

# Capítulo 2

## El Método Cuasi-Continuo a temperatura finita

En este capítulo se explicará el Método Cuasi-Continuo a temperatura finita desarrollado por Kulkarni, Knap y Ortiz (2008). La idea principal para implementar el efecto de la temperatura en el método QC, es elaborar una versión de la teoría para el caso tridimensional a temperatura finita. Esto se realiza en dos pasos, el primero de ellos es obtener un potencial dependiente de la temperatura y de esta manera eliminar la dependencia del movimiento de los átomos por efectos térmicos. De esta manera, la energía de las oscilaciones está representada en el funcional de la energía macroscópico a través de la dependencia con la temperatura. El segundo paso, es incorporar estos potenciales al marco de trabajo del método QC, para combinar la descripción geométrica del mismo, en la escala espacial permitiendo extender el método QC, a simulaciones como por ejemplo de conducción de calor a temperaturas no uniformes y problemas termomecánicos.

### 2.1 Método de Máxima Entropía

El principio de máxima entropía fue establecido en 1957 por Jaynes (1957). Este principio postula que para un sistema sujeto a condiciones de contorno conocidas, la distribución de probabilidad que mejor representa al estado actual conocido es la que maximiza el valor de la entropía para el sistema.

Consideremos ahora, un sistema de  $N$  átomos agrupados en una configuración espacial  $\mathbf{X}$ . Sean  $\mathbf{q} \in \mathbf{X} \equiv \mathbb{R}^{3N}$  las posiciones atómicas y  $\mathbf{p} \in \mathbf{Y} \equiv \mathbb{R}^{3N}$  los momentos de los átomos. Consideremos de aquí en adelante, las coordenadas de masa reducida de  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{p}$  definidas como

$$\mathbf{q}_a = \frac{\mathbf{q}}{\sqrt{m_a}}, \mathbf{p}_a = \sqrt{m_a} \mathbf{p} \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{q}_a$  y  $\mathbf{p}_a$  denotan la posición y el momento del átomo  $a$ . El Hamiltoniano del sistema es

$$\mathbf{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}|\mathbf{p}|^2 + \mathbf{V}(\mathbf{q}) \quad (2.2)$$

donde  $\mathbf{V}(\mathbf{q})$  representa la energía potencial del sistema. Entonces  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  denotan un punto en el espacio de las fases  $\mathbf{X} \times \mathbf{Y}$ . Cualquier función  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  que represente el estado microscópico en cada instante de tiempo será denominada función de fase. De acuerdo con la premisa fundamental de la mecánica estadística, existe una función,  $p(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \geq 0$  conocida como función de distribución de probabilidad y que se interpreta como la probabilidad del sistema en el punto  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  en el espacio de las fases. La función de promedio de fase  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  con respecto a  $p(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  se define como

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int_{\Gamma} p d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (2.3)$$

donde hemos utilizado por simplicidad la siguiente abreviación

$$d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \prod_{a=1}^N \prod_{i=1}^3 dq_{ai} dp_{ai} \quad (2.4)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck.

### Principio de Máxima Entropía

Deseamos ahora determinar una distribución de probabilidad basados en el principio de máxima entropía. Para ello, utilizamos la definición de entropía postulada por Boltzman

$$S = \frac{k_B}{N! \hbar^{3N}} \int_{\Gamma} p \log p d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (2.5)$$

donde  $k_B$  representa la constante de Boltzman. El principio de máxima entropía establece que *la mejor función de distribución de probabilidad que determina el estado de un sistema, es aquella que maximiza la entropía del mismo sujeta a todas las condiciones de contorno o información que tenga el sistema que conocemos*. Entonces, nuestro objetivo es encontrar una distribución de probabilidad que permita maximizar la entropía del sistema, sujeta a condiciones impuestas. Estas condiciones son las siguientes:

1. La función de distribución de probabilidad debe satisfacer la condición de normalización

$$\frac{k_B}{N! \hbar^{3N}} \int_{\Gamma} p d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1 \quad (2.6)$$

Esta condición solo impone que tendremos la certeza de encontrar un punto en el espacio de las fases en cualquier instante de tiempo.

2. La segunda condición la obtenemos pensando en la configuración del ensamblado. En particular, supongamos que conocemos que un átomo  $a$  se mueve en la proximidad de un punto  $\bar{\mathbf{q}}_a$  con una desviación estándar  $\sqrt{3}\tau_a$  y además que posea un momento  $\bar{\mathbf{p}}_a$  con una desviación estándar  $\sqrt{3}\sigma_a$ . Entonces,  $\bar{\mathbf{q}}_a$  y  $\bar{\mathbf{p}}_a$  son la posición media y el momento medio del átomo  $a$  definidos como el primer momento de  $\mathbf{q}_a$  y  $\mathbf{p}_a$ , respectivamente

$$\langle \mathbf{q}_a \rangle = \bar{\mathbf{q}}_a, \langle \mathbf{p}_a \rangle = \bar{\mathbf{p}}_a, \forall a = 1, \dots, N \quad (2.7)$$

Físicamente, interpretamos a  $\bar{\mathbf{q}}_a$  y  $\bar{\mathbf{p}}_a$  como las variables en la escala del continuo que siguen el sistema dinámico en la escala de tiempo macroscópica. Para un proceso cuasi-estático,  $\bar{\mathbf{p}}_a$  y  $\bar{\mathbf{q}}_a$  representa las configuración de equilibrio del sistema. Tomando el momento segundo de  $\mathbf{q}_a$  y  $\mathbf{p}_a$ , introducimos las siguientes restricciones

$$\langle |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2 \rangle = 3\tau_a^2, \forall a = 1, \dots, N \quad (2.8)$$

$$\langle |\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 \rangle = 3\sigma_a^2, \forall a = 1, \dots, N \quad (2.9)$$

y para simplificar las expresiones siguientes, utilizaremos la siguiente relación

$$\omega_a^2 = \frac{\sigma_a}{\tau_a} \quad (2.10)$$

donde  $\sigma_a$  y  $\omega_a$  son variables macroscópicas. Utilizando la ec. (2.10) y sumando las ec. (2.8) y la ec. (2.9) obtenemos

$$\langle |\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 \rangle + \omega_a^2 \langle |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2 \rangle = 6\sigma_a^2, \forall a = 1, \dots, N \quad (2.11)$$

