

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Jonas Franukevičius

BISDIFENYLFOSFINOMETANO MOLEKULĖS ANALIZĖ KVANTINIO
KOMPIUTERIO PANAUDOJIMUI IR MOLEKULĖS MODELIAVIMAS TANKIO
FUNKCIONALŲ METODAIS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos
studijų programa

Studentas

Jonas Franukevičius

Leista gintis

2022-05-26

Darbo vadovas

doc. dr. Mindaugas Mačernis

Instituto direktorius

prof. dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

Turinys

Įvadas.....	3
1. Teorinis įvadas.....	4
1.1. Kvantinis kompiuteris.....	4
1.2. BMR tipo kvantinis kompiuteris.....	4
1.3. Branduolių magnetinis rezonansas.....	5
1.3.1. Cheminis ekranavimas.....	5
1.3.2. Fermi kontakto sąveika.....	5
1.3.3. Netiesioginė branduolių sąveika J.....	5
1.4. Tankio funkcionalų teorija.....	7
1.4.1. Tankio funkcionalai.....	7
1.5. Car-Parrinello molekulių dinamika.....	7
2. Tyrimo metodai.....	8
2.1. Programų paketai.....	8
2.2. Metodika.....	8
3. Rezultatai.....	10
3.1. Car - Parrinello molekulės dinamikos analizė.....	10
3.2. Pirmasis izomeras.....	14
3.3. Antrasis izomeras.....	17
3.4. Trečiasis izomeras.....	20
Pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	23
Literatūra.....	24
Bisdiphenylphosphinomethane Molecule Analysis for Quantum Computing and Its Modeling Using Density Functional Theory.....	25

Ivadas

Kvantiniai kompiuteriai yra skaitmeninės skaičiavimo mašinos, kurios išnaudoja kvantinius reiškinius skaičiavimams atlikti [1]. Galimybė kvantiniu būdu apdoroti informaciją kyla iš sukinių, fotonų poliarizacijos ar kitokios kvantinės sistemos gebėjimo atvaidzuoti skaitmeninę informaciją - nulį ir vienetą. Kvantinis kompiuteris įgyja pranašumą dėl kvantinių būsenų superpozicijos, surištųjų būsenų, bei jų atitinkamo kontroliavimo, tai lemia skaičiavimų našumo proveržį atitinkamiems kvantiniams algoritmams, kurių prigimtis yra visą informaciją apdoroti vienu metu iš karto, o idealiu atveju rezultatų tikslumas priklauso tik nuo kvantinio registro matavimų skaičiaus. Tokia kvantinio kompiuterio panaudojimo perspektyva leidžia atitinkamai pagreitinti paieškos, rūšiavimo, kriptografijos, bei kvantinio modeliavimo užduotis. Kvantinį kompiuterį galima realizuoti keliais būdais: kvantiniu tašku, jonų spąstais, optiniais fotonais ir branduolių magnetinio rezonanso metodu (toliau BMR).

Dėja, bet skysto pavidalo BMR tipo kvantiniai kompiuteriai, prognozuojama, kad neturi perspektyvų dėl didėjančio branduolių sukinių kontrolės kompleksiško [2], reikalingos branduolių sąsajos perduodamos valentiniais ryšiais su kitais atomais tampa nykstamai mažos, jei kvantinio registro branduoliai yra nutolę per kelis ryšius. Sąveikos dažnis tampa toks mažas, kad reikia naudoti kitus, artimesnius branduolius arba pasikliauti santykinai maža netiesiogine branduolių sąveika J. Remiantis fosforo erdvine netiesioginės branduolių sąveikos idėja [3], galimai atsiranda nauji įrankiai ir supratimas, taip gražinant BMR į kvantinio kompiuterio realizacijos kandidatų gretas. Tam, kad kokybiškai ištirti šį reiškinį reiktų atlikti didelio masto BMR tyrimus, bet tai yra brangu ir sudėtinga, todėl pasikliaujama teoriniais skaičiavimais. Skaičiavimai turėtų būti tikslūs ir praktiški, todėl reikia rasti optimaliausią sprendimo būdą.

Darbo tikslas: naudojant tankio funkcionalus įvertinti bisdifenylfosfinometano molekulės parametrus BMR tipo kvantiniam kompiuteriui, kaip potencialią sudedamąją medžiagą formuoti kubitus.

Darbo uždaviniai: sumodeliuoti bisdifenylfosfinometano molekulę, atlikti molekulių dinamikos analizę ir apskaičiuoti BMR sąveikas tarp fosforo atomų pagal modeliavimo metodus pateiktus mokslinėse publikacijose [3, 4].

1. Teorinis įvadas

1.1. Kvantinis kompiuteris

Kvantinis kompiuteris atlieka veiksmus su kubitais ir taip vykdo jam paskirtus skaičiavimus, pats kvantinis bitas [1] (angl. quantum bit, qubit) yra elementarus kvantinės informacijos vienetas. Šis matematinis objektas turi būsenas nusakančias loginius nulį ir vienetą ir iš šių būsenų įmanoma formuoti tiesines jų kombinacijas - superpoziciją:

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (1)$$

Kubito būseną atitinkanti banginė funkcija normuota į vienetą:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (2)$$

Išnaudojant šį kvantinį reiškinių, galima atlikti tam tikrus matematinius skaičiavimus su dideliu pranašumu, o paties kubito fizikinei realizacijai reikia neišsigimusios dviejų lygių kvantinės sistemos. Fizikinės sąveikos su kubitais yra vadinamos kvantiniaisi loginiais elementais, o pilnai kvantinio kompiuterio realizacijai keliami sąlyga, kad jis gebėtų atlikti universalių kvantinių loginių elementų šeimą - CNOT, Hadamard, X, Y, Z ir t. t.

1.2. BMR tipo kvantinis kompiuteris

Branduolių magnetinis rezonansas gali būti panaudojamas kaip fizikinė kvantinio kompiuterio realizacija, dėl branduolių sukinių prigimties [1]. Branduolių sukiniai gali atvaizduoti kubitus, nes sukiniai patalpinti magnetiniame lauke įgyja du energijos lygmenis, kurie savo ruožtu atspindi skaitmeninę informaciją - vienetą ir nulį. Negana to, sukiniai gali būti superpozicijoje ir tai suteikia galimybę atlikti kvantinius skaitmeninius skaičiavimus. Dviejų arba daugiau kubitų kvantiniams registrams yra būtina sąveika tarp energijos lygmenų, kurie atvaizduoja skaitmeninę informaciją, kas BMR tipo kvantiniuose kompiuteriuose yra atliekama su netiesiogine branduolių sukinių sąveika J (angl. J coupling). Ši sąveika leidžia paveikti vieną pasirinktą kubitą norimu būdu su sąlyga, kad kitas kubitas yra atitinkamame energijos lygmenyje. Dviejų kubitų BMR tipo kvantinio kompiuterio hamiltonianas yra:

$$\hat{H} = \omega_{01}\hat{Z}_1 + \omega_{02}\hat{Z}_2 + \frac{\pi}{2}J\hat{Z}_1\hat{Z}_2 \quad (3)$$

Čia \hat{Z}_1 ir \hat{Z}_2 yra branduolių sukinių projekcijos į z ašį operatoriai, ω_{01} ir ω_{02} Larmoro precesijos dažniai, o J yra netiesioginės branduolių sąveikos konstanta.

