

Применение суперкомпьютеров в исследовании механизмов реакций металлокомплексного катализа*

Е. Ю. Панкратьев, Т. В. Тюмкина, С. Л. Хурсан, И. М. Губайдуллин

К разряду сложных многостадийных химических процессов относятся каталитические реакции полимеризации олефинов в системах Циглера-Натта. Для дизайна новых катализаторов требуется детальное знание механизма реакции, в исследовании которого используется весьма широкий арсенал средств: ЯМР-, квантовохимические и кинетические исследования. Однако анализ литературных данных показывает неоднозначность интерпретации механизма металлокомплексного катализа. Применение новейших методик, использующих параллельные и распределённые вычисления, позволит перейти на качественно новый уровень вычислительных экспериментов, что позволит углубить понимание механизмов химических реакций и прогнозировать реакционную способность интермедиатов.

1. Введение

В лабораторной практике и промышленности широкое распространение получили соединения титана и циркония, которые в ряду комплексов переходных металлов являются относительно дешевыми катализаторами широкого спектра реакций. Среди наиболее известных реакций следует отметить реакции полимеризации Циглера-Натта, реакции ди- и олигомеризации, а также реакции, идущие с образованием низкомолекулярных продуктов – реакции гидро-, карбо- и циклометаллирования непредельных соединений, широко развиваемые в Институте нефтехимии и катализа РАН под руководством член-корр. РАН Джемилева У.М. С точки зрения механизма, все эти процессы объединяет следующее: для образования активных центров требуется обязательное присутствие активатора, в качестве которого выступают кислоты Льюиса – чаще соединения алюминия или бора; активаторы образуют комплексы с исходной неактивной формой катализатора и способны к переносу собственных заместителей к атому переходного металла; стадии, приводящие к образованию активных центров, имеют равновесную природу. Таким образом, каталитические реакции полимеризации олефинов в системах Циглера-Натта относятся к разряду сложных многостадийных химических процессов.

Для прогнозирования свойств новых катализаторов, дизайна каталитических систем с учетом электронных и стерических факторов, растворителя, температуры и т.д., т.е. управления процессом, требуется знание, насколько возможно, детального механизма реакции. При исследовании механизма процессов полимеризации используется весьма широкий арсенал средств: прецизионные ЯМР-исследования, кинетические исследования и т.д., однако экспериментальные методы не всегда позволяют определить интермедиаты процесса и их превращения. Проводятся также квантовохимические расчеты с оценкой вероятности различных направлений реакций, однако анализ литературных данных показывает неоднозначность интерпретации механизма образования каталитически активных центров и координации на них олефинов. Для решения перечисленных выше фундаментальных задач требует привлечение вычислительных технологий высокого уровня. Применение новейших методик параллельных и распределённых вычислений позволит перейти на качественно новый уровень вычислительных экспериментов, что позволит углубить понимание механизмов химических реакций и прогнозировать реакционную способность интермедиатов.

* Авторы выражают благодарность администрации Института механики Уфимского научного центра РАН за предоставленный доступ к вычислительным ресурсам. Также авторы выражают благодарность Лайкову Дмитрию Николаевичу за адаптацию квантовохимической программы ПРИРОДА для используемой нами вычислительной техники.

2. Этапы исследования механизмов реакций

Теоретико-экспериментальное исследование механизма металлокомплексного катализа включают следующие основные этапы:

1. Постановка и проведение эксперимента, обработка и расшифровка экспериментальных данных, построение первоначальной предполагаемой схемы механизма процесса.

2. Квантовохимический расчёт экспериментально предложенной пробной схемы, исследование альтернативных возможных путей процесса, создание модели механизма из наиболее вероятных элементарных стадий, полученных в результате квантовохимического исследования. Атомно-молекулярный уровень имеет большое значение при решении проблем катализа. Он определяет избирательность, активность катализатора и особенности каталитического процесса на последующих масштабных уровнях. Моделирование на атомно-молекулярном уровне необходимо для понимания процесса и обеспечения его моделирования на мезо- и макроуровнях корректными (обычно нелинейными) зависимостями скорости химического превращения от состава реакционной смеси и свойств реакционной поверхности, температуры и т.д.