Hemos introducido entonces  $N+1$  ec. (2.6) y (2.11) restricciones a la distribución de probabilidad y que son representadas en la ecuación a resolver por los multiplicadores de Lagrange correspondientes. Por lo tanto, debemos encontrar

$$\max_p \frac{k_B}{N! \hbar^{3N}} \int_{\Gamma} p \log p + p \lambda + p \sum_{a=1}^N \beta_a [|\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 + \omega_a^2 |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2] d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (2.12)$$

Donde  $\lambda$  es multiplicador de Lagrange al igual que los  $N$  multiplicadores de Lagrange  $\beta_a$  que corresponden a la ec. (2.11). Tomando un de la ec. (2.12) y despejando la función de distribución de probabilidad  $p$ , encontramos

$$p(\mathbf{z} | \bar{\mathbf{z}}, \{\sigma\}, \{\omega\}) = Z^{-1} \exp \left[ - \sum_{a=1}^N \beta_a [|\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 + \omega_a^2 |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2] \right] \quad (2.13)$$

Donde  $Z = \exp[1 + \lambda]$  es la función de partición del sistema. Por simplicidad en la notación hemos introducido  $z \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$  para denotar el micro-estado y  $\bar{z}$ ,  $\{\sigma\}$  y  $\{\omega\}$  para

representar los correspondientes representantes de las variables macroscópicas. El valor de  $Z$  puede ser evaluado mediante la sustitución de la ec. (2.13) en la ec. (2.6) obteniendo

$$Z = \frac{k_B}{N! \hbar^{3N}} \int_{\Gamma} \exp\left[-\sum_{a=1}^N \beta_a |\mathbf{p}_a - \bar{\mathbf{p}}_a|^2 + \omega_a^2 |\mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a|^2\right] \quad (2.14)$$

La ecuación anterior puede ser integrada analíticamente para obtener

$$Z = \frac{k_B}{N! \hbar^{3N}} \prod_{a=1}^N \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta_a}}\right)^3 \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta_a} \frac{1}{\omega_a}}\right)^3 \quad (2.15)$$

Y despejando de las ec. (2.13) con la ec. (2.10) y la ec. (2.14) obtenemos los multiplicadores de Lagrange

$$\beta_a = \frac{1}{2\sigma_a^2} \quad (2.16)$$

## 2.2 Potenciales termodinámicos

Una vez que se ha obtenido una función de distribución de probabilidad, procederemos a obtener los potenciales termodinámicos deseados, como por ejemplo, la entropía, la energía interna y la energía libre. En particular, veremos formas locales de esos potenciales y la dependencia de estos en las hipótesis de los equilibrios térmicos locales descritas anteriormente.

### Entropía

Reemplazando en la ec. (2.5) las expresiones (2.13) y (2.15) obtenemos la siguiente expresión de la entropía

$$S = k_B \left[ -N \log N + 4N + 3 \sum_{a=1}^N \log \frac{\sigma_a^2}{\hbar \omega_a} \right] \quad (2.17)$$

Debido a que sabemos que la entropía es una propiedad aditiva del sistema, podemos escribirla como la suma de todas las contribuciones de los átomos del sistema

$$S_a = k_B \left[ -\log N + 4N + 3 \log \frac{\sigma_a^2}{\hbar \omega_a} \right] \quad (2.18)$$

Esta última relación puede ser invertida para obtener

$$\sigma_a = \sqrt{\hbar \omega_a} \exp \left[ \frac{S_a}{6k_B} - \frac{4}{6} + \frac{1}{6} \log N \right] \quad (2.19)$$

Obteniendo de esta manera una relación explícita entre el parámetro  $\sigma_a$  y  $S_a$  y  $\omega_a$ .

## Energía Interna

Para obtener la energía interna del sistema, supondremos que los átomos se mueven acorde al Hamiltoniano  $H(z)$ . En mecánica estadística, la energía interna es definida como el promedio de fase del Hamiltoniano del sistema

$$E(\bar{\mathbf{z}}, S, \omega) = \langle H \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} H(z)p(\mathbf{z}|\bar{\mathbf{z}}, S, \omega)d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (2.20)$$

Suponiendo además que el Hamiltoniano posee estructura aditiva

$$H(\mathbf{z}) = \sum_{a=1}^N H_a(\mathbf{z}) \quad (2.21)$$

y suponiendo que  $H_a(\mathbf{z})$  sea de la forma

$$H_a(\mathbf{z}) = \frac{1}{2}|\mathbf{p}_a|^2 + V_a(\mathbf{q}) \quad (2.22)$$

De esta manera, podemos expresar la ec. (2.20) como

$$E(\bar{\mathbf{z}}, S, \omega) = \frac{1}{N!h^{3N}} \sum_{a=1}^N \int_{\Gamma} \left[ \frac{1}{2}|\mathbf{p}_a|^2 + V_a(\mathbf{q}) \right] p(\mathbf{z}|\bar{\mathbf{z}}, S, \omega)d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (2.23)$$

El promedio de fase, correspondiente a la energía cinética del átomo puede calcularse de manera analítica, obteniendo

$$\left\langle \frac{1}{2}|\mathbf{p}_a|^2 \right\rangle = \frac{1}{2}(3\sigma_a^2 + |\mathbf{p}_a|^2) \quad (2.24)$$

