

固体热容模型的MATLAB数值求解及可视化

付志粉*, 马建立, 李洋, 王兵

安徽理工大学, 力学与光电物理学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2022年1月6日; 录用日期: 2022年2月7日; 发布日期: 2022年2月16日

摘要

固体热容是反映固体热学性质的一个重要物理参数。本文利用科学计算软件MATLAB的数值计算及绘图功能对固体热容理论中的爱因斯坦模型及德拜模型进行了数值求解, 并将结果可视化。结果表明: 使用MATLAB数值计算固体热容的理论模型, 具有数学思想清晰、编程简单及程序执行效率高的特点; 所得结果计算精度高、物理图像清晰。

关键词

固体热容, 爱因斯坦模型, 德拜模型, MATLAB

MATLAB Numerical Solution and Visualization of Solid Heat Capacity Model

Zhifen Fu*, Jianli Ma, Yang Li, Bing Wang

School of Mechanics and Optoelectronic Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jan. 6th, 2022; accepted: Feb. 7th, 2022; published: Feb. 16th, 2022

Abstract

Solid heat capacity is an important physical parameter reflecting the thermal properties of solid. In this paper, the Einstein model and Debye model in solid heat capacity theory are solved numerically, and the results are visualized by using the numerical calculation and drawing function of MATLAB. The results show that the theoretical model of solid heat capacity numerically calculated by MATLAB has the characteristics of clear mathematical thought, simple programming and high program execution efficiency. The obtained physical image is clear and the calculation accuracy is high.

*通讯作者。

Keywords

Solid Heat Capacity, Einstein Model, Debye Model, MATLAB

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

固体的热容是反映固体热学性质的一个重要物理参数，其与固体中的晶格振动、热膨胀及相变等现象密切相关。正因为如此，固体热容理论在统计物理教学中占有重要的地位，对固体热容实验结果的理论解释是统计物理学的一个重要问题[1] [2]。

MATLAB 是由美国 MathWorks 公司开发的一款国际公认的集数值计算、符号运算及可视化功能于一体的优秀科技应用软件，其在科学研究及工程领域有着广泛应用[3] [4]。与其他计算机语言相比，MATLAB 语言简洁，含有丰富的、可直接调用的内部函数，仅需几条简单的语句，就可以完成一大串其他计算机语言如 C 或 Fortran 才能完成的任务，且具有较高的执行效率。另外，MATLAB 可视化功能强大，使用一条或几条简单的命令，就能将复杂的数学公式、数据用图形甚至动画的形式表现出来。MATLAB 已成为科学研究和工程实践中必不可少的工具。

本文将 MATLAB 的数值计算及可视化功能用在固体热容理论模型的数值求解方面。论文首先对固体热容进行数学抽象，建立适合 MATLAB 程序实现的数学模型，然后利用 MATLAB 写出与数学模型相对应的程序并编制成 m 文件，最后计算了不同近似条件下固体的热容并将计算结果可视化。

2. 固体热容理论

在物理学史上，固体热容理论经历了从杜隆 - 珀替(Dulong-Petit)经典定律，到爱因斯坦(Einstein)理论，再到德拜(Peter Debye)理论的研究历程[1] [2]。1820 年法国科学家杜隆和珀替将气体分子的热容理论直接应用于固体，用经典统计理论处理了固体的热容[5]。其假设固体中共有 N 个原子，总的自由度数为 $3N$ ，根据经典的能量均分定理，每个自由度上的平均能量为 $k_B T$ ，晶体总能量 E 即为 $3Nk_B T$ 。晶体的等容热容 $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B$ ，为一与温度无关的常数。1875 年，H. F. Weber 实验发现金刚石和石墨晶体的室温热容比经典理论预测的 $3Nk_B$ 小得多[5]。高温时，该结果与实验值符合较好，在温度较低时则与实验结果(在较低温度时， $C_V \propto T^3$)相差较大。这说明在低温时经典的能均分定理已不再适用，必须采用新的理论才能解释固体的热容现象。将晶体中 N 个原子的振动等效为 $3N$ 个独立谐振子的振动，每个谐振子对应一个频率 ω (一种振动模式)，频率 ω 共有 $3N$ 个值。

