza; dall'invalidazione di 3 generi; dall'emendamento di una famiglia (*Alveolinidae*), 3 generi e 3 specie-tipo di generi; dalla precisazione delle diagnosi di altre tre specie. Tutti i taxa investigati sono esaminati oltre che sotto l'aspetto strettamente paleontologico, anche dal punto di vista stratigrafico, ambientale e della diffusione geografica.

Dal punto di vista strettamente paleontologico sono particolarmente meritevoli gli studi sulle specie, effettuati in maniera conforme alla vera essenza, collettivistica, della specie; le indagini sulle popolazioni spinte sino all'esame delle loro forme aberranti; le revisioni e precisazioni sistematiche basate sulla struttura interna degli organismi.

Gli studi sulle specie, in particolare, basati sempre sull'esame di centinaia di individui in ogni tipo di sezione, hanno permesso al candidato di definire esaurientemente la variabilità intraspecifica (sempre illustrata da diagrammi) dei caratteri tassonomicamente più importanti e inoltre, la non facile individuazione delle due generazioni, microsferica e macrosferica, delle specie di foraminiferi (*Scandonea samnitica* e *Archaias lata*) (2,3). Da questi studi è emerso, tra l'altro, che il diametro della loggia iniziale può rappresentare un parametro fondamentale.

Le precisazioni di carattere sistematico hanno portato all'emendamento radicale di generi e specie di notevole importanza stratigrafica e, quindi,

alla loro migliore utilizzazione pratica; inoltre, all'invalidazione di generi ritenuti erroneamente differenti a causa di diagnosi imprecise. Ci si riferisce alle precisazioni dei caratteri interni di *Raadshoovenia* VAN DEN BOLD e della sua specie tipo; agli analoghi studi su *Couvillierinella* PAPETTI & TEDESCHI, *Murciella* FOURCADE e *Murgiella* LUPERTO SINNI. Ci si riferisce, ancora, alle precisazioni sulla struttura di *Rhapydionina* STACHE e *Rhipidionina* STACHE, e all'attribuzione a generi nuovi di alcune specie ad essi attribuite.

Sgrossoella parthenopeia, genere e specie nuovi per la scienza, istituiti dal candidato, meritano un cenno particolare. Si tratta di minute alghe verdi che vengono descritte con encomiabile dettaglio e di cui viene fornito, perfino, il ciclo biologico.

A questi elementi più vistosi dell'attività del dott. DE CASTRO si aggiungono l'accuratezza nello stabilire i rapporti dei taxa esaminati con quelli somiglianti e con gli organismi della stessa associazione (nei limiti consentiti dalle tanatocenosi); la precisazione della diffusione verticale delle specie nella colonna geologica; la accurata indicazione della località dei tipi; la pregevole documentazione iconografica; e, infine, gli accurati disegni, dedotti dal vero, per rendere più facile, anche al profano, l'interpretazione dei caratteri osservabili in sezione sottile. Studio, questo, sempre molto difficoltoso ma indispensabile per la ricostruzione tridimensionale di strutture minute.

La produzione scientifica presentata dal dott. DE CASTRO costituisce un notevole contributo, particolarmente meritevole, alla Micropaleontologia, sia per la completezza delle osservazioni, sia per il moderno criterio d'indagine sugli organismi: criterio basato, anzitutto, sul concetto popolazioneistico della specie e sulla inscindibilità dei suoi rapporti coll'ambiente e col fattore tempo.

La dott. ANNA MARIA BORSETTI presenta 13 lavori stampati, 4 manoscritti, 1 in bozze di stampa ed una carta geologica. Di questi vengono presi in considerazione, ai fini del bando, i lavori e la carta geologica corrispondenti ai numeri d'ordine 1-6, 8-12, 15-16 dell'elenco allegato; gli altri non vengono presi in esame perchè non stampati (13, 14, 17-19) o del tutto non pertinenti (7).

La Commissione, quindi, ai fini del bando prende in esame 12 pubblicazioni (1-6, 9-12, 15-16). Tutti questi lavori, tranne uno di qualche pagina che è a solo nome della candidata, sono stati condotti in collaborazione con due o più studiosi.

