

Рис. 3.
Визуализация в системе CAVE 3D изоповерхности на сетке с числом узлов 10^7

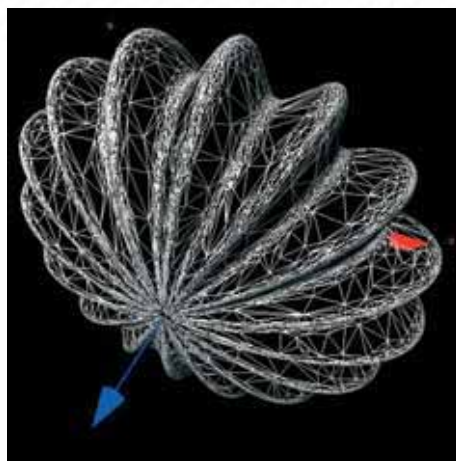


Рис. 4.
Визуализация в системе CAVE 3D CAD редуцированной сеточной области изоповерхности

до 10^9 (1). Ставится задача о построении изоповерхности на нерегулярной сетке тетраэдров, в узлах которой задано скалярное поле. Сетка разбивается на домены, в каждом из которых содержится порядка 10^6 узлов (таким образом, имеется около 1000 доменов).

Реализации параллельных алгоритмов построения изоповерхностей выполнялись на основе многоядерной вычислительной архитектуры с использованием видеокластера производительностью 1,4 TF на базе процессора Intel Quad Core Xeon.

Автор работы благодарит РФФИ за поддержку исследований в рамках гранта № 09-07-12020 офи-м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akayev A.A., Kuzin A.K., Orlov S.G., Chetverushkin B.N., Shabrov N.N., Jakobovski M.V. Generation of isosurface on Large Mesh / Proceeding of the IASTED International Conference ACIT 2010 in cooperation with RAS.

Суперкомпьютеры. Кластеры. Наноматериалы



22 Суперкомпьютеры. Кластеры. Наноматериалы

Координационные соединения — идеальные кандидаты для направленного создания материалов нового поколения. Развитие расчетных методов позволяет теоретически провести выбор материала и перейти к синтезу только наилучшего из кандидатов. В статье рассмотрено применение методов квантовой химии для направленного поиска координационных соединений с заданными свойствами — летучестью и люминесценцией.

АВТОРЫ:

Д.М. Цымбаренко – аспирант, Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова;
e-mail: tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

В.В. Уточникова – аспирант, Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова;
e-mail: valentina@inorg.chem.msu.ru

И.Е. Корсаков – канд. хим. наук, доцент, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова;
e-mail: korsakov@inorg.chem.msu.ru

Н.П. Кузьмина – докт. хим. наук, вед. научн. сотрудник, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова;
e-mail: kuzmina@inorg.chem.msu.ru

Координационные соединения — это особый класс химических веществ, находящийся на стыке органической и неорганической химии. Они соединяют в себе металлический центр и органический лиганд, представляя собой идеальное сырье для направленного создания материалов нового поколения и наноматериалов. Их можно смело назвать «материалами будущего», ведь они с одной стороны могут выступать в качестве функциональных материалов, а с другой — быть и исходными веществами для получения наноматериалов. Варьируя состав и свойства таких координационных соединений, можно добиваться эффективного решения широкого спектра задач.

Зачастую синтез таких соединений — как органических лигандов, так и самих комплексов, — очень труден, и в случае «классической» экспериментальной химии требует длительного поиска реагентов и условий синтеза. Поэтому именно расчетные квантово-химические методы открывают новую страницу в синтезе и изучении координационных соединений, поскольку дают возможность теоретически провести выбор материала, переходя к реальному синтезу, только выбрав наилучший. Но для получения объективных данных возникает необходимость учета огромного числа факторов, что возможно только с использованием высокопроизводительных вычислений на кластерах и суперкомпьютерах.

