

ANNALI DELLA  
SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA  
*Classe di Scienze*

PIERO GIORGIO BORDONI

**Sulla teoria statistica dei solidi considerati come insiemi di oscillatori**

*Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa, Classe di Scienze 3<sup>e</sup> série, tome 10, n° 3-4 (1956), p. 237-251*

<[http://www.numdam.org/item?id=ASNSP\\_1956\\_3\\_10\\_3-4\\_237\\_0](http://www.numdam.org/item?id=ASNSP_1956_3_10_3-4_237_0)>

© Scuola Normale Superiore, Pisa, 1956, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa, Classe di Scienze » (<http://www.sns.it/it/edizioni/riviste/annaliscienze/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# SULLA TEORIA STATISTICA DEI SOLIDI CONSIDERATI COME INSIEMI DI OSCILLATORI

di PIERO GIORGIO BORDONI (Pisa)

## 1. — Introduzione.

In una nota precedente [1], si è ricavata una relazione teorica tra il coefficiente di Grüneisen

$$(1) \quad \gamma_T = - \left( \frac{\partial \log \nu}{\partial \log V} \right)_T,$$

che ha un significato fondamentale nella teoria statistica dei solidi, ma non è suscettibile di una determinazione diretta, e le variazioni delle autofrequenze ottenute sperimentalmente mediante misure a pressione costante, e caratterizzate dai coefficienti  $\gamma_P$  e  $\beta$ , definiti da

$$(2) \quad \gamma_P = - \left( \frac{\partial \log \nu}{\partial \log V} \right)_P; \quad \beta = - \left( \frac{\partial \log \nu}{\partial T} \right)_P = a \gamma_P$$

dove:  $a = (\partial \log V / \partial T)_P$  è il coefficiente di dilatazione cubica.

Tale relazione è stata ottenuta valendosi in maniera essenziale dell'ipotesi, sinora universalmente accettata, che i valori di  $\gamma_T$  non dipendano dall'ordine dell'autofrequenza, per qualsiasi tipo di vibrazione [2], [3]. Come è stato indicato, essa fornisce valori di  $\gamma_T$  in soddisfacente accordo con quelli ottenuti per altra via, quando al posto di  $\gamma_P$  e di  $\beta$  si sostituiscano i valori sperimentali relativi a vibrazioni estensionali [1].

Si può d'altra parte osservare che vibrazioni di tipo estensionale possono aver luogo in un solido soltanto per frequenze abbastanza basse, e quindi per un numero molto piccolo di modi di vibrazione. Invece l'enorme maggioranza delle frequenze proprie è relativa a vibrazioni di tipo longitudinale e trasversale, cui corrispondono, in base a recenti esperienze, valori di  $\gamma_P$  e di  $\beta$  alquanto diversi tra loro, e differenti anche da quelli relativi alle vibrazioni estensionali [4], [5], [6].

Nella presente nota ci si è proposti di riprendere in maniera sistematica la teoria statistica dei solidi, senza introdurre a priori nessuna ipotesi semplificativa riguardo alla dipendenza del coefficiente di Grüneisen dall'ordine e dal tipo delle autofrequenze.

Si mostra innanzi tutto, come per vibrazioni di uno stesso tipo relative ad un solido policristallino, macroscopicamente omogeneo ed isotropo, i coefficienti  $\gamma_T$ ,  $\gamma_P$  e  $\beta$  risultino effettivamente indipendenti dall'ordine dell'autofrequenza, anche quando si tenga conto della dispersione di velocità che ha luogo alle alte frequenze, secondo la teoria di Brillouin [7]. Ci si può ridurre quindi a tanti valori del coefficiente di Grüneisen quanti sono i tipi di vibrazione, e cioè a due soli valori  $\gamma_T^{(l)}$ ,  $\gamma_T^{(t)}$ , relativi rispettivamente a vibrazioni di tipo longitudinale e trasversale, in quanto, come si è già rilevato, le autofrequenze di tipo diverso sono in numero trascurabile.

Si osserva inoltre che l'equazione di stato dipende da  $\gamma_T^{(l)}$  e  $\gamma_T^{(t)}$  non direttamente, ma soltanto per il tramite della loro media, calcolata in base al numero delle rispettive autofrequenze eccitate. Ad alta temperatura, tale media assume l'espressione semplicissima.

$$(3) \quad \bar{\gamma}_T = \frac{1}{3} \gamma_T^{(l)} + \frac{2}{3} \gamma_T^{(t)}$$

in modo che, in tale campo di temperatura, l'equazione di stato conserva la forma abituale, nella quale però, al posto dell'unico valore di  $\gamma_T$  indipendente dall'ordine e dal tipo delle vibrazioni, figura il valor medio definito dalla (3). Valendosi di tale equazione e ricavando inoltre un'espressione statistica per le variazioni del coefficiente di Poisson, è possibile ottenere in definitiva una relazione che permette di calcolare  $\bar{\gamma}_T$  in funzione dei valori medi  $\bar{\gamma}_P$  o  $\bar{\beta}$  definiti dalle relazioni analoghe alla (3)

$$(4) \quad \bar{\gamma}_P = \frac{1}{3} \gamma_P^{(l)} + \frac{2}{3} \gamma_P^{(t)} = \frac{1}{a} \left[ \frac{1}{3} \beta^{(l)} + \frac{2}{3} \beta^{(t)} \right] = \frac{\bar{\beta}}{a},$$

e direttamente calcolabili in base ai dati sperimentali. Tale relazione risulta più soddisfacente, anche sotto l'aspetto concettuale, di quella sinora nota [1], in quanto in essa intervengono direttamente proprio le autofrequenze che corrispondono alla quasi totalità dei modi di vibrazione del solido.

