

Capítulo 4

El método cuasicontinuo a temperatura finita

En muchos fenómenos físicos la temperatura juega un papel importante, por ejemplo, aplicado a nuestro caso, la energía térmica del sistema afecta a procesos como la nucleación y propagación de las dislocaciones, crecimiento de huecos e incluso puede provocar el fallo por fusión. Además, la expansión térmica cambia las propiedades del material y, en consecuencia, afecta a su respuesta.

Sin embargo, incorporar la temperatura al método cuasicontinuo genera muchos problemas. Los átomos oscilan alrededor de una posición de equilibrio, definiéndose la temperatura como la media estadística de la energía contenida en los fonones (modos cuantizados de las vibraciones). Un gran problema aparece por la presencia de varias escalas de tiempo además de las de espacio, ya que el periodo de las vibraciones es del orden de picosegundos y, por otra parte, los procesos macroscópicos, como la expansión térmica, tienen tiempos de relajación mucho mayores. Además la forma del método QC añade complejidad a la hora de añadir los efectos térmicos (movimientos de átomos a escala atómica y temperatura en la zona de menor resolución).

Algunos métodos en los que se ha implementado la temperatura han sido desarrollados por Shenoy et al., Wu et al., y Dupuy et al., sin embargo, solo funcionan para problemas de equilibrio a temperatura constante. Sin embargo, Kulkarni et al. [11] desarrolla una versión tridimensional sin equilibrio basada en dos pasos: obtener primero un potencial dependiente de la temperatura mediante el principio de máxima entropía y la teoría del campo medio para así eliminar la dependencia del sistema del movimiento térmico de los átomos y, posteriormente, introducir dicho potencial en la estructura del método QC.

4.1. El principio de máxima entropía

Al igual que en la mecánica estadística, la idea básica es calcular la energía contenida en las oscilaciones térmicas de los átomos para obtener un potencial termodinámico macroscópico evitando tratar todos los grados de libertad de los átomos. Esto se consigue construyendo una función de distribución de probabilidad del sistema mediante una aproximación del campo medio. La diferencia entre esta aproximación y la de la termodinámica estadística basada en la colectividad canónica de Gibbs es que aquí se imponen restricciones sobre la mecánica de los átomos en vez de sobre la energía, así se obtiene una analogía de la función de distribución de forma gaussiana. Esto dota al método de dos importantes características:

- Permite derivar de forma local el potencial termodinámico, lo que permite el modelado de fenómenos de no equilibrio.
- Permite calcular numéricamente, para potenciales interatómicos anarmónicos, la energía libre macroscópica.

Suponemos un sistema de átomos, cuyo estado está definido por la posición y el momento lineal de cada uno de ellos, bajo la influencia de la dinámica Lagrangiana definida por un potencial interatómico empírico. Formulando el modelo variacional del campo medio se permite que cada átomo tenga su propia temperatura y entropía para que puedan usarse como parámetros que determinen las variables estadísticas de cada átomo. El principio variacional de máxima entropía se utiliza a continuación para elegir la función de densidad de probabilidad de entre todas las asumidas con la teoría del campo medio y que cumplen con las restricciones del sistema; además establece la dependencia de la entropía de la temperatura atómica local.

Por simplicidad, se va a centrar la atención solo en los procesos macroscópicos que son cuasiestáticos. En estas condiciones, el método de la máxima entropía establece una dependencia entre la energía libre de no equilibrio y las posiciones y temperaturas de todos los átomos. Dicha energía libre se puede añadir en muchos potenciales interatómicos (como los de Lennard-Jones y EAM) mediante cuadraturas, y el resultado puede ser considerado como un potencial dependiente de la temperatura. Esta estructura facilita mucho la implantación del método QC, ya que tan sólo basta con sustituir el potencial ordinario por el dependiente de la temperatura.

Para un campo de temperaturas dado, la configuración de equilibrio estable se obtiene como resultado de la minimización de la energía libre del sistema. El único paso que le queda al desarrollo del método afecta al cálculo de la evolución de la temperatura, lo que se consigue asociando el problema de minimización a una forma difusiva de la ecuación de balance de energía, Yang et al. [29] lo desarrolla en la formulación variacional de problemas termo-mecánicos.

Hay que aclarar que algunos términos, tales como temperatura, entropía y energía libre, utilizados anteriormente no tienen su significado habitual. Mientras que en la forma convencional se definen en equilibrio termodinámico y mecánica estadística, las variables locales que surgen en este desarrollo son parámetros que se usan en la función de densidad de probabilidad del campo medio. La terminología se justifica sabiendo que coinciden en el caso de que los átomos no interactuen entre ellos; así la energía libre de no equilibrio se reduce a la energía libre en equilibrio cuando el campo de temperaturas es uniforme.