Delle pubblicazioni un gruppo di sette (3-6, 9-10, 12) è a carattere esclusivamente geologico-stratigrafico ed interessa prevalentemente il Mio-

cene; 2, in particolare, interessano il Neogene, uno il Quaternario e uno il Mesozoico. Quest'ultimo, molto breve, è l'unico a nome soltanto della candidata. Vi è data l'illustrazione di microfossili in sezioni sottili senza corredo di un testo, inoltre, le diagnosi sono spesso criticabili e poco documentate. La stratigrafia di questo gruppo di lavori si basa quasi esclusivamente sui foraminiferi planctonici, in misura del tutto subordinata sui coccolitoforidi (10).

Si ricollega ai precedenti una brevissima nota a due nomi (16) dove è studiata la microfacies di un campione del banco Skerk (canale di Sicilia) attribuito dubitativamente al Miocene; in esso vengono individuati quattro generi di foraminiferi, per due dei quali viene indicata dubitativamente la specie, ed un coprolite. Alcune alghe presenti vengono riferiti a *Lithothamnium* cfr. *heterothallum*. Il significato di questo studio è di scarso valore.

Maggiore interesse, presentano due lavori più recenti sulle coccolitoforidi: uno esclusivamente su materiale vivente (15); un altro su materiale fossile (11). Il lavoro n. 15 è una rassegna iconografica di 42 specie di coccolitoforidi viventi nel Tirreno centro meridionale. Le micrografie sono state eseguite al SEM e sono molto belle. Spesso, però, mancano le osservazioni relative sulle specie o risultano molto scarse; lo stesso dicasi per le indicazioni relative all'ecologia e alla eventuale distribuzione stratigrafica delle forme, il che diminuisce notevolmente l'interesse del lavoro.

La pubblicazione n. 11 è a carattere geologico-stratigrafico e paleontologico; esso riguarda la biozonazione del Miocene marchigiano con coccolitoforidi (discoasteridi). La parte micropaleontologica in senso stretto è costituita dall'esame di 11 specie, di cui una nuova per la scienza, e tre sottospecie tutte nuove per la scienza. Le osservazioni micropaleontologiche sui taxa sono però molto limitate fino a ridursi alla sola distribuzione stratigrafica e si può lamentare, al riguardo, oltre a una notevole imprecisione sulla distinzione tra la specie tipica di *Discoaster brooweri* e le due sottospecie, anche la mancanza di qualsiasi indagine sulla variabilità.

I lavori 1 e 2 dell'elenco, per quanto di mole modesta, rappresentano due contributi alla micropaleontologia in senso stretto. Nel 1° viene discusso il valore tassonomico della « bulla » dei foraminiferi planctonici per la quale si esclude ogni importanza d'ordine specifico. Però, la dimostrazione dell'assunto è alquanto soggettiva e la documentazione piuttosto scarsa. Nel lavoro 2° vengono stabilite delle sequenze evoluzionistiche di alcune specie di foraminiferi planctonici nel Miocene, in base alla conoscenza della distribuzione stratigrafica delle specie stesse. Al riguardo, sorgono perplessità sulla proposta dipendenza filogenetica tra globorotalie e globigerine.

In conclusione l'opera della candidata, pur di notevole utilità per gli studi di geologia stratigrafica, è intonata generalmente a fornire dati biostratigrafici all'équipe geologica di cui fa parte. I contributi più strettamente paleontologici sono esigui e, seppure interessanti, portano però l'A. a conclusioni non sempre completamente giustificate per la scarsità dei dati forniti e a volte per l'imprecisione degli stessi.

Dalle precedenti relazioni per un confronto di merito tra i due candidati ai fini del presente concorso risulta quanto segue.

I lavori del dott. DE CASTRO, frutto di approfondite ricerche che lo hanno portato ad importanti risultati sia di micropaleontologia pura che di stratigrafia e paleoecologia, sono di alto livello scientifico e tali che lo pongono in posizione preminente ed a notevole distanza dall'altra candidata, dott. BORSETTI. Dall'insieme dell'opera di quest'ultima infatti risultano alquanto scarsi i contributi a carattere esclusivamente paleontologico, mentre la parte più notevole e valida della sua opera riguarda la biostratigrafia, che è solo un aspetto applicato della nostra scienza. Tuttavia, entro questi limiti, l'opera della dott. BORSETTI si può considerare un notevole contributo agli studi di geologia stratigrafica del Neogene del Mediterraneo.