1.3. Branduolių magnetinis rezonansas

Branduolių magnetinis rezonansas yra fizikinio tyrimo metodas, kai molekulių ansamblis yra patalpinamas į stiprų magnetinį lauką ir šis bandinys tada yra sutrikdomas radijo dažnio kintančiu magnetiniu lauku tam, kad indukuoti atsakomąjį elektromagnetinį signalą [5].

Stiprus išorinis magnetinis laukas, kurio stiprumas gali būti 10 – 20 T, sukuria kvantavimą vadinamą Zeeman'o efektu. Dalelė su nenuliniu sukiniu patalpinta į magnetinį lauką turi du arba daugiau atskirus energetinius lygmenis, taip pat su kintamu magnetiniu lauku, kurio dažnis sutampa su Larmoro precesijos dažniu, gali būti inicijuojamas šuolis tarp skirtingų energijos lygmenų [1]. Kai elektromagnetinių pulsų seka yra baigta, bandinio magnetizacijos vektorius grįžta į pusiausvyrą, išilgai išorinio magnetinio lauko vektoriaus, taip indukuodamas detektorinėje ritėje laisvosios indukcijos signalą. Šiam signalui atliekama skaitmeninė Furjė transformacija ir pagal tai sprendžiama apie pamatuotą branduolių sukinių būseną [5].

1.3.1. Cheminis ekranavimas

Molekulėje esantys atomai turi skirtingus rezonansinius dažnius, kurie sufleruoja, kad atomų branduoliai patiria nevienodą lokalų magnetinį lauką [6]. Su maža paklaida galima daryti prielaidą, kad skirtumas tarp išorinio $\vec{B}_{i\check{s}}$ ir lokalaus \vec{B}_{lok} magnetinių laukų, yra proporcingas nuo išorinio magnetinio lauko stiprio [2]:

$$\vec{B}_{lok} = \vec{B}_{i\check{s}} - \sigma \vec{B}_{i\check{s}} \quad (4)$$

Čia σ žymima cheminio ekranavimo konstanta, kuri yra matuojama dalimis iš milijono (angl. trum. ppm.). Šis efektas atsiranda dėl branduolio kuriamo magnetinio lauko, kuris apibendrinamas kaip taškinis magnetinis dipolis.

1.3.2. Fermi kontakto sąveika

Atomų branduolių sukinių sąveika su elektronų sukiniiais yra vadinama Fermi kontaktu [6]. Ši sąveika atsiranda, kai elektrono tikimybė būti branduolyje nėra lygi nuliui:

$$\hat{H}_F = -\frac{2}{3}\mu_0\delta(\vec{r}_N)\hat{I}_e\hat{I}_N \quad (5)$$

Čia \hat{I}_e ir \hat{I}_N yra elektrono ir branduolio sukinių projekcijos operatoriai. Energija šiuo atveju neprikauo nuo kampo tarp išorinio magnetinio lauko ir atstumo vektoriaus tarp sukinių, todėl sąveika vadinama izotropine.

1.3.3. Netiesioginė branduolių sąveika J

Elektronai esantys arti branduolio sąveikauja su juo Fermi kontakto būdu, todėl jų sukinių būsenos turi priklausomybę nuo branduolio. Taip pat dėl Pauli draudimo principo kiti elektronai

jaučia to pasėkmes ir užima kitas leidžiamas sukinines būsenas. Galiausiai elektronai esantys šalia kito branduolio taip pat su juo sąveikauja pakeisdami jo energetinę būseną. Šia sąveiką skysčiuose galima apibūdinti kaip netiesioginę branduolių sąveiką J . Dviejų netiesiogiai sąveikaujančių branduolių pilnas hamiltonianas aprašomas taip, kur sumuojama per visus elektronus ir atitinkamai sumų viduje yra branduolio, elektrono sukinio operatorių sandauga su delta funkcija [6]:

$$\hat{H}_J = -\frac{2}{3}\mu_0 g_e \gamma_e \left\{ \gamma_A \sum_i \hat{I}_A \hat{I}_i \delta(\vec{r}_{iA}) + \gamma_B \sum_i \hat{I}_B \hat{I}_i \delta(\vec{r}_{iB}) \right\} \quad (6)$$

Perrašius sumas į patogesnę variantą:

$$\hat{A} = \sum_i \hat{I}_i \delta(\vec{r}_{iA}) \quad \hat{B} = \sum_i \hat{I}_i \delta(\vec{r}_{iB}) \quad (7)$$

Gaunama Hamiltoniano išraiška:

$$\hat{H}_J = -\frac{2}{3}\mu_0 g_e \gamma_e \left\{ \gamma_A \hat{I}_A \hat{A} + \gamma_B \hat{I}_B \hat{B} \right\} \quad (8)$$

Pritaikius trikdžių teoriją ir suskaičiavus antros eilės pataisą (5) hamiltonianui, iš keturių naujų narių paliekame narius proporcingus $\hat{I}_A \dots \hat{I}_B$ ir $\hat{I}_B \dots \hat{I}_A$, gaunama tokia hamiltoniano forma:

$$\hat{H}_J = -\frac{8}{9}\mu_0^2 g_e^2 \gamma_e^2 \gamma_A \gamma_B \sum_n \frac{\hat{I}_A \langle 0 | \hat{A} | n \rangle \langle n | \hat{B} | 0 \rangle \hat{I}_B}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (9)$$

Pasinaudojus taisykle (7):

$$\langle (\hat{I}_A \hat{A}) (\hat{B} \hat{I}_B) \rangle = \frac{1}{3} (\hat{I}_A \hat{I}_B) (\hat{A} \hat{B}) \quad (10)$$

Gaunama nauja hamiltoniano forma:

$$\hat{H}_J = J \hat{I}_A \hat{I}_B \quad (11)$$

Kur J konstanta yra aprašoma kaip:

$$J = -\frac{8}{27}\mu_0^2 g_e^2 \gamma_e^2 \gamma_A \gamma_B \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{A} | n \rangle \langle n | \hat{B} | 0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (12)$$

Iš (9) formulės galima daryti išvadą, kad konstanta J priklauso nuo elektronų cheminio ekranavimo konstantos kvadrato ir banginių funkcijų pavidalo. Todėl norint gauti tikslų rezultatą reikia parinkti tinkamą bazinių funkcijų paketą optimizuojant molekulinės orbitales.

1.4. Tankio funkcionalų teorija

Tankio funkcionalų teorija, tai kvantinės mechanikos skaičiavimo modelis, naudojamas kvantinėje chemijoje, modeliuojant daugelio dalelių elektroninę struktūrą. Naudojant šią teoriją, daugiaelektroninės sistemos savybės nustatomos naudojant elektronų krūvio tankio funkcionalus taip sumažinant skaičiavimo kaštus [7].