3. Решение прямой кинетической задачи на основе квантовохимических данных с целью редукции и проверки квантовохимической модели. Кинетические уравнения служат для описания макроскопических свойств каталитической системы на основе молекулярно-кинетических представлений и являются основой математического моделирования. Результаты кинетического анализа позволят исключить наименее значимые стадии.

4. Решение обратной кинетической задачи на основе экспериментальных кинетических данных и квантовохимической модели механизма реакции с целью получения объективных кинетических параметров: констант скоростей и энергий активации элементарных стадий.

На этапах 2 - 4 всё интенсивнее начинают применяться методики, использующие параллельные вычислительные технологии [1-3]. Это обусловлено двумя причинами: Во-первых, с точки зрения квантовой химии металлокомплексные системы имеют большой размер электронной структуры, что обуславливает высокую затратность расчёта. Во-вторых, при проведении кинетического анализа для описания металлокомплексных систем требуется учитывать большое число элементарных стадий, а сами стадии могут сильно отличаться по скоростям, математическое описание которых представляет собой жёсткую задачу Коши. Также имеются попытки применения вычислительных машин на этапе 1 для генерации пробной схемы механизма реакции [4]. Основные принципы построения вычислительных сред для решения больших задач на распределённых компьютерных ресурсах изложены в работе [5].

Таким образом, задача разработки механизма сложного химического процесса, в частности, построение его кинетической модели также относится к «большой» задаче, однако нами не были найдены в литературе примеры применения технологий параллельных вычислений при построении кинетических моделей многостадийных химических реакций.

2.1. Методы квантовохимического расчёта

На текущий момент основными методами квантовохимического расчёта металлокомплексных систем являются:

- а) методы теории функционала плотности (DFT [6-11]);
- б) метод Хартри-Фока (HF [12]);
- в) метод теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка (MP2 [13-14]);
- г) полуэмпирические методы (например, PM6 [15]);
- д) комбинированные методы квантовой механики и молекулярной динамики (QM/MM).

Вычислительные затраты методов [16] приведены в Таблице 1, где N - число базисных функций для представления волновой функции молекулы (данный параметр пропорционален общему числу электронов в системе). Для сравнения в таблице также приведён метод теории возмущений Мёллера-Плессе четвёртого порядка, данный метод из-за высоких требований к вычислительным ресурсам в большинстве случаев уже не применим для расчёта металлокомплексных систем.

Таблица 1. Сравнение вычислительных затрат методов.

Метод	PM6	QM/MM	DFT	HF	MP2	MP4
Затраты	–	–	$O(N^3)$	$O(N^4)$	$O(N^5)$	$O(N^6)$

Геометрические параметры структуры многих систем значительно менее чувствительны к уровню сложности квантовохимического метода, поэтому часто появляется возможность весьма точного расчёта с использованием комбинированных методов. Например, геометрические параметры можно оптимизировать методом теории функционала плотности, а одиночный расчёт полных энергий соединений выполнить с помощью метода теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка.

Для возможности расчёта больших систем квантовохимическими методами используемый для расчёта метод должен обладать такой характеристикой, как размерная согласованность. Одним из свойств этой характеристики является то, что величина накапливаемой погрешности расчёта пропорциональна росту размера молекулы. В квантовохимическом исследовании наибольшее значение имеют относительные величины, в которых абсолютные погрешности расчёта компенсируются. Методы теории возмущений Мёллера-Плессе обладают свойством размерной согласованности [16], а методы теории функционала плотности нет [17].

Рассмотренные методы реализованы в наиболее популярных квантовохимических программах: ПРИРОДА [18-20], ORCA [21], GAMESS US [22], Firefly (старое название GAMESS PC) [23], Gaussian. Все из перечисленных программ имеют возможность распараллеливания расчёта. Однако для эффективного использования вычислительной техники необходимо учитывать ограничения текущих программных реализаций квантовохимических методов. Коллективом [24] были проведены тестирования квантовохимического пакета Gaussian. Авторы сделали вывод, что наиболее эффективно использовать 2-4 процессорных ядра, а в случае полуэмпирических методов и вовсе одно.