4.1.1. Formulación general

Se considera un sistema de N átomos en una configuración espacial X . $\mathbf{q} \in X \equiv \mathfrak{R}^{3N}$ es un vector con las posiciones atómicas, $\mathbf{p} \in Y \equiv \mathfrak{R}^{3N}$ un vector con los correspondientes momentos, $\mathbf{q}_a \in \mathfrak{R}^3$ y $\mathbf{p}_a \in \mathfrak{R}^3$ la posición y momento del átomo a . Si \mathbf{q} y \mathbf{p} , por simplicidad, se redefinen como las coordenadas con la masa reducida, el Hamiltoniano del sistema queda:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} |\mathbf{p}|^2 + V(\mathbf{q}) \quad (4.1)$$

donde $V(\mathbf{q})$ es la energía potencial del sistema expresada mediante los potenciales interatómicos. Por lo tanto, (\mathbf{q}, \mathbf{p}) es un punto en el espacio $X \times Y$. Cualquier función $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ cuyo valor instantáneo puede ser calculado por el microestado, es decir, por la posición y el momento de los átomos en ese instante, es una función de fase. Según una premisa fundamental de la mecánica estadística ([3], [27]), existe una función, $p(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \geq 0$, conocida como función de distribución de probabilidad e interpretada como la probabilidad que el sistema esté en un punto (\mathbf{q}, \mathbf{p}) en el espacio de fases. Por lo tanto, cuando el sistema alcanza el equilibrio, cualquier variable macroscópica puede ser calculada como la media física de una función de fase apropiada $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, donde la media física se define respecto a $p(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ como:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} p f d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (4.2)$$

donde se ha usado la siguiente notación simplificada:

$$d\mathbf{q} d\mathbf{p} \equiv \prod_{a=1}^N \prod_{i=1}^3 dq_{ai} dp_{ai} \quad (4.3)$$

Γ es el espacio de fases y h la constante de Planck. El factor $\frac{1}{N!h^{3N}}$ es el límite clásico de la operación análoga en mecánica cuántica.

Por lo tanto, a la hora de desarrollar un esquema para los sistemas atomísticos a temperatura finita, el primer paso es construir localmente una función de distribución apropiada para poder obtener formas locales de todas las variables termodinámicas y poder extenderlo después a sistemas termodinámicos sin equilibrio. Para este fin, se utiliza la hipótesis de equilibrio local ([9], [30], [4]) que enuncia que si un sistema se puede dividir hipotéticamente en subsistemas, cada uno de ellos muy cercano al equilibrio térmico, las relaciones termodinámicas se pueden establecer en cada celda de forma independiente. Por lo tanto, se asume la existencias de dos tiempos de relajación, uno para el establecimiento del equilibrio en el propio sistema y, otro, mucho más corto, en cada celda. Debido a esto, se pueden definir rigurosamente variables termodinámicas de forma local.

4.1.2. Teoría variacional del campo medio

La derivación de la función de distribución se logra mediante una aproximación del campo medio. La teoría del campo medio fue desarrollada como una herramienta de aproximación para facilitar un tratamiento de fenómenos críticos ([2], [3]). La idea es estudiar una partícula en el sistema y sustituir todas sus interacciones con los vecinos por una efectiva, lo que reduce significativamente los grados de libertad del problema. Para implementar la teoría primero hay que elegir una función simplificada, p , sin parámetros determinados como una función de probabilidad de prueba, también se define la energía libre aproximada con dicha función de prueba como F_p . Como los efectos de cada átomo se aproximan con la teoría del campo medio, estadísticamente las partículas se consideran independientes y, por lo tanto, la función de distribución de prueba se obtiene como un producto de las funciones de distribución locales:

$$p = \prod_{a=1}^N p_a \quad (4.4)$$

Como se verá posteriormente, la función de prueba, $p(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, puede ser derivada usando el principio de máxima entropía. Entonces, la función de distribución de prueba que mejor se aproxima a la verdadera se calcula minimizando la energía libre aproximada, F_p , respecto a los parámetros no determinados en p . Esto se basa en un resultado conocido como *inecuación de Bogoliubov*, que enuncia que la energía libre aproximada calculada a partir de distribución de probabilidad proporciona un límite superior para la energía libre real [2]:

$$F \leq F_p \quad (4.5)$$

para cualquier p que satisfaga las propiedades básicas de una distribución de probabilidad. La energía libre exacta del sistema, F , se define por la relación [12]:

$$e^{-\beta F} = \langle e^{-\beta H} \rangle \quad (4.6)$$

donde:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.7)$$

mientras que F_p se obtiene como una transformación de Legendre de la energía interna:

$$F_p = E_p - TS_p = \langle H \rangle_p + k_B T \langle \log p \rangle_p \quad (4.8)$$

donde se han usado las definiciones estadísticas de la energía interna y de la entropía del sistema. La temperatura y la entropía se relacionan por la relación de equilibrio:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_q \quad (4.9)$$