1.4.1. Tankio funkcionalai

Šiuose molekulių skaičiavimuose naudojama hibridinių funkcionalų klasė yra B3LYP ir PBE1PBE. Hibridinių tankio funkcionalų ypatumas yra hibridinis permainos-koreliacijos funkcionalo apskaičiavimas. Pavyzdžiui B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) permainos-koreliacijos funkcionalas yra Local Density Approximation (angl. trump LDA), Generalize7d Gradient Approximation (angl. trump. GGA) ir Hartree-Fock (angl. trump HF) koreliacijos ir permainos funkcionalų mišinys [7].

Visa molekulės energija neesant magnetiniam laukui kuriamam branduolių magnetinių momentų, yra apskaičiuojama Kohn - Sham (toliau KS) tankio funkcionalų teorija [7]:

$$E = T + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} + E_{XC} \quad (13)$$

KS kinetinė energija, kur $\psi_{k\sigma}$ yra užimtos KS orbitalės:

$$T = \sum_{k\sigma}^{occ} \left\langle \psi_{k\sigma} \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \psi_{k\sigma} \right\rangle \quad (14)$$

Elektronų tarpusavio kuloninė sąveika, kur $\rho_{\vec{r}}$ yra elektronų tankis:

$$V_{ee} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (15)$$

Elektronų ir branduolių kuloninė sąveika, kur Z_A yra branduolio A krūvis:

$$V_{eN} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} d^3r \quad (16)$$

Branduolių kuloninė sąveika:

$$V_{NN} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A \neq A'} \frac{Z_A Z_{A'}}{|\vec{R}_A - \vec{R}_{A'}|} \quad (17)$$

1.5. Car-Parrinello molekulių dinamika

Car - Parrinello molekulių dinamikos metodas yra išnaudojantis kvantinės mechanikos

adiabatiškumą. Teigiama, kad elektronai yra greiti ir paklūsta kvantiniams dėsniams, o branduoliai yra lėti ir jų judėjimas aprašomas klasikine mechanika. Elektronų sistemos energija priklauso nuo branduolių pozicijų erdvėje ir yra funkcija nuo jų pozicijų, bet taip pat yra elektronų banginės funkcijos funkcionalas. Elektronų banginė funkcija yra sudaroma iš molekulinėse orbitalių. Branduolių judėjimo lygtys gaunamos iš atitinkamo lagranžiano, o elektronų banginių funkcijų judėjimą nusako lagranžiano išvestinės pagal molekulinės orbitales, kurios interpretuojamos kaip klasikiniai laukai. Taip pat į lagranžianą turi būti įterpti holonominiai ryšiai, kurie nusakytų orbitalių ortogonalumą. lagranžiano matematinis pavidas yra toks [8]:

$$L = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\vec{R}}_I + \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \text{constr.} \quad (18)$$

Branduolių judėjimo lygčių pavidas:

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} (\text{constr.}) \quad (19)$$

Atitinkamai ir orbitalių judėjimo lygtis:

$$\mu \ddot{\phi}(t) = - \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} (\text{constr.}) \quad (20)$$

2. Tyrimo metodai

2.1. Programų paketai

Bisdifenilfosfinometano molekulės modeliavimas atliktas naudojantis Gaussian ir NWchem kompiuterinės chemijos paketais, bei papildomai suprogramuojant tarpinius algoritmus su C programavimo kalba. Uždavinių formulavimas ir paleidimas buvo vykdytas WebMO ir Linux Slurm aplinkose.

2.2. Metodika

Bisdifenilfosfinometano molekulės analizė buvo atliekama naudojant šiuos žingsnius:

1. Geometrijos optimizavimas.
2. Virpesių analizė.
3. BMR analizė.
4. Car-Parrinello molekulių dinamika.
5. Molekulių dinamikos rezultatų duomenų analizė.
6. Iš molekulių dinamikos gautų struktūrų atrinktų pagal duomenų analizę optimizavimas vakuume, virpesių ir BMR analizė.

Geometrija optimizuota naudojant 6-311++G(2d,2p), aug-cc-pCVQZ_LDBS, aug-cc-pVQZ_LDBS, aug-cc-pVQZ_LDBS1, cc-pVQZ_LDBS, cc-pVTZ, def2-TZVP, IGLO-III ir pcJ2 bazinių funkcijų paketus. LDBS ir LDBS1 schemas reiškia kad skirtingiems atomams priskiriamos skirtingos bazinės funkcijos, šiuo atveju anglies ir vandenilio atomams buvo taikomos bazinės funkcijos su LDBS - 6-311G, o su LDBS1 - 6-311G(2d,2p). Tiksliausia ir našiausia skaičiavimo schema nustatyta [4] yra B3LYP funkcionalas su aug-cc-pCVQZ bazinių funkcijų paketu fosforo atomui, o vandeniliui ir angliai buvo naudojamas 6-311G (LDBS) bazinių funkcijų paketas. Darbe naudojama B3LYP, PBE1PBE funkcionalai ir Hartree - Fock teorija tam, kad būtų įmanoma palyginti gaunamus rezultatus su B3LYP/aug-cc-pCVQZ_LDBS gautomis vertėmis.

Virpesių analizė atlikta optimizuotai molekulos geometrijai vakuume naudojant Gaussian skaičiavimo paketą su aug-cc-pCVQZ_LDBS bazinėmis funkcijomis.

BMR analizė atlikta su tokiomis pat bazinėmis funkcijomis naudojant optimizuotos molekulos geometriją su Gaussian skaičiavimo paketu. BMR tipo kvantinio kompiuterio kubitų realizavimui reikalingi atitinkamų atomų skirtingi cheminiai ekranavimai ir netiesioginė branduolių sąveika, todėl atliekami BMR tipo skaičiavimai ir analizuojamos būtent šių parametrų vertės.

Car-Parrinello molekulių dinamika buvo naudojama surasti naujus įmanomus izomerus. Skaičiavimas paleistas su viena molekule 300K temperatūroje 40 angstromų dydžio dėžutėje, kur laiko žingsnis buvo 3 ps, o fiktyvioji masė $450 \text{ E}/t^2$. Pradinei sistemos pusiausvyrai surasti buvo skirta 1000 iteracijų, o molekulos dinamikai buvo skirta apie 37000 iteracijų.

Molekulių dinamikos rezultatai buvo peržiūrėti su VMD paketo pagalba ir taip pat ištraukiami reikalingi duomenys kaip fosforo atomų tarpusavio atstumo priklausomybė nuo laiko, bei viršutinių benzeno žiedų anglies atomų besijungiančių su atitinkamais fosforo atomais (trump. žiedų anglies atomai) tarpusavio atstumo laikinė priklausomybė. Iš šių laikinių priklausomybių buvo apskaičiuojamos histogramos su tūkstančiu skaitinių intervalų ir taip gauti tikimybiniai atitinkamų parametrų skirstiniai.