Нами было произведено тестирование производительности квантовохимического пакета ПРИРОДА-08 при использовании методов DFT, MP2. Произведена оценка требований к вычислительным ресурсам. Сравнительные расчёты проводились на кластере из 5 двухпроцессорных узлов (AMD Opteron 2.0 ГГц, на каждом узле 1 ГБ ОЗУ), соединённых между собой с помощью коммуникационной среды Meginet 2G. Были рассмотрены различные классы задач: расчёт полной энергии молекулы, оптимизация структуры, расчёт гессиана. При использовании метода теории функционала плотности эффекта от распараллеливания не наблюдается: максимальное потребление памяти для всех классов задач сосредоточено на первом узле. При выполнении задачи оптимизации структуры соединения наблюдается падение производительности, по сравнению с расчётом на одном узле, а в случае расчёта гессиана увеличение числа используемых процессорных ядер больше двух приводит к непропорционально малому увеличению скорости расчёта. При использовании метода MP2 существенное ускорение расчёта замечено в случае полного умещения всех временных данных программы, для хранения которых обычно используется НЖМД, в ОЗУ узлов. Однако распределение MP2-задачи на несколько узлов позволило запустить ряд задач, которые было невозможно запустить на одиночном персональном компьютере из-за нехватки оперативной памяти. Программа ПРИРОДА-08 использует численный метод расчёта гессиана при расчёте методом теории возмущений Мёллера-Плессе второго порядка. Хотя численный расчёт намного затратнее аналитического, гипотетически в подобных случаях можно добиться очень высокой степени распределения нагрузки, уменьшив время проведения расчёта.

Таким образом, можно выделить следующие положительные стороны от использования кластеров в квантовохимических расчётах:

- Возможность решения задач методами высокого уровня, для которых из-за ограничений на максимальный доступный объём оперативной памяти отсутствует возможность запуска на персональных компьютерах;
- Более эффективное использование вычислительных ресурсов при использовании системы очередей заданий, по сравнению с одиночными персональными компьютерами, управляемыми разрозненными пользователями;
- Немаловажную роль играет эргономика. Расчётные компьютеры, стоящие у пользователей в кабинетах создают сильный шум, мешающий нормальной работе персонала; в случае несоблюдения температурного режима, чистоты, наличия активных химических соединений в воздухе, вычислительная техника может быстро выйти из строя и т.д.

2.2. Кинетическое моделирование

Большая часть из используемых в настоящее время программ для кинетического моделирования и кинетического анализа морально устарела. Существует немногочисленное количество программ, использующие параллельные технологии. В качестве программного обеспечения для кинетического моделирования мы рассмотрим пакет программ, разработанных в лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН [25]. Реляционная система управления базой данных реализует динамическое распределение данных между процессорами многопроцессорной вычислительной системы [3]. Математические описания, параллельные алгоритмы решения обратных задач химической кинетики для изучения сложных многостадийных процессов металлокомплексного катализа совместно с реляционной базой данных образуют информационно-аналитическую систему (ИАС) [26], что позволяет организовать непрерывный процесс исследования сложных механизмов в динамическом сочетании вычислительного и натурального эксперимента.

Программный пакет позволяет параллельно решать сложные кинетические системы. На схеме 1 изображены три частные схемы механизмов реакций 1-3, в которых некоторые элементарные стадии этих реакций совпадают. Программный пакет позволяет решать обратную кинетическую задачу, т.е. находить кинетические константы, для одной частной схемы, и использовать их в другой частной схеме. При решении обратной кинетической задачи приходится многократно решать прямую кинетическую задачу для подбора констант. Решение прямых задач можно распределить между большим количеством расчётных узлов. Это позволяет добиться высокого уровня распараллеливания.

