

PHYSIQUE STATISTIQUE - CORRIGÉ DU TD 2

Deux applications

19 décembre 2006

I - Paramagnétisme et ferromagnétisme

1. Le système considéré étant constitué d'un nombre fixe d'atomes en contact avec un thermostat, le traitement du problème dans le formalisme canonique s'impose. Les particules étant indépendantes et discernables puisque fixées aux nœuds d'un réseau cristallin, on peut factoriser la fonction de partition

$$Z = z^N \quad \text{avec} \quad z = \sum_{s=-S}^S \exp\left(\frac{\gamma B_0 s}{k_B T}\right) = \sum_{s=-S}^S e^{\alpha s} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\gamma B_0}{k_B T} = \gamma B_0 \beta.$$

La somme apparaissant dans l'expression de la fonction de partition individuelle z porte sur les $(2S + 1)$ valeurs possibles du spin, de $-S$ à S . Elle se calcule aisément,

$$z = e^{\alpha S} \sum_{s=0}^{2S} (e^{-\alpha})^s = e^{\alpha S} \frac{e^{-\alpha(2S+1)} - 1}{e^{-\alpha} - 1} = e^{\alpha S} e^{-\alpha(S+1/2)} e^{\alpha/2} \frac{\sinh\left[\alpha\left(S + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right)}.$$

En réécrivant cette expression avec les paramètres du problème, on a

$$z = \frac{\sinh\left[\frac{\gamma B_0}{k_B T} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{\gamma B_0}{2k_B T}\right)} \quad \text{et} \quad Z = \left\{ \frac{\sinh\left[\frac{\gamma B_0}{k_B T} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{\gamma B_0}{2k_B T}\right)} \right\}^N.$$

L'énergie libre est alors $F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln z$, soit

$$F = -N k_B T \ln \left\{ \frac{\sinh\left[\frac{\gamma B_0}{k_B T} \left(S + \frac{1}{2}\right)\right]}{\sinh\left(\frac{\gamma B_0}{2k_B T}\right)} \right\}.$$

L'aimantation est le moment magnétique moyen par unité de volume, soit

$$M = \frac{1}{V} \overline{\mathcal{M}} = \frac{1}{V Z} \sum_{|l\rangle} \mathcal{M}_l \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right) \quad \text{or} \quad \mathcal{M}_l = -\frac{\partial E_l}{\partial B_0} \quad \text{d'après l'hamiltonien } H = -\mathcal{M} \cdot \mathbf{B}_0.$$

Par conséquent, en dérivant la fonction de partition par rapport au champ, on a

$$\frac{\partial Z}{\partial B_0} = \frac{\partial}{\partial B_0} \left[\sum_{|l\rangle} \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right) \right] = -\frac{1}{k_B T} \sum_{|l\rangle} \frac{\partial E_l}{\partial B_0} \exp\left(-\frac{E_l}{k_B T}\right) = \frac{M V Z}{k_B T},$$

et l'aimantation se calcule donc à partir de

$$M = \frac{k_B T}{VZ} \frac{\partial Z}{\partial B_0} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B_0}.$$

Pour calculer explicitement l'aimantation, on remarque que

$$\frac{\partial}{\partial x} \{\ln[\sinh(\lambda x)]\} = \lambda \coth(\lambda x), \quad \text{et donc} \quad \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \ln \left[\frac{\sinh(\lambda x)}{\sinh(\mu x)} \right] \right\} = \lambda \coth(\lambda x) - \mu \coth(\mu x).$$

L'expression trouvée plus haut pour l'énergie libre donne donc

$$M = \frac{Nk_B T}{V} \left\{ \frac{\gamma}{k_B T} \left(S + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\frac{\gamma B_0}{k_B T} \left(S + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{\gamma}{2k_B T} \coth \left(\frac{\gamma B_0}{2k_B T} \right) \right\}$$

soit, en simplifiant,

$$\boxed{M = \frac{N\gamma S}{V} B_S \left(\frac{\gamma B_0 S}{k_B T} \right)} \quad \text{avec} \quad \boxed{B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[x \left(1 + \frac{1}{2J} \right) \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)}.$$

La fonction $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin d'ordre J , qui tend vers zéro pour $x \rightarrow 0$, c'est-à-dire ici en champ faible ou à haute température, et vers 1 lorsque $x \rightarrow \infty$ (champ fort ou basse température). Dans cette dernière limite, tous les moments magnétiques sont alignés avec le champ extérieur appliqué. Pour $J \rightarrow \infty$, $B_\infty(x) = \coth(x) - (1/x)$.

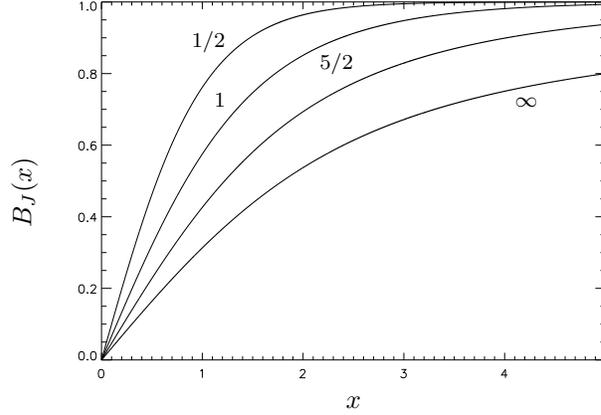


Figure 1.1: Fonction de Brillouin d'ordre J , pour différentes valeurs de J .