En contraposición con la energía cinética, la integración de  $V(\mathbf{q})$  involucra todos los vecinos del átomo  $a$ , y en la mayoría de los casos, no puede expresarse analíticamente. Generalmente, es común utilizar una aproximación cuasi armónica para facilitar los cálculos analíticos. Aquí, sin embargo, se calcularán las integrales de fase, mediante cuadratura de Gauss. Finalmente, podemos decir, que para un proceso cuasi-estático (i.e, cuando  $\bar{\mathbf{p}} = 0$ ) la energía interna del sistema es

$$E(\bar{\mathbf{q}}, S, \omega) = \frac{3}{2} \sum_{a=1}^N \hbar\omega_a \exp \left[ \frac{S_a}{3k_B} - \frac{4}{3} + \frac{1}{3} \log N \right] + \sum_{a=1}^N \langle V_a(\mathbf{q}) \rangle \quad (2.25)$$

## Equipartición de la Energía

La equipartición de la energía es un resultado fundamental de la mecánica estadística, el cual establece que la distribución total de la energía del sistema se distribuye de igual manera en todos los grados de libertad del sistema. Más precisamente, *el estado para el cual el sistema está en equilibrio térmico, cada término cuadrático en el Hamiltoniano contribuye  $k_B T/2$  al Hamiltoniano medio o energía interna del sistema, donde el promedio de fase se toma respecto de la distribución canónica.* Más aún, asumiendo el equilibrio térmico local, la equipartición también se mantiene localmente. De esta manera

$$\left\langle \frac{1}{2} |\mathbf{p}_a|^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B \mathbf{T}_a \quad (2.26)$$

y comparando esta expresión con la ec. (2.24) podemos obtener  $\sigma_a$  en términos de la temperatura

$$\sigma_a^2 = k_B \mathbf{T}_a \quad (2.27)$$

Se puede entonces, reemplazar la ec. (2.27) en la entropía para así obtener una expresión local, pero que no depende de los átomos de alrededor, ya que  $\omega_a$  contiene el efecto de la interacción entre un átomo y sus vecinos.

$$S_a = 3k_B \log \frac{k_B T_a}{\hbar \omega_a} + 4k_B - k_B \log N \quad (2.28)$$

## Energía Libre de Helmholtz

La energía libre de Helmholtz es definida como la transformación de Legendre de la energía interna con respecto a la entropía

$$F(\bar{\mathbf{q}}, T, w) = \min_{\{S\}} \{E(\bar{\mathbf{q}}, S, w) - \sum_a T_a S_a\} \quad (2.29)$$

La minimización de ésta con respecto a  $S_a$  nos otorga la relación de equilibrio

$$T_a = \frac{\partial E}{\partial S_a}(\bar{\mathbf{q}}, \{S\}, \{w\}) \quad (2.30)$$

Como el promedio de fases para la energía potencial no puede calcularse analíticamente, no podemos obtener una relación cerrada entre  $T_a$  y  $S_a$ . Debido a que la minimización de la energía libre, nos proporciona las configuraciones de equilibrio del sistema, debemos minimizar ésta, en función de los parámetros que hemos introducido. De esta manera, las configuraciones de equilibrio del sistema, utilizando la teoría de la máxima entropía pueden escribirse de la siguiente manera

$$\min_{\{\bar{\mathbf{q}}\}} \min_{\{\omega_a\}} F(\bar{\mathbf{q}}, \{T\}, \{w\}) \quad (2.31)$$

## 2.3 Promedio de fase por cuadraturas de Gauss

Recordando la ec. (2.25) vemos que aún no hemos analizado ninguna manera de calcular el promedio de fase correspondiente a la energía potencial del sistema. Para ello, explicaremos de que manera podemos calcular este promedio de fase, mediante la utilización de cuadraturas de Gauss. La integral que queremos evaluar, es la siguiente

$$\langle \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \rangle = \sum_{a=1}^N \langle V_a(\mathbf{q}) \rangle \quad (2.32)$$

Vemos que en la integral, intervienen un número determinado de átomos vecinos, los cuales, varían dependiendo del potencial utilizado, y del tipo de estructura atómica del material. Debido a que una solución analítica de esta integral puede ser engorrosa, y llevar mucho tiempo en el cálculo computacional, es preferible aproximarla mediante cuadraturas de Gauss. De esta manera, podemos expresar la integral, mediante la siguiente expresión

$$\langle \phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \rangle \approx \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^{3N} \sum_{k=1}^M \bar{\phi}(\xi_k) W_k \quad (2.33)$$

donde  $k$  denota el punto de cuadratura en el espacio de la fase,  $W_k$  es el peso de la cuadratura y  $\xi$  es un vector de dimensión  $3n$ .

Para el modelado de fuerzas interatómicas es común utilizar potenciales que cuantifiquen la interacción atómica. Un ejemplo de estos potenciales es el de Lennard-Jones (LJ) o el Método del Átomo Embebido (EAM). El potencial LJ entre dos átomos se cuantifica de la siguiente manera

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.34)$$

donde  $\Phi$  es el potencial entre dos átomos,  $\sigma$  es la distancia de la celda unidad del cristal,  $r$  la distancia entre los átomos y  $4\epsilon$  es la energía del enlace entre los átomos. La fuerza de interacción atómica entre átomos se consigue obteniendo la derivada del potencial.

$$\frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} = 48\epsilon \frac{1}{r} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.35)$$

Como nuestra intención es utilizar los potenciales que se desprenden del principio de máxima entropía, debemos calcular los promedios de fase de los potenciales. Para ello podemos escribir el promedio de fase de la energía interna como

$$\langle V \rangle = \sum_a^N \sum_{b \neq a}^Q = \langle \Phi(r_{ab}) \rangle \quad (2.36)$$

Donde  $N$  representa la cantidad de átomos en el sólido,  $M$  los vecinos que intervengan en el potencial (generalmente los primeros y segundos vecinos) y  $\langle \Phi(r_{ab}) \rangle$  es el promedio de fase del potencial. Este promedio se realiza mediante cuadratura numérica de Gauss. Para obtener el potencial en función de las frecuencia de vibración, podemos hacer un cambio de variable

$$r_{ab} = |\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b| = |\sqrt{2} \left( \frac{\sigma_a}{\omega_a} \mathbf{x}_a - \frac{\sigma_b}{\omega_b} \mathbf{x}_b \right) + \bar{\mathbf{q}}_a - \bar{\mathbf{q}}_b| \quad (2.37)$$