Схема 1

Частная схема реакции 1:	Частная схема реакции 2:	Частная схема реакции 3:
$X1 + X1 \leftrightarrow X2$	$X6 + X6 \leftrightarrow X7$	$X3 + X12 \rightarrow X13$
$X3 + X1 \rightarrow X4$	$X3 + X7 \rightarrow X8$	$X13 \rightarrow X9 + X6$
$X4 \rightarrow X5 + X6$	$X8 \rightarrow X9 + X10$	$X6 + X6 \leftrightarrow X7$
$X6 + X6 \leftrightarrow X7$	$X9 \rightarrow X5 + X11$	$X9 \rightarrow X5 + X11$
...
Общая схема:		
$X1 + X1 \leftrightarrow X2$	$X8 \rightarrow X9 + X10$	
$X3 + X1 \rightarrow X4$	$X9 \rightarrow X5 + X11$	
$X4 \rightarrow X5 + X6$	$X3 + X12 \rightarrow X13$	
$X6 + X6 \leftrightarrow X7$	$X13 \rightarrow X9 + X6$	
$X3 + X7 \rightarrow X8$...	

2.3. Представление химических данных и работа с ними в распределённых системах

Можно выделить следующие проблемы химической информатики в приложении к исследованию металлокомплексных систем:

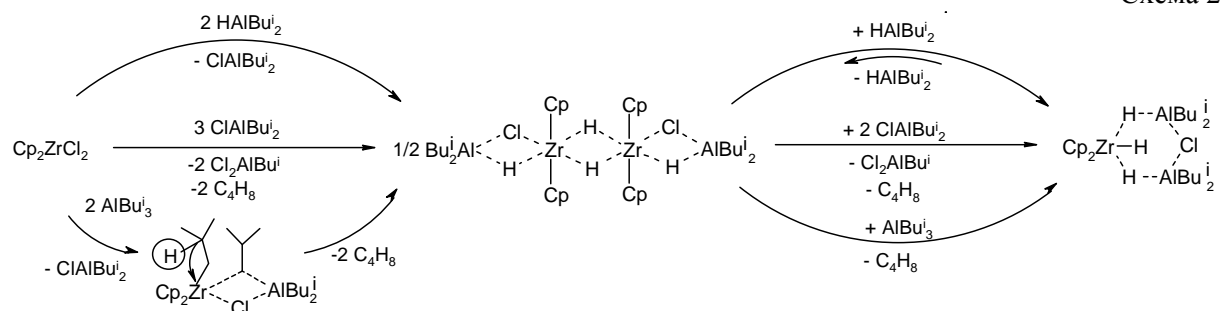
1. Молекулярные объекты в вычислительных системах наиболее часто принято представлять в виде молекулярных графов [27]. Однако в случае молекул, содержащих делокализованные связи, это не всегда корректно сделать. В металлокомплексных системах делокализованными являются мостиковые связи (например, Zr..H..Al), π -связи между атомом металла и ароматическими кольцами (Zr..Cp). Наиболее универсальным способом представления молекул в вычислительных системах является задание их декартовыми координатами атомов.

2. В случае дистанционной распределённой работы над исследовательской задачей нескольких человек трудно согласовать между ними обозначение молекулярных систем в программах для хранения и извлечения химической информации из базы данных. Большие объекты, к которым относятся металлокомплексные интермедиаты, не всегда можно однозначно назвать исходя из рекомендаций IUPAC. Решением является непосредственный поиск по структуре соединения. База данных может содержать большое число записей о химических соединениях, необходимо оптимизировать алгоритмы доступа к данным. Одним из способов минимизации поисковых запросов является предварительная индексация данных с использованием индексов электроотрицательности [28].