L'énergie moyenne du système est donnée par

$$\bar{E} = \sum_{|l\rangle} E_l P_l = - \sum_{|l\rangle} \mathcal{M}_l B_0 P_l = -\bar{\mathcal{M}} B_0 = -M V B_0$$

et par conséquent, en utilisant l'expression de l'aimantation,

$$\boxed{\bar{E} = -N\gamma B_0 S B_S \left(\frac{\gamma B_0 S}{k_B T} \right)}.$$

L'entropie du système est donnée quant à elle par

$$\boxed{S = \frac{\bar{E} - F}{T} = Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{\sinh \left[\frac{\gamma B_0}{k_B T} \left(S + \frac{1}{2} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{\gamma B_0}{2k_B T} \right)} \right] - \frac{\gamma B_0 S}{k_B T} B_S \left(\frac{\gamma B_0 S}{k_B T} \right) \right\}}.$$

Pour représenter l'entropie en fonction de la température et du champ magnétique extérieur, on écrit

$$\frac{S}{Nk_B} = \ln \left\{ \frac{\sinh \left[x \left(1 + \frac{1}{2S} \right) \right]}{\sinh \left(\frac{x}{2S} \right)} \right\} - xB_S(x) \quad \text{avec} \quad x = \frac{\gamma B_0 S}{k_B T}.$$

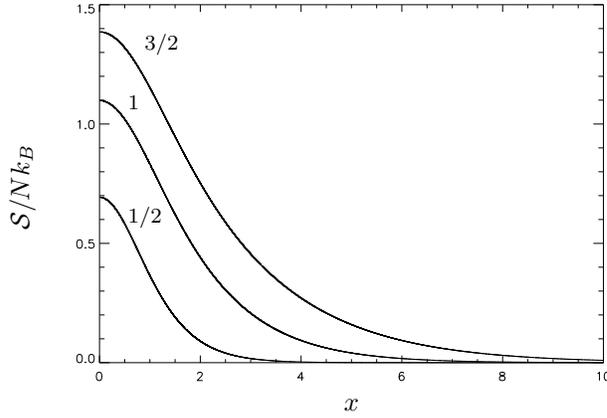


Figure 1.2: Entropie du cristal paramagnétique pour différentes valeurs du spin S .

On peut vérifier sans grande difficulté que dans la limite de champ fort, ou de basse température, c'est-à-dire pour $x = B_0/T \rightarrow \infty$, l'entropie tend vers zéro. Tous les moments magnétiques étant alignés sur le champ extérieur, le système est entièrement déterminé microscopiquement. Inversement, dans la limite $x \rightarrow 0$, on trouve $S = Nk_B \ln(2S + 1)$.

Signalons enfin que le fait que l'entropie ne dépend de B_0 et T que par le rapport B_0/T est à la base du refroidissement par désaimantation adiabatique: En procédant à une diminution lente du champ extérieur appliqué à un système paramagnétique isolé thermiquement, l'entropie reste constante et la température diminue. Il est nécessaire de partir de températures déjà très basses, de l'ordre du kelvin, mais cette méthode permet d'atteindre quelques millikelvins.

2. Si l'on considère deux moments magnétiques μ (dont la valeur est de l'ordre du magnéton de Bohr) séparés par une distance r (de l'ordre de l'angström), leur énergie d'interaction dipolaire est de la forme

$$E_{\text{mag}} \sim \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3} \approx 10^{-7} \times \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,054 \cdot 10^{-34}}{2 \times 9,1 \cdot 10^{-31}} \right)^2 \times 10^{30} \approx 8,5 \cdot 10^{-24} \text{ J} \approx 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

Or cette énergie ne pourrait "geler" le système dans l'état ferromagnétique que si elle est supérieure à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$. Cela donne un ordre de grandeur de la température de transition ferromagnétique-paramagnétique

$$T_c \sim \frac{E_{\text{mag}}}{k_B} \sim \frac{8,5 \cdot 10^{-24}}{1,38 \cdot 10^{-23}} \approx 0,62 \text{ K}.$$

Or les températures de transition effectivement observées sont plutôt de l'ordre de quelques centaines de kelvins. Il faut donc chercher ailleurs l'origine physique du couplage.

En fait, il existe une interaction beaucoup plus forte entre les spins, d'origine quantique, appelée interaction d'échange. Elle est due à la répulsion coulombienne entre les deux électrons, couplée au principe d'exclusion de Pauli. Considérons deux électrons 1 et 2. Leur fonction d'onde commune peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde orbitale et d'une fonction d'onde de spin,

$$\psi(1, 2) = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_s(1, 2).$$

Les électrons étant des fermions, la fonction ψ est antisymétrique. Par conséquent, si les spins sont parallèles, la fonction d'onde orbitale ϕ doit être antisymétrique, et si les spins sont antiparallèles, elle doit être symétrique. Dans le premier cas, ϕ devient très petite quand les électrons se rapprochent ($\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$), mais dans le cas contraire, les deux électrons peuvent se rapprocher sans être gênés. Ainsi deux spins parallèles seront rarement voisins: leur énergie d'interaction coulombienne (positive puisqu'ils sont de même charge) sera donc en moyenne plus faible que celle de deux électrons de spins antiparallèles. Cette différence d'énergie, de l'ordre de l'eV, est équivalente à une force entre les spins qu'on peut représenter par l'hamiltonien d'interaction de Heisenberg. Le coefficient de couplage J est appelé *intégrale d'échange*.

3. Considérons un site particulier k du réseau de spins et isolons la partie H_k de l'hamiltonien de Heisenberg qui fait intervenir le spins \mathbf{S}_k ,

$$H_k = - \left[\gamma \mathbf{B}_0 + J \sum_{j \in v(k)} \mathbf{S}_j \right] \cdot \mathbf{S}_k = -\gamma \mathbf{B}_k \cdot \mathbf{S}_k \quad \text{avec} \quad \mathbf{B}_k = \mathbf{B}_0 + \frac{J}{\gamma} \sum_{j \in v(k)} \mathbf{S}_j.$$

\mathbf{B}_k est le champ effectif vu par le spin k . Il est composé du champ extérieur appliqué \mathbf{B}_0 et du *champ moléculaire* qui traduit l'influence des autres sites sur k . L'approximation de champ moyen consiste à négliger les fluctuations de ce champ moléculaire, et à le remplacer par sa valeur moyenne, qui est

$$\overline{\mathbf{B}_{\text{mol}}} = \frac{J}{\gamma} \sum_{j \in v(k)} \overline{\mathbf{S}_j} = \frac{pJ}{\gamma} \overline{\mathbf{S}} \quad \text{or} \quad \mathbf{M} = \frac{N\gamma}{V} \overline{\mathbf{S}} \quad \text{donc} \quad \overline{\mathbf{B}_{\text{mol}}} = \frac{pJV}{N\gamma^2} \mathbf{M}.$$

Le champ magnétique effectivement vu par chaque site du cristal est donc

$$\boxed{\mathbf{B}_e = \mathbf{B}_0 + \frac{pJV}{N\gamma^2} \mathbf{M}}.$$

Dans l'approximation de champ moyen, chacun des spins du cristal est donc soumis au même champ \mathbf{B}_e et on est donc ramenés au problème de N spins indépendants dans un champ extérieur, à la différence que celui-ci est cette fois fonction de l'aimantation.

