

Simulación De Moléculas De CO<sub>2</sub> A Altas Presiones  
Para Determinar Formas Análogas A SiO<sub>2</sub> Mediante El  
Uso De La Suite Quantum Espresso

GIMATICA  
Inteligencia Computacional

Investigadores:  
Luis Tovar Garrido, MSc  
Javier Montoya Martínez, PhD

Co-Investigador:  
César Andrés Aguirre Romero



Universidad de Cartagena  
Facultad de Ingeniería  
Programa de Ingeniería de Sistemas  
Cartagena de Indias, 2013

# Contenido

Resumen .....	4
Abstract.....	5
Introducción.....	6
Objetivos y Alcance.....	8
Objetivo General .....	8
Objetivos Específicos .....	8
Estado del Arte y Marco Teórico .....	9
Estado del Arte .....	9
Ámbito Internacional .....	9
Ámbito Nacional.....	11
Marco Teórico .....	12
Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> ) y Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	12
Métodos Ab Initio .....	14
Hamiltoniano Del Sólido .....	14
Teoría Del Funcional Densidad .....	15
Quantum Espresso .....	16
Computación Paralela .....	18
Metodología.....	21
Resultados y Discusión.....	23
Conclusiones y Recomendaciones .....	33
Referencias Bibliográficas.....	35

## Índice de Figuras

<i>Fig. 1 Diagrama de transformación de fases del CO<sub>2</sub> (Sengupta A. &amp; Yoo, 2010) .....</i>	<i>13</i>
<i>Fig. 2 Visualización del sistema 4 moléculas de CO<sub>2</sub> a 200KBar simulado en la etapa de pruebas (Santoro, y otros, 2012) .....</i>	<i>24</i>
<i>Fig. 3 Fotografía de los nodos del laboratorio de Ing. de Software una vez finalizado el procedimiento de configuración de los mismos .....</i>	<i>25</i>
<i>Fig. 4 Tiempo de uso de CPU y tiempo total por número de núcleos en el nodo maestro de las estaciones del Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos .....</i>	<i>26</i>
<i>Fig. 5 Fotografía de los nodos del Grupo de Investigación de Modelado de Sistemas Físicos y Estadísticos una vez finalizado el procedimiento de configuración de los mismos .....</i>	<i>27</i>
<i>Fig. 6 Tiempo de uso de CPU y tiempo total por número de núcleos en las dos estaciones adscritas al Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos .....</i>	<i>27</i>
<i>Fig. 7 Visualización de las condiciones iniciales de la celda unitaria para la estructura coesita, compuesta de 16 moléculas de SiO<sub>2</sub> .....</i>	<i>29</i>
<i>Fig. 8 Gráfica de la energía total por número de moléculas versus energía de corte para la Betacristobalita y para la Coesita en el rango de 20 a 100 Ry. ....</i>	<i>30</i>
<i>Fig. 9 Gráfica de la entalpía total por número de moléculas versus presión para la Betacristobalita y para la Coesita en el rango de 20 a 100 GPa. ....</i>	<i>31</i>

## Índice de Tablas

<i>Tabla 1 Características de los dispositivos de red y de los nodos del laboratorio de Ingeniería del Software del Programa empleados .....</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 2 Tiempo total de ejecución y tiempo de uso de CPU, en horas, minutos y segundos, de la simulación para cada una de las configuraciones realizadas en los equipos del laboratorio de Ingeniería del Software del Programa. ....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 3 Características de los dispositivos de red y de los nodos del Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos empleados .....</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 4 Grupo de simetría, longitud, en angstroms, y ángulo de la celda unitaria y posiciones atómicas para la estructura Coesita del SiO<sub>2</sub>. (Demuth, Jeanvoine, Hafner, &amp; G., 1999) .....</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 5 Relación cuantitativa de la entalpía total por número de moléculas versus presión para la Betacristobalita y para la Coesita en el rango de 20 a 400 GPa .....</i>	<i>31</i>

## Resumen

El presente trabajo de grado responde a la necesidad de verificar que las diferentes estructuras de  $CO_2$  obtenidas a altas presiones, teórica y experimentalmente, reportadas como estructuras análogas a  $SiO_2$  son verdaderamente una solución a la pregunta de cuál es la relación que se puede establecer entre  $CO_2$  y otros sistemas isoelectrónicos tales como  $SiO_2$  y  $GeO_2$ . Por tanto el objetivo principal de este trabajo fue analizar mediante simulación diferentes estructuras de  $CO_2$ , previamente seleccionadas, con el propósito de comprobar los resultados experimentales obtenidos en estudios anteriores.

Durante el desarrollo de este trabajo se empleó una metodología del tipo bibliográfica y experimental. El tipo bibliográfico se justifica puesto que fue necesario conocer los métodos y herramientas computacionales empleados en el estudio de materiales a altas presiones. Mientras que el tipo experimental se sustenta al realizarse una simulación donde se verificó que estructuras de  $CO_2$  fueran estructuras análogas a  $SiO_2$ .

En este marco de ideas, el resultado principal de este trabajo fue la simulación, usando el paradigma de programación paralela y el paquete Quantum Espresso, de estructuras de  $CO_2$  preseleccionadas con el propósito de verificar que dichas estructuras fueran energéticamente estables. En consecuencia se construyó un clúster de alto rendimiento a partir del hardware tanto del laboratorio de Ingeniería del Software del Programa como del Instituto de Matemáticas Aplicadas y posteriormente se redactó un artículo en donde se presentan las conclusiones obtenidas durante la realización de este proyecto.

Finalmente con la realización de este trabajo se verificó por métodos computacionales la estabilidad energética de la Coesita como estructura análoga a  $CO_2$  en relación a la beta-Cristobalita aportando así al estudio del  $CO_2$  a condiciones extremas y abriendo la posibilidad para realizar posteriores estudios en donde se compare con otras estructuras previamente encontradas. Además se logró un acercamiento al uso de los métodos y herramientas computacionales en la labor científica multidisciplinaria, concretamente en el campo de la física del estado sólido y en la computación paralela, mostrando así otra área de interés y de acción para el Ingeniero de Sistemas en su perfil ocupacional.

## Abstract

This thesis responds to the need to verify that different  $CO_2$  structures obtained at high pressures, both theoretically and experimentally, and that are reported as  $SiO_2$ -like structures are indeed a valid solution to the question of which is the parallel that can be established between  $CO_2$  and other isoelectronic systems such as  $SiO_2$  and  $GeO_2$ . Therefore the main objective of this work was to analyze, through simulation, preselected  $CO_2$  structures in order to verify experimental results obtained in previous studies.

During the course of this work a bibliographical and experimental methodology was used. The bibliographical type is justified since it was necessary to know the computational methods and tools used in the study of materials at high pressures. While the experimental type is supported by performing a simulation which verified that  $CO_2$  structures can have  $SiO_2$ -like structures.

Within this context of ideas, the main result of this work was the simulation, using parallel computation paradigms and the Physics package Quantum Espresso, of selected  $CO_2$  structures in order to verify whether or not such structures were energetically favorable. In consequence a high performance cluster was built using hardware from both Software Engineering Laboratory of the Department and the Applied Math Institute, and subsequently a scientific paper was written presenting the findings obtained during this project.

Finally, with the completion of this work, the energetic stability of Coesite as  $CO_2$ -like structure was verified, by computational methods, in relation to beta-Cristobalite, contributing to the study of  $CO_2$  at extreme conditions and opening up the possibility of performing future studies comparing Coesite with other previously considered structures. Additionally a closer look to the use of computational methods and tools for multidisciplinary scientific work was achieved, particularly in the field of Solid State Physics and Parallel Computing, showing another area of interest and action for the Systems Engineer in their professional profile.

# Introducción

El presente proyecto de grado para optar el título de Ingeniero de Sistemas, enmarcado en los grupos de investigación GIMATICA y en el Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos, surgió ante el deseo de tener un acercamiento al uso de los métodos y herramientas computacionales en la labor científica multidisciplinaria, concretamente en el campo de la física del estado sólido.

La problemática que resuelve este trabajo surge porque algunas de las conclusiones de varias publicaciones presentadas en los últimos años en el campo de la física del estado sólido relacionadas con el estudio del  $CO_2$  a altas presiones han sido redefinidas en posteriores estudios experimentales y estudios teóricos en donde se emplean métodos computacionales. En consecuencia, se hizo necesario revisar y analizar diversas estructuras de  $CO_2$  propuestas como candidatas a formas análogas a  $SiO_2$  mediante el empleo de simulación como forma de comprobación de tales conclusiones, concretamente, los resultados presentados por (Sengupta A. & Yoo, 2010) donde se reporta por primera vez el hallazgo por medios experimentales de una estructura de  $CO_2$  análoga a la estructura coesita del  $SiO_2$ . El estudio del  $CO_2$  a condiciones extremas es de gran interés para la comunidad científica por los cambios que padecen los enlaces químicos a altas presiones, por la existencia de aspectos sin resolver en relación a la estructura del  $CO_2$  a tales condiciones y por su presencia en una amplia gama de presiones en las atmósferas de planetas gigantes.

Asimismo, en lo que concierne al quehacer de la Ingeniería de Sistemas, la cantidad de datos numéricos arrojados como resultado de la simulación justificó la aplicación de algoritmos de extracción y análisis de información con el propósito de facilitar el procesamiento de los resultados obtenidos. Además el empleo de la simulación como herramienta en la labor científica impulsa el uso de sistemas de cómputo distribuido, para lo cual se adecuó el hardware del laboratorio de Ingeniería de Software del Programa y del Instituto de Matemáticas Aplicadas para su uso como clúster de cálculo de alto desempeño, fomentando el uso de sistemas operativos y herramientas de código libre.

Para el desarrollo de los objetivos de este proyecto primeramente fue necesaria una revisión bibliográfica en base de datos, revistas y fuentes pertinentes en busca de las estructuras de  $CO_2$  propuestas en relación al  $SiO_2$ . Inmediatamente después se configuró el ambiente de cómputo que se empleó como plataforma de simulación, seguidamente se simularon las estructuras seleccionadas para lo que se desarrolló una herramienta en línea de comandos para la gestión automática de las corridas de simulación en el clúster y la extracción de resultados relevantes de los archivos de salida de las mismas. Por último, luego de comprobados los resultados obtenidos, se redactó un artículo presentando las conclusiones obtenidas a lo largo de la realización de este proyecto.

Finalmente con la realización de este trabajo se sentaron bases teóricas y técnicas aportando los conocimientos fundamentales para la formulación de posteriores investigaciones en el estudio de nuevos materiales y en la computación paralela, consolidando a la Universidad de Cartagena como una institución líder en materia investigativa en la región. Del mismo modo, se contribuyó en cierta medida a la discusión adelantada durante varios años por parte de la comunidad de físicos teóricos y experimentales en lo que respecta al estudio de  $CO_2$  a altas presiones y su relación con estructuras de  $SiO_2$ .

