Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Física
Laboratório de Teoria da Matéria Condensada

Calor Específico e Funções de Green

Ana Lausmann

Dezembro 2012

- Calor específico
- Derivada segunda
- Funções de Green
- Conclusões

Por que é importante o cálculo do calor específico?

- O calor específico é uma propriedade que evidencia a existência de um fenômeno de transição de fase eletrônica;

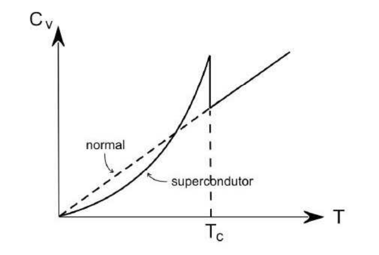

Figura: Calor específico de um metal normal e de um supercondutor.

Calor Específico

- É uma grandeza física que define a variação térmica de uma determinada substância ao receber determinada quantidade de calor;
- É definida como capacidade térmica por unidade de massa;

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{\Delta T m} \tag{1}$$

- Varia de uma substância para outra;

- No entanto, se a amostra da substância da qual deseja-se saber o calor específico for muito pequena torna-se mais conveniente calcular a capacidade térmica molar;

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T n} \tag{2}$$

- Quanto maior o calor específico ou a capacidade térmica molar maior é a quantidade de calor por unidade de massa ou mol para ocorrer uma variação na temperatura.

Derivada Segunda

Equação termodinâmica fundamental:

- Na representação da entropia

$$S = S(U, V, N) \tag{3}$$

- Na representação da energia interna

$$U = U(S, V, N) \tag{4}$$

- Podemos calcular as equações de estado em qualquer uma das representações;

- As primeiras derivadas nos fornecem as equações de estado:

$$T = (\frac{\partial U}{\partial S}) \tag{5}$$

$$-p = (\frac{\partial U}{\partial V}) \tag{6}$$

$$\mu = (\frac{\partial U}{\partial N}) \tag{7}$$

- Essas são quantidades intensivas de importante significado físico. Porém as segundas derivadas são frequentemente mais utilizadas;
- Essas são propriedades descritivas do material. Dentre elas temos a capacidade térmica molar.

- Capacidade térmica molar a pressão constante:

$$C_m = T(\frac{\partial s}{\partial T})_p = (\frac{\partial u}{\partial T})_p \tag{8}$$

- Capacidade térmica molar a volume constante:

$$C_m = T(\frac{\partial s}{\partial T})_v = (\frac{\partial u}{\partial T})_v \tag{9}$$

Funções de Green

- É possível obter uma expressão para o calor específico a partir do Hamiltoniano que descreve o sistema utilizando a técnica das Funções de Green;
- Considerando um sistema descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{+} c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \tag{10}$$

- Estamos um sistema em que podem variar tanto a energia quanto o número de partículas, dessa forma precisamos acrescentar um termo ao Hamiltoniano para expressar a variação no número de partículas:

$$H' = H - \mu \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} \tag{11}$$

- Tomando a média do Hamiltoniano H' e dividindo por N temos a enegia interna molar:

$$u = \frac{< H >}{N} \tag{12}$$

- O calor específico pode então ser calculado:

$$C_m = (\frac{\partial u}{\partial T}) \tag{13}$$

Em prática calculamos o calor específico da seguinte forma:

- Equação de movimento para o operador $c_{i\sigma}$

$$i(\frac{dc_{i\sigma}(t)}{dt}) = [c_{i\sigma}(t), H']_{-} \tag{14}$$

$$[c_{i\sigma}(t), H']_{-} = \sum_{j} T_{ij} c_{j\sigma} + U c_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \mu c_{i\sigma} \tag{15}$$

$$i(\frac{dc_{i\sigma}(t)}{dt}) = \sum_{j} T_{ij} c_{j\sigma} + U c_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \mu c_{i\sigma} \tag{16}$$

- Multiplicando ambos os lados da equação por $c_{i\sigma}^{+}$ e somando em i e σ temos:

$$i(\frac{d\sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{+} c_{i\sigma}(t)}{dt}) = \sum_{ij\sigma} (T_{ij} - \mu \delta_{ij}) c_{i\sigma}^{+} c_{j\sigma} + U \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{+} c_{i\sigma} n_{i-\sigma} \tag{17}$$

- Tomamos a média sob o ensemble em ambos os lados. Por fim obtemos:

$$i(\frac{d < c_{i\sigma}^{+}c_{i\sigma}(t)}{dt} >) = 2 < H > - \sum_{ij\sigma}(t_{ij} + \mu\delta_{ij}) < c_{i\sigma}^{+}c_{i\sigma}(t) > \tag{18}$$

- Escrevendo a equação acima em termos das funções de Green e usando as seguintes equações:

$$< \mathbf{B}(t')\mathbf{A}(t) >= i \lim_{\varepsilon\to 0^{+}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle\langle \mathbf{A};\mathbf{B}\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} - \langle\langle \mathbf{A};\mathbf{B}\rangle\rangle_{\omega-i\varepsilon}}{exp(\beta\omega)+1}\varphi \tag{19}$$

$\varphi = exp(-i\omega(t-t'))d\omega$

$$T_{ij} = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) \tag{20}$$

e tomando o limite de $t \longrightarrow 0$ obtemos a energia interna do sistema.

$$u = \frac{1}{2N} i \lim_{\varepsilon \to 0^+} \sum_{k\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\omega + \mu + \varepsilon_k)[G_{kk}^{\sigma\sigma}(\omega + i\varepsilon) - G_{kk}^{\sigma\sigma}(\omega - i\varepsilon)]}{exp(\beta\omega) + 1} d\omega \tag{21}$$

- Derivando a u em relação a T obtemos o calor específico:

$$c = \frac{1}{2N} i \lim_{\varepsilon \to 0^+} \sum_{k\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\omega + \mu + \varepsilon_k)\theta[G_{kk}^{\sigma\sigma}(\omega + i\varepsilon) - G_{kk}^{\sigma\sigma}(\omega - i\varepsilon)]}{k_B T^2 (exp(\beta\omega) + 1)^2} d\omega \tag{22}$$

$\theta = \omega exp^{\frac{\omega}{k_B T}}$