Sempre valendosi della nuova forma dell'equazione di stato e dei risultati relativi alla dipendenza di  $\bar{\gamma}_T$  dal volume e dalla temperatura, si ricava inoltre un'espressione statistica del coefficiente di dilatazione cubica  $a$ , nella quale si evita l'introduzione di alcune ipotesi semplificative di cui si fa uso abitualmente. L'espressione ottenuta consente tra l'altro di giustificare l'au-

mento lineare di  $\alpha$  con la temperatura che generalmente si osserva aldisopra della temperatura di Debye, e del quale non risultano sinora chiari i motivi fisici.

Si stabilisce infine una relazione tra il valor medio  $\bar{\beta}$  ed il coefficiente  $\beta^{(e)}$  relativo alle vibrazioni estensionali, mostrando come la loro differenza sia sempre abbastanza piccola in tutti i casi fisicamente interessanti e si annulli addirittura quando il coefficiente di Poisson  $\sigma$  assume il valore  $\sigma = 0,232$ .

Sussiste quindi in generale la possibilità, già rilevata in alcuni casi particolari [1], di calcolare in prima approssimazione il coefficiente di Grüneisen mediante i valori sperimentali di  $\beta^{(e)}$ , nonostante il fatto che le vibrazioni estensionali siano in numero trascurabile rispetto alle autofrequenze del tipo longitudinale e trasversale.

## 2. — Indipendenza di $\gamma_T$ , $\gamma_P$ e $\beta$ dall'ordine dell'autofrequenza, per uno stesso tipo di vibrazioni.

In un reticolo ad una dimensione, di passo  $d$ , la velocità di propagazione  $c$  di una perturbazione elastica sinusoidale ha l'espressione:

$$(5) \quad c(a) = c_0 \frac{|\sin \pi a d|}{\pi a d},$$

dove  $a = 1/\lambda$  è l'inverso della lunghezza d'onda, e  $c_0$  è il valore limite cui tende la velocità di fase al tendere all'infinito della lunghezza d'onda [7]. Anche se  $c$  varia con la frequenza  $\nu$  o con  $a$ , sussiste evidentemente la relazione  $c = \lambda \cdot \nu$ , in modo che la (5) si può anche scrivere nella forma

$$(5') \quad c(\nu) = c_0 \frac{|\sin \pi \frac{\nu d}{c}|}{\pi \frac{\nu d}{c}}.$$

La (5') è un'equazione implicita che dà  $c$  in funzione di  $\nu$ . Per  $(\pi \nu d/c) \leq \pi/2$  essa ammette una sola radice reale e positiva, la quale risulta funzione sempre decrescente di  $\nu$ . In particolare la  $c$  raggiunge il suo valore minimo  $c = 2c_0/\pi$  in corrispondenza alla frequenza massima  $\nu_{max} = c_0/\pi d$  per la quale ha senso parlare di propagazione nel reticolo.

Per ogni autofrequenza, la relazione tra la lunghezza d'onda  $\lambda$  e la lunghezza totale  $l$  del reticolo, che è certo un multiplo intero di  $d$ , non dipende dalla velocità di propagazione, ma soltanto dalle condizioni al contorno. Se queste ultime, ad esempio, sono tali che il reticolo debba contenere un

numero intero di semilunghezze d'onda, si ha, per l'autofrequenza di ordine  $n$ :

$$(6) \quad \lambda_n = \frac{2l}{n} = \frac{1}{a_n},$$

e si ricava subito per l'autofrequenza corrispondente

$$(7) \quad \nu_n = \frac{n}{2l} c(a_n).$$

Sostituendo nella (7) il valore di  $c(a_n)$  fornito dalle (5), (6), si ha

$$(8) \quad \nu_n = n \frac{c_0}{2l} \frac{\left| \sin \pi \frac{nd}{2l} \right|}{\pi \frac{nd}{2l}}.$$

Il rapporto  $d/l$  rimane costante quando le dimensioni del reticolo vengono variate secondo un rapporto di similitudine assegnato. Di conseguenza la frequenza  $\nu_n$  differisce dal valore che si avrebbe se  $c$  fosse indipendente dalla frequenza, soltanto per un fattore invariante rispetto alle deformazioni che lasciano il reticolo simile a se stesso. Per deformazioni di questo tipo, e per un certo tipo di vibrazioni, da derivata logaritmica di  $\nu_n$  rispetto al logaritmo delle dimensioni del reticolo non dipende pertanto dall'ordine dell'autofrequenza.