根据量子力学理论，频率为 ω_i 的谐振子的能量：

$$E_i = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega_i/k_B T} - 1}\right) \hbar \omega_i \quad (1)$$

这 $3N$ 个谐振子的总能量：

$$E = \sum_{i=1}^{3N} E_i = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega_i/k_B T} - 1}\right) \hbar \omega_i \quad (2)$$

固体的热容为:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{i=1}^{3N} \left[k_B \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_i / k_B T}}{\left(e^{\hbar \omega_i / k_B T} - 1 \right)^2} \right] \quad (3)$$

为了求解上式得到固体的热容, 爱因斯坦(Einstein)在 1907 年对上述问题进行了简化近似, 随后荷兰科学家德拜(Peter Debye)在 1911 年又进一步做了近似处理[5] [6]。

3. 爱因斯坦模型求解热容 - 温度曲线

爱因斯坦假设晶体中所有原子都以相同的频率 ω_E (此频率称为爱因斯坦频率) 振动, 这些振动是独立的, 这时晶体中 N 个原子的振动被等效为 $3N$ 个独立的振动频率为 ω_E 的谐振动, 由(3)式得固体的热容为:

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{\left(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1 \right)^2} \quad (4)$$

于是, 固体的摩尔热容:

$$C_{V,m} = 3R \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{\left(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1 \right)^2} \quad (5)$$

式中 $R = N_A k_B = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; N_A 为阿伏伽德罗常数, 其值为 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; k_B 为玻尔兹曼常数, 值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

令 $\Theta_E = \hbar \omega_E / k_B$, $x = T / \Theta_E$, (5)式化为:

$$C_{V,m} = 3R x^{-2} \frac{e^{1/x}}{\left(e^{1/x} - 1 \right)^2} \quad (6)$$

以下使用 Matlab 编程绘制固体摩尔热容 $C_{V,m}$ 随 x 变化的曲线。

```
clear; clc
```

```
R=8.31;
```

```
x=0.001:0.001:1; % x 为温度 T 与爱因斯坦温度  $\Theta_E$  的比值
```

```
Cvm=3*R*x.^(-2).*exp(1./x)./(exp(1./x)-1).^2/4.2; % 此处的 4.2 是将单位焦耳换算为卡
```

```
plot(x, Cvm) % 绘制固体摩尔热容随 x 变化曲线
```

```
grid on
```

```
hold on
```

```
c=xlsread('data1.xls'); % 读取金属 Cu 的热容实验数据
```

```
scatter(c(:,1), c(:,2)) % 绘制金属 Cu 的热容实验数据
```

```
xlabel('T/ $\Theta_E$ '); ylabel('Cv,m 4.18 J·K-1·mol-1')
```

```
legend('爱因斯坦模型', '实验数据')
```

为了和已测固体的热容实验数据进行比较, 绘制曲线时将热容的单位由焦耳·开尔文⁻¹·摩尔⁻¹($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 换算为卡·开尔文⁻¹·摩尔⁻¹($4.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 所得结果见图 1。需要说明的是程序中文件“data1.xls”为金刚石的实验数据[7]。由图 1 可以看到, 爱因斯坦模型与实验测得的金刚石的实验数据符合的较好。在温度很低时固体的热容逐渐趋近于零; 高温时, 热容趋于常数值, 据此可推知高频振动对热容的贡献几乎可以忽略不计。

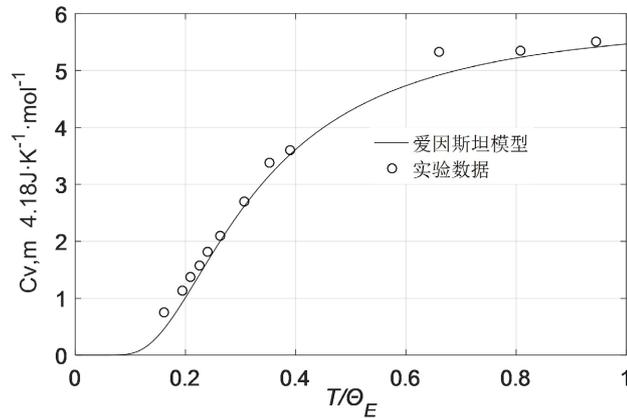


Figure 1. Variation of solid heat capacity with temperature obtained by Einstein model. The symbol of “O” in the figure indicates the experimental data of diamond heat capacity [7]