Pour écrire l'hamiltonien de Heisenberg dans cette approximation, il faut faire attention à la sommation sur les paires de plus proches voisins. En effet, pour ne pas compter deux fois la même paire, on a

$$\sum_{(i,j)_v} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in v(i)} \quad \text{et donc} \quad H = -\gamma \left[\mathbf{B}_0 \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i + \frac{J}{2\gamma} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in v(i)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right].$$

Comme le système est semblable à un ensemble de spins indépendants dans le champ \mathbf{B}_e son hamiltonien H est, à une constante près, celui H_e correspondant à ce système de N spins indépendants

$$H = \underbrace{-\gamma \mathbf{B}_e \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i}_{H_e} + \underbrace{\frac{pJV}{N\gamma} \mathbf{M} \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i - \frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in v(i)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}_{K},$$

K étant donc nécessairement une constante. On la détermine en écrivant qu'elle est égale à sa valeur moyenne, soit

$$K = \frac{pJV}{N\gamma} \mathbf{M} \cdot \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{S}_i} - \frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in v(i)} \overline{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j} = NpJ \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2 - \frac{NpJ}{2} \overline{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j} = \frac{NpJ}{2} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2,$$

car en champ moyen les spins sont indépendants, et la valeur moyenne du produit scalaire est donc égale au produit scalaire des valeurs moyennes. Finalement, on a

$$H = -\gamma \mathbf{B}_e \cdot \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i + \frac{NpJ}{2} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2.$$

Contrairement au cas de N spins véritablement indépendants, la constante K est ici essentielle, car elle dépend de l'aimantation, c'est-à-dire d'une inconnue du problème. Le principe de l'approximation est de calculer les grandeurs du système comme si l'aimantation était donnée, mais celle-ci est en réalité une variable interne qui s'ajuste de telle manière que l'énergie libre soit minimale à l'équilibre.

En écrivant l'hamiltonien sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\gamma \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{S}_i + \frac{pJ}{2} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2 \right],$$

la fonction de partition se factorise comme $Z = z^N$, avec z la fonction de partition pour un seul spin. Celui-ci ne peut être que dans deux états, donc

$$z = \exp \left[\frac{\gamma B_e}{2k_B T} - \frac{pJ}{2k_B T} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{\gamma B_e}{2k_B T} - \frac{pJ}{2k_B T} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2 \right]$$

On en déduit que

$$Z = \left\{ 2 \cosh \left(\frac{\gamma B_e}{2k_B T} \right) \exp \left[-\frac{pJ}{2k_B T} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2 \right] \right\}^N.$$

L'énergie libre se calcule alors directement par $F = -k_B T \ln Z$,

$$F = -Nk_B T \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{\gamma}{2k_B T} \left(B_0 + \frac{pJV}{N\gamma^2} M \right) \right] \right\} + \frac{NpJ}{2} \left(\frac{MV}{N\gamma} \right)^2.$$

L'aimantation à l'équilibre est celle qui minimise l'énergie libre, donc

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0 \quad \rightarrow \quad -\frac{pJV}{2\gamma} \tanh \left[\frac{\gamma}{2k_B T} \left(B_0 + \frac{pJV}{N\gamma^2} M \right) \right] + NpJM \left(\frac{V}{N\gamma} \right)^2 = 0,$$

ce qu'on peut réécrire sous la forme autocohérente

$$M = \frac{N\gamma}{2V} \tanh \left[\frac{\gamma}{2k_B T} \left(B_0 + \frac{pJV}{N\gamma^2} M \right) \right].$$

On aurait obtenu cette même équation directement à partir de la formule donnant, dans le **1**, l'aimantation d'un système de N spins 1/2 indépendants dans un champ extérieur appliqué, à condition de prendre, pour ce dernier, le champ moyen \mathbf{B}_e .

4. On se place en champ nul, soit $B_0 = 0$. L'équation implicite de l'aimantation donne alors

$$\frac{M}{M_\infty} = \tanh \left[\frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \right] \quad \text{avec} \quad M_\infty = \frac{N\gamma}{2V} \quad \text{et} \quad T_c = \frac{pJ}{4k_B}.$$

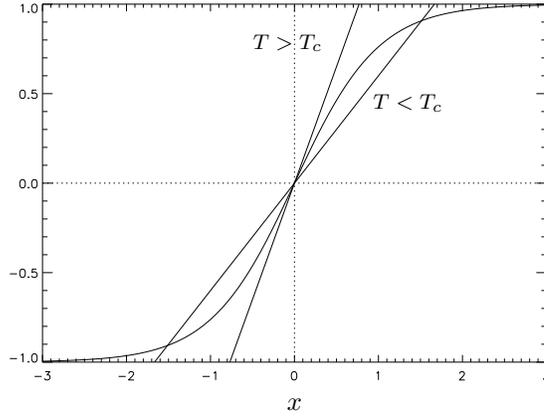


Figure 1.3: Résolution graphique de l'équation implicite donnant l'aimantation en champ nul.