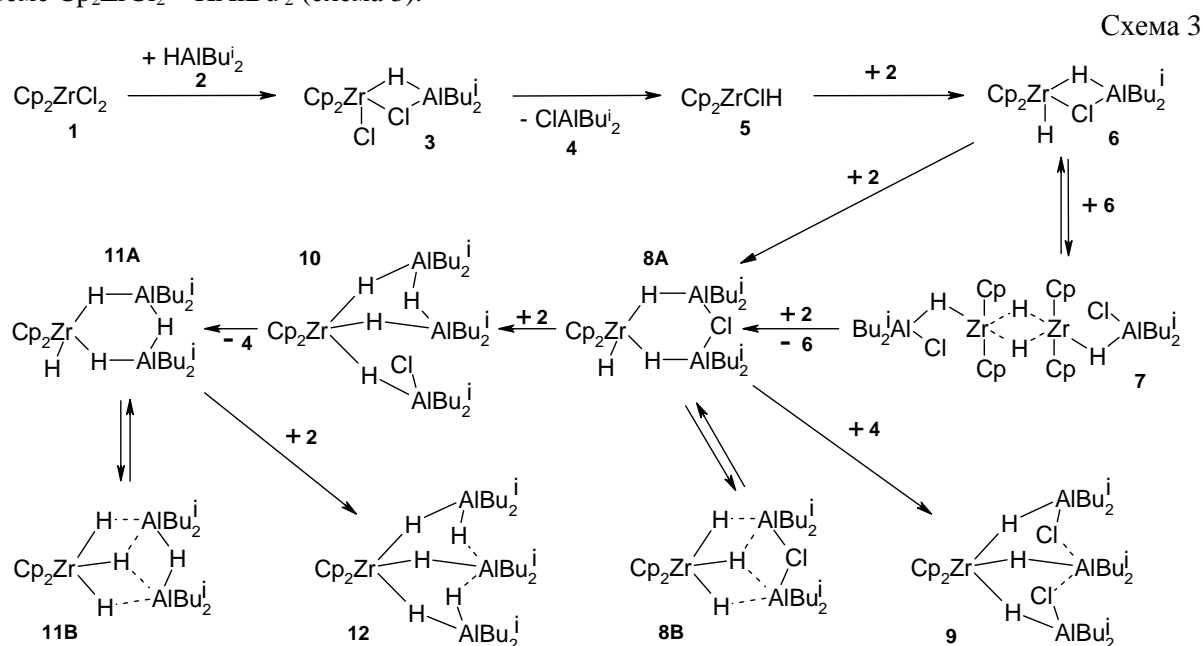
3. Разные квантовохимические пакеты программ и программы для кинетического анализа используют разные форматы файлов и представления данных. Требуется унификация представления химических данных в компьютерных программах.

3. Исследование механизма реакции на примере гидроалюминирования олефинов диизобутилалюминийгидридом в присутствии цирконоценодихлорида

Для иллюстрации можно привести пример исследования механизма гидроалюминирования олефинов диизобутилалюминийгидридом в присутствии каталитических количеств цирконоценодихлорида. На начальном этапе по результатам динамической ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии была предложена следующая схема образования каталитически активных центров (схема 2).



После проведения серии DFT расчётов возможных направлений реакции [29] на стадии взаимодействия цирконоценодихлорида с одним из указанных субстратов (HAIBu_2^i) представлена детализированная схема механизма образования Al, Zr-комплексов, образующихся в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{HAIBu}_2^i$ (схема 3).



На Схеме 1, которая иллюстрирует кинетическое моделирование, приведены начальные стадии той же задачи, что описана на Схемат 2 и 3. Так, X1 это HAIBu_2^i , X2 – $(\text{HAIBu}_2^i)_2$, X3 – Cp_2ZrCl_2 , X4 – $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{HAIBu}_2^i$, X5 – Cp_2ZrHCl , X6 – ClAlBu_2^i , X7 – $(\text{ClAlBu}_2^i)_2$, X8 – $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^i$, X9 – $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^i\text{Cl}$, X10 – Cl_2AlBu^i , X11 – $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, X12 – AlBu_3^i , X13 – $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \cdot \text{AlBu}_3^i$.

Произведена оценка потребляемых вычислительных ресурсов (временных, оперативной и дисковой памяти) для исследуемой металлокомплексной системы. В качестве сравнительных соединений были выбраны различающиеся по размеру электронной структуры комплексы 1, 3, 7, 8A и 9. Расчёт проводился на одиночных узлах одинаковой конфигурации. Основные характеристики вычислительных компьютеров: четырёхядерный процессор Intel Core 2 Quad Q6600 2.4 ГГц, ОЗУ 4 ГБ, дисковая система RAID1 из двух 250ГБ НЖМД. Результаты измерений сведены в Таблице 2.