Например, такие высокопроизводительные вычисления (два месяца расчетов на 64 процессорах суперкомпьютера СКИФ МГУ «Чебышев») позволили нам успешно предсказать новые соединения калия, проблема поиска которых связана с необходимостью нанесения пленок ниобата калия и манганита лантана-калия — перспективных материалов для магнитоэлектрических наноконструкций. Долгое время летучие соединения щелочных металлов химикам синтезировать не удавалось, хотя β-дикетонаты других металлов хорошо себя зарекомендовали, их кристаллы состоят из отдельных слабо взаимодействующих молекул, и при нагревании в вакууме такие вещества легко переходят в газовую фазу (сублимируют). В случае же щелочных элементов такие легколетучие соединения с молекулярным типом кристаллической структуры получить не удавалось. Для того чтобы понять в чем причина, мы смоделировали поведение молекул ацетилацетоната калия (методом DFT B3LYP/6-31G* в программе FireFly [1]) оптимизировали геометрические конфигурации молекулярных ассоциатов). Оказалось, что такие молекулы не существуют в самостоятельном виде, а объединяются в молекулярные нанокластеры $[K(acac)]_n$ ($n = 4-8$) с диаметром до 1,5 нм, что сопровождается выделением энергии ~ 90 кДж/моль (рис. 1).

Такие молекулярные кластеры с большим трудом переходят в газовую фазу. Следовательно, для получения летучих соединений, содержащих один-

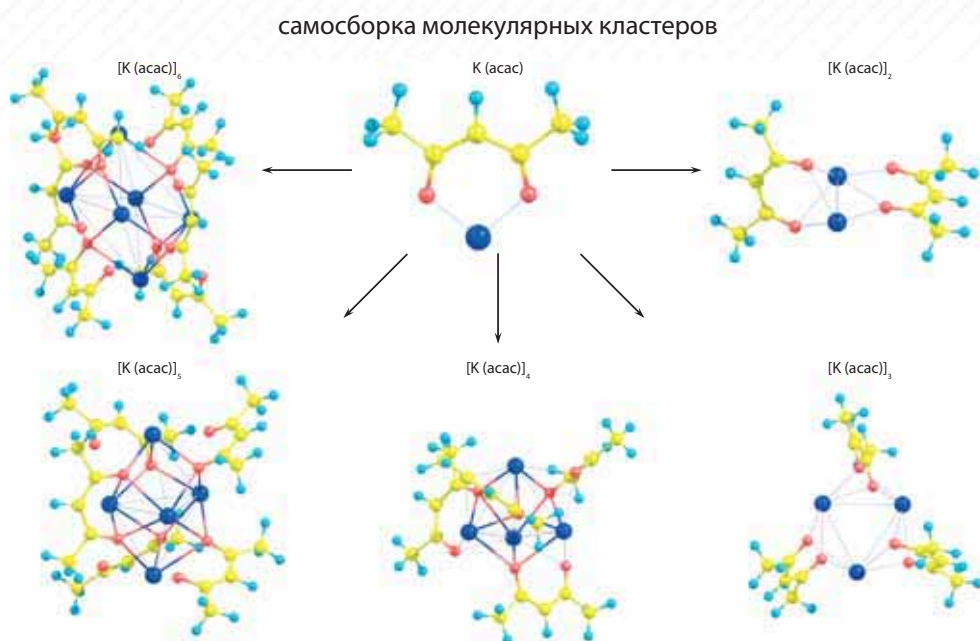


Рис. 1.
Расчет самосборки молекулярных кластеров $[K(acac)]_n$

два атома калия на молекулу, нужно помешать образованию молекулярных кластеров. Для этого нами предложено использовать дополнительные нейтральные лиганды, причем выигрыши от присоединения таких лигандов должны покрывать энергетические затраты на разрыв молекулярных кластеров. Таким образом, требования к искомым координационным соединениям сформулированы. Для поиска комплексов летучих соединений мы рассчитали более 30 разнолигандных комплексов калия различного состава с β -дикетонат-анионами (ацетилацетонатом, дипивалоилметанатом, гексафторацетилацетонатом) и нейтральными лигандами (1,10-фенантролином, 2,2-бипиридиллом, диглимом, триглимом и тетраглимом). Квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G*) строения и энергий образования этих гипотетических молекул показали, что предъявленным требованиям должны отвечать комплексы $K(thd)(phen)_2$, $[K(thd)(phen)]_2$ и $K(hfa)(tetraglyme)$ (рис. 2).