Le considerazioni precedenti possono essere immediatamente estese alle autofrequenze di un solido monoatomico policristallino che sia macroscopicamente omogeneo ed isotropo. Basta osservare che l'orientamento casuale dei singoli grani cristallini, richiesto dalle proprietà indicate, corrisponde necessariamente ad un orientamento anch'esso casuale delle zone di Brillouin relative ad ognuno dei grani. Come si fa nel calcolo del calore specifico dei solidi cristallini [7], [8], si può quindi sostituire, con ottima approssimazione, alle prime zone di Brillouin relative ai diversi grani, le quali sono tutte eguali tra loro, ma hanno orientamento differente, una *zona media*.

Per i più comuni tipi di reticolo, ed in particolare per quelli cubici centrati ed a facce centrate, la prima zona media non differisce sensibilmente da una sfera con raggio  $\bar{d}$  compresa tra i raggi delle sfere iscritta e circoscritta alla prima zona associata al reticolo.

Le relazioni (5) . . . (8) risultano quindi valide *in media* per un solido cristallino del tipo considerato, quando si sostituisca la costante  $\bar{d}$  del reticolo lineare con il valore medio  $\bar{d}$  relativo a tutto il solido. Di conseguenza

per un determinato tipo di vibrazioni e per quelle deformazioni che lasciano il solido macroscopicamente simile a sè stesso, la derivata logaritmica di  $\nu_n$  rispetto al logaritmo del volume non dipende sensibilmente dall'ordine dell'autofrequenza considerata, qualunque sia la trasformazione termodinamica cui si riferisce la derivata. In particolare, per un determinato tipo di vibrazioni  $\gamma_T$  e  $\gamma_P$ , risultano indipendenti dall'ordine dell'autofrequenza. La stessa proprietà sussiste anche per le derivate rispetto alla temperatura  $T$  e quindi ad esempio per  $\beta$ , come è evidente in base alla relazione (2) tra  $\gamma_P$  e  $\beta$ .

### 3. — Relazione generale tra $\bar{\gamma}_T$ e $\bar{\gamma}_P$ .

Se si decompone una trasformazione isobara nel prodotto di una trasformazione isoterma e di una isocora, facendo successivamente tendere a zero l'ampiezza delle singole trasformazioni, si ottiene la relazione [1].

$$(9) \quad \gamma_P = \gamma_T - \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\partial \log \nu}{\partial T} \right)_V$$

valida per ogni tipo di vibrazione.

Sostituendo al posto di  $\nu$ ,  $\nu^{(l)}$  e  $\nu^{(t)}$ , e sommando le relazioni così ottenute, dopo averle moltiplicate rispettivamente per 1/3 e per 2/3, si ha, in base alle definizioni (1) . . . (4).

$$(9') \quad \bar{\gamma}_P = \bar{\gamma}_T - \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \log \nu^{(l)}}{\partial T} \right)_V + \frac{2}{3} \left( \frac{\partial \log \nu^{(t)}}{\partial T} \right)_V \right].$$

Per calcolare le derivate isocore che compaiono nel secondo membro della (9') conviene osservare che, per qualunque tipo di vibrazione, una generica autofrequenza  $\nu$  è legata al modulo elastico  $M$  ed al volume  $V$  dalla relazione [1]:

$$(10) \quad \log \nu = \frac{1}{2} \log M + \frac{1}{6} \log V + \text{cost.}$$

Se al posto di  $M$  si pongono le espressioni relative rispettivamente alle vibrazioni longitudinali e trasversali, la (10) assume la forma:

$$(10') \quad \begin{cases} \log \nu^{(l)} = \frac{1}{2} \log \frac{1}{\chi_T} + \frac{1}{2} \log (1 - \sigma) - \frac{1}{2} \log (1 + \sigma) + \frac{1}{6} \log V + \text{cost.} \\ \log \nu^{(t)} = \frac{1}{2} \log \frac{1}{\chi_T} + \frac{1}{2} \log (1 - 2\sigma) - \frac{1}{2} \log (1 + \sigma) + \frac{1}{6} \log V + \text{cost.} \end{cases}$$

dove  $\chi_T$  è la compressibilità isoterma e  $\sigma$  il coefficiente di Poisson.

Sostituendo le (10') nella (9') si ricava una relazione tra  $\overline{\gamma_P}$  e  $\overline{\gamma_T}$

$$(11) \quad \overline{\gamma_P} = \overline{\gamma_T} - \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \log \frac{1}{\chi_T}}{\partial T} \right)_V - \frac{4 - 5\sigma}{3(1 - \sigma)(1 - 2\sigma)(1 + \sigma)} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V \right],$$

nella quale non compaiono più esplicitamente le autofrequenze, ma i parametri  $\chi_T$  e  $\sigma$  che caratterizzano il comportamento elastico del solido.