# Objetivos y Alcance

## Objetivo General

Determinar formas análogas a  $SiO_2$  a altas presiones y temperaturas con el propósito de comprobar los resultados experimentales obtenidos por (Sengupta A. & Yoo, 2010) mediante la simulación de diferentes estructuras de  $CO_2$  usando la metodología ab-initio y la suite Quantum Espresso (Quantum Espresso).

## Objetivos Específicos

- Determinar las estructuras de  $CO_2$  candidatas que han sido propuestas tanto teórica como experimentalmente.
- Realizar las respectivas corridas de simulación para las estructuras anteriormente determinadas.
- Presentar las conclusiones obtenidas en una revista relacionada con la física del estado sólido.

# Estado del Arte y Marco Teórico

## Estado del Arte

El término ab-initio es un vocablo en latín que significa “desde el principio”. Este término se emplea para hacer referencia a cálculos derivados de principios teóricos sin tener en cuenta resultados obtenidos de manera experimental. Actualmente los métodos ab initio permiten predecir propiedades y procesos moleculares, evaluar e interpretar datos experimentales y encaminar investigaciones experimentales (Senent, 2009). Entre los aciertos de los métodos ab initio se puede listar el estudio de semiconductores, materiales bajo radiación, materiales bajo condiciones extremas, la producción de  $H_2$  y celdas de combustible, nano-estructuras metal-orgánicas, métodos para espectroscopía y microscopía, fuentes de energía renovables, entre otros métodos de interés.

## Ámbito Internacional

A continuación se mencionan algunos de los proyectos de software relacionados con el empleo de métodos ab-initio para el estudio de materiales a escala atómica:

Quantum Espresso (Quantum Espresso), opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization, es un proyecto de código abierto, disponible a la comunidad bajo la licencia GNU, General Public License. Consiste en una suite de códigos de computador, independientes e interoperables, para cálculos de estructura electrónica y modelamiento de materiales a nano-escala. La última versión estable de este software es 5.0.2, aunque en el sitio oficial del proyecto se encuentran versiones anteriores, además desde el último lanzamiento se encuentra disponible una versión habilitada para utilizar unidades de procesamiento gráfico<sup>1</sup> (GPUs, por sus siglas en inglés). Este software surgió como iniciativa de DEMOCRITOS National Simulation Center e International School for Advanced Studies, SISSA, ambas instituciones localizadas en Italia, en colaboración con otras universidades de Francia y Estados Unidos.

VASP (What is VASP?), Vienna Ab initio Simulation Package, es un software empleado para el cálculo de estructuras atómicas y la dinámica molecular mecánico-cuántica. VASP no es un proyecto de dominio público, los derechos de autor están a nombre de la Universidad de Viena quien distribuye las licencias sólo a grupos de investigación que deseen hacer uso de este software. Los términos de la licencia no incluyen soporte o mantenimiento, aunque se distribuye junto con el paquete adquirido el código fuente muy bien documentado, archivos de configuración para diversas

---

<sup>1</sup> What is GPU computing? Disponible en: <http://www.nvidia.com/object/what-is-gpu-computing.html>. Consultado 8/4/2013

plataformas y compiladores. Actualmente se distribuyen dos versiones: VASP 4.6 y VASP 5.X, siendo la versión 5.2.2 la más reciente.

Gaussian 09 (Gaussian 09) es la última versión en la serie de programas de Gaussian, provee funcionalidades para el modelado de estructuras electrónicas, el cual partiendo de los principios de la mecánica cuántica predice energías, estructuras moleculares, frecuencias vibracionales y otras propiedades de moléculas y reacciones. Este no es un proyecto de código abierto, los derechos de este software están en manos de Gaussian Inc., con sede Connecticut EEUU, por lo que es necesario adquirir una licencia para su uso. Gaussian 09 se distribuye para diversas plataformas, en las versiones “solo PC”, multiprocesador y clúster. Gaussian 09 se apoya en el uso de otros productos como: Gaussian View, para presentar los resultados en forma gráfica, natural e intuitiva y TCP Linda 8, para crear una versión de este software para su ejecución en máquinas paralelas.

Wien2k (Wien2k) es un paquete de software, disponible para plataformas UNIX, cuya función es permitir realizar cálculos de estructura electrónica de sólidos. Consiste en una serie de códigos desarrollados en FORTRAN90, los cuales son enlazados mediante scripts C-shell. Wien2k, desarrollado por el Instituto de Química de Materiales de la Universidad Tecnológica de Viena, se puede ejecutar a través de la interface w2web. Para hacer uso de este software es necesario solicitar una copia a través de su sitio web y realizar el pago respectivo según el tipo de usuario que quiera emplearlo: usuarios comerciales, gubernamentales y centros de cómputo. La versión más reciente de este programa es Wien2k\_12.1.

Aunque no es un programa para el modelado de estructuras a nivel atómico, una valiosa herramienta para facilitar el análisis de los datos calculados es XCrySDen (Kokalj, 2003), “X-window CRYstalline Structures and DENsities”, un visualizador de estado sólido, distribuido bajo la licencia GNU General Public License, enfatizado en las propiedades físicas, disponible para las plataformas UNIX que posean X-Window. Su principal función es facilitar el análisis de los datos obtenidos por un software de simulación como los antes mencionados, permitiendo visualizar superficies en 3D y contornos en 2D, los que pueden ser superpuestos sobre estructuras cristalinas, rotados y manipulados. La última familia de versiones disponible es 1.5.X, dentro de esta se encuentran: 1.5.24, disponible desde junio de 2011 y 1.5.53, la versión recomendada en la página oficial del software, a disposición de la comunidad desde abril de 2012.

Paralelo al desarrollo de proyectos de software para el estudio de materiales a escala microscópica, se han logrado aciertos tanto en materia experimental como en materia teórica donde se emplean métodos computacionales, específicamente (Sengupta A. & Yoo, 2010) reportan evidencias experimentales del hallazgo, por primera vez, de fases de  $CO_2$  análogas a coesita, ni siquiera predichas previamente: coesita fase I ( $cI - CO_2$ ) sintetizada usando calentamiento por láser sobre muestras de  $CO_2$  en fase VI por encima

de 50 GPa<sup>2</sup> y una forma de coesita a alta presión (*cII* – *CO*<sub>2</sub>) obtenida al comprimir coesita fase I por encima de 70 GPa, lo cual refuerza la analogía entre *SiO*<sub>2</sub> y *CO*<sub>2</sub> en su estructura cristalina a pesar de las diferencias al comparar sus estructuras electrónicas a bajas presiones.

## Ámbito Nacional

En el ámbito nacional es necesario destacar diversos grupos de investigación y sus proyectos en áreas relacionadas a la física del estado sólido y la utilización de la metodología ab-initio:

Grupo de Investigación del Estado Sólido de la Universidad de Antioquia (Grupo de Estado Sólido), entre sus proyectos en ejecución se encuentran: el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de nano-partículas y nanotubos magnéticos, y la simulación computacional de sistemas nanoscópicos.

Grupo de Fisicoquímica Teórica de la Universidad de Antioquia (Grupo de Química-Física Teórica), algunos de sus productos son: el estudio ab initio de hidratos de metano y funcionales de la densidad de parámetros basados en la reactividad.

Grupo de Estudio de Materiales de la Universidad Nacional de Bogotá (Grupo de Estudio de Materiales), se pueden listar entre sus artículos publicados: el estudio ab initio de los efectos de la presión sobre las propiedades de los compuestos de  $GaxVI-xN$  y cálculos ab-initio de la estructura electrónica de compuestos RuN.

Grupo de Materia Condensada de la Universidad de Antioquia (Grupo de Materia Condensada), entre sus proyectos más recientes se encuentran: el estudio de propiedades ópticas y electrónicas en nano-estructuras y sistemas semiconductores de baja dimensión, y el estudio de las propiedades electrónicas de transistores efecto de campo con dopaje tipo “delta” sometidos al efecto de la presión hidrostática.

Grupo de Química Cuántica y Computacional de la Universidad Nacional de Bogotá (Grupo de Química Cuántica y Computacional) entre sus artículos se pueden destacar: la optimización del paquete computacional para el cálculo de estructura núcleo-electrónica: APMO, y el estudio de primeros principios de los efectos del isótopo de hidrógeno en  $XSO_4-H-SO_4X$ - ( $X = H, K$ ).

---

<sup>2</sup> Giga-pascal (GPa), unidad de presión del Sistema Internacional.  $1\text{ GPa} = 10^9\text{Pa} = 10\text{ Kbar}; 1\text{ atm} = 101325\text{Pa}$

## Marco Teórico

### Dióxido de Silicio ( $SiO_2$ ) y Dióxido de Carbono ( $CO_2$ )

#### $SiO_2$

El dióxido de silicio, también conocido como sílice, es uno de los óxidos más abundantes en la corteza terrestre. El  $SiO_2$  es un óxido metálico del grupo IV, el cual se caracteriza por poseer buena resistencia a la abrasión, aislamiento eléctrico y alta estabilidad térmica (Silica- Silicon Dioxide ( $SiO_2$ )). Las estructuras fundamentales del  $SiO_2$  estables a altas presiones y temperaturas ambientales son cuarzo, coesita y estisovita, importantes minerales planetarios descubiertos a condiciones ambientales con dos bloques de construcción fundamentales de tetra-óxido de silicio ( $SiO_4$ ) y hexa-óxido de silicio  $SiO_6$  (Sengupta A. & Yoo, 2010). Aunque (Kuwayama, Hirose, Sata, & Ohishi, 2005) reportan el descubrimiento de la estructura pirita del  $SiO_2$ , más densa que las estructuras conocidas y estable por encima de los 268 GPa y 1800 K.

El  $SiO_2$  es ampliamente usado en la industria como material cerámico, semiconductor en aplicaciones relacionadas microelectrónica, transductor empleado en generadores ultrasónicos, timbres, alarmas e indicadores de tensión; material refractario en ambientes ácidos por ser insoluble en la mayoría de ácidos, material refractario en la producción de vidrio debido a su resistencia a choques térmicos, aditivo en la producción de alimentos empleado como agente de flujo en los alimentos en polvo y como absorbente de agua, entre otros usos.