Las derivadas en función de los parámetros termodinámicas quedan de la siguiente manera

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \mathbf{q}_a} = \sum_b \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_a} \langle \phi(r_{ab}) \rangle = \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^6 \sum_b \sum_{k=1}^M \frac{\sigma_a}{\omega_a} \phi'(r_{ab}(\xi_k)) \frac{\mathbf{r}_{ab} W_k}{r_{ab}} \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \omega_a} = \sum_b \frac{\partial}{\partial \omega_a} \langle \phi(r_{ab}) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right)^6 \sum_b \sum_{k=1}^M \frac{\sigma_a}{\omega_a} \frac{\phi'(r_{ab}(\xi_k))}{r_{ab}} [\mathbf{r}_{ab} \mathbf{x}_a^k W_k] \quad (2.39)$$

## 2.4 Interpretación de los parámetros $\omega_a$ y $\sigma_a$

Estableceremos en esta sección una conexión entre la formulación de la máxima entropía con la mecánica estadística, para obtener una interpretación de los parámetros  $\omega_a$  y  $\sigma_a$ . Hemos establecido una relación entre el parámetro  $\sigma_a$  y la temperatura del átomo  $a$ . A continuación, veremos la interpretación física del parámetro  $\omega_a$ , para ello, consideremos una aproximación cuasi-lineal de la energía potencial del sistema. Ésta la podemos obtener a partir de desarrollar la expresión de  $V(\mathbf{q})$  mediante series de Taylor de segundo orden alrededor de una configuración de equilibrio

$$V(\mathbf{q}) \approx V(\bar{\mathbf{q}}) + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T K(\mathbf{q}) \mathbf{x}, \quad (2.40)$$

donde hemos indicado a  $K(\mathbf{q}) \in \mathbb{R}^{3N} \times \mathbb{R}^{3N}$  a la matriz de rigidez del sistema dado por

$$K(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{q}^2} \Big|_{\mathbf{q}=\bar{\mathbf{q}}} \quad (2.41)$$

y  $\mathbf{x} = \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\}$  con  $\mathbf{x}_a = \mathbf{q}_a - \bar{\mathbf{q}}_a$ . Debido a que la interacción entre átomos es fuerte para los primeros vecinos y a medida que nos alejamos, decae abruptamente, podemos expresar la energía potencial como la suma de todas las energías potenciales de los átomos.

$$V(\mathbf{q}) \approx V(\bar{\mathbf{q}}) + \sum_a \frac{1}{2} \mathbf{x}_a^T K_a(\bar{\mathbf{q}}) \mathbf{x}_a = \sum_a V_a(\mathbf{q}) \quad (2.42)$$

donde  $K_a$  es la matriz dinámica de 3 x 3 asociada a cada átomo definida como

$$K_a(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{q}_a^2} \Big|_{\mathbf{q}_a = \bar{\mathbf{q}}_a} \quad (2.43)$$

La consideración anterior se conoce como aproximación cuasi-lineal *local* y considera a cada átomo como un oscilador armónico con todos sus vecinos fijos, y por esa razón, se desprecian los términos fuera de la diagonal en la matriz  $K_a(\bar{\mathbf{q}})$ . Además, debemos notar que el acoplamiento entre los átomos vecinos es retenida gracias a la dependencia de la matriz dinámica local con las variables macroscópicas  $\bar{\mathbf{q}}$ . Ahora calcularemos el promedio de fase de la energía potencial

$$\langle V_a \rangle = V_a(\bar{\mathbf{q}}) + \frac{1}{2} \frac{\sigma_a^2}{\omega_a^2} Tr K_a(\bar{\mathbf{q}}) \quad (2.44)$$

donde  $Tr$  indica la traza de la matriz de rigidez. Podemos reemplazar esta expresión en las ec. (2.20) de la energía y en la ec. (2.29) de la energía libre de Helmholtz

$$E(\bar{\mathbf{q}}, \{T\}, \{\omega\}) = V(\bar{\mathbf{q}}) + \sum_a 3k_B T_a \quad (2.45)$$

$$F(\bar{\mathbf{q}}, \{T\}, \{w\}) = V(\bar{\mathbf{q}}) - 3k_B \sum_a T_a \left[ \log \frac{6k_B T_a}{\hbar} - \log \left\{ \left[ 3 + \frac{1}{\omega_a^2} Tr K_a(\bar{\mathbf{q}}) \omega_a \right] + \frac{4}{3} - \frac{1}{3} \log N \right\} \right] \quad (2.46)$$

Minimizamos  $F$  con respecto a  $\omega_a$  obtenemos

$$\omega_a^2 = \frac{1}{3} Tr K_a = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \bar{\omega}_{ia}^2(\bar{\mathbf{q}}) \quad (2.47)$$

donde  $\bar{\omega}_{ia}^2$  denota las frecuencias asociadas con los átomos  $a$ . Esto implica que para la aproximación cuasi-armónica,  $\omega_a^2$  es igual a la media aritmética cuadrada de las frecuencias cuasi-lineales asociadas con el átomo.

Entonces, podemos concluir que para un sistema general con un potencial de energía no lineal,  $\omega_a$  provee un promedio aproximado de las frecuencias locales del átomo  $\mathbf{a}$ . Esta, es una importante conclusión, ya que revela una relación entre la naturaleza física de los parámetros  $\omega_a$  y confirma que  $\omega_a$  y  $\sigma$  establecen una conexión entre la energía de la dinámica microscópica y su efecto acumulativo del potencial termodinámico.

## 2.5 Bases del Método QC

El Método Cuasi-Continuo (QC) se trata de un método multiescala cuya teoría se basa en un esquema computacional para establecer un puente entre el dominio atomístico y el continuo, el cual, fue desarrollado originalmente por Tadmor, Ortiz y Phillips (1996). La relación entre ambos dominios se logra imponiendo restricciones cinemáticas que se diseñan en base a dos objetivos:

- La resolución atomística se localiza en la región de interés y se trata de forma colectiva a los átomos a medida que nos alejamos de dicha zona.
- Reducción de los grados de libertad mediante la unión de las zonas resolución atómica completa y la de átomos representativos mediante elementos finitos.