图 1. 爱因斯坦模型得出的固体热容随温度的变化，图中的“O”为金刚石的热容实验数据[7]

4. 德拜模型求解热容 - 温度曲线

德拜假设晶体为各向同性的连续介质，且晶体中不存在光学波而只有长声学波(可视为弹性波)，格波模式密度为：

$$D(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^3 \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega|} = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (7)$$

且有 $\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$ (ω_D 为最高频率)，得 $\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 N v^3}{V_c}$

$$\text{于是 } D(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3}.$$

有了模式密度后，固体热容表达式(3)可由求和变为积分：

$$C_V = \int_0^{\omega_D} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} D(\omega) d\omega = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8)$$

式中 $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x$ ， $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ 为德拜温度。

在德拜近似下固体的摩尔热容为：

$$C_{V,m} = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (9)$$

以下使用 MATLAB 编程绘制 0~2500 K 温度范围内由德拜模型计算的 Pb、Cu 及金刚石(德拜温度 Θ_D 分别为 88 K、345 K 及 1860 K)的摩尔热容 $C_{V,m}$ 随温度 T 的变化曲线。

```
clear; clc
```

```
for n=1:3 % 此循环语句用来计算不同固体在不同温度下的摩尔热容
```

```
td=[88, 345, 1860]; % td 分别为 Pb、Cu 及金刚石的德拜温度
```

```
td=td(1, n);
```

```
for T=0.1:10:2500 % 此循环语句用来计算并绘制给定固体的摩尔热容随温度变化曲线
```

```

t=td/T;
s=integral(@(x)x.^4.*exp(x)./(exp(x)-1).^2, 0, t);
cvm=9*8.31*(1/t)^3*s;
plot(T, cvm, 'o')
hold on
end
end
grid on
legend('-Pb', '-Cu', '-.金刚石')
xlabel('T(K)'); ylabel('C-{v,m} J·K^{-1}·mol^{-1}')

```

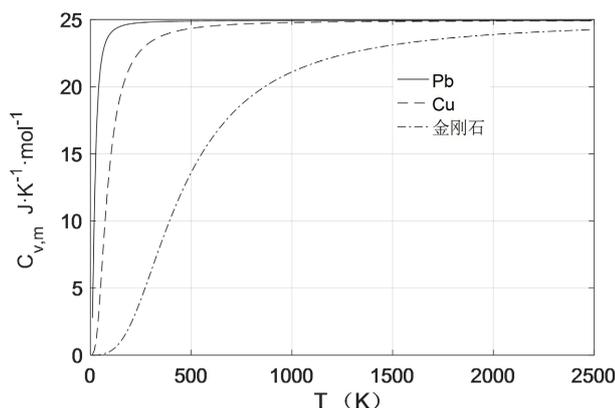


Figure 2. Variation of solid heat capacity with temperature calculated by Debye model
图 2. 德拜模型计算的固体热容随温度的变化

由德拜模型编程计算的固体 Pb、Cu 及金刚石的摩尔热容 $C_{v,m}$ 随温度 T 的变化曲线如图 2 所示。由图可知：温度较低时，三种固体的热容随温度增加而急剧增加；温度较高时，热容均趋于常数 $24.9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($3R$)，固体摩尔热容 $C_{v,m}$ 随温度 T 的变化趋势与固体热容实验结果相符。

5. 两种模型计算热容的比较

由爱因斯坦模型(4)式知：

$$\frac{C_V}{3Nk_B} = \frac{x^{-2}e^{1/x}}{(e^{1/x} - 1)^2}. \quad (10)$$

由德拜模型(8)式知：

$$\frac{C_V}{3Nk_B} = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (11)$$

以 $\frac{C_V}{3Nk_B}$ 为纵坐标， $\frac{T}{\Theta}$ 为横坐标，使用 MATLAB 编程绘制 $\frac{C_V}{3Nk_B} \sim \frac{T}{\Theta}$ 的变化曲线，代码如下：

```

clear; clc
n=length(0.001:0.001:2);
a=zeros(1, n);