#### $CO_2$

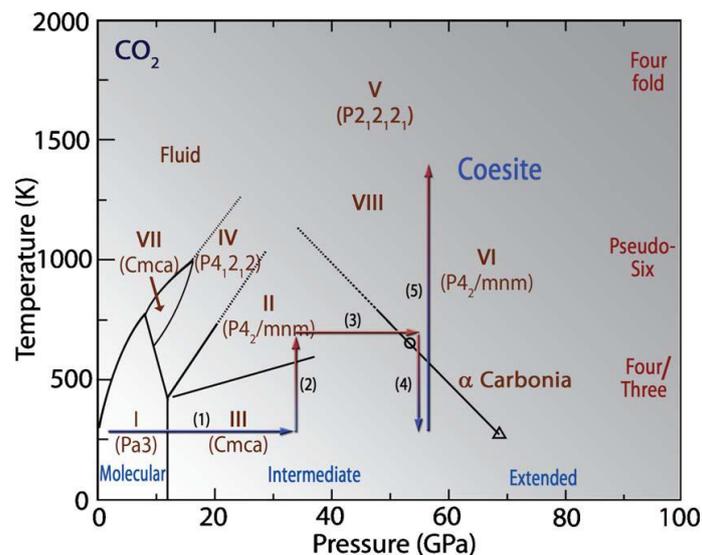
El dióxido de carbono es uno de los materiales volátiles más abundantes en la atmósfera terrestre y su presencia tiene fuertes implicaciones en la viabilidad de la vida como se conoce actualmente. El estudio del  $CO_2$  es de vital importancia para las ciencias planetarias debido a la gran cantidad de  $CO_2$  presente en clatratos<sup>3</sup> en Marte y en otros planetas, así como su presencia bajo una amplia gama de presiones en las atmósferas de planetas gigantes. Además desde un punto de vista tecnológico, cristales de  $CO_2$  (hielo seco) son ampliamente usados para enfriamiento puesto que en ésta fase el  $CO_2$  constituye un compuesto barato, no tóxico y no inflamable (Montoya J. , 2007). De igual manera, existen otras razones que justifican el estudio de este sistema molecular, por ejemplo, el  $CO_2$  se puede convertir en una red tridimensional sólida extraordinariamente dura y liviana a altas presiones,  $CO_2$  puede estar presente en el manto terrestre con estructuras similares a estructuras de  $SiO_2$  y la existencia de aspectos no resueltos con relación a la estructura detallada de  $CO_2$  sólido y los cambios en los enlaces químicos que ocurren a altas presiones (Sun, y otros, 2009).

---

<sup>3</sup> Clatrato, sustancia química formada por una red de un determinado tipo de moléculas, que atrapan y retienen a un segundo tipo de molécula.

El doble enlace entre el carbono y el oxígeno es uno de los enlaces moleculares más fuertes en condiciones ambientales pero sufre de debilitamiento y reorganización bajo presión. En el rango de los 50 GPa de presión, las moléculas de  $CO_2$  sólido se transforman en fases con enlace sencillo similares a fases a presión ambiental de  $SiO_2$  y  $GeO_2$ , dióxido de germanio. (Montoya, Rousseau, Santoro, Gorelli, & Scandolo, 2008)

El diagrama de transformación de fases del  $CO_2$  (Ver Fig. 1) presenta diferentes fases a varias condiciones de presión y temperatura: fase I o hielo seco, sólido molecular a 1GPa y 300 K; fase II, estable encima de 12 GPa; fase III, meta estable, encontrada encima de 12 GPa; fase IV, estable por encima de 8 GPa pero sólo a altas temperaturas, parecida a cristobalita; fase V, fase cristalina no molecular con parecido estructural a las fases cristobalita y tridimita del  $SiO_2$ ; fase VI, fase cristalina obtenida alrededor de 60 GPa y 600 K análoga a estisovita; y fase VII, estable alrededor de 1000 K y 10 GPa. Entre el rango de presiones de las fases V y VI, se reporta la beta-cristobalita como la fase más estable en este rango (Lee, Montoya, & Scandolo, 2009). A algunas de estas fases se les han asociado propiedades importantes, por ejemplo, el incremento de la fuerza de  $CO_2$  con la presión en la fase III y las propiedades de óptica no lineal y súper dureza de la fase polimérica V. (Montoya J. , 2007)



**Fig. 1** Diagrama de transformación de fases del  $CO_2$  (Sengupta A. & Yoo, 2010)

El descubrimiento de moléculas de  $CO_2$  que bajo condiciones de compresión se transforman en fases no moleculares similares estructuralmente a fases de  $SiO_2$  a condiciones ambientales ha generado gran interés debido a las posibles aplicaciones tecnológicas y a las implicaciones geoquímicas que las fases no moleculares de  $CO_2$  podrían tener si se pudieran encontrar a condiciones ambientales. (Lee, Montoya, & Scandolo, 2009)

## Métodos Ab Initio

Los cálculos ab-initio o de primeros principios tienen como objetivo tratar desde el punto de vista de la mecánica-cuántica el problema de muchos cuerpos, nombre con el que se conoce a los problemas relativos a las propiedades de sistemas microscópicos compuestos de muchas partículas interactuando entre sí. Aunque en algunas ocasiones no siempre es posible, el problema puede ser tratado aplicando algunas consideraciones que permitan llegar a aproximaciones razonables del problema completo.

### Hamiltoniano Del Sólido

El estudio de un sistema de iones y electrones interactuantes está basado en la solución de la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos de la forma

$$H\psi(\{R_I; r_i\}) = E\psi(\{R_I; r_i\})$$

Donde  $H$  es el hamiltoniano del sistema, con los operadores de energía cinética y potencial debida a las interacciones entre los iones y los electrones.

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2$$

Donde en las anteriores ecuaciones,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $M_I$  es la masa del ion  $I$ ,  $m_e$  es la masa de los electrones,  $E$  es la energía,  $\psi(\{R_I; r_i\})$  es la función de onda de muchos cuerpos que describe el estado del sistema,  $\{R_I\}$  y  $\{r_i\}$  son las posiciones de los iones y las variables que describen los electrones respectivamente. Dos electrones  $r_i, r_j$  se repelen el uno al otro produciendo un término de energía potencial dado por  $\frac{e^2}{|r_i - r_j|}$  donde  $e$  es la carga electrónica. Un electrón  $r$  es atraído por cada ion con carga positiva en  $R_I$ , produciendo un término de energía potencial dado por  $-\frac{Z_I e^2}{|R_I - r|}$ , donde  $Z_I$  es la carga de valencia de ion. El potencial externo experimentado por un electrón debido a la presencia de iones viene dado por  $V_{ion}(r) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|R_I - r|}$ . Dos iones en las posiciones  $R_I, R_J$  se repelen entre sí dando lugar a un término de energía potencial como  $\frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ . Dentro de este orden de ideas, la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos puede replantearse como

$$\left( -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_0(R) \right) \Phi(R) = \Phi(R)$$

Donde  $E_0(R)$  es la energía de enlace del sistema, la cual se conoce como superficie de energía de Born-Oppenheimer y  $\Phi(R)$  son los autovalores atómicos. Además  $E_0(R)$  es la energía del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en

movimiento en el campo de núcleos fijos que obedecen la ecuación de Schrödinger. (Montoya J. , 2007)

Se puede pensar que los iones se mueven lentamente en el espacio y los electrones reaccionan de acuerdo al movimiento de éstos, de tal manera que  $\psi$  depende de los grados de libertad de los electrones, este principio se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, el cual es válido al considerar las diferencias entre las masas de los iones y los electrones, haciendo que los primeros se comporten como partículas clásicas. Al estar los iones en reposo, el hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$H_{BO} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij (j \neq i)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ (J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$$

El hamiltoniano de Bohr-Oppenheimer luego toma la forma

$$H_{BO} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i V_{ion}(r_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{ij (j \neq i)} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

Aun teniendo en cuenta ésta simplificación, resolver  $\psi(\{r_i\})$  resulta difícil al considerar la naturaleza de los electrones, al tener en cuenta la propiedad de intercambio y de correlación. La primera establece que si dos electrones con el mismo espín intercambian de posiciones,  $\psi$  puede cambiar de signo; mientras que la segunda plantea que cada electrón del sistema se ve afectado por el movimiento de los demás. Ante lo anterior es posible aproximar el sistema como una colección de iones clásicos y partículas mecánico-cuánticas que reproducen el ambiente de los electrones, ésta es la representación de partícula simple. (Montoya J. , 2007)

## Teoría Del Funcional Densidad

La Teoría del Funcional Densidad, Density Functional Theory, es uno de los métodos más eficientes y prominentes de la Física Cuántica. Las ideas fundamentales de esta teoría están contenidas en los trabajos originales de Hohenberg, Kohn y Sham, a los que se le conoce como Teorema de Hohenberg-Kohn-Sham. Su principal promotor W. Kohn, físico teórico, ganó el premio Nobel de Química en 1998 junto con J. A. Pople, químico computacional, lo que da cuenta de la importancia y éxito de ésta teoría.

La idea básica de la teoría del funcional densidad es remplazar las complicadas funciones de onda para los  $N$  electrones por la densidad electrónica  $\rho$ . Según lo demostrado por los teoremas de Hohenberg-Kohn, este cambio de variables puede ser llevado a cabo sin perder la rigurosidad. Entonces la densidad electrónica  $\rho$  puede determinar, en forma unívoca, todas las propiedades del sistema. De igual manera, los autores demostraron que la energía total del sistema es estática con relación a la densidad, es decir que el mínimo del total del funcional de la energía  $E[r]$  se obtiene al evaluarlo usando la densidad exacta del estado fundamental. Desafortunadamente, los

teoremas de Hohenberg-Kohn no proveen la forma exacta del funcional de densidad  $E[r]$ . Entre las diferentes componentes de la energía total, la forma exacta de los términos de energía cinética e intercambio-correlación permanecen desconocidos. Para abordar el problema del término de la energía cinética, Kohn y Sham propusieron introducir un conjunto de ecuaciones de ondas ficticias para un electrón  $\psi_i$ , lo que lleva a las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}^{KS}(r)\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r)$$

Donde  $v_{eff}^{KS}$  es el operador efectivo de Kohn y Sham, el cual está definido por  $v_{eff}^{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}^{HS}$ , donde  $v_{ext}$ ,  $v_H$  y  $v_{xc}^{HS}$  son los potenciales externos, de Hartree y de intercambio-correlación. Luego la densidad electrónica viene dada por

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$$

La única parte desconocida del esquema propuesto por Kohn y Sham para la teoría del funcional densidad es la parte relacionada con intercambio-correlación, para lo que se han propuesto varias aproximaciones. (Corminbeouf, Tran, & Weber, 2006)

## Quantum Espresso

Quantum Espresso es una suite de códigos fuente para los cálculos de estructura electrónica y modelamiento de materiales basado en la teoría del funcional densidad, ondas planas y pseudo-potenciales, para representar las interacciones electrones-iones. Los dos objetivos principales de éste proyecto software son: fomentar las innovaciones metodológicas en el campo de la simulación de estructura electrónica y brindar a la comunidad un software, eficiente, robusto y amigable al usuario, que implemente las innovaciones más recientes en el campo. Asimismo, busca promover la cooperación entre las diversas comunidades de científicos que se encuentren desarrollando algoritmos y nuevos métodos relacionados con la teoría de estructura electrónica y entre usuarios finales interesados en simulaciones numéricas de materiales. La filosofía de Quantum Espresso, a diferencia de otros proyectos relacionados que ofrecen un único código monolítico, es la de una distribución de código libre, es decir una suite integrada de códigos interoperables construidos alrededor de un componente central, desarrollado y mantenido por un pequeño grupo de expertos además de un conjunto de códigos auxiliares y complementarios, desarrollados y mantenidos por una gran comunidad de usuarios. (Giannozzi, y otros, 2009)

Una de las principales características de este proyecto, la interoperabilidad entre los diferentes componentes que lo integran es garantizada al emplear un mismo formato en los archivos de entrada y salida. Además, el alto rendimiento, tanto en ejecución paralela como serial, una de las preocupaciones primordiales de este proyecto, es

obtenido al emplear librerías matemáticas estandarizadas altamente optimizadas para el cálculo de operaciones de álgebra lineal y para el cálculo de la transformada de Fourier como BLAS<sup>4</sup>, LAPACK<sup>5</sup> y FFTW<sup>6</sup>, cuyas implementaciones se pueden encontrar para diversas plataformas. El rendimiento en ambientes paralelos es obtenido mediante el diseño de varios niveles de paralelización a través de algoritmos de comunicación, transparentes a los desarrolladores y a los usuarios, y embebidos en las diferentes capas apropiadas del software.