LA COMMISSIONE:

Prof.ssa ANGIOLA M. MACCAGNO
Prof. ANTONIO SCHERILLO
Prof. FRANCESCO SCARSELLA
Prof. BALDASSARRE DE LERMA
Prof. ALDO MEROLA

Relazione della Commissione giudicatrice del Concorso ad un Premio per le Scienze Matematiche bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli per l'anno 1972

La Commissione, composta dai Soci Proff. CARLO MIRANDA, CARLO TOLLOTTI, FEDERICO CAFIERO dell'Università di Napoli, GIANFRANCO CIMMINO dell'Università di Bologna, GUIDO STAMPACCHIA dell'Università di Pisa, si è riunita il 9 marzo 1973 presso l'Istituto di Matematica dell'Università di Napoli ed ha preso in considerazione la domanda del Prof. SILVANO MATARASSO che è l'unica pervenuta.

Constatato che la produzione scientifica del Prof. MATARASSO è interamente rivolta allo studio di questioni attinenti al tema del concorso:

« Problemi al contorno per le equazioni ellittiche ».

La Commissione, dopo ampia discussione, ha approvato la seguente relazione. Il Prof. SILVANO MATARASSO, laureato in Fisica nel 1960 è stato assistente di Analisi Matematica a Napoli dall'anno accademico 1962-63 a tutt'oggi e professore incaricato di Istituzioni di Matematica dal 1966-67.

La sua produzione scientifica, iniziata nel 1968, consiste di cinque lavori a stampa e di una memoria dattiloscritta già accettata per la pubblicazione in Ricerche di Matematica.

Nel n. 1 un problema al contorno per le funzioni biarmoniche, diverso dai consueti, viene trattato traducendolo in un sistema di equazioni integrali singolari secondo un metodo di Fichera. Nel n. 2 un problema analogo per le equazioni ellittiche di ordine superiore in due variabili, a coefficienti costanti, viene trattato con lo stesso metodo. In questo caso le difficoltà tecniche sono notevoli e vengono superate con perizia.

Gli altri lavori, di più ampio respiro, riguardano i problemi al contorno in domini non limitati per le equazioni ellittiche di ordine superiore a coefficienti variabili. Il n. 3 è dedicato allo studio del problema esterno di Dirichlet per il caso di due variabili. In esso, prendendo le mosse da un'approfondita precisazione del teorema di massimo modulo, si perviene ad un teorema di esistenza e, in condizioni particolari, anche a un teorema di unicità. La stessa questione esistenziale è studiata nel n. 4 per il caso di n variabili. I risultati ottenuti migliorano nel caso $n = 2$ quelli del precedente lavoro.

Nel lavoro n. 5, che consta di due note lincee con lo stesso titolo, dopo aver riassunto e in qualche punto migliorato i risultati dei lavori precedenti, si stabilisce un notevole teorema di unicità valido nella stessa classe in cui sussiste il teorema di esistenza. Si passa poi a stabilire un teorema di alternativa e si dà infine un teorema di esistenza e di unicità per le soluzioni aventi all'infinito un assegnato comportamento polinomiale.

Particolarmente pregevole infine, la memoria n. 6 nella quale si studia il problema di Dirichlet in un dominio T con frontiera non limitata. Di nuovo in questo lavoro vi è innanzitutto uno studio dell'appartenenza delle soluzioni a classi di Morrey, che viene condotto a termine anche nelle adiacenze della frontiera. Partendo poi dai risultati ottenuti si dimostra un teorema di comportamento delle soluzioni del tipo del teorema di Phragmén-Lindelöf. Si costruisce cioè una classe X di funzioni definite in T tale che ogni soluzione del problema, che assuma su FT i dati di Dirichlet di una funzione appartenente a X , e che verifica un'ulteriore limitazione di tipo integrale, appartiene a X . Infine si danno teoremi sia di esistenza che di unicità per soluzioni del problema appartenenti a X .