Таблица 2. Используемые программой ПРИРОДА-06 вычислительные ресурсы для расчёта системы $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 - \text{HfBu}^1_2$ *.

Метод, Задача	Измеряемый параметр	1	3	7	8A	9
		Количество электронов	144	224	416	288
PBE/3z, расчёт полной энергии	Количество базисных функций	468	820	1576	1140	1524
	Использовано ядер процессора	4	4	4	4	4
	Время расчёта, мин	1	2	7	4	7
	Макс. использовано ОЗУ, МБ	23.4	49.6	126.8	80.1	121.1
	Макс. использовано НЖМД, МБ	107.3	237.8	581.5	380.8	569.3
	Записано на НЖМД, ГБ	0.1	0.4	1.6	0.7	1.4
	Прочитано с НЖМД, ГБ	0.8	2.3	8.7	3.9	7.7
PBE/3z, расчёт гессииана	Количество базисных функций	468	820	1576	1140	1524
	Использовано ядер процессора	2	2	2	2	2
	Время расчёта, мин	5	24	179	69	160
	Макс. использовано ОЗУ, МБ	35.3	70.0	183.2	111.6	173.8
	Макс. использовано НЖМД, МБ	228.8	679.8	2834.4	1367.5	2656.9
	Записано на НЖМД, ГБ	0.6	3.2	21.8	8.4	19.8
	Прочитано с НЖМД, ГБ	2.8	13.4	94.1	35.8	84.6
RI-MP2/L1, расчёт полной энергии	Количество базисных функций	278	503	980	715	953
	Использовано ядер процессора	2	2	–	–	–
	Время расчёта, мин	8	46	–	–	–
	Макс. использовано ОЗУ, ГБ	0.3	1.2	–	–	–
	Макс. использовано НЖМД, ГБ	1.1	4.6	–	–	–
	Записано на НЖМД, ГБ	5.0	19.5	–	–	–
	Прочитано с НЖМД, ГБ	50.6	209.8	–	–	–
RI-MP2/L2, расчёт полной энергии	Количество базисных функций	601	1141	2242	1661	2221
	Использовано ядер процессора	2	2	–	–	–
	Время расчёта, мин	98	603	–	–	–
	Макс. использовано ОЗУ, ГБ	1.1	2.9	–	–	–
	Макс. использовано НЖМД, ГБ	6.3	29.5	–	–	–
	Записано на НЖМД, ГБ	21.4	90.8	–	–	–
	Прочитано с НЖМД, ГБ	377.8	1680.3	–	–	–
Отправлено MPI-сообщений, ГБ	13.9	60.9	–	–	–	

* Оптимизация структуры соединения обычно состоит из 10 – 50 единичных шагов расчёта полной энергии. Объёмы оперативной и дисковой памяти суммировались для всех вычислительных процессов. Количество базисных функций DFT указано для основного базисного набора.

Для одной и той же задачи суммарное количество используемой оперативной и дисковой памяти не зависело от числа используемых вычислительных ядер, которое задаётся пользователем. Программа ПРИРОДА – это одна из самых малотребовательных квантовохимических программ. Однако из-за большого размера электронной структуры оказалось невозможным рассчитать методом теории возмущений второго порядка соединения **7**, **8A** и **9** на одиночном компьютере. Можно приблизительно оценить требуемые вычислительные ресурсы для расчёта комплекса **7** методом RI-MP2/L2. Так, учитывая, что вычислительные затраты пропорциональны пятой степени электронного размера системы и рассмотрев комплекс **3** получается, что для расчёта комплекса **7** требуется одновременно примерно 85 ГБ ОЗУ и 865 ГБ НЖМД. Учитывая среднюю конфигурацию вычислительного узла 4 ГБ ОЗУ, требуется 25 узлов, соединённых между собой коммуникационной средой с низкой латентностью (т.к. происходит чрезвычайно интенсивный обмен между вычислительными процессами программы). Также на этом примере видно, что в силу специфики квантовохимических расчётов при проектировании кластера требуется комплектовать вычислительные узлы НЖМД, что будет дешевле, чем создавать отдельное хранилище требуемой мощности и соответствующую коммуникационную среду.