4.1.3. Distribución local de máxima entropía

Mediante el principio de máxima entropía [9], se desea determinar la distribución de probabilidad del sistema. Para ello, se define la entropía global del sistema enunciada por Boltzmann:

$$S = -\frac{k_B}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} p \log p \, d\mathbf{p}d\mathbf{q} \quad (4.10)$$

donde k_B es una constante proporcional a la constante de Boltzmann. La teoría de la información [7], origen del principio de máxima entropía, define la entropía como una medida de la incertidumbre en la información sobre un sistema de partículas. Por lo que, el principio de máxima entropía enuncia que la función de distribución más imparcial maximiza la entropía del sistema sujeta a todas las restricciones impuestas.

Se sabe que la distribución de la probabilidad debe satisfacer:

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} p \, d\mathbf{p}d\mathbf{q} = 1 \quad (4.11)$$

Se supone que el átomo a se mueve alrededor del punto $\bar{\mathbf{q}}_a$ con desviación estandar $\sqrt{3}\tau_a$ y tiene un momento alrededor de $\bar{\mathbf{p}}_a$ con desviación estandar $\sqrt{3}\sigma_a$. Por lo tanto, $\bar{\mathbf{q}}_a$ es la posición media y $\bar{\mathbf{p}}_a$ es el momento medio, definidos como el primer momento de \mathbf{q}_a y \mathbf{p}_a , respectivamente:

$$\langle \mathbf{q}_a \rangle = \bar{\mathbf{q}}_a, \quad \langle \mathbf{p}_a \rangle = \bar{\mathbf{p}}_a, \quad \forall a = 1, \dots, N \quad (4.12)$$

Si tomamos ahora el segundo momento se introducen las siguientes restricciones:

$$\langle |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2 \rangle = 3\tau_a^2, \quad \forall a = 1, \dots, N \quad (4.13)$$

$$\langle |\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 \rangle = 3\sigma_a^2, \quad \forall a = 1, \dots, N \quad (4.14)$$

Si utilizamos, para facilitar la interpretación, la relación $\omega_a = \frac{\sigma_a}{\tau_a}$ con ω_a en unidades de frecuencia y sumamos las anteriores restricciones:

$$\langle |\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 \rangle + \omega_a^2 \langle |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2 \rangle = 6\sigma_a^2, \quad \forall a = 1, \dots, N \quad (4.15)$$

Como σ_a y ω_a se han definido como una media fasorial son también variables macroscópicas. Además, establecen un puente entre la energía de la escala microscópica y las variables termodinámicas.

Si introducimos las $N+1$ restricciones como multiplicadores de Lagrange y realizamos algunos ajustes, la expresión de la distribución de probabilidad obtenida mediante el principio de máxima entropía y la función de partición queda como:

$$p(z|\bar{z}, \{\sigma\}, \{\omega\}) = Z^{-1} \exp \left[- \sum_{a=1}^N \frac{|\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 + \omega_a^2 |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2}{2\sigma_a^2} \right] \quad (4.16)$$

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{a=1}^N (\sqrt{2\pi}\sigma_a)^3 \left(\sqrt{2\pi} \frac{\sigma_a}{\omega_a} \right)^3 \quad (4.17)$$

donde $\mathbf{z} \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ indica el microestado y \bar{z} , $\{\sigma\}$ y $\{\omega\}$ son los vectores de las variables macroscópicas. Hay que reseñar que p y Z no dependen del potencial del sistema, sino que la dependencia está implícita en $\{\omega\}$.

Para un sistema en equilibrio térmico:

$$\langle H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle = E \quad (4.18)$$

donde H es el Hamiltoniano y E es la energía interna del sistema. Por lo que la función de distribución queda:

$$p(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = Z^{-1} \exp \left[-\frac{H}{k_B T} \right] \quad (4.19)$$

Esta forma puede ser usada para obtener las variables termodinámicas, asumiendo que existe un equilibrio térmico local, solo en los casos de potenciales armónicos porque, en otro caso, la dificultad de integrar esta función lo impide. En este caso se pueden calcular numéricamente mediante cuadratura de Gauss con la distribución de probabilidad dada anteriormente.

Por último, hay que reseñar que en todo este proceso se han añadido $2N$ incógnitas adicionales, $\{\sigma\}$ y $\{\omega\}$, que son variables de la teoría del campo medio. Dichos parámetros se determinan minimizando la energía libre del sistema.