M_∞ est l'aimantation du système lorsque tous les spins sont alignés. On va résoudre cette équation graphiquement en posant

$$x = \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \quad \text{solution de} \quad \frac{T}{T_c} x = \tanh x$$

L'aimantation M est telle que x est donné par les intersections de deux courbes, comme indiqué sur la figure. On a toujours la solution $M = 0$, mais lorsque $T < T_c$ on a également deux solutions symétriques et non nulles, M_0 et $-M_0$. Examinons la forme de l'énergie libre en fonction de l'aimantation

$$F = -Nk_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \right) \right] + \frac{NpJ}{8} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 = -Nk_B T \left[\ln (2 \cosh x) - \frac{1}{2} \frac{T}{T_c} x^2 \right]$$

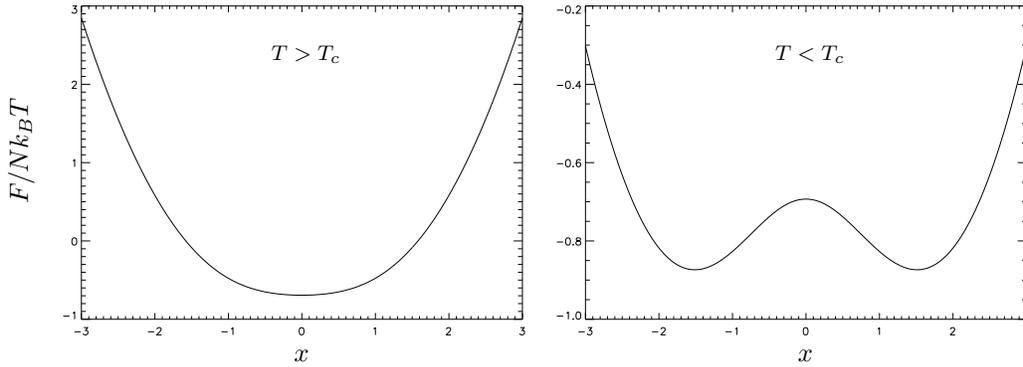


Figure 1.4: Allure de l'énergie libre en fonction du paramètre x en champ nul.

On constate que pour $T > T_c$, la seule solution $M = 0$ est bien stable, tandis que pour $T < T_c$ cette solution est instable et les solutions non nulles $\pm M_0$ sont stables. T_c sépare donc les régimes ferromagnétique et paramagnétique, c'est la température de Curie.

Au voisinage de cette température, tout en supposant que $T < T_c$, l'aimantation M est donnée par la solution x non nulle de l'équation implicite, et cette solution est proche de $x = 0$. On peut donc faire un

développement limité de l'équation

$$\frac{T}{T_c}x \approx x - \frac{x^3}{3} \quad \text{donc} \quad \boxed{x \approx \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{M}{M_\infty} \approx \frac{T}{T_c} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}}.$$

L'énergie moyenne se calcule à partir de la fonction de partition puisque

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \left[2 \cosh \left(k_B T_c \beta \frac{M}{M_\infty} \right) \right] - \frac{k_B T_c}{2} \beta \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 \right\}.$$

Pour effectuer la dérivation de $\ln z$, il faut remarquer que, bien que M dépende de la température, et donc de β , la condition d'équilibre implique que le terme de dérivée par rapport à M est nul. On peut donc calculer \bar{E} en dérivant uniquement par rapport à la dépendance explicite en β ,

$$\bar{E} = -N k_B T_c \frac{M}{M_\infty} \tanh \left(k_B T_c \beta \frac{M}{M_\infty} \right) + \frac{N k_B T_c}{2} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 = -N k_B T_c \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 + \frac{N k_B T_c}{2} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2,$$

en utilisant l'équation implicite donnant l'aimantation. On en conclut que

$$\boxed{\bar{E} = -\frac{N k_B T_c}{2} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2 = -\frac{N p J}{8} \left(\frac{M}{M_\infty} \right)^2}.$$

L'énergie est donc nulle à $T > T_c$ et négative pour $T < T_c$.

5. En champ non nul, l'équation implicite donnant l'aimantation devient

$$\frac{M}{M_\infty} = \tanh \left[\frac{\gamma B_0}{2k_B T} + \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \right] \quad \text{et donc} \quad \tanh x = \frac{T}{T_c} x - \frac{\gamma B_0}{2k_B T_c} \quad \text{avec} \quad x = \frac{\gamma B_0}{2k_B T} + \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty}.$$

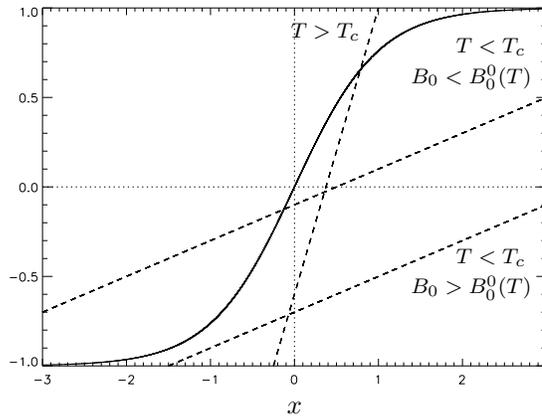


Figure 1.5: Résolution graphique de l'équation implicite donnant l'aimantation en champ non nul.

Le problème étant symétrique dans le changement $B_0 \rightarrow -B_0$ il suffit d'étudier le cas $B_0 > 0$, ce qu'on fait dans la suite. Lorsque $T > T_c$, la pente de la droite est supérieure à celle de la tangente hyperbolique en tous points. Par conséquent, il y a toujours un et un seul point d'intersection. Si l'on fait varier le champ à température constante, on constate que l'aimantation tend vers M_∞ quand le champ augmente. Lorsque $T < T_c$, la pente de la droite est cette fois inférieure à la pente de la tangente hyperbolique à l'origine, mais toujours supérieure à la pente de la tangente hyperbolique lorsque $|x| \rightarrow \infty$. Deux

cas sont alors à considérer: en champ fort ($B_0 > B_0^0(T)$), il n'y a qu'un point d'intersection, mais en champ plus faible, deux autres points d'intersection apparaissent, qui correspondent à des équilibres stables du système, la solution intermédiaire étant instable. Pour $B_0 > 0$, le minimum de l'énergie libre correspondant à une aimantation positive est inférieur à celui correspondant à une aimantation négative, et il fixe donc l'aimantation du système à l'équilibre.