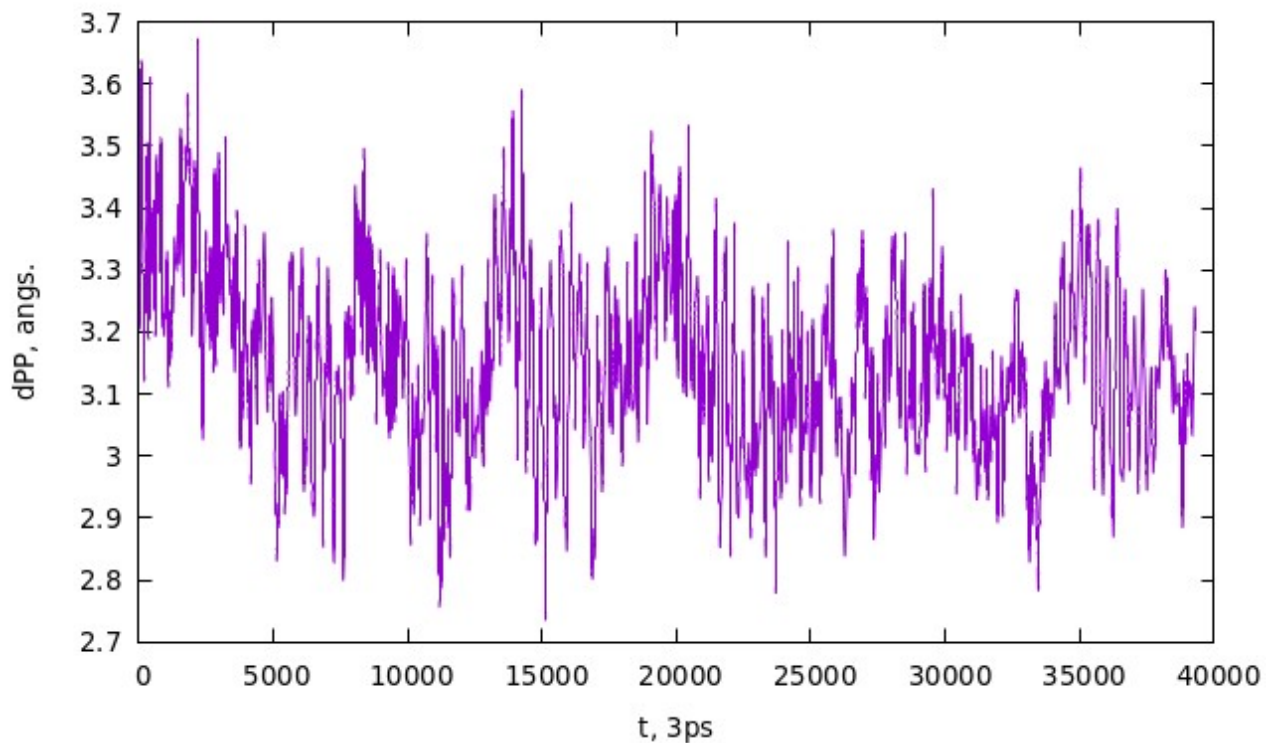
Gautų, iš Car - Parrinello molekulių dinamikos uždavinio, molekulos struktūrų optimizavimas buvo atliekamas vakuume naudojant visas prieš tai įvardintas metodikas. Šios struktūros buvo atrenkamos pagal fosforo ir žiedų anglies tikimybinis pasiskirstymus, bei analizuojant tarpusavio atstumų laikines priklausomybes.

Grafikai buvo braižomi naudojant Gnuplot programą.

3. Rezultatai

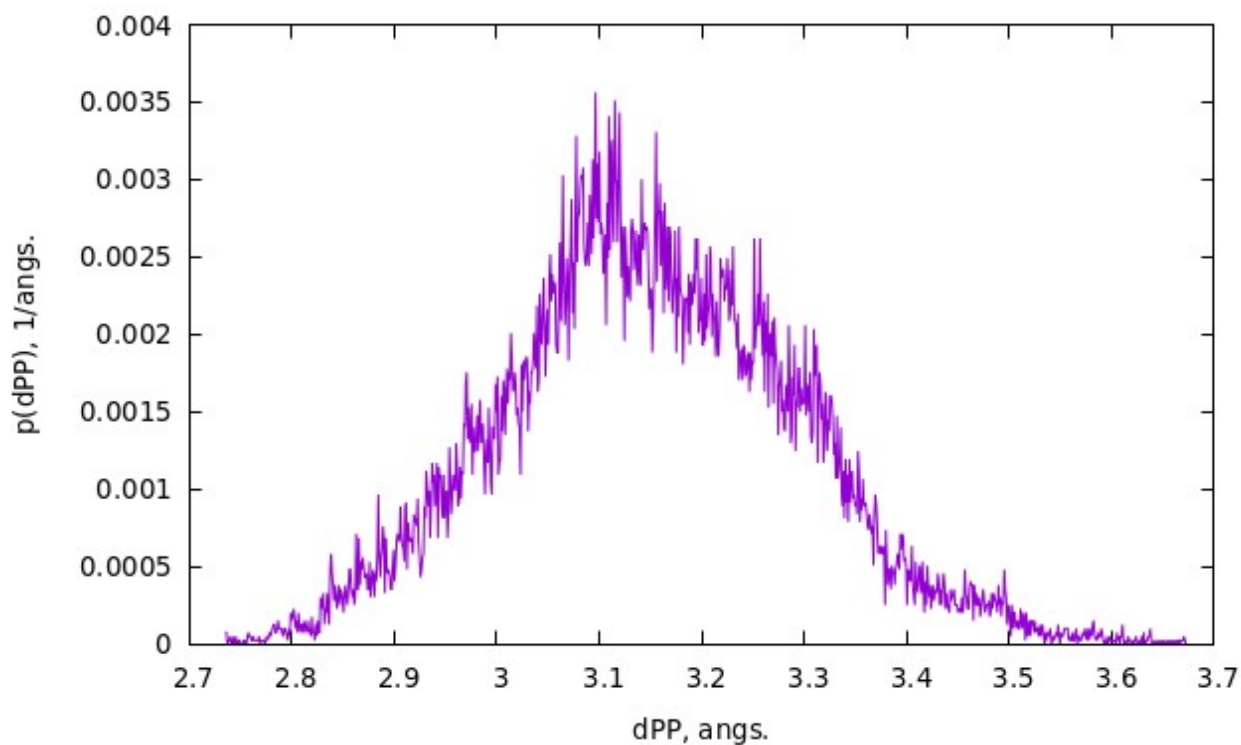
3.1. Car - Parrinello molekūlės dinamikos analizė

Iš bidisfenilfosfinometano vienos molekūlės dinamikos uždavinio rezultatų ištraukta atstumo tarp fosforo atomų laikinė priklausomybė (žr. 1 pav.). Įmanomų verčių ruožas kinta tarp 2.7 ir 3.7 angstromų. Preliminari įžvalga leidžia teigti, kad tikimybinis pasiskirstymas bus normuoto gausiano formos.