La (11) differisce dalla relazione analoga che si ricava attribuendo a  $\gamma_T$  un valore indipendente dal tipo di vibrazione [1], per la presenza del termine che contiene la derivata di  $\sigma$ . Quest'ultima risulta direttamente inaccessibile all'esperienza, a causa della difficoltà di attuare, con sufficiente approssimazione, la condizione  $V = \text{costante}$ , e, d'altra parte, non può neppure essere ricavata dall'equazione di stato dei solidi fornita dalla meccanica statistica in quanto tale equazione caratterizza unicamente le deformazioni che lasciano il solido simile alla sua configurazione di equilibrio naturale. Occorre pertanto una effettiva ipotesi fisico-matematica che permetta di esprimere  $(\partial\sigma/\partial T)_V$  in funzione di qualche altra grandezza caratteristica del solido. Per avviarsi all'introduzione di una simile ipotesi in modo fisicamente soddisfacente conviene innanzi tutto osservare che se si derivano le (10') rispetto a  $T$  a volume costante, e si sottrae la seconda dalla prima, si ricava

$$(12) \quad \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = 2(1 - \sigma)(1 - 2\sigma) \left[ \left( \frac{\partial \log \nu^{(l)}}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial \log \nu^{(t)}}{\partial T} \right)_V \right].$$

La prima delle derivate che compare a secondo membro della (12) può essere espressa mediante  $\gamma_P^{(l)}$ ,  $\gamma_T^{(l)}$  ed  $\alpha$  valendosi della (9); in maniera analoga la seconda derivata può essere espressa in funzione di  $\gamma_P^{(t)}$ ,  $\gamma_T^{(t)}$  ed  $\alpha$ . Se per brevità si pone

$$(13) \quad \begin{cases} \gamma_T^{(l)} - \gamma_T^{(t)} = \delta\gamma_T \\ \gamma_P^{(l)} - \gamma_P^{(t)} = \delta\gamma_P, \\ \beta^{(l)} - \beta^{(t)} = \delta\beta \end{cases}$$

si ottiene in definitiva

$$(14) \quad \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = 2\alpha(1 - \sigma)(1 - 2\sigma)(\delta\gamma_P - \delta\gamma_T).$$

La relazione, tra  $\bar{\gamma}_P$  e  $\bar{\gamma}_T$  assume quindi la forma :

$$(15) \quad \bar{\gamma}_P = \bar{\gamma}_T - \frac{1}{\alpha} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \log 1}{\partial T} \frac{1}{\chi_T} \right)_V - \frac{2}{3} \alpha \frac{4 - 5\sigma}{1 + \sigma} (\delta\gamma_P - \delta\gamma_T) \right]$$

nella quale, al posto di  $(\partial\sigma/\partial T)_V$ , compare la differenza tra i valori di  $\gamma_P$  e  $\gamma_T$  relativi ai diversi tipi di vibrazioni.

#### 4. — Calcolo delle derivate di $\bar{\gamma}_T$ .

La derivata isocora della compressibilità che compare nella relazione (15) tra  $\bar{\gamma}_P$  e  $\bar{\gamma}_T$  può essere calcolata valendosi dell'equazione di stato dei solidi fornita dalla meccanica statistica. Ad alta temperatura tale equazione assume, come è noto, [1] [2] la forma

$$(16) \quad P(V, T) = P_1^{(0)} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right) + P_2^{(0)} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 + \dots - \frac{k T^{3N}}{V} \sum_i \left( \frac{\partial \log \nu_i}{\partial \log V} \right)_T$$

dove  $P$  è la pressione uniforme agente sul solido;  $V_0$  è il valore limite del volume allo zero assoluto ed in assenza di sollecitazioni;  $P_1^{(0)}, P_2^{(0)} \dots$  sono costanti fisiche indipendenti da  $T$  e da  $V$ ;  $k$  è la costante di Boltzmann. Si può osservare che il primo gruppo di termini nel secondo membro della (16) rappresenta la pressione necessaria a produrre una data variazione di volume in assenza di agitazione termica, mentre la sommatoria che va estesa a tutti i  $3N$  modi di vibrazione del solido, rappresenta la pressione di origine termica.

Ricordando che  $N$  autofrequenze corrispondono a vibrazioni di tipo longitudinale per le quali le derivate logaritmiche di  $\nu_i$  hanno il comune valore  $\gamma_T^{(l)}$ , e che  $2N$  autofrequenze corrispondono a vibrazioni di tipo trasversale, con il valore  $\gamma_T^{(t)}$  delle stesse derivate, e tenendo presente la definizione (3) di  $\bar{\gamma}_T$ , la (16) diviene

$$(16') \quad P(V, T) = P_1^{(0)} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right) + P_2^{(0)} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right)^2 + \dots + \frac{3NkT}{V} \bar{\gamma}_T.$$

Dalla (16') si ricava immediatamente l'espressione della compressibilità isoterma in base alla definizione di quest'ultima

$$(17) \quad \frac{1}{\chi_T} = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left\{ \frac{P_1^{(0)}}{V_0} + 2 \frac{P_2^{(0)}}{V_0} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right) + \dots - \frac{3NkT}{V} \left[ \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_T - \frac{\bar{\gamma}_T}{V} \right] \right\}.$$



Per rendere la (17) effettivamente utilizzabile nei calcoli, bisogna innanzi tutto determinare l'espressione della derivata isoterma di  $\bar{\gamma}_T$  rispetto al volume. Inoltre, se si tiene presente la (15), si vede che occorre anche ricavare la derivata isocora della stessa grandezza rispetto a  $T$ .