4.1.4. Potenciales termodinámicos

A continuación se van a describir los potenciales termodinámicos locales calculados mediante la distribución de probabilidad obtenida anteriormente.

Entropía

$$S \equiv \sum_{a=1}^N S_a \quad (4.20)$$

con

$$S_a = 3k_B \log \frac{\sigma_a^2}{\hbar \omega_a} + 4k_B - k_B \log N \quad (4.21)$$

que puede interpretarse como la contribución del átomo a a la entropía total. Esta relación puede ser invertida:

$$\sigma_a = \sqrt{\hbar\omega_a} \exp \left[\frac{S_a}{6k_B} - \frac{4}{6} + \frac{1}{6} \log N \right] \quad (4.22)$$

Energía interna

Haciendo uso del Hamiltoniano y del valor de σ_a , la energía interna queda:

$$E(\bar{q}, \{S\}, \{\omega\}) = \frac{3}{2} \sum_{a=1}^N \hbar\omega_a \exp \left[\frac{S_a}{3k_B} - \frac{4}{3} + \frac{1}{3} \log N \right] + \sum_{a=1}^N \langle V_a(\mathbf{q}) \rangle \quad (4.23)$$

A diferencia de la energía cinética, la integración de $V_a(\mathbf{q})$ involucra a todos los átomos que están alrededor del átomo a y, en la mayoría de los casos, no puede ser calculada analíticamente. Por eso, suponiendo que la cantidad de átomos involucrados es pequeña, puede calcularse numéricamente mediante cuadratura de Gauss.

Equipartición de la energía

El teorema de equipartición es un resultado fundamental de la mecánica estadística y establece que en un sistema en equilibrio térmico cada término cuadrático del Hamiltoniano contribuye en $k_B T/2$ a la energía interna del sistema, tomando la media física respecto a la distribución canónica [27]:

$$\left\langle \frac{1}{2} |\mathbf{p}_a|^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T_a \quad (4.24)$$

Para un proceso cuasiestático se puede deducir:

$$\sigma_a^2 = k_B T_a \quad (4.25)$$

Con lo que podemos encontrar una relación directa entre la entropía local y la temperatura local:

$$S_a = 3k_B \log \frac{k_B T_a}{\hbar \omega_a} + 4k_B - k_B \log N \quad (4.26)$$

Energía libre de Helmholtz

La función de Helmholtz se define como la transformación de Legendre de la energía interna respecto a la entropía:

$$F(\bar{q}, \{T\}, \{\omega\}) = \inf_{\{S\}} \left\{ E(\bar{q}, \{S\}, \{\omega\}) - \sum_a T_a S_a \right\} \quad (4.27)$$

La minimización lleva a:

$$T_a = \frac{\partial E}{\partial S_a}(\bar{q}, \{S\}, \{\omega\}) \quad (4.28)$$

De la misma forma se pueden calcular otros potenciales termodinámicos. Como se ha explicado anteriormente, los valores óptimos de los parámetros del campo medio se pueden obtener minimizando la energía libre. Por lo tanto, el problema de establecer la configuración de un sistema en un proceso cuasiestático a temperatura finita queda:

$$\inf_{\bar{q}} \inf_{\{\omega\}} F(\bar{q}, \{T\}, \{\omega\}) \quad (4.29)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz del sistema.

4.1.5. Interpretación de los parámetros del campo medio

Para poder realizar una interpretación de los parámetros del campo medio se va a comparar la aproximación explicada con la mecánica estadística. Para ello, se considera una aproximación local cuasiarmónica de la energía potencial del sistema en equilibrio asumiendo que las interacciones del sistema son débiles, por lo que cada átomo se considera un oscilador armónico con los vecinos fijos en sus posiciones medias. La aproximación es válida para temperaturas de hasta la mitad de la de fusión del material. Así, la media física de la energía potencial se calcula analíticamente como:

$$\langle V_a \rangle = V_a(\bar{\mathbf{q}}) + \frac{1}{2} \frac{\sigma_a^2}{\omega_a^2} \text{Tr} K_a(\bar{\mathbf{q}}) \quad (4.30)$$

donde K_a es una matriz dinámica local de 3×3 asociada a cada átomo:

$$K_a(\bar{\mathbf{q}}) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{q}_a^2} \right|_{\mathbf{q}_a = \bar{\mathbf{q}}} \quad (4.31)$$

Sabiendo esto y realizando algunos cálculos, la energía interna queda:

$$F(\bar{\mathbf{q}}, \{T\}, \{\omega\}) = \quad (4.32)$$

$$V(\bar{\mathbf{q}}) - 3k_B \sum_a T_a \left[\log \frac{6k_B T_a}{\hbar} - \log \left\{ \left[3 + \frac{1}{\omega_a^2} \text{Tr} K_a(\bar{\mathbf{q}}) \right] \omega_a \right\} + \frac{4}{3} - \frac{1}{3} \log N \right]$$