Таким образом, исследование механизмов реакций с участием металлокомплексных катализаторов требует большого количества ресурсоёмких вычислительных экспериментов, что, в свою очередь, требует соответствующие компьютерные ресурсы.

Литература

1. Варламов Д.А., Волохов В.М., Пивушков А.В., Покатович Г.А., Сурков Н.Ф. Вычислительная химия в среде GRID: параллельные и распределенные вычисления // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2008): Труды международной научной конференции (Санкт-Петербург, 28 января – 1 февраля 2008 г.). – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2008. – 599 с.
2. Волохов В.М., Варламов Д.А., Пивушков А.В. Крупномасштабные задачи химии на параллельных и распределённых вычислительных полигонах: современное состояние и перспективы // Научный сервис в сети Интернет: решение больших задач: Труды всероссийской научной конференции (Новороссийск, 22 – 27 сентября 2008 г.). – М.: Изд. МГУ, 2008. – 468 с.
3. Губайдуллин И.М., Линд Ю.Б., Ахматсафина Э.Р., Спивак С.И. Реляционная система управления базой данных для реакции гидроалюминирования олефинов в присутствии циркониевого катализатора // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2008): Труды международной научной конференции (Санкт-Петербург, 28 января – 1 февраля 2008 г.). – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2008. – 599 с.
4. Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Лихолобов В.А., Майер Л.И. Исследование механизмов реакций с использованием компьютерных программ // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 125-139.
5. Воеводин В. В. Решение больших задач в распределенных вычислительных средах // Автоматика и телемеханика. – 2007. – № 5. – С. 32-45.
6. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136. B864-B781.
7. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865-3868.
8. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 6158-6170.
9. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38, № 6. – P. 3098-3100.
10. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37, № 2. – P. 785-789.
11. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.
12. Roothaan C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory // Rev. Mod. Phys. – V. 23. – 1951. – P. 69 – 89.
13. Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // Phys. Rev. – 1934. – V. 46. – P. 618-622.
14. Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J. MP2 Energy Evaluation by Direct Methods // Chem. Phys. Lett. – 1988. – V. 153. – P. 503-506.
15. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. – 2007. – V. 13, № 12. – P. 1173-1213.
16. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций: [http://www.qchem.ru/d/lect/khsl_qchem/15Lecture-14.pdf], 13.12.2008.
17. Savin A. Is size-consistency possible with density functional approximations? // Chem. Phys.: [<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.023>], 13.12.2008.
18. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281. – P. 151-156.

19. Лайков Д.Н., Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач. Дисс. ... к.х.н., МГУ, 2000.
20. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04»: Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Изв. АН. Серия химическая. –2005. –№ 3. –С. 804-810.
21. Neese F. ORCA - an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package. University of Bonn. [<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>].
22. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. –1993. –V.14. –P. 1347-1363.
23. Грановский А.А. PC GAMESS/Firefly, [<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>].
24. Gaussian on Biowulf: [<http://biowulf.nih.gov/apps/gaussian/>], 13.12.2008.
25. Балаев А.В. Моделирование каталитических процессов с переменными свойствами реакционной среды. Дисс. ... д.х.н. Уфа, ИНК РАН, 2008.
26. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики // Системы управления и информационные технологии. –2008. –№ 1.1 (31). - С. 150-153
27. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ // Успехи химии. –1999. –Т. 68, № 6. –С. 555-576.
28. Трофимов М. И., Смоленский Е. А. Применение индексов электроотрицательности органических молекул в задачах химической информатики // Известия Академии наук – серия химическая. –2005. –№ 9. –С. 2166-2167.
29. Pankratyev E.Yu., Tyumkina T.V., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Khursan S.L., Dzhemilev U.M. DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by XAlBu^i_2 , in the Presence Cp_2ZrCl_2 Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in the Reaction HAlBu^i_2 with Cp_2ZrCl_2 // Organometallics: [<http://dx.doi.org/10.1021/om800393j>], 30.01.2009.