Предсказанные координационные соединения были нами успешно синтезированы и структурно охарактеризованы. Оказалось, что, как и предсказывали расчеты, синтезированные соединения имеют моно- или биядерное молекуляр-

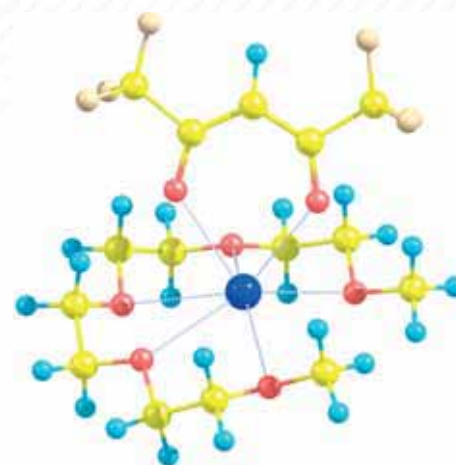


Рис. 2.
Летучий моноядерный комплекс калия

ное строение и легко переходят в газовую фазу при нагревании в вакууме. Это позволило нам успешно использовать их в качестве летучих исходных соединений для осаждения качественных тонких (толщиной 100–500 нм) пленок сегнетоэлектрика $KNbO_3$.

Но одно дело — рассчитать структуру соединения, и совсем другое — предсказать его оптические свойства. Например, некоторые координационные соединения цинка обладают люминесценцией, а именно, способны светиться при облучении их ультрафиолетовым светом или при пропускании электрического тока. Это свойство важно, например, при создании свето-

диодных ламп белого света — одного из приоритетных сегодня направлений нанотехнологий. Подбор люминесцирующих веществ — сложная задача, особенно учитывая, что нужно покрыть всю область спектра, комбинируя, как минимум, три цвета: красный, зеленый и, самое сложное сегодня, синий. И именно координационные соединения играют здесь важную роль. Чаще всего за их люминесценцию в первую очередь отвечает лиганд, поэтому его выбор особенно важен для получения люминофора с нужной длиной волны эмиссии. Однако и входящий в ее состав металл не только делает соединение более стабильным, но и изменяет цвет люминесценции. Как правильно выбрать лиганд? Как предсказать люминесценцию всего координационного соединения? Как добиться синего свечения? В этом нам помогает времязависимая теория функционала электронной плотности (TD-DFT), которая позволяет не только определить длины волн электронных переходов в спектре соединения (цвет), но и рассчитать интенсивность этих переходов.

Задачу получения «синей люминесценции» сегодня решают во всем мире, однако все полученные пока соединения либо обладают нестабильной во времени люминесценцией (органические полимеры), либо слишком дороги (соединения рутения, иридия и платины), либо обладают не достаточно «синей» люминесценцией (с длиной волны 470–500 нм). Мы направили свои усилия именно на поиск синих люминофоров среди комплексов цинка — стабильных и экономи-

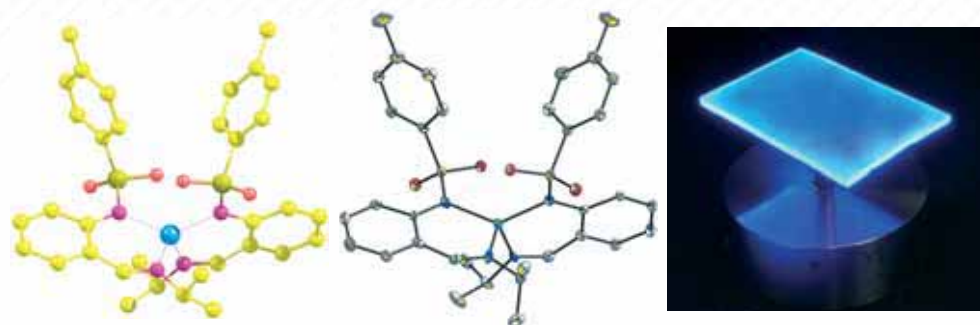


Рис. 3.
Расчетное и экспериментальное строение комплекса цинка и его люминесценция

чески перспективных соединений. Перебрав целый ряд органических лигандов, нам удалось рассчитать, какой из лигандов обеспечивает максимальный зазор между граничными молекулярными орбиталями – HOMO и LUMO, – энергетический переход между которыми и определяет длину волны люминесценции. Именно это соединение и было предложено для синтеза, и первые же эксперименты на выращенном для него монокристалле показали прекрасное согласование экспериментальной структуры комплекса с рассчитанной (рис. 3).

Но этого мало: комплекс обладает рекордной в своем классе синей люминесценцией – с длиной волны 423 нм! Пленки, полученные на его основе, демонстрируют яркое синее свечение, что в итоге позволило создать на их основе синий светодиод.

Вот так был полностью пройден путь от квантово-химических расчетов до реального устройства с рекордно синей люминесценцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granovsky Alex A. Firefly version 7.1.G – [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

Программное обеспечение для моделирования на суперкомпьютерах высокотемпературной импульсной плазмы