El estado de equilibrio se encontrará minimizando la energía del sistema construido a partir de un potencial interatómico. Una característica del método QC es que el cálculo de la energía en todas las regiones de simulación, ya sean de resolución atómica o no, está basado en el modelo atomístico, por lo tanto, no existen interfases que separen las regiones con distinto tamaño. La versión tridimensional fue desarrollada por Knap y Ortiz (2001). Variantes del método han sido aplicadas para estudiar nanoindentación, mecánica de la fractura a escala atómica, bordes de grano y nanohuecos.

Se establece como referencia un cristal de  $N$  átomos que ocupa el subconjunto  $\mathcal{L}$  de una red de Bravais  $d$ -dimensional definida por los vectores básicos  $\{\mathbf{a}_i, i = 0, \dots, d\}$ .

$$\mathbf{X}(\mathbf{l}) = \sum_{i=1}^d l^i \mathbf{a}_i, \mathbf{l} \in Z \subset \mathcal{R}^d \quad (2.48)$$

donde  $\mathbf{l}$  son las coordenadas asociadas individualmente a cada átomo,  $Z$  el espacio de integración y  $d$  es la dimensión del espacio. Se define  $\mathbf{q} \in X \equiv \mathcal{R}^{Nd}$  como un vector que recoge las coordenadas de todos los átomos en la configuración deformada, por lo tanto, se puede usar  $\mathbf{q}(\mathbf{l}), \mathbf{l} \in \mathcal{L}$  para mostrar las coordenadas de un átomo en particular.

A temperatura cero, la energía de un cristal se asume que se puede expresar como una función  $E(\mathbf{q})$ , por ejemplo, mediante el uso de un potencial interatómico. Si existen cargas aplicadas, se asumen que son conservativas y que derivan de un potencial externo  $\Phi^{ext}(\mathbf{q})$ . En consecuencia, la energía total es

$$\Phi(\mathbf{q}) = E(\mathbf{q}) + \Phi^{ext}(\mathbf{q}) \quad (2.49)$$

Además, si la red cristalina está sujeta a condiciones de contorno en desplazamientos, el problema de determinar la configuración de equilibrio se reduce a encontrar el mínimo local de  $\Phi^{ext}(\mathbf{q})$  consistente con dichas condiciones de contorno. Esto se resume en

$$\min_{\mathbf{q} \in X} \Phi(\mathbf{q}) \quad (2.50)$$

El fundamento del método QC consiste en sustituir esta ecuación por una minimización del problema que tenga suficiente flexibilidad como para preservar la resolución atomística en la región de interés y para tratar colectivamente los átomos que sufran pequeñas variaciones. Dicho método se basa en tres ideas:

- Minimización condicionada de la energía.
- Cálculo de la energía de los átomos representados.
- Representación atomística reducida.

## Minimización condicionada de la energía

Como se ha explicado anteriormente, el paso más importante del método QC es sustituir la ec. (2.50) por una minimización restringida a un subespacio  $X_h$  de  $X$  apropiado.  $X_h$  se construye seleccionando un conjunto reducido  $\mathcal{L}_h \in \mathcal{L}$  de  $N_h < N$  átomos o nodos característicos. Esta selección se basa en las variaciones locales de las deformaciones. Además, se introduce una triangulación en  $\mathcal{L}_h$  como se observa en la fig. (2.1).

La posición del resto de los átomos se determina mediante la interpolación lineal de las coordenadas nodales, por ejemplo, la posición de un átomo  $\mathbf{q}_h(\mathbf{l})$  es

$$\mathbf{q}_h(\mathbf{l}) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \mathbf{q}_h(\mathbf{l}_h) \quad (2.51)$$

Donde  $\varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_n)$  es la función de forma lineal a trozos y continua asociada con el átomo característico,  $\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h$  evaluado en el punto  $X(\mathbf{l})$ . Su dominio se restringe al simplex (análogo en n dimensiones de un triángulo) y satisface

$$\varphi(\mathbf{l}'|\mathbf{l}_h) = \delta(\mathbf{l}'|\mathbf{l}_h) \quad (2.52)$$

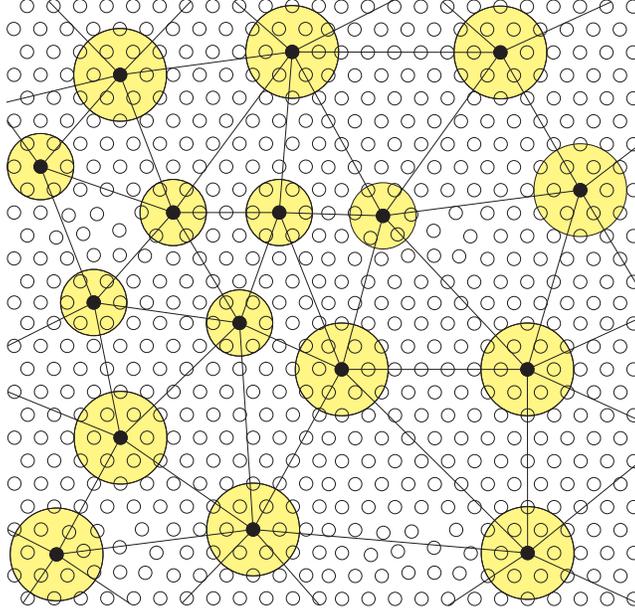


Figura 2.1: Ejemplo de triangulación en el cristal

$$\sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) = 1 \quad (2.53)$$

donde  $\delta$  es la función delta de Dirac. El problema de minimización queda reducido a

$$\min_{\mathbf{q}_h \in X_h} \Phi(\mathbf{q}) \quad (2.54)$$

Y las ecuaciones de equilibrio quedan

$$\mathbf{f}_h(\mathbf{l}_h) = \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{L}} \mathbf{f}(\mathbf{l}|\mathbf{q}_h) \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) = 0 \quad (2.55)$$

donde

$$\mathbf{f}(\mathbf{l}|\mathbf{q}_h) = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}(\mathbf{l})}(\mathbf{q}) \quad (2.56)$$

son las fuerzas correspondientes a  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{f}(\mathbf{l}|\mathbf{q})$  es el valor de  $\mathbf{f}(\mathbf{q})$  en el sitio  $\mathbf{l}$ .