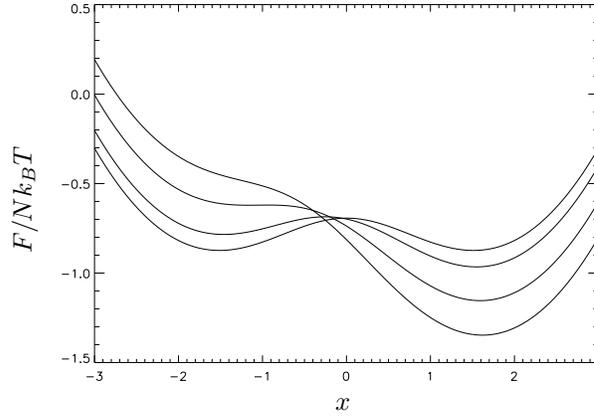


Figure 1.6: Allure de l'énergie libre en fonction du paramètre x , en champ non nul. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs du champ B_0 , et sont de plus en plus asymétriques au fur et à mesure que B_0 augmente.

II - Capacité calorifique des solides

1. La question posée revient à demander combien il existe de façons de choisir les $3N$ nombres quantiques $\{n_i\}$ de façon que

$$\sum_{i=1}^{3N} n_i = M \quad \text{puisque} \quad E = -NE_0 + \sum_{i=1}^{3N} \epsilon_i = -NE_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = -NE_0 + \left[\left(\sum_{i=1}^{3N} n_i \right) + \frac{3N}{2} \right] \hbar\omega.$$

On a donc M quanta d'énergie à distribuer sur $3N$ oscillateurs. Autrement dit, si l'on représente ces quanta comme des billes séparées par des parois délimitant les oscillateurs, cela revient à choisir les positions de $3N - 1$ parois et de M quanta, comme indiqué sur la figure. On doit donc choisir, parmi $M + 3N - 1$ positions, lesquelles sont occupées par des parois - ou par des quanta, ce qui revient au même. Le nombre de choix possibles est donc

$$C_{3N-1+M}^M = C_{3N-1+M}^{3N-1} = \frac{(3N-1+M)!}{(3N-1)!M!}.$$

L'entropie microcanonique est alors, en utilisant l'approximation de Stirling pour $N \gg 1$ et $M \gg 1$,

$$S = k_B \ln \left[\frac{(3N-1+M)!}{(3N-1)!M!} \right] \approx k_B [(3N-1+M) \ln(3N-1+M) - (3N-1) \ln(3N-1) - M \ln M]$$

qu'on peut réécrire sous la forme

$$S \approx k_B [(3N+M) \ln(3N+M) - 3N \ln(3N) - M \ln M].$$

2. La température microcanonique se calcule à partir de l'entropie microcanonique

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{k_B}{\hbar\omega} [\ln(3N+M) - \ln M],$$

ce qui donne

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \left[\ln \left(\frac{E + NE_0}{\hbar\omega} + \frac{3N}{2} \right) - \ln \left(\frac{E + NE_0}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} \right) \right]}.$$

On en tire une équation sur l'énergie E en fonction de N et T ,

$$\frac{\frac{E + NE_0}{\hbar\omega} + \frac{3N}{2}}{\frac{E + NE_0}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2}} = \exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \quad \text{donc} \quad \boxed{E = -NE_0 + \frac{3N\hbar\omega}{2} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}.$$

La capacité calorifique s'en tire directement, avec $(\coth x)' = 1 - \coth^2 x = -\sinh^{-2} x$,

$$\boxed{C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left[\sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right]^2}}.$$

On définit la température d'Einstein T_E par $k_B T_E = \hbar\omega$, de sorte qu'on peut écrire

$$\boxed{E = N \left[-E_0 + \frac{3k_B T_E}{2} \coth \left(\frac{T_E}{2T} \right) \right]} \quad \text{et} \quad \boxed{C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\left[\sinh \left(\frac{T_E}{2T} \right) \right]^2}}.$$

À haute température, on peut remplacer, dans l'expression de la capacité calorifique, le sinus hyperbolique par son argument, de sorte qu'on obtient la loi de Dulong-Petit, à savoir $C_V \approx 3Nk_B$. Cette loi empirique est en fait une conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie lorsque le système est décrit par la mécanique classique: chaque oscillateur apporte une énergie $k_B T$, de sorte que $C_V = 3Nk_B$.

À basse température, on a

$$\boxed{C_V \approx 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{T_E}{T} \right)}.$$

La capacité calorifique tend donc vers zéro de façon exponentielle lorsque $T \rightarrow 0$. Or expérimentalement, ce n'est pas ce qu'on observe, puisque $C_V \propto T^3$ à basse température. Le modèle d'Einstein est donc pris en défaut dans ce régime. La raison profonde en est l'existence d'un quantum d'excitation $\hbar\omega$ non nul, qui intervient dans l'exponentielle comme rapport des populations des deux plus bas niveaux d'énergie, qu'on peut considérer seuls à basse température. Réciproquement, si l'on veut retrouver le comportement en loi de puissance observé, il est nécessaire que le spectre des niveaux de basse énergie soit continu à basse température. Ceci sera possible, comme on va le voir, si l'on tient compte du fait que les oscillateurs sont couplés, et que par conséquent leurs modes de vibrations sont modifiés par rapport au cas d'oscillateurs indépendants.

3. Chaque atome de la chaîne est soumis à deux forces élastiques exercées par ses voisins, proportionnelles à l'écart relatif par rapport aux positions d'équilibre

$$F_{n+1 \rightarrow n} = -k(u_n - u_{n+1}) \quad \text{et} \quad F_{n-1 \rightarrow n} = -k(u_n - u_{n-1}).$$

On a donc, en utilisant le principe fondamental de la dynamique

$$\boxed{m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -k(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})},$$

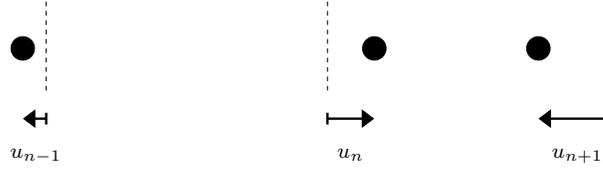


Figure 2.1: Allure de l'énergie libre en fonction du paramètre x , en champ non nul. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs du champ B_0 , et sont de plus en plus asymétriques au fur et à mesure que B_0 augmente.