La distribución está organizada en un conjunto básico de módulos, librerías, utilidades de instalación junto con diversos directorios, que contienen archivos ejecutables que realizan una única función. La comunicación entre estos ejecutables se realiza a través de archivos de datos, con el propósito de disminuir la barrera de aprendizaje para aquellos que deseen contribuir con este proyecto. La puesta en marcha de estos archivos ejecutables se realiza empleando archivos de texto donde se especifican las variables de control a emplear, y una interfaz gráfica, disponible junto con la distribución. (Giannozzi, y otros, 2009)

Quantum Espresso está mayormente escrito en Fortran 95, con algunas partes desarrolladas en Fortran 77 y C. El uso de Fortran 95 se justifica por el hecho de que éste ofrece la posibilidad de agregar técnicas avanzadas de programación sin sacrificar el rendimiento. Además Fortran es un lenguaje de elección para aplicaciones relacionadas con computación de alto rendimiento y permite fácil integración con código escrito en versiones anteriores del mismo.

Quantum Espresso es usado como material de apoyo en los procesos de enseñanza en cursos de pregrado y posgrado en diferentes universidades alrededor del mundo. Por ejemplo, la Escuela Superior de Estudios Avanzados, SISSA por sus siglas en italiano, ofrece para estudiantes de primer año de posgrado un curso de estructura electrónica en donde se enfatiza en las habilidades para a partir de nuevas ideas crear nuevos algoritmos y métodos necesarios para validar la implementación y aplicación de métodos de simulación computacional. De igual manera, Quantum Espresso es utilizado como herramienta en el curso Introducción al Modelado y Simulación ofrecido tanto a la Facultad de Ciencia como de Ingeniería en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT, por sus siglas en inglés), en el que se ofrece una revisión de los métodos de simulación numérica para el estudio de materiales reales. En base a esta experiencia, el grupo de desarrolladores de Quantum Espresso ofrece regularmente cursos de entrenamiento a estudiantes de posgrado y jóvenes investigadores alrededor del mundo, en colaboración con el Centro Internacional de Física Teórica Abdus Salam, el que opera con el apoyo de la UNESCO. (Giannozzi, y otros, 2009)

---

<sup>4</sup> BLAS. Disponible en: <http://www.netlib.org/blas/>. Consultado 18/3/013

<sup>5</sup> LAPACK. Disponible en: <http://www.netlib.org/lapack/>. Consultado 18/3/2013

<sup>6</sup> FFTW. Disponible en: <http://www.fftw.org/>. Consultado 18/3/2013

## Computación Paralela

De una manera sencilla se puede definir la computación paralela como el uso simultáneo de recursos computacionales para resolver un problema (Barney, 2012), dicho problema se puede descomponer en partes más pequeñas, las cuales se ejecutan de manera concurrente o simultánea en diferentes unidades de procesamiento. De igual manera, se puede definir la computación paralela como el uso de computadores paralelos para reducir el tiempo requerido para solucionar un problema computacional (Quinn, 2003). En las definiciones anteriores, los recursos computacionales y los computadores paralelos hacen referencia a un computador que cuenta con varios procesadores, un número de computadores conectados a través de una red o a una combinación de ambos.

La computación paralela es de gran interés para la ciencia y la ingeniería, entre otras razones debido a que permite primero, ahorrar tiempo y dinero ya que al utilizar una mayor cantidad de recursos computacionales se reduce el tiempo de ejecución de las tareas y por ende los costos de realización de las mismas. Segundo, abordar problemas de gran complejidad y magnitud lo que en ocasiones resulta impráctico e incluso imposible, si se empleara únicamente un computador. Tercero, como consecuencia directa de la definición y a diferencia de los computadores seriales, realizar varias tareas de manera simultánea, proveyendo concurrencia. Por último, usar recursos no locales, pudiendo utilizar recursos a través de redes de área extendida o de Internet (Barney, 2012)

Este gran interés se ve reflejado en el hecho de que muchas son las áreas de la ciencia y de la ingeniería que se valen de la computación paralela para llevar a cabo su labor científica e investigativa, puesto que dependiendo del área del conocimiento específico una simulación por computador es el método principal, incluso podría ser el único, para obtener los resultados deseados o para reemplazar o mejorar experimentos físicos (Rauber & Runger, 2010). Debido a su complejidad, muchos de los problemas de las diferentes áreas de la ciencia implican usar recursos computacionales extraordinarios, por ejemplo, química cuántica, mecánica estadística, física teórica, cosmología y astrofísica, dinámica de fluidos, diseño de materiales y superconductividad, estudio de fármacos, ingeniería genética, modelado celular, modelado de órganos humanos, predicción del tiempo, entre otras áreas (Quinn, 2003). Concretamente en el caso de la predicción del tiempo se requiere, basándose en modelos matemáticos complejos que implican resolver ecuaciones diferenciales parciales, pronosticar el desarrollo futuro de la atmósfera lo cual sólo se puede obtener a través de simulaciones computacionales. Otro caso es del estudio de choques de automóviles en donde se emplea la simulación, apoyándose en métodos de elementos finitos, para obtener resultados más precisos y con menos recursos económicos que experimentos prácticos. (Rauber & Runger, 2010)

En este orden de ideas, los recursos computacionales mencionados en las definiciones anteriores se clasifican según la estructura de su memoria en dos

categorías: multiprocesadores o máquinas de memoria compartida (SMM, por sus siglas en inglés) y multicomputadores o máquinas de memoria distribuida (DMM, por sus siglas en inglés).

Primero, un multiprocesador no es más que un computador que cuenta con varios procesadores que comparten un único espacio global de memoria. Estos a su vez se clasifican en multiprocesadores centralizados y distribuidos. Por un lado, los multiprocesadores centralizados hacen referencia a una extensión a los computadores de un sólo procesador, en donde los procesadores adicionales se conectan entre sí a través de un bus. A este tipo de multiprocesadores también se les llama multiprocesadores de acceso a memoria uniforme (UMA por sus siglas en inglés), puesto que la memoria se ubica en un mismo lugar y el tiempo de acceso para cada procesador es el mismo. Al realizar una tarea los diferentes procesadores se comunican entre sí usando variables compartidas, con lo que los cambios realizados por un procesador afectan a los demás, por lo que el tratar de escribir de manera simultánea en una misma ubicación en memoria da origen a las carreras críticas (Quinn, 2003). Por tanto, el correcto funcionamiento de la tarea se logra sincronizando el acceso a los datos compartidos, empleando por ejemplo exclusiones mutuas, es decir garantizando que en determinado momento un sólo procesador puede estar realizando una actividad específica, específicamente una operación de lectura de un procesador no se puede realizar sin antes haber terminado una operación de escritura por parte de otro procesador (Rauber & Runger, 2010). Por otro lado, los multiprocesadores distribuidos se obtienen a partir de conectar físicamente dos o más multiprocesadores de acceso uniforme, pudiendo así acceder a la memoria de otro procesador. A estos también se les conoce como multiprocesadores de acceso a memoria no uniforme (NUMA por sus siglas en inglés), debido a que el tiempo de acceso a memoria varía dependiendo si una dirección de memoria hace referencia a la memoria local o a la memoria de otro procesador, considerando que el tiempo de acceso a través del enlace que une los procesadores es mayor (Barney, 2012).

Por último dentro de esta clasificación de computadores paralelos, se encuentran los multicomputadores, los cuales requieren una conexión de red (Ethernet, por ejemplo) para enlazar los procesadores que lo conforman. A diferencia de los multiprocesadores distribuidos, no existe el concepto de espacio de memoria global, es decir que cada procesador sólo tiene acceso a su propia memoria local, por tanto los procesadores interactúan entre sí a través de paso de mensajes de manera explícita, lo cual por lo general es tarea del programador decidir cuándo y cómo realizar esta comunicación (Barney, 2012). Como ejemplo de multicomputadores se encuentran los clústeres, colección de computadores con una conexión de red dedicada, donde cada elemento de procesamiento independiente se llama nodo y cada nodo está constituido por procesador, memoria local y, algunas veces, periféricos. Además, desde el punto de vista de programación, un clúster se puede tratar y programar como una sola unidad de cómputo (Rauber & Runger, 2010). Actualmente los clústeres pueden estar constituidos por computadores y topologías de red estándares con lo que pueden ser construidos a

partir de hardware producido en masa, como switches, computadores de escritorio y demás equipos usados en redes de área local cotidianas (Ver Anexo Ítem 1). Dentro de esta categoría se pueden distinguir los multicomputadores tanto asimétricos como simétricos. En los primeros, es clara la distinción de un nodo frontal o maestro, el cual es utilizado como punto de interacción entre el usuario y el multicomputador, a este nodo los usuarios acceden, por lo general de manera remota, con el fin de ejecutar sus aplicaciones; por otra parte los demás nodos sólo son utilizados para ejecutar programas paralelos. En esta configuración el nodo frontal se constituye en un punto de falla, ya que si se ve comprometido el nodo frontal, el funcionamiento del clúster se ve de igual manera comprometido. Mientras que en los multicomputadores simétricos, no es clara la distinción anterior ya que todos los nodos realizan la misma función, por ejemplo si un nodo está sobrecargado, el usuario puede acceder a otro y ejecutar la aplicación deseada, pretendiendo con esto reducir los posibles fallos debidos a la presencia de un único nodo frontal. Precisamente esta característica se torna en una desventaja ya que se pierde la ilusión de un sólo computador, además de no ser fácil implementar políticas de seguridad y balancear la ejecución de tareas entre los procesadores en este tipo de multicomputadores (Quinn, 2003).