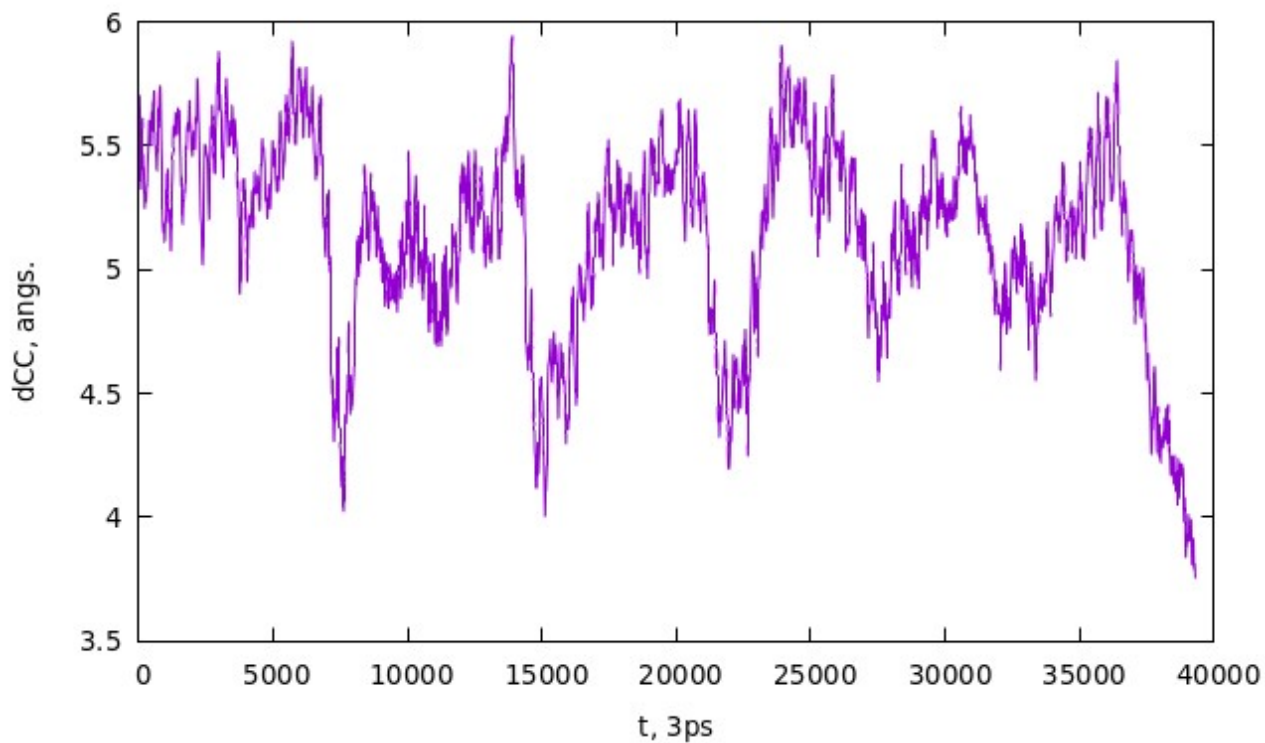
1 pav. Car-Parrinello molekulių dinamikos apskaičiuota atstumo tarp C₂₅H₂₂P₂ molekūlės fosforo atomų laikinė priklausomybė.

Iš molekulių dinamikos rezultatų suskaičiuotas tikimybinis pasiskirstymas rodo (žr. 2 pav.), kad jis yra nesimetriško gausiano formos. Tai gali indikuoti, kad yra ne viena optimali geometrija. Tikimybiniai pasiskirstymai gauti buvo naudojama tūkstantis vienodų skaitinių intervalų tarp 2.7 ir 3.7 angstromų.



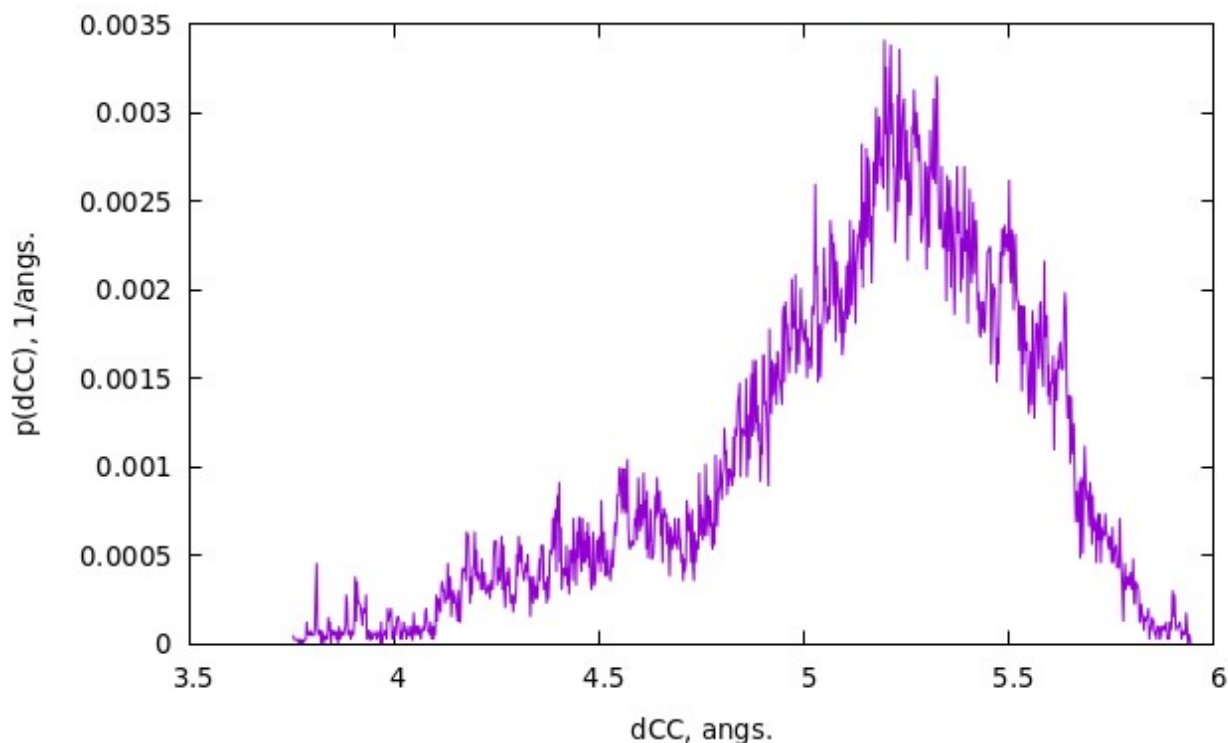
2 pav. C₂₅H₂₂P₂ fosforo atomų tarpusavio atstumo tikimybės tankis.