A conclusione dell'esame dei titoli del concorrente la Commissione rileva che la sua produzione scientifica contiene risultati notevoli e denota una non comune serietà di ricerca. Pertanto la Commissione è ben lieta di dichiarare che il Prof. SILVANO MATARASSO è pienamente degno del Premio e lo propone come vincitore del Concorso.

LA COMMISSIONE

Prof. CARLO MIRANDA
Prof. GIANFRANCO CIMMINO
Prof. CARLO TOLOTTI
Prof. GUIDO STAMPACCHIA
Prof. FEDERICO CAFIERO

I N D I C E

A. CARRELLI, C. LUPONIO, F. PORRECA — Effetti di una magnetizzazione rapida su fili di sostanze ferromagnetiche	pag. 3
A. BIONDI, M. COTUGNO — Effetti di una dieta iperlipidica ed ipoprotidica su alcuni aspetti morfologici del fegato di ratti castrati e sottoposti ad ESH	» 13
M. N. OGUZTÖRELİ — On a nonlinear integral equation	» 17
M. ADINOLFI, G. LAONIGRO, G. BARONE, L. MANGONI — Sintesi di due lattoni decalinici	» 23
A. DI DONATO, A. PARENTE, G. D'ALESSIO — Studio dei ponti disolfurici della RNAasi BS-I con il metodo della elettroforesi in diagonale	» 26
M. ADINOLFI, G. LAONIGRO, L. MANGONI — Regio- e stereoselettività nella riduzione di alcuni epossidi decalinici	» 32
F. CENAMO, A. COLASANTI, A. IANDOLO — Diffrazione di raggi X nei liquidi col metodo di parafo calizzazione e con registrazione fotografica	» 38
F. CENAMO, A. COLASANTI, A. IANDOLO — Diffrazione di raggi X nei liquidi per trasmissione col metodo di focalizzazione e col diffrattometro	» 58
F. CENAMO, E. TARTAGLIONE — Velocità degli ultrasuoni, comprensibilità e viscosità in alcuni miscugli liquidi binari	» 69
D. OLANDA — Quadrangoli di Tits e sistemi rigati	» 81
A. CARRELLI, G. BRESCIA — Dispositivo sperimentale per la determinazione della forma d'immagini fotografiche	» 88
G. MASCOLO, C. PICCIOLI — Sul processo d'idratazione di vetri del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Nota I. Vetri a rapporto $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ fisso	» 95
C. COLELLA, R. AIELLO — Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi dei zeoliti. Nota IV. Studio del sistema: vetro riolitico-idrossido di litio-acqua	» 103
P. RENNO — Un problema di aerotermochimica linearizzata: soluzione e approssimazione asintotica	» 113
V. AMICARELLI, V. SABATELLI — Silicati di calcio idrati sintetizzati a temperatura ambiente in presenza di allumina. Nota I. Silicati di calcio idrati preparati in sospensione acquosa, con rapporto $\frac{\text{calce}}{\text{silice} + \text{allumina}}$ pari a 0,8	» 145

T. NICOLINI — Variazioni progressiva e annuale della flessione laterale del Telescopio Zenitale di Carloforte nell'intervallo 1900-1960	pag. 155
G. TROMBETTI — Su un teorema di prolungamento univoco	» 161
G. COLAPS — Sulle singolarità delle curve algebriche piane	» 183
S. IANUS — Sulle varietà di Cauchy-Riemann	» 191
B. DE LERMA — Relazione sui lavori compiuti dall'Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche durante l'anno 1972	» 197
Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio accademico per le Scienze Biologiche bandito dalla Accad. di Scienze Fisiche e Matemat. di Napoli per l'anno 1972	» 203
Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio accademico per le Scienze Geomineralogiche bandito dalla Accad. di Scienze Fisiche e Matemat. di Napoli per l'anno 1972	» 205
Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio per le Scienze Matematiche bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli per l'anno 1972	» 209

*Finito di stampare
nello Stab. Tip. G. Genovese
Pallonetto S. Chiara, 22 - Napoli
il 30 marzo 1973*

Direttore responsabile: Prof. MICHELE FUIANO

Autorizzazione del Tribunale di Napoli, B/2315 del 14 agosto 1954