## Metodología

Para el desarrollo de las actividades que componen este proyecto, el cual tuvo lugar principalmente en las instalaciones de los laboratorios adscritos al Programa, se empleó una metodología de tipo bibliográfica y experimental. El carácter bibliográfico se justifica puesto que fue necesario un acercamiento a los métodos y herramientas computacionales empleados en el estudio de materiales en condiciones extremas en el área de la física del estado sólido. Por otra parte, el tipo experimental se sustenta al realizarse una simulación donde se verificaron que las estructuras de  $CO_2$  propuestas teórica y experimentalmente fueran estructuras análogas a  $SiO_2$  a altas presiones. Para terminar a cabalidad este proyecto se cumplieron las actividades de cada objetivo de la siguiente manera:

- Determinar las estructuras de  $CO_2$  candidatas que han sido propuestas tanto teórica como experimentalmente.

Este objetivo se llevó a cabo realizando una revisión bibliográfica en revistas, bases de datos y demás fuentes pertinentes al caso, donde se verificó cuáles son las estructuras  $CO_2$  a altas presiones que han sido propuestas como formas análogas a estructuras de  $SiO_2$ , con el propósito de definir el conjunto de estructuras a analizar, delimitándolo así a la Beta-cristobalita y la Coesita.

- Realizar las corridas de simulación para las estructuras anteriormente determinadas.

Para dar cumplimiento a este objetivo, para empezar se construyó un clúster, por una parte a partir de los equipos de cómputo disponibles en el laboratorio de Ingeniería de Software del Programa y por otra parte a partir de equipos del Instituto de Matemáticas Aplicadas, para utilizarse como plataforma de cómputo para este y futuros proyectos que requieran este tipo de infraestructura. Posteriormente fue necesario preparar los parámetros iniciales de la simulación en archivos de entrada de datos según el formato de Quantum Espresso para cada una de las estructuras, con lo que se desarrolló una interfaz en línea de comandos para el ingreso de dichos parámetros y para la gestión automática de la inicialización de cada una de las corridas de simulación en el clúster. Luego se procedió a realizar el proceso de simulación para las dos estructuras elegidas. Inmediatamente finalizada la etapa de simulación y con el ánimo de verificar los resultados de la simulación se procedió a aplicar algoritmos de aprendizaje automático supervisado debido al gran volumen de datos numéricos obtenidos como resultado de las corridas de simulación y por ser inviable el manejo de dichos datos con hojas de cálculo. Finalmente se realizó la interpretación y procesamiento de estos resultados,

mediante la elaboración de tablas, gráficas y otras ayudas visuales, verificándolos con los propuestos en la literatura publicada.

- Presentar las conclusiones obtenidas en una revista relacionada con la física del estado sólido.

Por último se redactó un artículo científico en donde se presentaron las conclusiones obtenidas en la realización de éste proyecto, apoyándose en las ayudas visuales del punto anterior, con el fin de ser sometido a proceso de revisión y posterior publicación en una revista de interés en el área.

## Resultados y Discusión

En miras de dar cumplimiento al objetivo principal, simular usando Quantum Espresso diferentes estructuras de  $CO_2$  con el propósito de verificar que dichas estructuras fueran formas análogas a  $SiO_2$ , se llevaron a cabo diferentes actividades para dar cumplimiento a cada objetivo tal como se describe a continuación.

Inicialmente, producto de una revisión en bases de datos, revistas y demás fuentes pertinentes se delimitó el conjunto de estructuras de  $CO_2$  a alta presión a simular a la Beta-cristobalita y a la Coesita. Por un lado, la Beta-cristobalita, es una fase cristalina del  $CO_2$  reportada como la fase más estable en el rango de presiones de las fases V y VI, alrededor de 50GPa (Lee, Montoya, & Scandolo, 2009) y como estructura concluyente de controversiales estudios de años anteriores (Santoro, y otros, 2012). Por otra parte la Coesita, se reporta como una estructura nunca antes hallada ni predicha, sintetizada usando calentamiento por láser sobre muestras de  $CO_2$  en fase VI por encima de 50GPa ampliando la discusión en relación a la analogía entre  $SiO_2$  y  $CO_2$ , resultados obtenidos por (Sengupta A. & Yoo, 2010).

Previo a la etapa de simulación y con el propósito de definir la plataforma de cómputo para llevar a cabo las corridas de simulación se adecuó un clúster de alto rendimiento a partir de cuatro computadores con arquitectura y características idénticas del laboratorio de Ingeniería de Software del programa de Ingeniería de Sistemas (Ver Tabla 1), el procedimiento realizado para la construcción de este quedó consignado en un manual en donde se detalla cada configuración realizada a la arquitectura empleada (Ver Anexo Ítem 1).

Procesador	Intel(R) Pentium(R) 4 CPU @ 2.80 GHz
Memoria RAM	2 GB DDR1
Adaptador de Red	Intel(R) PRO/100 VE Network Connection
Disco Duro	Maxtor 40GB IDE 7200 rpm
Switch	Encore ENH908-NWY
Patch Core	UTP categoría 6 TIA/EIA-586B

**Tabla 1** Características de los dispositivos de red y de los nodos del laboratorio de Ingeniería del Software del Programa empleados

Con el propósito de realizar pruebas a la arquitectura construida se simuló en miras de calcular la energía de equilibrio de un sistema de 4 moléculas de  $CO_2$  a 200 Kbar<sup>7</sup> de presión, sistema extraído de la simulación utilizada en (Santoro, y otros, 2012) (Ver Fig. 2), para lo que se instaló la versión 5.0.2 de Quantum Espresso y la librería matemática MKL<sup>8</sup> de Intel versión 11.0 (Ver Anexo Ítem 2), bajo su licenciamiento no comercial, la cual contiene funciones optimizadas de algebra lineal y transformadas de Fourier. Primeramente se simuló el sistema de manera serial en el nodo maestro, luego en los

<sup>7</sup> Bar, unidad de presión equivalente a un cien mil pascuales.  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$ ;  $1 \text{ Kbar} = 1000 \text{ bar}$

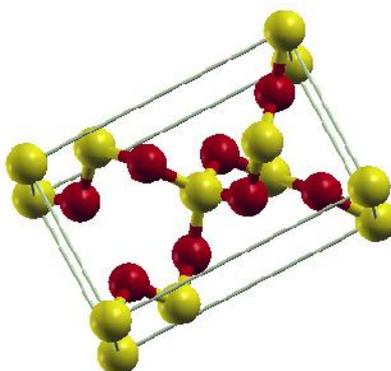
<sup>8</sup> Intel Math Kernel Library (MKL) 11.0. Disponible en: <http://software.intel.com/en-us/intel-mkl>.

cuatro nodos de manera paralela y por último se realizaron optimizaciones a esta última configuración con el fin de disminuir el tiempo total empleado en la simulación. Los tiempos tanto total como de uso de la CPU se registran en la siguiente tabla:

Configuración	Tiempo Total	Tiempo de Uso de CPU
Ejecución serial	1h49m46s	1h39m
Ejecución paralela en 4 nodos	2h49m06s	1h16m
Ejecución paralela + parámetro “npool”	35m44s	26m34.46s
Lectura/escritura en disco local	32m51s	26m56.79s

**Tabla 2** Tiempo total de ejecución y tiempo de uso de CPU, en horas, minutos y segundos, de la simulación para cada una de las configuraciones realizadas en los equipos del laboratorio de Ingeniería del Software del Programa.

Opuesto a lo que podría pensarse, el tiempo total de la ejecución serial en el nodo maestro comparado con el tiempo total de la ejecución paralela usando cuatro nodos del clúster es mayor en una hora y 40 segundos, pero al comparar el tiempo de uso de la CPU para ambos casos, este disminuyó en 23 minutos. Esta significativa diferencia se atribuye al hecho de que se incurre en mayor tiempo de comunicación entre los nodos debido a los mensajes intercambiados entre ellos al momento de realizar la simulación.



**Fig. 2** Visualización del sistema 4 moléculas de CO<sub>2</sub> a 200KBar simulado en la etapa de pruebas (Santoro, y otros, 2012). Esta imagen fue obtenida utilizando XCrysdn (Kokalj, 2003)

Con el objetivo de reducir el tiempo debido a las comunicaciones entre los nodos y por tanto el tiempo total de ejecución, se agregó en el comando de ejecución de Quantum Espresso la opción “npool” con el valor de 4, igual a la cantidad de nodos en el clúster, dividiendo así la simulación en 4 grupos débilmente acoplados, cada uno encargándose de un grupo de puntos del espacio simulado. Con esta opción se incurre en poca comunicación, lo cual es adecuado para conexiones de tipo Ethernet, como la empleada en este caso, además el usar este parámetro ofrece escalabilidad casi lineal con respecto al uso de la CPU (Martin-Samos, 2012). Luego de realizar esta modificación se redujo el tiempo total de ejecución de 2 horas y 49 minutos a sólo 35 minutos, aproximadamente 4 veces más rápido.

Por último, se especificó en los parámetros de entrada de Quantum Espresso que disminuyera a un nivel bajo la interacción con el disco duro, `disk_io='low'`,

almacenando en memoria RAM los datos obtenidos y sólo hasta el final de la simulación en disco, que redujera la cantidad de información presentada en los archivos de salida, *verbosity='low'*, y por último, se cambió el directorio de salida a una ubicación en disco duro local en cada uno de los nodos en lugar de una ubicación compartida a través de la red, logrando reducir el tiempo total de ejecución a 32 minutos, es decir 3 minutos menos que la configuración inmediatamente anterior y aproximadamente 5 veces más rápido que la configuración paralela inicial, luego de estas optimizaciones el ambiente se constituyó en la mejor configuración.