Come si fa per la pressione, si può ammettere che anche il generico modulo elastico  $M$  sia suscettibile di uno sviluppo in serie rispetto a  $(V_0 - V)/V_0$ , con coefficienti che in generale dipendano da  $T$ . Se ci si limita a considerare i termini del primo ordine, si ha

$$(18) \quad M(V, T) = M_0(T) + M_1(T) \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right).$$

Dalle (1), (10) e (18), si ha allora per qualsiasi autofrequenza

$$(19) \quad \gamma_T = \frac{1}{2} \frac{V}{V_0} \frac{M_1(T)}{M(V, T)} - \frac{1}{6}$$

nonchè :

$$(20) \quad \left( \frac{\partial \gamma_T}{\partial V} \right) = \frac{2\gamma_T^2}{V} + \frac{1}{V} \left[ \frac{4}{3} \gamma_T + \frac{7}{36} \right].$$

Per ottenere una espressione semplice della derivata isocora di  $\gamma_T$  rispetto a  $V$ , si può ulteriormente trascurare la dipendenza dalla temperatura del coefficiente  $M_1(T)$ . Una tale semplificazione appare senz'altro lecita in quanto la derivata da calcolare entra solo in termini piccoli rispetto a quelli in cui interviene invece  $(\partial \gamma_T / \partial V)_T$ .

Nell'ipotesi fatta si ha allora dalla (18)

$$(21) \quad \left( \frac{\partial \gamma_T}{\partial T} \right)_V = - \left( \gamma_T - \frac{1}{6} \right) \left( \frac{\partial \log M}{\partial T} \right)_V.$$

Se si decompone la trasformazione isocora cui è relativa la derivata (21) nel prodotto di una trasformazione isobara e di una trasformazione isoterma, si ha

$$(22) \quad \left( \frac{\partial \log M}{\partial T} \right)_V = \alpha \left( \frac{\partial \log M}{\partial \log V} \right)_P - \alpha \left( \frac{\partial \log M}{\partial \log V} \right)_T.$$

Tenendo inoltre conto delle (1), (2), e derivando la (10) si ottengono le relazioni

$$(23) \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial \log M}{\partial \log V} \right)_P = -2\gamma_P - \frac{1}{3} \\ \left( \frac{\partial \log M}{\partial \log V} \right)_T = -2\gamma_T - \frac{1}{3} \end{cases}$$

che sostituite nella (22) e nella (21), forniscono per la derivata isocora di  $\gamma_T$  l'espressione

$$(24) \quad \left(\frac{\partial \gamma_T}{\partial T}\right)_V = 2 \alpha \gamma_P (\gamma_P - \gamma_T) - \frac{\alpha}{3} (\gamma_P - \gamma_T).$$

Si può osservare che per quasi tutti i solidi per cui si è determinato il valore del coefficiente di Grüneisen esso risulta  $\geq 2$ , mentre si ha sensibilmente  $\gamma_P \simeq 2 \gamma_T$ . Si vede quindi che nella (20) e nella (27) i termini lineari rispetto a  $\gamma_T, \gamma_P$ , sono abbastanza piccoli rispetto a quelli che contengono i prodotti di tali grandezze.

Si possono quindi semplificare tali espressioni ponendo

$$(25) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \gamma_T}{\partial V}\right)_T = \frac{2\gamma_T^2}{V} \\ \left(\frac{\partial \gamma_T}{\partial T}\right)_V = 2 \alpha \gamma_T (\gamma_P - \gamma_T). \end{cases}$$

Si controlla agevolmente che le (25) non differiscono da ciò che si ottiene ammettendo che  $\gamma_T$  dipenda dal volume e dalla temperatura non direttamente ma per il tramite della frequenza, e che anzi si abbia proprio [1]:

$$(26) \quad \gamma_T = \frac{\mathcal{B}}{\nu^2}$$

essendo  $\mathcal{B}$  una costante indipendente da  $T$  e da  $V$ , ma diversa per le singole autofrequenze. L'accordo tra le conseguenze di due ipotesi entrambe fisicamente plausibili e nello stesso tempo tanto diverse come la (18) e la (26) costituisce una efficace conferma della validità delle espressioni ottenute per le derivate del coefficiente di Grüneisen.