dont on va chercher une solution sous la forme indiquée

$$u_n = u_q \exp [i(qnd - \omega t)] \implies \omega^2 = \omega_0^2 [2 - \exp (iqd) - \exp (-iqd)] \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

On en déduit directement que $\omega^2 = 2\omega_0^2 [1 - \cos (qd)]$, soit, puisque $1 - \cos (2x) = 2 \sin^2 x$,

$$\boxed{\omega = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{qd}{2} \right) \right|}.$$

Les conditions aux limites périodiques imposent que $u_{N+1} = u_1$ et par conséquent

$$u_q \exp [i(q(N+1)d - \omega t)] = u_q \exp [i(qd - \omega t)] \quad \text{et donc} \quad qNd = 2p\pi, \quad \text{soit} \quad \boxed{q = \frac{2p\pi}{Nd} = \frac{2p\pi}{L}},$$

où p est un entier. Par conséquent, le vecteur d'onde q est quantifié. D'autre part, deux vecteurs d'onde différant l'un de l'autre par un nombre entier de fois $2\pi/d$ donnent la même pulsation

$$2\omega_0 \left| \sin \left[\frac{\left(q + \frac{2k\pi}{d} \right) d}{2} \right] \right| = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{qd}{2} + k\pi \right) \right| = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{qd}{2} \right) \right|,$$

et le même déplacement puisque

$$\exp \left\{ i \left[\left(q + \frac{2k\pi}{d} \right) nd - \omega t \right] \right\} = \exp [i(qnd + 2kn\pi - \omega t)] = \exp [i(qnd - \omega t)]$$

On obtient donc une seule fois toutes les ondes progressives distinctes en se limitant à la première zone de Brillouin, définie par

$$\boxed{-\frac{\pi}{d} \leq q < \frac{\pi}{d}} \quad \text{soit} \quad -\frac{N}{2} \leq p < \frac{N}{2}.$$

On a donc N vecteurs d'onde possibles, donc N modes de vibration. La pulsation maximale est obtenue pour $|q| = \pi/d$, et elle vaut $\omega_{\max} = 2\omega_0$.

On peut maintenant effectuer un changement de variables permettant de découpler les équations du mouvement, et de se ramener à des oscillateurs harmoniques indépendants. Pour cela, on pose, pour chaque vecteur d'onde q autorisé,

$$\xi_q(t) = \sum_{n=1}^N e^{iqnd} u_n(t).$$

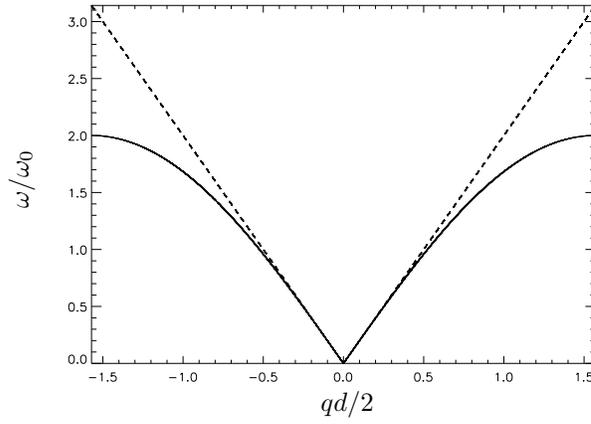


Figure 2.2: Relation de dispersion du modèle de Debye unidimensionnel. La courbe en pointillés correspond à l'approximation de Debye.

On a alors, en multipliant les équations du mouvement par e^{iqnd} et en sommant sur n de 1 à N ,

$$\sum_{n=1}^N e^{iqnd} \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega_0^2 \sum_{n=1}^N e^{iqnd} (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}),$$

ce qui donne

$$\frac{d^2 \xi_q}{dt^2} = -\omega_0^2 \left(2\xi_q - e^{-iqd} \sum_{n=1}^N e^{iq(n+1)d} u_{n+1} - e^{iqd} \sum_{n=1}^N e^{iq(n-1)d} u_{n-1} \right).$$

On on a imposé la condition périodique $u_{N+1} = u_1$, et, d'autre part,

$$q = \frac{2p\pi}{Nd} \implies e^{iq(N+1)d} = e^{iqd}.$$

Par conséquent, on a $\sum_{n=1}^N e^{iq(n+1)d} u_{n+1} = \xi_q$. Quant à la somme restante, on remarque que

$$u_0 = u_N \quad \text{et} \quad q = \frac{2p\pi}{Nd} \implies e^{iqd \times 0} = 1 = e^{iqNd}.$$

On en déduit que cette seconde somme vaut également ξ_q , de sorte que

$$\boxed{\frac{d^2 \xi_q}{dt^2} = -\omega_0^2 (2 - e^{-iqd} - e^{iqd}) \xi_q = -\omega(q)^2 \xi_q}.$$

Le système est donc équivalent à un ensemble de N oscillateurs harmoniques indépendants, dont les pulsations sont les valeurs de $\omega(q)$ pour les vecteurs d'onde q autorisés.

4. En mécanique quantique, l'énergie du mode q est donnée par

$$\boxed{\epsilon_q = \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(q)} \quad \text{avec } n_q \text{ un entier positif ou nul.}$$

Un état du système est caractérisé par la donnée des N nombres d'occupation $\{n_q\}$. Son énergie est

$$E_{\{n_q\}} = -NE_0 + \sum_q \epsilon_q = -NE_0 + \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(q).$$

La fonction de partition canonique est alors

$$Z = \sum_{\{n_q\}} \exp \left[\beta NE_0 - \beta \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(q) \right] = e^{\beta NE_0} \sum_{\{n_q\}} \prod_q \exp \left[-\beta \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(q) \right],$$

où l'on peut intervertir sommation et produit, de sorte que

$$Z = e^{\beta NE_0} \prod_q \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar\omega(q) \right] \sum_{n_q=0}^{\infty} e^{-\beta n_q \hbar\omega(q)} = e^{\beta NE_0} \prod_q \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar\omega(q) \right] \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega(q)}},$$

et finalement

$$Z = e^{\beta NE_0} \prod_q \frac{1}{2 \sinh \left[\frac{1}{2} \beta \hbar\omega(q) \right]}.$$