**Fig. 3** Fotografía de los nodos del laboratorio de Ing. de Software una vez finalizado el procedimiento de configuración de los mismos

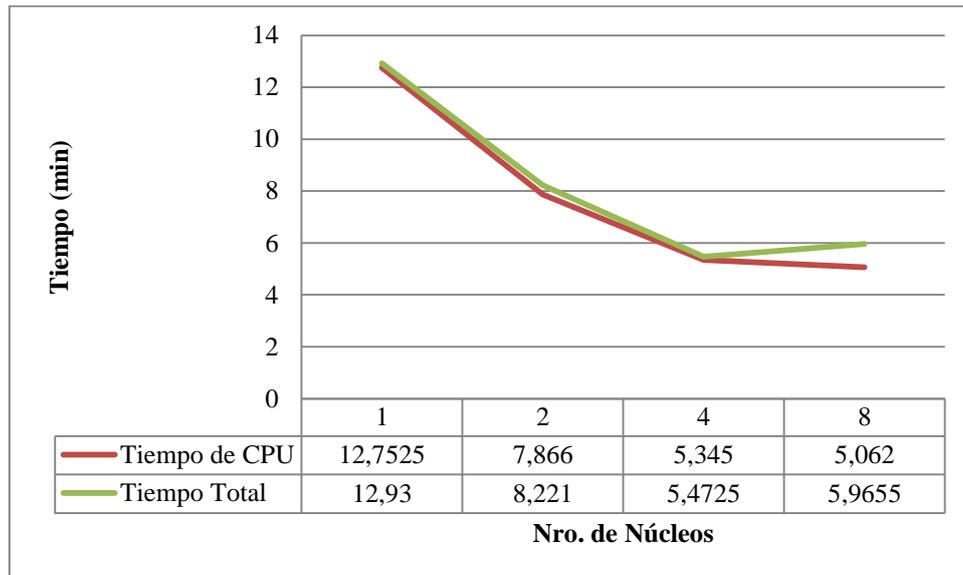
Una vez terminada la simulación para el cálculo de referencia y de encontrada la mejor configuración para los nodos del laboratorio de Ingeniería de Software, se procedió a repetir el mismo procedimiento de configuración de clúster, esta vez en dos estaciones de trabajo de especificaciones idénticas adscritas al Instituto de Matemáticas Aplicadas en el Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (Ver Fig. 5), cuyas características se consignaron en la siguiente tabla:

Procesador	Intel(R) Xeon(R) CPU E3-1230 V2 @ 3.30GHz
Memoria RAM	8GB DDR3
Adaptador de Red	Intel 82579 GbE Network Connection
Disco Duro	500 GB SATA 7200rpm
Switch	Trendnet T100-s24g
Patch Core	UTP categoría 6 TIA/EIA-586B

**Tabla 3** Características de los dispositivos de red y de los nodos del Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos empleados

Se utilizaron estas dos estaciones de trabajo puesto que, obviamente aparte de contar con características superiores, ofrecían la ventaja de poder acceder remotamente a ellas utilizando una conexión a Internet pudiendo aprovechar este recurso de cómputo en días y horarios no laborales. Al igual que en la arquitectura anterior, con el fin de realizar pruebas al ambiente de computo configurado, se realizó el cálculo para la energía de equilibrio para el mismo sistema de 4 moléculas de  $CO_2$  a 200 Kbar (Ver Fig. 2),

empleándose las mismas librerías matemáticas, compiladores y demás componentes de tipo software que el caso anterior. Pero a diferencia de la arquitectura anterior, en este clúster se contaba con una arquitectura híbrida, memoria compartida y distribuida, concretamente cada nodo disponía de 4 núcleos reales y 4 virtuales, por lo que se realizó la simulación variando el número de núcleos únicamente en el nodo maestro para encontrar cuál número de núcleos ofrecía mejor tiempo de finalización y rendimiento, antes de intentar realizar una solución de tipo paralelo que involucrara ambos nodos. Los tiempos total y de uso de CPU por número de núcleos en el nodo maestro de las estaciones de trabajo configuradas se presentan a continuación:



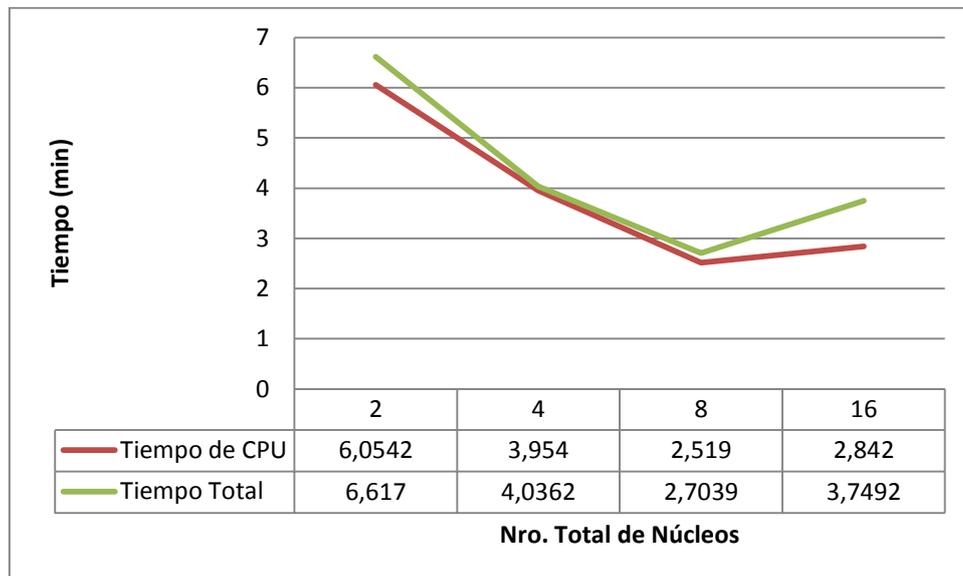
**Fig. 4** Tiempo de uso de CPU y tiempo total por número de núcleos en el nodo maestro de las estaciones del Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos

Ante los anteriores tiempos al variar el número de núcleos en el nodo maestro, se puede observar que al emplear 8 núcleos, de los cuales 4 eran virtualizados, el tiempo total de la simulación fue mayor, en aproximadamente 30 segundos, que al usar de 4 núcleos. A pesar de que la lógica indica que el colocar más núcleos a participar en el cálculo debería reducir el tiempo de ejecución, este caso sufre de lo que se llama “parallel overhead” (Barney, 2012), es decir que el tiempo total se ve penalizado por los tiempos de inicialización, finalización, sincronización y comunicación de una mayor cantidad de núcleos, tal como se evidencia al comparar el tiempo de uso de CPU para los casos en mención, el cual es ligeramente menor para el caso de 8 núcleos con relación al caso de 4 núcleos. Por tanto el mejor escenario en esta etapa del proceso fue usar 4 núcleos del nodo maestro, en el que se terminó la simulación en aproximadamente 5 minutos con 30 segundos.



**Fig. 5** Fotografía de los nodos del Grupo de Investigación de Modelado de Sistemas Físicos y Estadísticos una vez finalizado el procedimiento de configuración de los mismos

Inmediatamente después se procedió a intentar una solución en la que participaron ambos nodos, variando esta cantidad desde 1 hasta 8 núcleos por nodo, es decir desde 2 hasta 16 núcleos en total. De acuerdo al primer escenario, en el laboratorio de Ingeniería de Software del Programa, el mejor resultado se obtuvo al agregar el parámetro “npool” igual a la cantidad de nodos del clúster en el comando de ejecución de Quantum Espresso, reducir la interacción con el disco a un nivel bajo, disminuir la cantidad de información presentada en los archivos de salida y cambiar el directorio de salida de una ubicación compartida en red a una ubicación en cada nodo, por lo que se procedió con las mismas configuraciones y optimizaciones. Los tiempos total y de uso de CPU quedaron consignados en la siguiente gráfica:



**Fig. 6** Tiempo de uso de CPU y tiempo total por número de núcleos en las dos estaciones del Grupo de Modelado Computacional de Sistemas Físicos y Estadísticos. Para cada caso se utilizó igual cantidad de núcleos en cada uno de los dos nodos. En el caso de 16 núcleos, 8 de ellos eran virtuales.

En este caso, similar al caso donde se emplearon los núcleos de un sólo nodo, al utilizar 16 núcleos, 8 núcleos en cada uno de los dos nodos, el tiempo total incrementó con relación al caso de 8 núcleos, de 4 ellos en cada nodo, lo cual se atribuye a que se incurre en mayores tiempos de sincronización y comunicación entre los núcleos de ambos nodos. Ante estos dos casos, los mejores resultados obtenidos fueron 5,4725

minutos en el caso de 4 núcleos en el nodo maestro y 2,7039 minutos en el caso de 8 núcleos en total, 4 núcleos en cada uno de los dos nodos, abriendo la posibilidad de ejecutar más de una tarea en cada nodo en lugar de utilizar todos los nodos en ambas máquinas, según la complejidad de la tarea que se quiera ejecutar.

Una vez identificados las mejores optimizaciones para ambos escenarios de cómputo, se procedió a preparar los parámetros iniciales para llevar a cabo la simulación tendiente a verificar los resultados presentados por (Sengupta A. & Yoo, 2010) en donde se reportan las evidencias experimentales del descubrimiento de una estructura  $CO_2$  a alta presión análoga a la estructura Coesita del  $SiO_2$ , nunca antes encontrada ni pronosticada. Inicialmente fue necesaria una revisión bibliográfica para establecer la estructura atómica de la Coesita del  $SiO_2$ , por ejemplo sistema cristalino<sup>9</sup>, con las dimensiones de los ejes y ángulos entre ellos para la celda unitaria<sup>10</sup>, las posiciones atómicas y demás parámetros pertinentes. Varios autores (Levien & Prewitt, 1981) (Demuth, Jeanvoine, Hafner, & G., 1999) (Bourova, Parker, & Richet, 2004) coinciden en que la Coesita tiene estructura monoclinica<sup>11</sup> con simetría  $C_2/c$  con eje preferencial  $b$ . Las posiciones atómicas y demás datos relacionados con su estructura cristalina se presentan en la siguiente tabla:

Simetría	$C_2/c$
a (Å)	7.2419
b (Å)	12.467
c (Å)	7.2327
$\beta$ (deg)	120.169
Si1 ( $u, v, w$ )	0.1428, 0.1072, 0.0736
Si2 ( $u, v, w$ )	0.5073, 0.1580, 0.5402
O1 ( $x, y, z$ )	0.0, 0.0, 0.0
O2 ( $x, y, z$ )	0.5, 0.1175, 0.75
O3 ( $x, y, z$ )	0.2710, 0.1195, 0.9441
O4 ( $x, y, z$ )	0.3101, 0.1057, 0.3289
O5 ( $x, y, z$ )	0.0106, 0.2117, 0.4781

**Tabla 4** Grupo de simetría, longitud, en angstroms<sup>12</sup>, y ángulo de la celda unitaria y posiciones atómicas para la estructura Coesita del  $SiO_2$ . (Demuth, Jeanvoine, Hafner, & G., 1999)

Luego se reemplazaron los átomos de  $Si$  por átomos de  $C$  en las respectivas posiciones, de acuerdo a la multiplicidad correspondiente al grupo  $C_2/c$  y la reportada en (Demuth, Jeanvoine, Hafner, & G., 1999), consultando las tablas cristalográficas para el grupo de simetría en mención (International Union of Crystallography, 2006) (Ver Fig. 7), para posteriormente construir el archivo de entrada según el formato requerido por el paquete Quantum Espresso (Ver Anexo Ítem 3). En consecuencia se escribió un programa de tipo script en Python para que, dadas las posiciones atómicas y

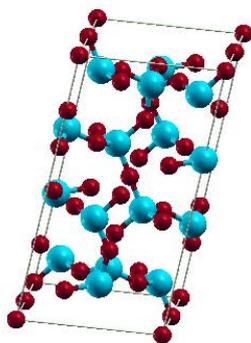
<sup>9</sup> Sistema cristalino, arreglo único de átomos o moléculas en un sólido cristalino, que posee un orden y simetría.