Le (25) sono evidentemente valide per qualunque tipo di vibrazione. Tenendo presente la definizione di  $\bar{\gamma}_T$ , si ha subito

$$(27) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V} \left[ \frac{2}{3} \gamma_T^{(0)2} + \frac{4}{3} \gamma_T^{(0)3} \right] \\ \left(\frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3} \alpha \gamma_T^{(0)} (\gamma_P^{(0)} - \gamma_T^{(0)}) + \frac{4}{3} \alpha \gamma_T^{(0)} (\gamma_P^{(0)} - \gamma_T^{(0)}). \end{cases}$$

Conviene però esprimere i secondi membri delle (27) in funzione di  $\bar{\gamma}_T, \bar{\gamma}_P, \delta\gamma_T, \delta\gamma_P$ . Dalle (3), (4) e (13), si ha allora

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_T &= \frac{2}{V} \left[ \bar{\gamma}_T^2 + \frac{6}{27} \delta\gamma_T^2 \right] \\ \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial T} \right)_V &= 2\alpha \left[ \bar{\gamma}_T (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T) + \frac{6}{27} \delta\gamma_T (\delta\gamma_P - \delta\gamma_T) \right]. \end{aligned} \right.$$

I valori di  $\delta\gamma_P$  forniti dell'esperienza risultano sempre abbastanza piccoli rispetto a  $\bar{\gamma}_P$  [6]; d'altra parte tale circostanza, quando si consideri lo schema statistico di un solido, non appare affatto legata in particolare alle trasformazioni isobare ma sembra debba sussistere anche per quelle isoterme, in modo che anche  $\delta\gamma_T$  risulti piccolo rispetto a  $\gamma_T$ . Trascurando quindi i quadrati ed i prodotti di  $\delta\gamma_T$  e  $\delta\gamma_P$  rispetto ai termini dello stesso tipo che contengono  $\gamma_T$  e  $\gamma_P$  le (28) si riducono alla forma semplicissima

$$(28') \quad \left\{ \begin{aligned} \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_T &= \frac{2\bar{\gamma}_T^2}{V} \\ \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial T} \right)_V &= 2\alpha \bar{\gamma}_T (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T) \end{aligned} \right.$$

che può essere direttamente adoperata nel calcolo di  $\chi_T$  e della sua derivata a volume costante.

##### 5. — **Espressione statistica della dilatazione termica.**

Quando si sostituisca la prima delle (28') nella (17) la  $\chi_T$  assume l'espressione

$$(29) \quad \frac{1}{\chi_T} = V \left\{ \frac{P_1^{(0)}}{V_0} + 2 \frac{P_2^{(0)}}{V_0} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right) + \dots - \frac{3 N k T}{V^2} (2 \bar{\gamma}_T^2 - \bar{\gamma}_T) \right\}.$$

Prima di calcolare la derivata isocora di  $\chi_T$  che compare nella relazione (15) tra  $\bar{\gamma}_P$  e  $\bar{\gamma}_T$ , è opportuno ricavare una espressione statistica del coefficiente di dilatazione cubica  $\alpha$ , senza introdurre le ipotesi semplicistiche di

di cui si vale abitualmente, e che nel campo delle alte temperature conducono alla relazione approssimata

$$(30) \quad \alpha = \frac{3 N k \bar{\gamma}_T \chi_T}{V}.$$

Se si derivano, rispetto alla temperatura, ambo i membri dell'equazione di stato nella forma (16'), tenendo costante  $P$ , si ha:

$$(31) \quad 0 = -\frac{P_1^{(0)}}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 2 \frac{P_2^{(0)}}{V_0} \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \dots + \\ + \frac{3 N k}{V} \left[ \bar{\gamma}_T - \frac{\bar{\gamma}_T T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + T \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right].$$

Nella (31) si possono raccogliere i termini che hanno fattore  $(\partial V / \partial T)_P = \alpha \cdot V$ ; conviene inoltre aggiungere e togliere  $3 N k T \alpha (\partial \bar{\gamma}_T / \partial V)_T$  in modo da mettere in evidenza l'espressione di  $\chi_T$  data dalla (29). Osservando infine che è

$$(32) \quad \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial T} \right)_P = \alpha V \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_P$$

nonchè

$$(33) \quad \alpha V \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_P - \alpha V \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial T} \right)_V$$

si ha

$$(34) \quad \alpha = \frac{3 N k \chi_T}{V} \left[ \bar{\gamma}_T + T \left( \frac{\partial \bar{\gamma}_T}{\partial T} \right)_V \right].$$

Mediante la seconda delle (28') si ricava allora l'espressione cercata per il coefficiente di dilatazione cubica

$$(35) \quad \alpha = \frac{3 N k \bar{\gamma}_T \chi_T}{V} \cdot \frac{1}{1 - \frac{6 N k T \bar{\gamma}_T \chi_T}{V} (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T)}.$$

La (35) differisce dalla espressione (30) abitualmente adoperata per la presenza del fattore di correzione crescente con la temperatura  $[1 - 6 N k T \bar{\gamma}_T \chi_T (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T) / V]^{-1}$ , ed è valida esattamente qualunque sia il numero dei termini che si introducono nello sviluppo in serie di  $P$  dato dalla

(16). Tenendo presenti le espressioni (2), (11), (26), è possibile calcolare la derivata a pressione costante di  $\alpha$  rispetto alla temperatura. In via approssimata si ha :

$$(36) \quad \left( \frac{\partial \log \alpha}{\partial T} \right)_P \simeq 4(\beta + \alpha).$$