On en déduit l'énergie moyenne du système

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -NE_0 + \sum_q \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \sinh \left[\frac{1}{2} \beta \hbar\omega(q) \right] \right\} = -NE_0 + \sum_q \frac{1}{2} \hbar\omega(q) \coth \left[\frac{1}{2} \beta \hbar\omega(q) \right],$$

puis sa capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \sum_q \frac{\hbar\omega(q)}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \coth \left[\frac{\hbar\omega(q)}{2k_B T} \right] \right\} = -k_B \sum_q \left[\frac{\hbar\omega(q)}{2k_B T} \right]^2 \left\{ 1 - \coth^2 \left[\frac{\hbar\omega(q)}{2k_B T} \right] \right\},$$

qu'on peut également écrire sous des formes équivalentes, en utilisant $\coth^2(x/2) - 1 = 4e^x/(e^x - 1)^2$,

$$C_V = k_B \sum_q \left[\frac{\hbar\omega(q)}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp \left[\frac{\hbar\omega(q)}{k_B T} \right]}{\left\{ \exp \left[\frac{\hbar\omega(q)}{k_B T} \right] - 1 \right\}^2} = k_B \sum_q \left[\frac{\hbar\omega(q)}{2k_B T} \right]^2 \frac{1}{\sinh^2 \left[\frac{\hbar\omega(q)}{2k_B T} \right]}.$$

On remarque que si l'on prend N modes propres ayant la même pulsation ω , on retrouve la capacité calorifique du modèle d'Einstein à une dimension.

Comme les vecteurs d'onde permis sont très proches les uns des autres, on peut considérer que les états du système forment un ensemble continu, caractérisé par une densité de modes $\rho(\omega)$. Par définition $\rho(\omega)d\omega$ est le nombre de modes q dont la pulsation $\omega(q)$ est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. Les sommes discrètes qu'on a écrites jusqu'à présent peuvent alors être transformées en intégrales, en prenant garde que, sachant que le nombre de modes est conservé,

$$\int_0^{\omega_M} \rho(\omega) d\omega = N,$$

la borne supérieure des intégrales, ω_M , n'est *a priori* pas ω_{\max} , car elle dépend des conditions expérimentales particulières, du matériau et de la température, notamment.

Lorsque $T \rightarrow 0$, les modes de haute fréquence, qui sont également ceux de haute énergie, sont beaucoup moins peuplés que les modes de basse fréquence, lesquels fournissent donc la contribution principale. Ces modes correspondent aux petits vecteurs d'onde, pour lesquels on peut linéariser la relation de dispersion, selon $\omega(q) \approx \omega_0|q|d$. L'extension de cette linéarisation à tous les modes du spectre constitue l'approximation de Debye. Comme les vecteurs d'onde sont distribués uniformément entre $-q_{\max}$ et q_{\max} et que la relation entre ω et q est alors linéaire, la densité de modes $\rho(\omega)$ est également uniforme, soit $\rho(\omega) = \rho_0$. Sachant que le volume élémentaire dans l'espace des vecteurs d'onde est $2\pi/(Nd)$, on a

$$\rho_0 d\omega = \frac{dq}{\left(\frac{2\pi}{Nd}\right)} \times 2, \quad \text{soit} \quad \rho(\omega) = \rho_0 = \frac{Nd}{\pi} \frac{dq}{d\omega} = \frac{N}{\pi\omega_0},$$

le facteur 2 étant introduit pour tenir compte des deux sens de propagation $q > 0$ et $q < 0$. On calcule alors la pulsation maximale du spectre,

$$\int_0^{\omega_M} \rho(\omega) d\omega = \frac{N}{\pi\omega_0} \omega_M = N \quad \text{soit} \quad \omega_M = \pi\omega_0 > 2\omega_0 = \omega_{\max}.$$

Cette pulsation ω_M prend le nom de pulsation de Debye, et on la notera par la suite ω_D . La capacité calorifique est alors calculée en faisant la transformation

$$\sum_q \mapsto \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega,$$

ce qui donne

$$C_V = k_B \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) \left[\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]}{\left\{ \exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1 \right\}^2} d\omega = \frac{Nk_B^2 T}{\hbar\pi\omega_0} \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

En remarquant que $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \rightarrow \infty$ aux basses températures, et que l'intégrale sur $[0, \infty]$ converge,

$$\boxed{C_V = Nk_B \frac{T}{T_D} \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{avec} \quad T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}}.$$

Aux basses températures, le modèle de Debye unidimensionnel donne donc $C_V \propto T$.

5. On se place dans le cas tridimensionnel, et on repère les positions des N atomes par les vecteurs position \mathbf{r}_i , caractérisant les écarts aux positions d'équilibre. On note $r_{i\alpha}$ avec $\alpha = x, y, z$ les composantes cartésiennes de \mathbf{r}_i . Enfin, on note $U(\{\mathbf{r}_i\})$ l'énergie potentielle d'interaction de ces N atomes. On en fait un développement limité à l'ordre deux, au voisinage de l'équilibre,

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = -NE_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{\partial U}{\partial r_{i\alpha}}(\{\mathbf{0}\}) r_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}}(\{\mathbf{0}\}) r_{i\alpha} r_{j\beta}.$$

Le terme d'ordre un est nul par hypothèse, puisque les \mathbf{r}_i sont les écarts aux positions d'équilibre. On a alors une approximation harmonique, pour laquelle les vibrations des N atomes sont assimilables à $3N$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels couplés. On note \mathbf{K} la matrice $3N \times 3N$ dont les éléments sont les dérivées partielles

$$K_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}}(\{\mathbf{0}\}).$$

Cette matrice est réelle, et symétrique du fait que l'ordre des dérivées partielles est sans importance. Par conséquent, il existe une base orthonormée de l'espace euclidien à $3N$ dimensions dans laquelle \mathbf{K} est diagonalisable. On note \mathbf{D} cette matrice diagonale. Il existe donc des variables $\{\rho_{i\alpha}\}$, dites *normales*, combinaisons linéaires des $\{r_{j\beta}\}$, telles que

$$U = -NE_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} D_{i\alpha} \rho_{i\alpha}^2.$$