Para lograr la minimización, nos ayudaremos de métodos de resolución de ecuaciones como el Gradiente Conjugado No Lineal (Shewchuk, 1994) y la Relajación Dinámica (Oakley y Knight, 1995a; Oakley y Knight, 1995b; Oakley, Knight y Warner, 1995).

## Cálculo de la energía de los átomos representados

El cálculo de la energía de los átomos representativos, se calculará mediante la creación de una lista de átomos vecinos (que llamaremos lista de la cristalografía representativa) y obteniendo la posición deformada de sus átomos vecinos utilizando la interpolación de elementos finitos. Este procedimiento requiere la lista de vecinos para cada átomo representativo y está probado que consume mucho tiempo. Una manera más eficiente de calcular la energía es la siguiente: Un átomo que no está en la zona de alta resolución atómica experimenta una lenta variación de la deformación y su energía puede calcularse de manera muy aproximada usando el gradiente de deformación local y la regla de Cauchy-Born (Ericksen, 1984) que establece que el átomo deformado de un cristal puede moverse en posiciones dictadas por la existencia de un gradiente de desplazamiento. Un átomo que se encuentra en la zona de alta resolución atómica sufre un cambio rápido del campo de deformación que varía rápidamente con la distancia atómica. De este modo tendremos representantes en la zona atomística donde se producen los núcleos de los defectos y las interfases y además, tendremos representación del límite continuo y que se utiliza donde la deformación es aproximadamente homogénea.

Lo práctico del método QC se basa en evitar el cálculo del vector de fuerzas  $\mathbf{f}$  para todos los átomos y los sumatorios para toda la red. Una forma de hacerlo es mediante la observación del comportamiento del cristal sobre los grupos de átomos alrededor de los átomos representativos. Para ello, definimos

$$\mathcal{C}(\mathbf{l}_h) = \{\mathbf{l} : |\mathbf{X}(\mathbf{l}) - \mathbf{X}(\mathbf{l}_h)| \leq r(\mathbf{l}_h)\} \quad (2.57)$$

como el grupo de posiciones de la red dentro de una esfera centrada en el nodo  $\mathbf{l}_h$  y de radio  $r(\mathbf{l}_h)$ .

El problema ahora es aproximar un sumatorio de forma general

$$S = \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{L}} g(\mathbf{l}) \quad (2.58)$$

donde  $g(\mathbf{l})$  es una función de la red.

Las reglas matemáticas para grupos aproximan  $S$  mediante

$$S \approx S_h = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}_h) S(\mathbf{l}_h) \quad (2.59)$$

donde  $S(\mathbf{l}_h)$  es la suma para todos los átomos en el grupo  $\mathcal{C}(\mathbf{l}_h)$

$$S(\mathbf{l}_h) = \sum_{\mathbf{l}_h \in \mathcal{C}(\mathbf{l}_h)} g(\mathbf{l}) \quad (2.60)$$

El peso de cada grupo  $n_h(\mathbf{l}_h)$  asociado a los nodos,  $\mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h$  se calcula con la condición de que la ec. (2.59) sea exacta para todas las funciones bases

$$\sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{L}} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) = \sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{C}(\mathbf{l}'_h)} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h), \forall \mathbf{l}_h \in \mathcal{L}_h \quad (2.61)$$

Usando la regla para grupos las ecuaciones de equilibrio se reducen a

$$\mathbf{f}(\mathbf{l}_h) \approx \sum_{\mathbf{l}'_h \in \mathcal{L}_h} n_h(\mathbf{l}'_h) \left[ \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{C}(\mathbf{l}'_h)} \frac{\partial F}{\partial \bar{q}(l)} \varphi(\mathbf{l}|\mathbf{l}_h) \right] = \mathbf{0} \quad (2.62)$$

## Mallado adaptativo

La tercera clave del método QC es el mallado adaptativo. La representación atomística será reducida, es decir, vamos a partir de un conjunto de átomos  $R$  ( $R \ll N$ ) que llamaremos átomos representativos, que describirán la cinemática y la energía del cuerpo. Por lo tanto, tendremos resolución atomística justo donde se localiza el contacto con el indentador esférico (Kelchner, Plimpton y Hamilton, 1998), y menos resolución conforme nos alejamos de esta región de interés. Como anteriormente se ha mencionado, esto se consigue imponiendo restricciones cinemáticas a estos átomos que están más alejados y que representan a los de su entorno. Mediante triangulación de Delaunay (Sloan, 1993) se obtendrán todos los desplazamientos que nos interesan en cada paso. Esta triangulación permite un conveniente tratamiento de regiones no-convexas y múltiplemente conectadas. El mallado adaptativo, por tanto, adapta la malla a la estructura del campo de deformaciones. Idealmente, la malla debería variar en cuanto a criterios energéticos, pero al no estar disponible la energía del contorno del modelo, se hace necesario el uso de un indicador empírico. Por lo que se usa el indicador  $\epsilon(K)$  para el simplex  $K$  medido como

$$\epsilon(K) = \sqrt{|II_{Ed}(K)|} h(K) \quad (2.63)$$

donde  $II_{Ed}(K)$  es el segundo invariante del tensor de deformación del Lagrangiano del simplex  $K$ , y  $h(K)$  es el tamaño de  $K$ . El elemento  $K$  se acepta si

$$\frac{\epsilon(K)}{b} < TOL \quad (2.64)$$

Se recomienda que  $TOL < 1$ ,  $b$  es la magnitud del vector de Burguers más pequeño del cristal. Por lo tanto, el criterio de adaptación se diseña así para que la resolución atomística detecte cuando un simplex se deslice un vector de Burguers. Evidentemente en la elección

del valor de la tolerancia hay que llegar a un compromiso entre el coste computacional y la exactitud a la que queremos llegar. En general, es mucho más pequeña que 1 para que sea capaz de recoger el proceso de nucleación de todas las dislocaciones.