### 6. — Determinazione di $\bar{\gamma}_T$ in funzione di $\bar{\beta}$ e $\delta\beta$ .

Dall'espressione (29) ottenuta per la compressibilità si ha subito per la sua derivata isocora, tenendo conto della seconda delle (28') :

$$(37) \quad \left( \frac{\partial \log \frac{1}{\chi T}}{\partial T} \right)_V = - \frac{3 N k \bar{\gamma}_T \chi T}{V} [(2 \bar{\gamma}_T - 1) + 2 \alpha T (4 \bar{\gamma}_T - 1) (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T)],$$

nella quale, come era stato indicato, la  $(\partial \gamma_T / \partial T)_V$  figura soltanto in un termine che contiene a fattore  $\alpha T$  e quindi è quasi sempre minore dell'unità.

Se si sostituisce l'espressione trovata nella relazione generale (15) tra  $\bar{\gamma}_P$  e  $\bar{\gamma}_T$ , e si tiene conto della espressione statistica di  $\alpha$  si ha in definitiva

$$(38) \quad \bar{\gamma}_P = \bar{\gamma}_T + \frac{1}{2 + 4 \alpha T (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T)} \left[ (2 \bar{\gamma}_T - 1) + 2 \alpha T (4 \bar{\gamma}_T - 1) (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T) + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \cdot \frac{4 - 5 \sigma}{1 + \sigma} (\delta \gamma_P - \delta \gamma_T) \right].$$

Nella (38) accanto alle grandezze direttamente ricavabili dall'esperienza, come  $\bar{\gamma}_P$ ,  $\delta \gamma_P$ ,  $\alpha$ ,  $T$ ,  $\sigma$ , compaiono le due incognite  $\bar{\gamma}_T$  e  $\delta \gamma_T$ .

Quando si tengano presenti le definizioni (13), lo stesso significato fisico di  $\delta \gamma_P$  e  $\delta \gamma_T$  sembra indicare che i rapporti  $\delta \gamma_T / \bar{\gamma}_T$  e  $\delta \gamma_P / \bar{\gamma}_P$  non possono avere un valore sensibilmente diverso. Come è stato precedentemente annunciato, si può allora introdurre l'ipotesi

$$(39) \quad \frac{\delta \gamma_T}{\bar{\gamma}_T} = \frac{\delta \gamma_P}{\bar{\gamma}_P}$$

ed è quindi possibile eliminare dalla (38) l'incognita  $\delta \gamma_T$ , ottenendo la relazione

$$(40) \quad \bar{\gamma}_P = \bar{\gamma}_T + \frac{1}{2 + 4 \alpha T (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T)} \left[ (2 \bar{\gamma}_T - 1) + 2 \alpha T (4 \bar{\gamma}_T - 1) (\bar{\gamma}_P - \bar{\gamma}_T) + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \cdot \frac{4 - 5 \sigma}{1 + \sigma} \delta \gamma_P \left( 1 - \frac{\bar{\gamma}_T}{\bar{\gamma}_P} \right) \right],$$

che determina  $\bar{\gamma}_T$  in funzione di grandezze i cui valori possono essere ottenuti sperimentalmente. Si può inoltre osservare che l'eventuale errore dovuto all'introduzione dell'ipotesi (39) risulta in ogni caso abbastanza piccolo in quanto il termine contenente  $\delta \gamma_T$  è certo molto minore di quello che contiene  $(2\bar{\gamma}_T - 1)$ .

Quando si risolve la (40) rispetto a  $\bar{\gamma}_T$ ; al posto di  $\bar{\gamma}_P$  conviene far comparire  $\bar{\beta}$  che è fornito direttamente dall'esperienza. Ponendo inoltre per brevità

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{2}{3} \cdot \frac{4 - 5\sigma}{1 + \sigma} \left( 1 - \frac{\bar{\gamma}_T}{\bar{\gamma}_P} \right) \\
 a &= \frac{1 + \left( 4\bar{\beta} + \frac{\alpha}{2} - m \cdot \delta\beta \right) T}{6\alpha T} \\
 b &= \frac{\bar{\beta} [1 + (2\bar{\beta} + \alpha - 2m \cdot \delta\beta) T] + \alpha - 2m\delta\beta}{6\alpha^2 T}
 \end{aligned}
 \tag{41}$$

L'espressione di  $\bar{\gamma}_T$  si riduce a

$$\bar{\gamma}_T = a - \sqrt{a^2 - b}.
 \tag{42}$$

Si possono semplificare notevolmente le (41), (42), osservando che dalle misure sinora effettuate [6] sembra lecito trascurare, almeno in prima approssimazione, la differenza  $(\alpha - 2m\delta\beta)$  rispetto a  $\bar{\beta}$ .