Si minimizamos F respecto a ω_a :

$$\omega_a^2 = \frac{1}{3} \text{Tr} K_a = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \bar{\omega}_{ia}^2(\bar{\mathbf{q}}) \quad (4.33)$$

donde $\bar{\omega}_{ia}^2$ son las frecuencias asociadas con el átomo a . Por lo tanto, en una aproximación cuasiarmónica, ω_a es una media aproximada de las frecuencias locales de ese átomo. Si sustituimos este resultado en la ecuación de equilibrio se verifica que:

$$\sigma_a^2 = k_B T_a \quad (4.34)$$

como ya se había calculado anteriormente. Estos resultados revelan la naturaleza física del parámetro ω_a y confirman que $\{\omega\}$ y $\{\sigma\}$ establecen un enlace entre la energía de la dinámica microscópica y su efecto acumulativo en los potenciales termodinámicos.

4.2. El método QC a temperatura finita

Como forma de introducir el método QC a temperatura finita, se va a desarrollar primero un modelo para sistemas en equilibrio termodinámico. Posteriormente se explicará la formulación de los problemas termomecánicos, para, por último, desarrollar la versión del método QC a temperatura finita sin equilibrio.

4.2.1. El método QC a temperatura constante

Como se ha explicado anteriormente, una de las ventajas principales del método es que la formulación es la misma que a temperatura cero con la distinción de que la energía a minimizar es la calculada con el principio de máxima entropía:

$$\min_{\bar{\mathbf{q}} \in X} \min_{\{\omega\} \in \mathbb{R}^N} \Phi(\bar{\mathbf{q}}, T, \{\omega\}) \quad (4.35)$$

con

$$\Phi(\bar{\mathbf{q}}, T, \{\omega\}) = F(\bar{\mathbf{q}}, T, \{\omega\}) + \Phi^{ext}(\bar{\mathbf{q}}) \quad (4.36)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz del cristal calculada mediante el principio de máxima entropía, además las cargas aplicadas son consideradas conservativas y que derivan de un potencial externo $\Phi^{ext}(\bar{\mathbf{q}})$. El objetivo del problema es determinar la solución de la minimización usando los tres bloques sobre los que se basa el método QC: aproximación de la minimización, reglas matemáticas para clusters y malla adaptativa.

Si seguimos el procedimiento descrito en el método a temperatura cero, primero hay que seleccionar un conjunto \mathcal{L}_h de $N_h < N$ de átomos representativos en el campo de deformaciones. Las posiciones, temperaturas y frecuencias aproximadas de los restantes átomos se calculan mediante interpolación usando las funciones de forma definidas con anterioridad:

$$\bar{\mathbf{q}}_h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \bar{\mathbf{q}}_h(\mathbf{l}_h) \quad (4.37)$$

$$T_h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) T_h(\mathbf{l}_h) \quad (4.38)$$

$$\omega_h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \omega_h(\mathbf{l}_h) \quad (4.39)$$

Las ecuaciones de equilibrio se obtienen tomando variaciones de la energía funcional respecto a las incógnitas nodales y forzando la estacionalidad. Utilizando las reglas matemáticas para clusters, se reducen a:

$$\sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{E}(\mathbf{l}'_h)} \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\mathbf{q}}(\mathbf{l})} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \right] = \mathbf{0} \quad (4.40)$$

$$\sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}'_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{C}(\mathbf{l}'_h)} \frac{\partial \Phi}{\partial \omega(\mathbf{l})} \varphi(\mathbf{l} | \mathbf{l}'_h) \right] = \mathbf{0} \quad (4.41)$$

Por último, se modifica el criterio de adaptación debido a que en problemas como nanoindentación o nanohuecos el cristal sufre una expansión térmica y una deformación localizada. Como el objetivo es estudiar la deformación alrededor del hueco o del indente se intenta eliminar o, al menos reducir, el remallado debido a la expansión térmica. Se define $\epsilon(K)$ como:

$$\epsilon(K) = \sqrt{|II_{Ed}(K)|} h(K) \quad (4.42)$$

donde $II_{Ed}(K)$ es el segundo invariante de la parte desviatoria del tensor de esfuerzos Lagrangianos. Sin embargo, este criterio puede no ser suficiente bajo ciertas condiciones de contorno en las que se impiden la expansión libre del cristal. Esto se evita permitiendo primero que el cristal se expanda libremente y después usando esta configuración deformada como referencia en el cálculo de $II_{Ed}(K)$ en los posteriores incrementos de carga.