## 2.6 Extensión del QC al desequilibrio termodinámico

En las secciones anteriores hemos desarrollado una teoría (el Principio de la Máxima Entropía) que nos permite obtener potenciales en función de la temperatura, frecuencia y posición de los átomos del sistema. Aquí, presentaremos un marco de trabajo, el cual nos permitirá integrar la teoría de la máxima entropía con el método QC. El problema de minimización de la energía para un sistema atómico sigue siendo el mismo que en el caso anterior, pero con la diferencia que ahora la energía es una función que depende de la posición, la frecuencia de vibración del átomo y de la temperatura. Podemos expresar el problema, de la siguiente manera

$$\min_{\bar{\mathbf{q}} \in X} \min_{\{\omega\} \in \mathbb{R}^N} \Phi(\bar{\mathbf{q}}, T, \{\omega\}) \quad (2.65)$$

donde

$$\Phi(\bar{\mathbf{q}}, T, \{\omega\}) = F(\bar{\mathbf{q}}, T, \{\omega\}) + \Phi^{ext}(\bar{\mathbf{q}}) \quad (2.66)$$

Donde hemos asumido, como anteriormente, que las fuerzas externas son conservativas y pueden ser derivadas de un potencial externo,  $\Phi^{ext}(\bar{\mathbf{q}})$ .  $F$  es la energía libre de Helmholtz del cristal definida en la ec. (2.28). Nuestra intención es determinar la solución al problema formulado en la ec. (2.65) utilizando la metodología del QC:

1. Restringir la minimización de la energía libre a los átomos representativos del problema (O nodos).
2. Aplicar las reglas de sumatoria en los cluster para obtener las ecuaciones de equilibrio efectivas.
3. Refinamiento automático de la malla computacional para seguir el campo de desplazamientos.

Para lograr nuestro objetivo, retomaremos la misma metodología seguida en este capítulo, para incluir los efectos de la temperatura en el QC. El primer paso, es elegir una muestra reducida de los átomos en el sólido, es decir los átomos representativos o nodos del problema. Estos son elegidos en función de la deformación del sólido, de manera que podemos seguir los movimientos de los átomos donde haya mayor deformación. Si denominamos de manera similar a este capítulo, el conjunto de átomos reducidos  $\mathbb{L}$  mediante  $N_\alpha < N$ , entonces podemos aproximar las posiciones, temperaturas y frecuencias de todos los átomos del sistema,

mediante la interpolación de los valores en los nodos y la utilización de funciones de forma de los elementos en el sistema

$$\bar{\mathbf{q}}_\alpha(\mathbf{l}) = \sum_{l_\alpha \in \mathbb{L}} N_\alpha(\mathbf{X}_i) \bar{\mathbf{x}}_\alpha \quad (2.67)$$

$$\bar{\mathbf{T}}_\alpha(\mathbf{l}) = \sum_{l_\alpha \in \mathbb{L}} N_\alpha(\mathbf{X}_i) \bar{\mathbf{T}}_\alpha \quad (2.68)$$

$$\bar{\omega}_\alpha(\mathbf{l}) = \sum_{l_\alpha \in \mathbb{L}} N_\alpha(\mathbf{X}_i) \bar{\omega}_\alpha \quad (2.69)$$

Debemos comentar aquí, que como el parámetro de campo medio  $\omega(\mathbf{l})$  es una aproximación de la frecuencia media de cada átomo, la variación de  $\{\omega\}$  sigue el campo de desplazamientos. Esto se debe a que las frecuencias de cada átomo son calculadas mediante los autovalores de la matriz dinámica asociada a cada átomo, que depende de la configuración deformada de los átomos vecinos. Entonces, en regiones donde el campo de desplazamiento es uniforme,  $\{\omega\}$  también varía levemente en la escala de la red, y los átomos experimentan un entorno muy similar. Para obtener las ecuaciones de equilibrio del sistema, nuevamente debemos minimizar el funcional de la energía con respecto a las incógnitas nodales  $\{\bar{\mathbf{q}}_\alpha(\mathbf{l}_\alpha), \omega_h(\mathbf{l}_\alpha)\}$ . Debido a que el coste computacional para resolver las ecuaciones de equilibrio pueden ser elevado, se debe reducir la dimensión del problema, introduciendo las reglas de sumatorias en los clusters, y evitando de esta manera la suma completa en toda la red. De esta manera, podemos expresar las ecuaciones de equilibrio de la siguiente manera

$$\sum_{\alpha_h \in \mathbb{L}} n_\alpha \left[ \sum_{\alpha \in \mathbb{C}} \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\mathbf{q}}} N_\alpha(\mathbf{X}_i) \right] = 0 \quad (2.70)$$

$$\sum_{\alpha_h \in \mathbb{L}} n_\alpha \left[ \sum_{\alpha \in \mathbb{C}} \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{\omega}} N_\alpha(\mathbf{X}_i) \right] = 0 \quad (2.71)$$

Finalmente, debemos encontrar un criterio de adaptación automática de la malla, para seguir el campo de desplazamiento de los átomos. Brevemente, comentaremos que para problemas de indentación y con nanohuecos, el criterio de remallado adoptado es el siguiente

$$\varepsilon(K) = \sqrt{|II_{E^d}(K)|} h(K) \quad (2.72)$$

Donde  $II_{E^d}(K)$  es considerado como el segundo invariante de la parte desviadora del tensor de deformación de Lagrange.

## 2.7 Formulación variacional para problemas termomecánicos

Presentaremos aquí una formulación variacional para problemas termomecánicos con condiciones de contorno para sólidos disipativos propuesta por Q. Yang (2006). La

motivación de esta formulación es proponer las ecuaciones para los problemas de sólidos deformables inelásticos y con conducción de calor.