On est ainsi ramenés à $3N$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels indépendants. Ce sont les modes normaux du cristal, comme l'étaient les ξ_q dans le cas unidimensionnel traité précédemment. Ils correspondent à des vibrations collectives des atomes. Si l'on impose des conditions aux limites périodiques, à chaque mode normal est associé un vecteur d'onde \mathbf{q} de la forme

$$\mathbf{q} = \frac{p_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{p_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{p_3}{N_3} \mathbf{b}_3.$$

Dans cette expression, les p_i sont des entiers relatifs, les \mathbf{b}_i sont les vecteurs de base du réseau réciproque du cristal, et les N_i sont des entiers positifs d'ordre $N^{1/3}$, et dont le produit vaut N . En se restreignant à la première zone de Brillouin du réseau réciproque, on limite les valeurs possibles des p_i de telle sorte que le nombre de vecteurs \mathbf{q} permis est égal à N . Dans un cristal à trois dimensions, à chacun de ces vecteurs d'onde sont associés trois modes normaux distincts, différant les uns des autres par la *polarisation*, c'est-à-dire la direction du déplacement des atomes au passage de l'onde. On les repère par un indice λ valant 1, 2 ou 3. La pulsation d'un mode normal dépend de son vecteur d'onde mais également de sa polarisation. La relation de dispersion contient donc *a priori* trois branches $\omega_\lambda(\mathbf{q})$. Plus précisément, pour un vecteur d'onde \mathbf{q} donné, on a un mode longitudinal, pour lequel le déplacement des atomes est parallèle au vecteur d'onde, et deux modes transverses, pour lesquels ce déplacement est orthogonal à \mathbf{q} .

En faisant l'analogie avec ce qui a été vu précédemment, on écrit qu'un état est caractérisé par un ensemble de nombres d'occupation $\{n_{\mathbf{q},\lambda}\}$ des modes normaux, dont l'énergie est donnée par

$$\epsilon_{\mathbf{q},\lambda} = \left(n_{\mathbf{q},\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}).$$

Par conséquent, la fonction de partition canonique du système est

$$Z = \sum_{\{n_{\mathbf{q},\lambda}\}} \exp \left[\beta N E_0 - \beta \sum_{\mathbf{q},\lambda} \left(n_{\mathbf{q},\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right] = e^{\beta N E_0} \sum_{\{n_{\mathbf{q},\lambda}\}} \prod_{\mathbf{q},\lambda} \exp \left[-\beta \left(n_{\mathbf{q},\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right],$$

où l'on peut intervertir sommation et produit, de sorte que

$$Z = e^{\beta N E_0} \prod_{\mathbf{q},\lambda} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right] \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})} = e^{\beta N E_0} \prod_{\mathbf{q},\lambda} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right] \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}},$$

et finalement

$$Z = e^{\beta N E_0} \prod_{\mathbf{q},\lambda} \frac{1}{2 \sinh \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right]}.$$

On en déduit l'énergie moyenne du système

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N E_0 + \sum_{\mathbf{q},\lambda} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \sinh \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right] \right\} = -N E_0 + \sum_{\mathbf{q},\lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \coth \left[\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{q}) \right],$$

puis sa capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2} \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \coth \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2k_B T} \right] \right\} = -k_B \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2k_B T} \right]^2 \left\{ 1 - \coth^2 \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2k_B T} \right] \right\},$$

qu'on peut également écrire sous les formes équivalentes

$$C_V = k_B \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{k_B T} \right]}{\left\{ \exp \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{k_B T} \right] - 1 \right\}^2} = k_B \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2k_B T} \right]^2 \frac{1}{\sinh^2 \left[\frac{\hbar \omega_\lambda(\mathbf{q})}{2k_B T} \right]}.$$

On remarque que si l'on prend $3N$ modes propres ayant la même pulsation ω , on retrouve la capacité calorifique du modèle d'Einstein à trois dimensions.

Le raisonnement qu'on a mené dans le cas unidimensionnel se transpose donc complètement. Notamment, le fait que les vecteurs d'onde voisins soient très proches permet de définir une densité de modes. L'approximation de Debye, valable aux basses températures, consiste ici à supposer des relations linéaires entre les pulsations et les modules des vecteurs d'onde, le coefficient de proportionnalité, qui est une célérité, dépendant de la polarisation considérée, soit $\omega_\lambda(\mathbf{q}) = c_\lambda |\mathbf{q}|$. Dans cette approximation, la densité des modes normaux de polarisation λ est telle que

$$\rho_\lambda(\omega) d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi q^2 dq \quad \text{donc} \quad \rho_\lambda(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q^2}{\frac{d\omega_\lambda}{dq}} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_\lambda^3},$$

le volume élémentaire occupé par un vecteur d'onde \mathbf{q} étant $(2\pi)^3/V$ dans le cadre des conditions aux limites périodiques. On a alors la pulsation de Debye donnée par

$$\sum_\lambda \int_0^{\omega_D} \rho_\lambda(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \sum_\lambda \frac{1}{c_\lambda^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \sum_\lambda \frac{1}{c_\lambda^3} \frac{\omega_D^3}{3} = 3N \quad \text{donc} \quad \omega_D = \bar{c} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3},$$

où l'on a posé \bar{c} de telle sorte que

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \sum_\lambda \frac{1}{c_\lambda^3}.$$

Dans l'approximation de Debye, la capacité calorifique prend la forme intégrale

$$C_V = k_B \sum_\lambda \int_0^{\omega_D} \rho_\lambda(\omega) \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right]}{\left\{ \exp \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] - 1 \right\}^2} d\omega = k_B \frac{V}{2\pi^2} \frac{3}{\bar{c}^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

avec $x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$. En introduisant la température de Debye T_D définie par

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar \bar{c}}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}, \quad \text{on a} \quad C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

en notant que $x_D \rightarrow \infty$ aux basses températures, c'est-à-dire pour $T \ll T_D$. L'ordre de grandeur de T_D varie d'un peu moins de 100 K (plomb, néon) à plus de 1000 K (bore).