Iš bidisfenylfosfinometano vienos molekulės dinamikos uždavinio rezultatų ištraukta atstumo tarp viršutinių benzeno žiedų anglies atomų besijungiančių su atitinkamais fosforo atomais laikinė priklausomybė (žr. 3 pav.). Matome, kad įmanomų verčių ruožas kinta tarp 3.7 ir 5.7 angstromų. Preliminari išvalga leidžia teigti, kad tikimybinis pasiskirstymas bus normuoto gausiano formos.



3 pav. Car - Parrinello molekulių dinamikos apskaičiuota atstumo tarp C₂₅H₂₂P₂ anglies atomų, kurie priklauso viršutiniams benzeno žiedams ir jungiasi su atitinkamais fosforo atomais laikinė priklausomybė.

Iš molekulių dinamikos rezultatų suskaičiuotas anglies atomų tikimybinis pasiskirstymas rodo (žr. 6 pav.), kad jis yra taip pat nesimetriško gausiano formos. Tikimybiniai pasiskirstymai gauti buvo naudojama tūkstantis vienodų skaitinių intervalų tarp 3.5 ir 6 angstromų.



4 pav. C₂₅H₂₂P₂ viršutinių benzeno žiedų anglies atomų besijungiančių su atitinkamais fosforo atomais tarpusavio atstumo tikimybės tankis.

Stebint tikimybės tankius (2 ir 4 pav.) buvo daroma prielaida, kad bisdifenylfosfinometano molekulė dalį laiko praleidžia nevienoje stabilioje būsenoje ir pats tikimybės tankis galimai yra kelių gausianų suma. Tai indikuoja pasiskirstymų plotis ir asimetriškumas, todėl iš molekulių dinamikos uždavinio rezultatų buvo parenkamos struktūros, kurios yra pasiskirstymų kraštuose, bei tariamų gausianų maksimumai.

Antrasis izomeras buvo atrastas optimizuojant fosforo tarpusavio atstumo laikinės priklausomybės ekstremumus vakuume, nes atitinkamas tikimybės tankis išduoda, kad tikimiausia būseną yra ties 3.1 angstromo riba, panašiai kaip ir pirmojo izomero apskaičiuoti fosforų tarpusavio atstumai, todėl pasirinktos tyrimo sritys, kurios yra nutolusios nuo šios vertės.

Trečiasis izomeras atrastas naudojantis benzeno žiedų anglies atomų besijungiančių su atitinkamais fosforo atomais tikimybės tankiu. Pastebėta, kad tikimiausia tarpusavio atstumų vertė yra 5.25 angstromų, kaip ir pirmojo izomero viršutinių ir apatinių benzeno žiedų atitinkamų anglių apskaičiuoti tarpusavio atstumai, bet taip pat matomi lokalūs maksimumai 3.9 - 4.75 angstromų ribose ir ties 5.5 angstromų riba, todėl pasirinkta ištirti ir optimizuoti vakuume šioje srityje esančias struktūras.

Iš viso buvo paimtos 68 struktūros iš molekulių dinamikos gautų rezultatų ir optimizuotos vakuume naudojant B3LYP funkcionalą su aug-cc-pCVQZ_LDBS bazinėmis funkcijomis.

3.2. Pirmasis izomeras

Pirmasis izomeras (žr. 5 pav.) gautas optimizuojant molekulės geometriją, kuri buvo sudeliota ranka, o molekulių dinamikos rezultatuose tai buvo dažniausiai atsikartojanti struktūra. Optimizuoto izomero fosforo atomų tarpusavio atstumai yra apie 3.1 angstromo nepriklausomai nuo skaičiavimo metodikos. Menamųjų virpesių nėra.

1 lent. C25H22P2 P-P atstumai angstromais			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	3.134	3.145	3.108
aug-cc-pVQZ_LDBS	3.113	3.101	3.075
aug-cc-pVQZ_LDBS1	3.131	3.140	3.106
cc-pVQZ_LDBS	3.119	3.110	3.096
cc-pVTZ	3.137	3.148	3.115
def2_TZVP	3.131	3.138	3.104
IGLO-III	3.131	3.113	3.075
pcJ-2	3.118	3.129	3.090
aug-cc-pCVQZ_LDBS	3.109	3.121	3.070

HF metodas lyginant su B3LYP ir PBE1PBE funkcionalais pervertina cheminio ekranavimo vertes apie 70 ppm. Gautos cheminio ekranavimo vertės kinta plačiame ruože priklausomai nuo skaičiavimo metodikos: HF kinta apie 117 ppm., B3LYP - 66 ppm., o PBE1PBE apie 59 ppm.

2 lent. C25H22P2 P ₁ cheminis ekranavimas, ppm.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	380.330	306.350	337.343
aug-cc-pVQZ_LDBS	419.738	353.163	378.927
aug-cc-pVQZ_LDBS1	423.402	353.991	378.713
cc-pVQZ_LDBS	419.578	352.535	377.382
cc-pVTZ	409.205	332.619	363.594
def2_TZVP	364.830	287.655	319.318
IGLO-III	387.164	314.082	348.527
pcJ-2	370.602	287.467	325.387
aug-cc-pCVQZ_LDBS	306.904	302.423	334.180