```

```

x=1;
for t=0.001:0.001:2 % 此循环语句用来求解不同 T/Θ 时由德拜模型计算的固体摩尔热容值
    s=integral (@(x)x.^4.*exp(x)./(exp(x)-1).^2, 0, 1/t);
    cv=3*t^3*s;
    a(1, x)=cv;
    x=x+1;
end
cvd=a;
t=0.001:0.001:2; % 以下三行代码绘制爱因斯坦模型计算的固体摩尔热容随 T/Θ 变化曲线
cva=t.^(-2).*exp(1./t)./(exp(1./t)-1).^2;
plot(t, cva, '-k')
hold on
plot(t, cvd, '-k') % 绘制德拜模型计算的固体摩尔热容随 T/Θ 变化曲线
c=xlsread('data2.xls');
scatter(c(:,3)/345, c(:,4)/8.31/3, 'ok') % 绘制不同 T/Θ 下的金属 Cu 摩尔热容实验数据
xlabel('T/Θ'); ylabel('Cv/3Nk_{B}')
legend('爱因斯坦模型', '德拜模型', '实验数据')

```

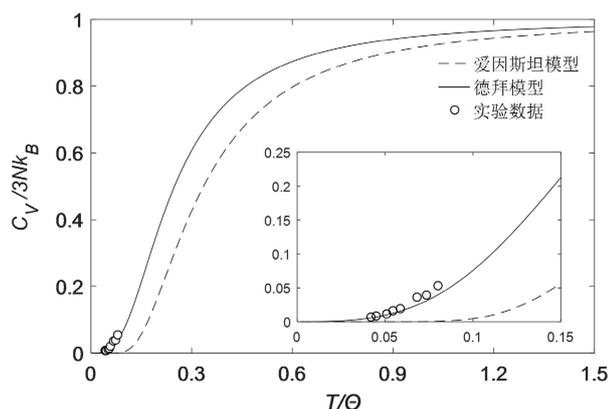


Figure 3. Comparison of heat capacities calculated by Einstein model and Debye Model (experimental data from reference [8])

图 3. 爱因斯坦模型与德拜模型计算热容的比较(实验数据来自文献[8])

两种模型计算热容的比较结果见图 3，图中的“O”为金属 Cu 在温度较低时的实验数据[8]，内插图为 T/Θ 在 $[0, 0.15]$ 区间时的放大图。程序中文件“data2.xls”为金属 Cu 在不同 T/Θ (低温) 时的摩尔热容实验数据。由图可见：温度较低时，爱因斯坦模型计算的热容结果与实验数据偏差较大，而德拜模型的计算结果更接近于实验数据，这主要是由于爱因斯坦模型过于简单，忽视了各格波对热容贡献的差异[6]。

6. 结论

本文利用 MATLAB 对固体热容理论的爱因斯坦热容模型和德拜热容模型进行了数值求解及结果可视化分析研究。结果表明：利用 MATLAB 求解固体热容理论模型，可避免冗长的数学推导及复杂的积分求解过程，具有编程简单、求解速度快等特点。本研究所得结果与固体热容理论及实验结果相符，物

理图像清晰，所用方法可为相关科学研究及工程实践提供参考。

基金项目

安徽省光电信息科学与工程卓越工程师教育培养计划——省级“六卓越、一拔尖”卓越人才培养创新项目(2018zygc012);安徽省光电物理实验实训中心——示范实验实训中心(2017sxzx15)及安徽省大学物理教学团队项目(2019jxtd046)。

参考文献

- [1] 汪志诚. 热力学统计物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [2] 黄昆. 固体物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [3] 王亚芳. MATLAB 仿真及年电子信息应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2015.
- [4] 陈怀琛, 吴大正, 高西全. MATLAB 及在电子信息课程中的应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2013.
- [5] 韦丹. 固体物理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [6] 王矜奉. 固体物理教程[M]. 济南: 山东大学出版社, 2006.
- [7] Einstein, A. (1907) Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annalen der Physik*, **327**, 180-190. <https://doi.org/10.1002/andp.19063270110>
- [8] 张宝金, 庞岩涛, 李红艳. 固体热容的统计探讨[J]. 山东教育学院学报, 2008, 23(2): 96-99.