4.2.2. Formulación de los problemas termomecánicos

El objetivo de este trabajo desarrollado por Yang et al. [29] es caracterizar de forma variacional las soluciones de problemas en equilibrio para un sólido inelástico, deformable y capaz de conducir el calor. Específicamente, muestra la existencia de un potencial cuyas ecuaciones de Euler-Lagrange conducen a las ecuaciones de equilibrio, las relaciones cinéticas y la conservación de la energía.

Se va a reducir la formulación a problemas en sólidos conductores termoelásticos y, para este fin, se considera un cuerpo que ocupa una región $B \subset \mathfrak{R}^3$ en una configuración de equilibrio y bajo un proceso termodinámico. El movimiento del cuerpo es descrito por una deformación dependiente del tiempo $\varphi : B \times [a, b] \rightarrow \mathfrak{R}^3$, donde $[a, b]$ es el intervalo de tiempo del movimiento. El cuerpo puede estar sujeto a condiciones de contorno simples en desplazamientos y temperatura. Se define \bar{H} como el flujo de calor externo sobre el contorno de Neumann $\partial_N B$ y \bar{T} como la tracción aplicada sobre el borde $\partial_T B$. Así, se asume que existe una densidad de energía interna expresada como una función de estado local:

$$E = E(\mathbf{F}, S) \quad (4.43)$$

donde $\mathbf{F} = \text{Grad } \varphi$ es el gradiente de deformación, y S la densidad de entropía local por unidad de volumen indeformado. Por lo que, la tensión de equilibrio es:

$$\mathbf{P}^e \equiv \partial_{\mathbf{F}} E(\mathbf{F}, S) \quad (4.44)$$

Un teorema de Coleman y Noll enuncia que la temperatura de equilibrio local viene dada por:

$$\Theta = \partial_S E = E(\mathbf{F}, S) \quad (4.45)$$

y que todos los procesos deben satisfacer la inecuación de disipación. Para la formulación variacional, es necesario diferenciar entre la temperatura de equilibrio Θ y la temperatura del campo exterior T , a pesar de que en equilibrio son iguales. Se asume que existe un potencial de Fourier $\chi(\mathbf{G})$ tal que:

$$\mathbf{H} = \partial_{\mathbf{G}} \chi(\mathbf{G}) \quad (4.46)$$

donde \mathbf{H} es el flujo de calor y $\mathbf{G} = -T^{-1} \text{Grad } T$. Se asume que χ es cuadrática estrictamente convexa en \mathbf{G} , lo que garantiza la existencia de un mínimo único.

Formulación variacional

Para encontrar la velocidad de cambio del estado de un cuerpo (T, \dot{S}) en un problema termoelástico dado el estado local actual (\mathbf{F}, S) y las correspondientes fuerzas y condiciones de contorno, se construye un potencial con la siguiente forma:

$$\Phi [T, \dot{S}] = \int_B [(\Theta - T) \dot{S} - \chi(\mathbf{G})] dV + \int_B RQ \log \frac{T}{T_0} dV - \int_{\partial_N B} \bar{H} \log \frac{T}{T_0} dS \quad (4.47)$$

donde Q es la fuente de calor distribuida por unidad de masa y T_0 una temperatura de referencia. Así, el problema es:

$$\inf_{\dot{S}} \sup_T \Phi [T, \dot{S}] \quad (4.48)$$

Tomando variaciones del potencial respecto al campo (T, \dot{S}) y forzando la estacionariedad queda el problema de velocidad termoelástico en la forma fuerte:

$$\begin{aligned}
T\dot{S} &= -\text{Div}\mathbf{H} + RQ && \text{en } B \\
\mathbf{H} \cdot \mathbf{N} &= \bar{H} && \text{en } \partial_N B \\
T &= \bar{T} && \text{en } \partial B / \partial_N B \\
T &= \Theta && \text{en } B
\end{aligned} \tag{4.49}$$

Por lo tanto, el problema es equivalente al principio estacionario:

$$\partial\Phi = 0 \tag{4.50}$$

Formulación incremental

El propósito de hacer una discretización del tiempo, como se va a realizar a continuación, es reducir los fenómenos dependientes del tiempo a una secuencia de problemas incrementales, cada uno caracterizado por un principio variacional. Se considera una secuencia de tiempos t_0, \dots, t_n, \dots y se desea caracterizar el estado (φ, T, S) del sólido en estos tiempos. En concreto, se desea aproximar el estado $(\varphi_{n+1}, T_{n+1}, S_{n+1})$ en t_{n+1} conociendo el estado (φ_n, T_n, S_n) . Así, al igual que en la formulación variacional, se construye un potencial:

$$\begin{aligned}
\Phi_n [\varphi_{n+1}, T_{n+1}, S_{n+1}] &= \\
&\int_B [E_{n+1} - E_n - T_{n+1} (S_{n+1} - S_n) - \Delta t \chi_{n+1}] dV - \\
&\int_B R\mathbf{B}_{n+1} \cdot (\varphi_{n+1} - \varphi_n) dV - \int_{\partial_T B} \bar{\mathbf{T}}_{n+1} \cdot (\varphi_{n+1} - \varphi_n) dS + \\
&\int_B \Delta t RQ_{n+1} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} dV - \int_{\partial_N B} \Delta t \bar{\mathbf{H}}_{n+1} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} dS
\end{aligned} \tag{4.51}$$

con

$$\chi_{n+1} = \chi(\mathbf{G}_{n+1}), \quad \mathbf{G}_{n+1} = -\text{Grad} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} \tag{4.52}$$

Por lo tanto, el problema queda:

$$\inf_{\varphi_{n+1}} \inf_{S_{n+1}} \sup_{T_{n+1}} \Phi_n [\varphi_{n+1}, T_{n+1}, S_{n+1}] \quad (4.53)$$

Al igual que antes, si se toman variaciones y se fuerza que el proceso sea estacionario se obtienen la ecuación de equilibrio, la ecuación térmica, y las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} \text{Div} \mathbf{P}_{n+1}^e + R \mathbf{B}_{n+1} &= O(\Delta t) && \text{en } B \\ \mathbf{P}_{n+1}^e \cdot \mathbf{N} - \overline{\mathbf{T}}_{n+1} &= O(\Delta t) && \text{en } \partial_T B \\ \frac{S_{n+1} - S_n}{\Delta t} &= -\frac{1}{T_{n+1}} \text{Div} \partial \mathbf{G}_{n+1} \chi_{n+1} + \frac{1}{T_{n+1}} R Q_{n+1} && \text{en } B \\ \partial \mathbf{G}_{n+1} \chi_{n+1} \cdot \mathbf{N} &= \overline{\mathbf{H}}_{n+1} && \text{en } \partial_N B \\ \partial_{S_{n+1}} E_{n+1} - T_{n+1} &= O(\Delta t) && \text{en } B \end{aligned} \quad (4.54)$$

con $\Delta t \rightarrow 0$. Además, como el potencial Φ_n recoge tanto la parte cinética como la energética del material, se ha encontrado un forma de incorporar las ecuaciones térmicas en el esquema del método cuasicontinuo a temperatura finita.

4.2.3. Método cuasicontinuo y transporte de calor

A continuación se va a desarrollar la versión sin equilibrio y a temperatura finita del método cuasicontinuo, basada en el método de máxima entropía. Al igual que en la sección anterior, se construye un potencial incremental:

$$\begin{aligned} \Phi_n [\bar{\mathbf{q}}_{n+1}, \{T_{n+1}\}, \{S_{n+1}\}, \{\omega_{n+1}\}] = \\ (E_{n+1} - E_n) - \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{L}} T_{n+1}(\mathbf{l}) [S_{n+1}(\mathbf{l}) - S_n(\mathbf{l})] + \int_B \Delta_{n+1}(\mathbf{G}_{n+1}(\mathbf{X})) \Delta t dV + \\ \int_B \Delta t R Q_{n+1} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} dV - \int_{\partial_N B} \Delta t \overline{\mathbf{H}}_{n+1} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} dS \end{aligned} \quad (4.55)$$

donde Δt es el tiempo de paso, $\mathbf{G}_{n+1} = -T_{n+1}^{-1} \cdot \text{Grad} T_{n+1}$, y E_{n+1} es la energía interna global del cristal en $t = (n+1)\Delta t$, construido con el principio de máxima entropía. $B \subset \mathfrak{R}^3$ es la región ocupada por el cristal en la configuración de referencia, $\overline{\mathbf{H}}$ el flujo de calor externo

prescrito en la condición de contorno de Neumann en $\partial_N B$ y Q_{n+1} el calor local generado en t_{n+1} , que se considera cero para este trabajo. También:

$$\Delta = -\chi \quad (4.56)$$

siendo χ un potencial de Fourier. Al igual que antes, se considera que χ es estrictamente convexo y cuadrático en \mathbf{G} . La ley de Fourier de conducción de calor muestra una dependencia lineal entre el flujo de calor y el gradiente de temperaturas en ese punto:

$$\partial_{\mathbf{G}} \Delta_{n+1} = -\mathbf{H}_{n+1} = \kappa \text{Grad} T_{n+1}(\mathbf{l}) \quad (4.57)$$