Dalle (41), (42), si ottiene allora per  $\bar{\gamma}_T$  l'espressione

$$\bar{\gamma}_T = \frac{1 + 4\bar{\beta}T}{6\alpha T} - \sqrt{\left( \frac{1 + 4\bar{\beta}T}{6\alpha T} \right)^2 - \frac{\bar{\beta}}{\alpha} \frac{1 + 2\bar{\beta}T}{6\alpha T}},
 \tag{41'}$$

che si riduce a quella relativa all'ipotesi di un unico valore di  $\gamma_T$  e  $\gamma_P$  indipendente dal tipo di vibrazioni [1], quando  $\beta T$  sia piccolo rispetto all'unità, ed  $\alpha$  sia trascurabile rispetto a  $\bar{\beta}$ .

Resta infine da esaminare la possibilità di servirsi dei dati sperimentali relativi alle vibrazioni estensionali, anzichè di quelli relativi alle vibrazioni longitudinali e trasversali, la cui determinazione risulta sempre più laboriosa ed in generale anche più difficile. Per ricavare rapidamente una relazione tra  $\bar{\beta}$ ,  $\delta\beta$  e  $\beta^{(e)}$ , conviene considerare le espressioni delle velocità  $c^{(l)}$ ,  $c^{(t)}$ , e  $c^{(e)}$  relative ai tre tipi di onde, in funzione dei parametri di Lamé  $\lambda$  e  $\mu$  e della

densità  $\rho$ . Dalle relazioni ben note

$$(43) \quad c^{(l)^2} = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho}; \quad c^{(t)^2} = \frac{\mu}{\rho};$$

$$c^{(e)^2} = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}$$

si ha subito

$$(43') \quad -\log c^{(e)} = -\log c^{(t)} - \frac{1}{2} \log (3c^{(l)^2} - 4c^{(t)^2}) + \frac{1}{2} \log (c^{(l)^2} - c^{(t)^2}).$$

Indicando con  $\beta'$  la derivata isobara di  $-\log c$  rispetto a  $T$ , si ha con ovvio significato dei simboli

$$(44) \quad \frac{\beta^{(l)'} - \beta^{(e)'}}{\beta^{(l)'} - \beta^{(t)'}} = \frac{\mu}{\lambda + \mu} \frac{\lambda + 2\mu}{3\lambda + 2\mu} \geq 0.$$

Si può inoltre osservare che in base alla (7), le  $\beta'$  differiscono dalle  $\beta$  soltanto per una costante additiva indipendente dal tipo di vibrazioni. La (44) sussiste quindi anche per le  $\beta$ ; sostituendo allora alle velocità le loro espressioni in funzione di  $\sigma$  e  $\chi_T$  e tenendo conto delle definizioni di  $\bar{\beta}$  e  $\delta\beta$  si ottiene in definitiva

$$(45) \quad \beta^{(e)} = \bar{\beta} - \delta\beta \frac{2 - 10\sigma + 6\sigma^2}{3(1 + \sigma)}.$$

Per tutti i solidi su cui sono state effettuate misure,  $\delta\beta$  risulta positivo; di conseguenza quando il coefficiente di Poisson soddisfa alla diseuguaglianza

$$(46) \quad \sigma \geq \frac{5 - \sqrt{13}}{6} = 0,232$$

si ha anche

$$(47) \quad \beta^{(e)} \geq \bar{\beta}.$$

In ogni caso  $\beta^{(e)}$  e  $\bar{\beta}$  risultano però abbastanza prossime tra di loro in quanto la loro differenza non può superare  $\delta\beta/3$ , quando sia soddisfatta la (46). D'altra parte, tenendo conto della (42) e trascurando le differenze  $\alpha - 2m\delta\beta$  rispetto a  $\bar{\beta}$ , il valore di  $\bar{\gamma}_T$  risulta funzione crescente di  $\bar{\beta}$ . Se al posto di quest'ultima si sostituisce  $\beta^{(e)}$  si ottengono quindi valori approssimati per eccesso, ogni volta che il coefficiente di Poisson superi il valore indicato nella (46) e cioè in quasi tutti i casi di effettivo interesse fisico.

B I B L I O G R A F I A

- [1] P. G. BORDONI - *Dipendenza delle autofrequenze di un solido dalla temperatura e dal volume, secondo la Meccanica Statistica.* « Nuovo Cimento » 10, 268, (1953).
- [2] J. C. SLATER - *Introduction to Chemical Physics*, Mc Graw-Hill Ed. New York, (1939).
- [3] F. SEITZ - *Modern Theory of solids.* Mc Graw-Hill Ed. New York, (1943).
- [4] P. G. BORDONI-M. NUOVO - *Misure di velocità delle onde elastiche nei solidi a temperatura elevata.* « Nuovo Cimento » 10, 386, (1953).
- [5] P. G. BORDONI-M. NUOVO - *Tangential Modulus in some Metals near the Melting Point* « Nuovo Cimento » 1, 155, (1955).
- [6] P. G. BORDONI - M. NUOVO - *Misure di autofrequenze mediante trasduttori elettromeccanici accordati.* (in stampa).
- [7] L. BRILLOUIN - *Wave Propagation in periodic Structures* Mc Graw-Hill Ed., New York, (1946).
- [8] L. BRILLOUIN - *Les tenseurs en Mecanique et en Elasticité* Dover Ed., New York, (1944).