<sup>10</sup> Celda unitaria, pequeña caja que contiene uno o más átomos, determinada por la longitud de sus lados y los ángulos entre ellos.

<sup>11</sup> Sistema cristalino monoclinico, uno de los siete sistemas cristalinos, donde el cristal es un prisma rectangular con un paralelogramo en su base y uno de sus ángulos diferente de 90 grados.

<sup>12</sup> Angstrom, Å, unidad del S.I.  $1 \text{ Å} = 1.0^{-10}m$

las multiplicidades de cada átomo, generara las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria a simular. (Ver Anexo Ítem 3)



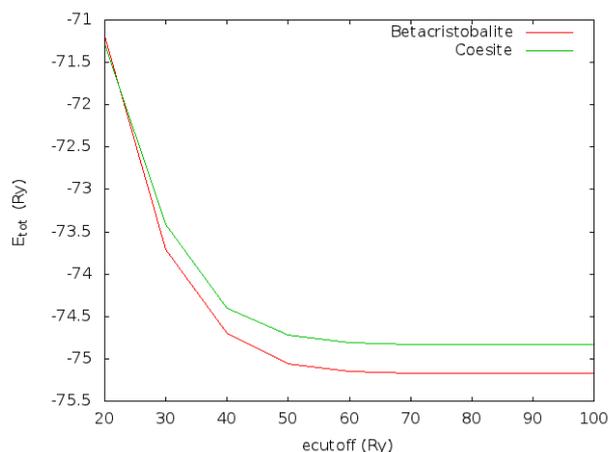
*Fig. 7 Visualización de las condiciones iniciales de la celda unitaria para la estructura coesita, compuesta de 16 moléculas de SiO<sub>2</sub>. Esta imagen fue obtenida utilizando XCrysden (Kokalj, 1999)*

Inmediatamente, se procedió a calibrar con el propósito de encontrar una cantidad ideal de ondas planas y definir una energía de corte a emplear en la transformada de Fourier, que se usa para aproximar la función de onda electrónica que describe el sistema en estudio. Se halló una cantidad que ofrecía un equilibrio entre la exactitud de los resultados y el tiempo de simulación, ya que al utilizar una cantidad mayor de ondas planas se producen resultados sólo ligeramente más precisos, pero se incurre en mayor tiempo de cómputo. Para realizar dicha calibración se procedió a calcular la energía de equilibrio tanto para la estructura conocida como Beta-cristobalita como para la Coesita, variando la energía de corte (que limita el número de ondas planas) desde un valor de 100 Ry<sup>13</sup> hasta 20 Ry, en intervalos de 10 Ry. Para llevar a cabo el anterior procedimiento se escribió un programa de tipo script en Bash<sup>14</sup> que automatizara el proceso de inicialización de tareas en el clúster, cambio de parámetros y recolección de resultados (Ver Anexo Ítem 3). A partir de los resultados obtenidos en este paso, se graficó la energía total del sistema por número de moléculas para cada uno de los valores de energía entre 100 y 20 Ry, tal como se muestra a continuación:

---

<sup>13</sup> Rydberg (Ry), unidad de energía correspondiente a la energía de ionización del átomo de Hidrógeno. 1 Ry = 13.605692 eV

<sup>14</sup> Bash, Bourne-Again Shell, interprete de comandos de los sistemas operativos GNU. Disponible en: <http://www.gnu.org/software/bash/>

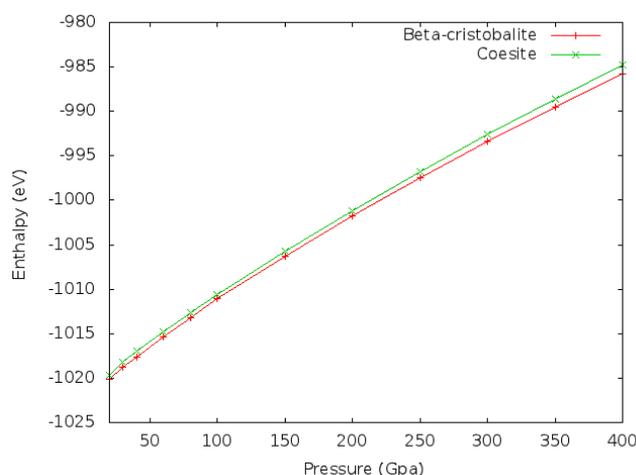


**Fig. 8** Gráfica de la energía total por número de moléculas versus energía de corte para la Betacristobalita y para la Coesita en el rango de 20 a 100 Ry.

Para la extracción de los valores de energía total de los dos sistemas anteriores y los tiempos de simulación para cada corrida, información que está contenida en los archivos de salida obtenidos como resultado de los cálculos descritos, se escribió un programa de tipo script en Python, haciendo uso de expresiones regulares y aplicando algoritmos de extracción de información y de minería de textos. Esto fue necesario debido al tamaño de los archivos de salida producto de la simulación y a la abundancia de valores numéricos, haciendo prácticamente inviable el tratar de procesar la información de estos archivos manualmente (Ver Anexo Ítem 3). Por otra parte, de la anterior gráfica se concluyó que un valor entre 50 y 60 Ry es el adecuado para utilizarse como valor de la energía de corte para cálculos posteriores, conocidos en el argot científico como “cálculos de producción”. Concretamente, para posteriores corridas se empleó el valor de 60 Ry. Además, con relación al tiempo de finalización, esta etapa del proceso de simulación se aceleró gracias a la paralelización y tardó aproximadamente 2 horas y 50 minutos, utilizando cuatro núcleos en una de las estaciones de trabajo configuradas (Ver Fig. 5, Tabla 3). Concretamente el cálculo de la energía de equilibrio para la Coesita en el rango de 60 Ry tomó 16 minutos aproximadamente en finalizar en el mismo ambiente, a diferencia de los 32 minutos aproximadamente que gastó este mismo cálculo en finalizar al ejecutarse usando un solo núcleo. Los anteriores tiempos dejan entrever que las optimizaciones realizadas al ambiente de prueba para ambos escenarios, de igual manera son válidas para un ambiente propiamente de producción y con un sistema de mayor complejidad.

Después de tener una relación entre la energía de corte y el nivel de precisión requerido, se procedió a incluir los efectos de presión sobre la Coesita. Como primer paso, se realizó una relajación de la estructura permitiendo que variaran las posiciones atómicas y fijando los parámetros de la celda, pero para este primer cálculo, luego de 100 iteraciones internas de este proceso no se encontró una energía total para el sistema, lo que se asocia a que el tamaño de la celda simulado para la estructura en estudio es demasiado grande y se requiere una mayor cantidad de iteraciones que las permitidas por defecto por Quantum Espresso para encontrar la energía total del sistema. Para dar

solución a esta situación se podría haber reducido de manera proporcional en el archivo de entrada los parámetros iniciales correspondientes a la celda antes simulada. Sin embargo, se procedió a considerar los efectos de la presión no sólo sobre las posiciones atómicas sino también sobre los parámetros de la celda, para ambas estructuras, sobre una presión objetivo desde 200 hasta 4000 Kbar. Por tanto, se escribió un script en Bash para la creación de archivos de entrada, esta vez para un tipo de cálculo que involucrara los efectos de la presión sobre la estructura, logrando así la ejecución de las corridas para las dos estructuras con los valores de presión arriba mencionados, actualizando los parámetros de la celda y las posiciones atómicas de un rango de presión al siguiente, y finalmente el script debía realizar la extracción del valor de la entalpía, que surge de la diferencia entre valor de la energía total y la presión por unidad de volumen. En la siguiente gráfica se presenta la relación entre la entalpía versus presión para la estructura en estudio, Coesita, en comparación a la estructura de referencia, beta-Cristobalita estudiada en (Santoro, y otros, 2012):



**Fig. 9** Gráfica de la entalpía total por número de moléculas versus presión para la Betacristobalita y para la Coesita en el rango de 20 a 400 GPa.

Presión (GPa)	Entalpía (eV)	
	Beta-Cristobalita	Coesita
20	-1020.09	-1019.65
30	-1018.81	-1018.2
40	-1017.58	-1016.97
60	-1015.35	-1014.78
80	-1013.17	-1012.63
100	-1011.06	-1010.56
150	-1006.33	-1005.77
200	-1001.76	-1001.16
250	-997.466	-996.787
300	-993.392	-992.606
350	-989.496	-988.593
400	-985.744	-984.716

**Tabla 5** Relación cuantitativa de la entalpía total por número de moléculas versus presión para la Betacristobalita y para la Coesita en el rango de 20 a 400 GPa

De los resultados presentados en la anterior gráfica se observa que los valores de la entalpía para la Coesita se mantienen por encima de los valores de la Beta-cristobalita, lo que sugiere que la Coesita no es una estructura que presente mayor estabilidad que la Beta-cristobalita, puesto que es más estable la que presente menores valores de energía. Lo cual quiere decir que la Coesita no reemplaza a la Beta-cristobalita como la estructura energéticamente más favorable hasta ahora reportada, es decir con mayor estabilidad, lo que concuerda con las conclusiones obtenidas en (Dong, Tomfohr, & Sankey, 2000), (Santoro & Gorelli, 2006) y (Santoro, y otros, 2012). Por tanto resta comparar la Coesita con otras estructuras previamente estudiadas como: carbonita, cuarzo, estisovita, tridimita, entre otras, con el propósito de establecer el cumplimiento del criterio anterior. De igual manera, queda aún por confirmar la estabilidad mecánica, esta confirmación se conseguirá a través del cálculo de los modos vibracionales de los átomos de la estructura en busca de términos imaginarios en las soluciones de dichos modos, los cuales permitirán concluir si la estructura es inestable o no. Por tanto la redacción de un artículo científico se posterga hasta que se puedan tener otros criterios de estabilidad por otros métodos y con relación a otras formas de  $CO_2$ . Sin embargo, los resultados presentados aportan un criterio de estabilidad de la Coesita en comparación con la Beta-cristobalita y abren la posibilidad de la realización de posteriores estudios donde se aborden las recomendaciones anteriormente presentadas, pudiendo ampliar la discusión y la literatura actual con relación al estudio de estructuras de  $CO_2$  a condiciones extremas.