Con la ley de Fourier se introduce la conductividad térmica κ , un parámetro experimental. El problema queda:

$$\frac{\inf}{\bar{\mathbf{q}}_{n+1}} \inf_{\{S_{n+1}\}} \inf_{\{\omega_{n+1}\}} \sup_{\{T_{n+1}\}} \Phi_n \left[\bar{\mathbf{q}}_{n+1}, \{S_{n+1}\}, \{\omega_{n+1}\}, \{T_{n+1}\} \right] \quad (4.58)$$

El campo de temperaturas y $\{\omega_{n+1}\}$ siempre toman valores positivos por definición. Por lo que, por motivos numéricos a la hora de implementar el método, se define:

$$v_{n+1}(\mathbf{l}) = \log \frac{T_{n+1}(\mathbf{l})}{T_n(\mathbf{l})} \quad (4.59)$$

$$\mu_{n+1}(\mathbf{l}) = \log \frac{\omega_{n+1}(\mathbf{l})}{\omega_n(\mathbf{l})} \quad (4.60)$$

que pueden tomar cualquier valor real. Para reducir el problema se procede del modo descrito anteriormente: se eligen algunos átomos representativos en los que se calculan las variables físicas y en el resto se interpolan usando las siguientes funciones de forma:

$$\bar{\mathbf{q}}_h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \bar{\mathbf{q}}_h(\mathbf{l}_h) \quad (4.61)$$

$$v_{n+1}^h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) v_{n+1}^h(\mathbf{l}_h) \quad (4.62)$$

$$\mu_{n+1}^h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \mu_{n+1}^h(\mathbf{l}_h) \quad (4.63)$$

Por último, se toman variaciones de la energía incremental, Φ_n , respecto a las incógnitas nodales. Forzando la estacionalidad del potencial, se obtienen las ecuaciones de equilibrio:

$$\sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{E}(\mathbf{l}'_h)} \frac{\partial E_{n+1}}{\partial \bar{\mathbf{q}}_{n+1}(\mathbf{l})} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \right] = \mathbf{0} \quad (4.64)$$

$$\sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{E}(\mathbf{l}'_h)} \left(\frac{\partial E_{n+1}}{\partial S_{n+1}(\mathbf{l})} - T_{n+1}(\mathbf{l}) \right) \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \right] = \mathbf{0} \quad (4.65)$$

$$\sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{E}(\mathbf{l}'_h)} \frac{\partial E_{n+1}}{\partial \mu_{n+1}(\mathbf{l})} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \right] = \mathbf{0} \quad (4.66)$$

y la ecuación del balance de energía:

$$\begin{aligned} & - \sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{E}(\mathbf{l}'_h)} (S_{n+1}(\mathbf{l}) - S_n(\mathbf{l})) T_n(\mathbf{l}) \exp[v_{n+1}(\mathbf{l})] \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \right] - \\ & \int_B \kappa \Delta t [\text{Grad } T_n(\mathbf{X}) + T_n(\mathbf{X}) \text{Grad } v_{n+1}(\mathbf{X})] \exp[v_{n+1}(\mathbf{X})] \text{Grad } \varphi(\mathbf{X}|\mathbf{l}_h) dV - \\ & \int_{\partial_n B} \Delta t \bar{\mathbf{H}}_{n+1} \varphi(\mathbf{X}|\mathbf{l}_h) dS = 0 \quad (4.67) \end{aligned}$$

Como se ha dicho anteriormente, si se aplican cargas externas se suponen conservativas y la energía E sería remplazada por:

$$E(\bar{\mathbf{q}}_{n+1}, \{S_{n+1}\}, \{\omega_{n+1}\}) + \Phi^{ext}(\bar{\mathbf{q}}) \quad (4.68)$$

Además, si hacemos uso de la equipartición de la energía se puede obtener una relación en el equilibrio local entre la entropía y la temperatura:

$$S_{n+1}(\mathbf{l}) = 3k_B \log \frac{k_B T_{n+1}(\mathbf{l})}{\hbar \omega_{n+1}(\mathbf{l})} + 4k_B - k_B \log N \quad (4.69)$$

Si sustituimos esta relación en las ecuaciones anteriores, no hace falta resolver la ecuación 4.65, sólo hay que comprobar que se satisface automáticamente.

Por último, hay que destacar que el potencial incremental definido al inicio de la sección es incondicionalmente estable y, por lo tanto, no impone ninguna limitación en el tiempo de paso, Δt . Sin embargo, se puede obtener el tiempo de paso crítico como:

$$\Delta t_c \approx \frac{h^2}{D} \quad (4.70)$$

donde D es la constante de difusión del material y h el tamaño del elemento. Por lo tanto, se pueden usar un paso mayor que en dinámica molecular, que es del orden de 10^{-14} s, y así simular también procesos más lentos.