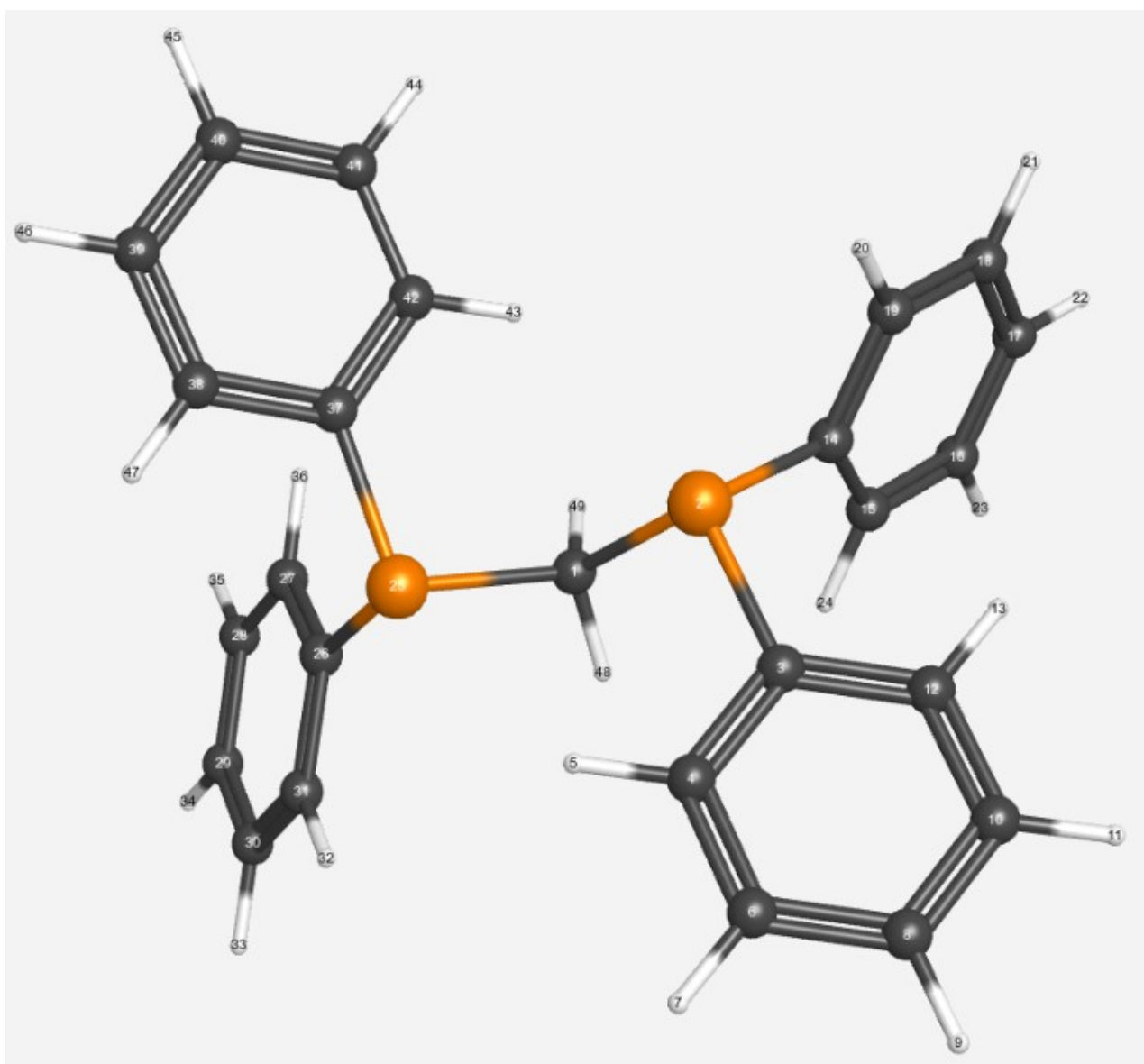
Dėl izomero simetrijos fosforų cheminė aplinka turėtų būti labai panaši ir cheminio ekranavimo vertės neturėtų skirtis. HF ir B3LYP metodikos apskaičiuoja P₁ ir P₂ cheminio

ekranavimo vertes, kurios skiriasi iki 1 ppm., o PBE1PBE apskaičiuotos vertės devijuoja, net iki 5 ppm. priklausomai nuo naudojamų bazinių funkcijų.

3 lent. C25H22P2 P ₂ cheminis ekranavimas, ppm.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	380.329	306.348	335.497
aug-cc-pVQZ_LDBS	419.738	353.599	374.418
aug-cc-pVQZ_LDBS1	423.402	353.992	377.505
cc-pVQZ_LDBS	419.579	352.757	374.248
cc-pVTZ	409.204	332.618	362.238
def2_TZVP	364.830	287.659	317.233
IGLO-III	387.164	314.984	350.511
pcJ-2	370.602	287.000	322.884
aug-cc-pCVQZ_LDBS	306.906	302.417	329.979

HF metodu apskaičiuotos netiesioginės branduolių sąveikos J vertės yra sistematiškai mažesnės apie 30 Hz lyginant su B3LYP ir PBE1PBE funkcionalais.

4 lent. C25H22P2 P-P netiesioginė branduolių sąveika J, Hz.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	95.142	120.594	133.441
aug-cc-pVQZ_LDBS	77.544	125.052	133.051
aug-cc-pVQZ_LDBS1	80.379	109.542	116.322
cc-pVQZ_LDBS	83.509	125.982	127.665
cc-pVTZ	70.976	103.418	106.476
def2_TZVP	64.681	96.697	102.571
IGLO-III	86.865	139.203	131.257
pcJ-2	95.801	146.968	139.548
aug-cc-pCVQZ_LDBS	142.705	129.593	160.735



5 pav. Pirmojo C₂₅H₂₂P₂ izomero optimizuota geometrija vakuume su B3LYP/aug-cc-pCVQZ_LDBS1

3.3. Antrasis izomeras

Antrasis izomeras (žr. 6 pav.) atrastas optimizuojant iš molekulių dinamikos gauto fosforo tarpusavio atstumo laikinės priklausomybės maksimumus. Šio izomero optimizuoto vakuume fosforo tarpusavio atstumas yra apie 3.25 angstromo. Menamųjų virpesių nėra.

5 lent. C25H22P2(2) P-P atstumai angstromais			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	3.263	3.272	3.220
aug-cc-pVQZ_LDBS	3.246	3.257	3.203
aug-cc-pVQZ_LDBS1	3.259	3.266	3.215
cc-pVQZ_LDBS	3.248	3.261	3.209
cc-pVTZ	3.265	3.274	3.224
def2_TZVP	3.259	3.265	3.215
IGLO-III	3.258	3.265	3.216
pcJ-2	3.244	3.247	3.198
aug-cc-pCVQZ_LDBS	3.242	3.252	3.199

HF metodas lyginant su B3LYP ir PBE1PBE funkcionalais pervertina cheminio ekranavimo vertes apie 70 ppm. Gautos cheminio ekranavimo vertės kinta priklausomai nuo bazinių funkcijų: HF kinta apie 58 ppm., B3LYP - 56 ppm., o PBE1PBE apie 57 ppm.