Finalmente, se presentaron las conclusiones relacionadas con la configuración del clúster y las optimizaciones realizadas al ambiente de prueba descrito anteriormente en una ponencia durante la realización del Primer Seminario de Inteligencia Computacional organizado por el Programa. Además en el marco de este mismo evento se dirigió un taller en donde se presentaron conceptos básicos de computación y de programación paralela de arquitecturas de memoria compartida usando el modelo OpenMP en lenguaje C. Asimismo se redactó un artículo presentando las conclusiones obtenidas durante la etapa de configuración del clúster y de realización de pruebas, en donde se simuló un sistema de 4 moléculas de  $CO_2$ , para ser sometido a proceso de revisión y juzgamiento para su posterior publicación en una revista de interés en el área de la inteligencia computacional.

## Conclusiones y Recomendaciones

Otra forma de paralelización ampliamente soportada por varios software relacionados con el estudio de materiales a nano escala y demás áreas de interés para la ciencia y la ingeniería<sup>15</sup>, entre ellos Matlab, Quantum Espresso y otros, ya soportan ambientes paralelos heterogéneos conformados, además de procesadores habituales, por unidades de procesamiento gráfico (GPUs, por sus siglas en inglés), por lo que sería de interés conocer los modelos de programación de tales arquitecturas, CUDA<sup>16</sup> o OpenCL<sup>17</sup>, y explotar las capacidades de cómputo de este tipo de arquitecturas tanto a nivel de un equipo de escritorio o portátil como de clústeres de alto rendimiento.

Con relación al cumplimiento de los objetivos, se simuló la Coesita teniendo en cuenta los efectos de la presión sobre su estructura en el rango de 20 y 400 GPa y se llevaron a cabo las demás actividades relacionadas con este objetivo, lo que permitió aportar un criterio de estabilidad de la Coesita en relación a la Beta-cristobalita. Resta entonces simular la Coesita en comparación con otras estructuras menos estables que la Beta-cristobalita con el ánimo de establecer el mismo criterio aquí utilizado. Además, desde el quehacer de Ingeniería de Sistemas se aportó la configuración de un ambiente de cómputo distribuido de tipo clúster que se utilizó como plataforma de simulación, igualmente válida para futuros proyectos en esta u otras áreas relacionadas. Asimismo se contribuyó con el desarrollo de las herramientas de tipo software para la ejecución de las diferentes corridas de la simulación en el clúster y para la extracción de información pertinente de los archivos de salida de Quantum Espresso para su posterior procesamiento.

Por otra parte, el inconveniente encontrado durante la realización de este proyecto fue la dificultad para visualizar las condiciones iniciales de la Coesita para el  $CO_2$  usando Xcrysden. A pesar de que Quantum Espresso soporta desde sus dos últimas versiones el tipo de celda con código -12, la correspondiente al sistema monoclinico con eje de preferencia b de la Coesita, Xcrysden en su versión 1.5.53 no soporta este tipo de celda, por lo que fue necesario realizar un cambio de coordenadas que permitieran visualizar las condiciones iniciales de la estructura en estudio y proponer una modificación al código fuente de esta herramienta.

Finalmente, el uso de simulación como forma de abordar algunos de los problemas de la ciencia y de la ingeniería impulsa el uso de sistemas de cómputo paralelo, el uso de sistemas operativos, compiladores y demás software bajo licenciamiento libre y técnicas de computación de alto rendimiento. Además se contribuyó a la discusión adelantada por los físicos teóricos y experimentales en los últimos años concerniente al

---

<sup>15</sup> GPU Applications. Disponible en: <http://www.nvidia.com/object/gpu-applications.html>. Consultado 8/4/2013

<sup>16</sup> What is CUDA? Disponible en: [http://www.nvidia.com/object/cuda\\_home\\_new.html](http://www.nvidia.com/object/cuda_home_new.html). Consultado 8/4/2013

<sup>17</sup> OpenCL - The open standard for parallel programming of heterogeneous systems. Disponible en: <http://www.khronos.org/opencl/>. Consultado 8/4/2013

estudio de estructuras de  $CO_2$  a altas presiones y su relación con  $SiO_2$ , aportando a la literatura del área una conclusión acerca de un criterio de estabilidad, obtenida desde el punto de vista computacional, al caso específico del reporte del hallazgo por primera vez de una forma de  $CO_2$  en relación a la Coesita, creando un puente entre las estructuras previamente documentadas en rangos de presión tanto inferiores como superiores.

## Referencias Bibliográficas

- Barney, B. (7 de Julio de 2012). *High Performance Computing Training*. Lawrence Livermore National Laboratory. Recuperado el 2013 de Febrero de 20, de [https://computing.llnl.gov/tutorials/parallel\\_comp/](https://computing.llnl.gov/tutorials/parallel_comp/)
- Bourova, E., Parker, S. C., & Richet, P. (2004). High-temperature structure and dynamics of coesite (SiO<sub>2</sub>). *Phys Chem Minerals*, 31, 569–579.
- Corminbeouf, C., Tran, F., & Weber, J. (2006). The role of density functional theory in chemistry: some historical landmarks and applications to zeolites. *Journal of Molecular Structure. THEOCHEM* 762, 1-7.
- Demuth, T., Jeanvoine, Y., Hafner, J., & G., Á. J. (1999). Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 3833–3874.
- Dong, J., Tomfohr, J. K., & Sankey, O. F. (2000). Rigid intertetrahedron angular interaction of nonmolecular carbon dioxide solids. *Physical Review B*, 61(9), 5967–5971.
- Gaussian 09*. (s.f.). Recuperado el 29 de 3 de 2012, de [http://www.gaussian.com/g\\_prod/g09b.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/g09b.htm)
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., . . . Wentzcovich, R. (2009). Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulation of materials. *J. Phys Condensed Matter*. 21, 1-19.
- Grupo de Estado Sólido*. (s.f.). Recuperado el 6 de 4 de 2012, de <http://201.234.78.173:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=00000000001677>
- Grupo de Estudio de Materiales*. (s.f.). Recuperado el 6 de 4 de 2012, de <http://201.234.78.173:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=000000000004370>
- Grupo de Materia Condensada*. (s.f.). Recuperado el 6 de 4 de 2012, de <http://201.234.78.173:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=000000000001544>
- Grupo de Química Cuántica y Computacional*. (s.f.). Recuperado el 6 de 4 de 2012, de <http://201.234.78.173:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=000000000012034>

- Grupo de Química-Física Teórica. (s.f.). Recuperado el 6 de 4 de 2012, de <http://201.234.78.173:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=000000000003641>
- International Union of Crystallography. (2006). *International Tables for Crystallography* (Vol. A). Wiley.
- Kittel, C. (1997). Estructura Cristalina. En *Introducción a la Física del estado sólido* (pág. 3). Reverté. Recuperado el 7 de Marzo de 2012, de [http://es.wikipedia.org/wiki/F%C3%ADsica\\_del\\_estado\\_s%C3%B3lido](http://es.wikipedia.org/wiki/F%C3%ADsica_del_estado_s%C3%B3lido)
- Kokalj, A. (2003). Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28(2), 155–168.
- Kuwayama, Y., Hirose, K., Sata, N., & Ohishi, Y. (2005). The Pyrite-Type High-Pressure Form of Silica. *Science*. 309 (5736), 923-925.
- Lee, M.-S., Montoya, J., & Scandolo, S. (2009). Thermodynamic stability of layered structures in compressed CO<sub>2</sub>. *PHYSICAL REVIEW B* 79, 144102. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.144102.
- Levien, L., & Prewitt, C. (1981). High-pressure crystal structure and compressibility of coesite. *American Mineralogist*, 66, 324-333.
- Martin-Samos, L. (25 de Julio de 2012). *User's Guide for QUANTUM ESPRESSO*. Recuperado el 22 de Febrero de 2013, de [http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/user\\_guide/user\\_guide.html](http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/user_guide/user_guide.html)
- Montoya, J. (2007). Ab-Initio study of on synthesis of new materials at high pressure (Tesis Doctoral). *International School for Advanced Studies, Trieste, Italia*.
- Montoya, J., Rousseau, R., Santoro, M., Gorelli, F., & Scandolo, S. (2008). Mixed Threefold and Fourfold Carbon Coordination in Compressed CO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters* 100, 163002.
- Moreno, B., & Piero, C. (9 de Julio de 2011). *Cluster Installation Part 2: Setup of the queue system and the parallel/cluster environment*. (DEMOCRITOS/SISSA Joint Laboratory for e-Science) Recuperado el 20 de Febrero de 2013, de <http://edu.escience-lab.org/index.php/SCCamp2011/ClusterInstallationPart2>
- Online Etymology Dictionary. (s.f.). *Online Eymology Dictionary*. Recuperado el 7 de Marzo de 2012, de <http://www.etymonline.com/index.php?term=ab+initio>
- Quantum Espresso. (s.f.). *Quantum Espresso*. Recuperado el 7 de Marzo de 2012, de <http://www.quantum-espresso.org/project.php>
- Quinn, M. (2003). Multiprocessors. En *Parallel Programming in C with OpenMP and MPI* (págs. 43-49). New York: McGrawHill.

- Rauber, T., & Runger, G. (2010). *Parallel Programming for Multicore and Cluster Systems*. Berlin: Springer.
- Santoro, M., & Gorelli, M. A. (2006). High pressure solid state chemistry of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 35(10), 918-931.
- Santoro, M., Gorelli, F., Bini, R., Haines, J., Cambon, O., Leveliut, C., . . . Scandolo, S. (2012). Partially collapsed cristobalite structure in the non molecular phase V in CO<sub>2</sub>. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 109(14), 5176-5170.
- Senent, M. L. (2009). El rol fundamental de los métodos ab initio en Astroquímica. *An Química*. 105(4). , 257-264.
- Sengupta A. & Yoo, C. (2010). Coestie-CO<sub>2</sub>: An analog to SiO<sub>2</sub>. *PHYSICAL REVIEW B* 82, 012105.
- Silica- Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>)*. (s.f.). Recuperado el 7 de 4 de 2012, de <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1114>
- Sun, J., Klug, D., Martonak, R., Montoya, J., Lee, M.-S., Scandolo, S., & Tossatti, E. (2009). High-pressure polymeric phases of carbon dioxide. *PNAS*, 106(15), 6077-6081.
- What is VASP?* (s.f.). Recuperado el 29 de 3 de 2012, de [http://www.vasp.at/index.php?option=com\\_content&view=article&id=59&Itemid=68](http://www.vasp.at/index.php?option=com_content&view=article&id=59&Itemid=68)
- Wien2k*. (s.f.). Recuperado el 29 de 3 de 2012, de <http://www.wien2k.at/index.html>
- World Wide Words. (s.f.). *In silico*. Recuperado el 7 de Marzo de 2012, de <http://www.worldwidewords.org/weirdwords/ww-ins1.htm>