Consideremos un cuerpo que ocupa una región  $B \subset \mathbb{R}^3$  en una configuración de referencia antes de que se produzca el proceso termodinámico. El movimiento del cuerpo es descrito por la deformación dependiente del tiempo  $\varphi : B \times [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^3$ , donde  $[a, b]$  es el intervalo del tiempo en que ocurre el movimiento. El cuerpo puede estar sujeto a condiciones de contorno esenciales en desplazamientos y temperatura en diferentes partes del contorno. Supongamos ahora que  $\bar{H}$  es el flujo de calor saliente prescrito bajo la condición de contorno de Neumann  $\partial_N B$  y sea  $\bar{\mathbf{T}}$  la tracción aplicada en el contorno  $\partial_T B$ . Además, asumimos que existe una densidad de energía expresada en función del estado local

$$E = E(\mathbf{F}, S) \quad (2.73)$$

donde  $\mathbf{F} = \text{Grad}(\varphi)$  es el gradiente de deformación y  $S$  es la densidad de entropía por unidad de volumen deformado. Entonces, la tensión de equilibrio está dada por

$$\mathbf{P}^e \equiv \partial_{\mathbf{F}} E(\mathbf{F}, S) \quad (2.74)$$

El teorema de Coleman y Noll nos indica que la temperatura local de equilibrio es dada por la relación

$$\Theta = \partial_S E = \partial_S E(\mathbf{F}, S) \quad (2.75)$$

y todo el proceso debe satisfacer la desigualdad de disipación. Para la formulación variacional es necesario diferenciar entre la temperatura de equilibrio  $\Theta$  y la temperatura del campo externo  $T$ . Aunque estas sean iguales en la condición de equilibrio, esta condición no es impuesta *a priori*. Además asumiremos que existe un potencial de Fourier  $\chi(\mathbf{G})$ ,

$$\mathbf{H} = \partial_{\mathbf{G}} \chi(\mathbf{G}) \quad (2.76)$$

donde  $\mathbf{H}$  es el flujo de calor y  $\mathbf{G} = -T^{-1} \text{Grad} T$ .  $\chi$  es asumida como cuadrática y estrictamente convexa en  $\mathbf{G}$ , para garantizar la existencia de un mínimo.

### 2.7.1 Formulación variacional

El problema de cambio de tasa puede ser entendido como la búsqueda de la tasa de cambio del estado de un cuerpo dado su estado actual y aplicando las condiciones de contorno y fuerzas correspondientes. Para un problema termoelástico, el problema es determinar  $(T, \frac{\partial S}{\partial t})$  conociendo el estado local actual  $(\mathbf{F}, S)$ . Para este fin, construimos la función potencial de la siguiente manera

$$\Phi \left[ T, \frac{\partial S}{\partial t} \right] = \int_B \left[ (\Theta - T) \frac{\partial S}{\partial t} - \chi(\mathbf{G}) \right] dV + \int_B RQ \log \frac{T}{T_0} dV - \int_{\partial_N B} \bar{H} \log \frac{T}{T_0} dS \quad (2.77)$$

donde  $Q$  es la fuente distribuida de calor por unidad de masa y  $T_0$  es la temperatura de referencia. De esta manera y de acuerdo a Q. Yang (2006), el problema de determinar la solución para la tasa de cambio para el problema termomecánico debe satisfacer los dos problemas variacionales

$$\underset{\frac{\partial S}{\partial t}}{\text{mín}} \underset{T}{\text{máx}} \Phi \left[ T, \frac{\partial S}{\partial t} \right] \quad (2.78)$$

Tomando el variacional del potencial con respecto al campo  $(T, \frac{\partial S}{\partial t})$  y forzando a satisfacer las condiciones de contorno el problema termo-mecánico puede escribirse mediante la formulación fuerte

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla \mathbf{H} + RQ \in B \quad (2.79)$$

$$\mathbf{H}\mathbf{N} = \bar{H} \in \partial_N B \quad (2.80)$$

$$T = \bar{T} \in \frac{\partial B}{\partial_N B} \quad (2.81)$$

$$T = \Theta \in B \quad (2.82)$$

Entonces el problema de tasa de cambio para el problema de conducción termo-elástico para sólidos es equivalente al principio estacionario

$$\delta \Phi = 0 \quad (2.83)$$

## 2.7.2 Formulación incremental

Ahora presentamos una formulación incremental basada en la discretización del tiempo. El propósito de esta discretización es modelar fenómenos dependientes del tiempo mediante una secuencia de problemas incrementales, cada uno caracterizado por el principio variacional. Consideremos una secuencia de tiempo  $t_0 \dots t_n \dots$  y caractericemos el estado del sólido para estos intervalos de tiempo mediante  $(\phi, T, S)$ . En especial, nosotros deseamos determinar aproximadamente los estados  $(\phi_{n+1}, T_{n+1}, S_{n+1})$  para  $t_{n+1}$  asumiendo que el estado  $(\phi_n, T_n, S_n)$  es conocido. Construiremos en base a los estados conocidos, una familia de potenciales basados en la formula de Euler para diferencias finitas adelantada

$$\begin{aligned} \Phi [\varphi_{n+1}, T_{n+1}, S_{n+1}] = & \int_B [E_{n+1} - E_n - T_{n+1}(S_{n+1} - S_n) - \Delta t \chi_{n+1}] d\mathbf{V} \\ & - \int_B R\mathbf{B}_{n+1}(\varphi_{n+1} - \varphi_n) d\mathbf{V} - \int_{\partial_T B} \bar{\mathbf{T}}_{n+1}(\varphi_{n+1} - \varphi_n) d\mathbf{S} \\ & + \int_B \Delta t RQ_{n+1} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} d\mathbf{V} - \int_{\partial_T B} \Delta t \bar{H}_{n+1} \log \frac{T_{n+1}}{T_n} d\mathbf{S} \quad (2.84) \end{aligned}$$

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

Entonces el problema del incremento variacional queda

$$\min_{\varphi_{n+1}} \min_{S_{n+1}} \max_{T_{n+1}} \Phi [\varphi_{n+1}, S_{n+1}, T_{n+1}] \quad (2.85)$$