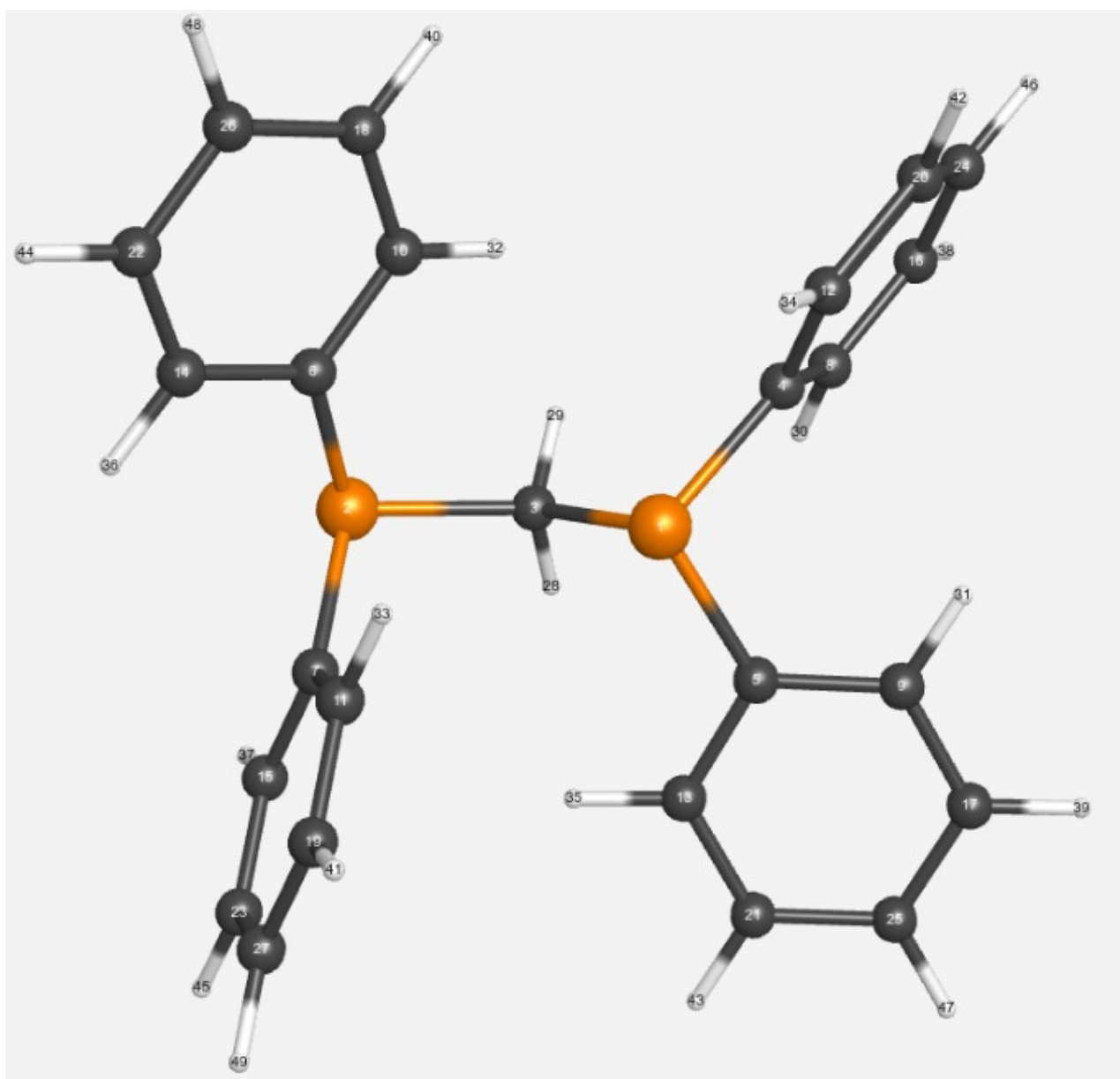
6 lent. C25H22P2(2) P ₁ cheminis ekranavimas, ppm.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	374.781	299.806	340.867
aug-cc-pVQZ_LDBS	413.918	346.356	379.500
aug-cc-pVQZ_LDBS1	417.786	346.118	380.685
cc-pVQZ_LDBS	414.006	345.959	379.607
cc-pVTZ	404.297	325.509	364.530
def2_TZVP	359.304	281.951	323.439
IGLO-III	381.238	306.690	345.676
pcJ-2	365.210	290.415	329.931
aug-cc-pCVQZ_LDBS	368.269	296.460	336.553

Kadangi izomeris nėra simetriškas centrinės anglies atžvilgiu, todėl fosforų cheminė aplinka skiriasi, ko pasekoje cheminis ekranavimas abiemis fosforo atomams yra nevienodas. HF metodika apskaičiuoja P₁ ir P₂ cheminio ekranavimo vertes, kurios skiriasi iki 19 ppm., B3LYP skiriasi iki 23 ppm., o PBE1PBE, net iki 25 ppm.

7 lent. C25H22P2(2) P ₂ cheminis ekranavimas, ppm.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	355.601	276.123	315.984
aug-cc-pVQZ_LDBS	396.520	324.863	357.647
aug-cc-pVQZ_LDBS1	401.170	326.343	359.549
cc-pVQZ_LDBS	397.980	325.653	358.475
cc-pVTZ	388.338	306.060	343.855
def2_TZVP	340.557	258.043	298.104
IGLO-III	364.065	284.866	322.617
pcJ-2	347.662	267.412	305.412
aug-cc-pCVQZ_LDBS	349.080	272.401	311.460

Apskaičiuota netiesioginė branduolių sąveika J yra neigiama ir sąlyginai maža lyginant su pirmojo izomero netiesiogine branduolių sąveika: HF nuo 4 iki 7 kartų, B3LYP nuo 12 iki 120 kartų ir PBE1PBE nuo 12 iki 63 kartų. HF metodu apskaičiuojamos vertės yra mažesnės už B3LYP apie 12 Hz., o už PBE1PBE apie 10 Hz. Priklausomai nuo naudojamų bazinių funkcijų apskaičiuotos J vertės gali skirtis: HF iki 10 Hz, B3LYP - 10 Hz, o PBE1PBE - 8 Hz.

8 lent. C25H22P2(2) P-P netiesioginė branduolių sąveika J, Hz.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	-22.244	-10.389	-11.898
aug-cc-pVQZ_LDBS	-15.723	-3.730	-4.953
aug-cc-pVQZ_LDBS1	-14.548	-3.557	-4.503
cc-pVQZ_LDBS	-12.545	-1.120	-1.994
cc-pVTZ	-16.733	-4.323	-6.401
def2_TZVP	-13.030	-0.997	-3.132
IGLO-III	-18.099	-6.482	-7.839
pcJ-2	-19.574	-6.141	-7.921
aug-cc-pCVQZ_LDBS	-21.324	-7.211	-8.371



6 pav. Antrojo C₂₅H₂₂P₂ izomero optimizuota geometrija vakuume su B3LYP/aug-cc-pCVQZ_LDBS1

3.4. Trečiasis izomeras

Trečiasis izomeras (žr. 7 pav.) rastas analizuojant viršutinių benzeno žiedų anglies atomų besijungiančių su atitinkamais fosforo atomais tarpusavio atstumo laikinę priklausomybę ir tikimybinį pasiskirstymą. Optimizuota izomero geometrija vakuume rodo, kad fosforo tarpusavio atstumas yra apie 3.12 angstromo. Menamųjų virpesių nėra.

9 lent. C ₂₅ H ₂₂ P ₂ (3) P-P atstumai angstromais			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	3.128	3.135	3.095
aug-cc-pVQZ_LDBS	3.113	3.121	3.035
aug-cc-pVQZ_LDBS1	3.126	3.131	3.092
cc-pVQZ_LDBS	3.119	3.131	3.089
cc-pVTZ	3.132	3.137	3.098
def2_TZVP	3.126	3.129	3.092
IGLO-III	3.124	3.129	3.089
pcJ-2	3.111	3.112	3.074
aug-cc-pCVQZ_LDBS	3.109	3.116	3.029

HF metodas lyginant su B3LYP ir PBE1PBE funkcionalais pervertina cheminio ekranavimo vertes apie 70 ppm. Gautas cheminio ekranavimo vertės kinta priklausomai nuo bazinių funkcijų: HF kinta apie 50 ppm., B3LYP apie 53 ppm., o PBE1PBE apie 43 ppm.

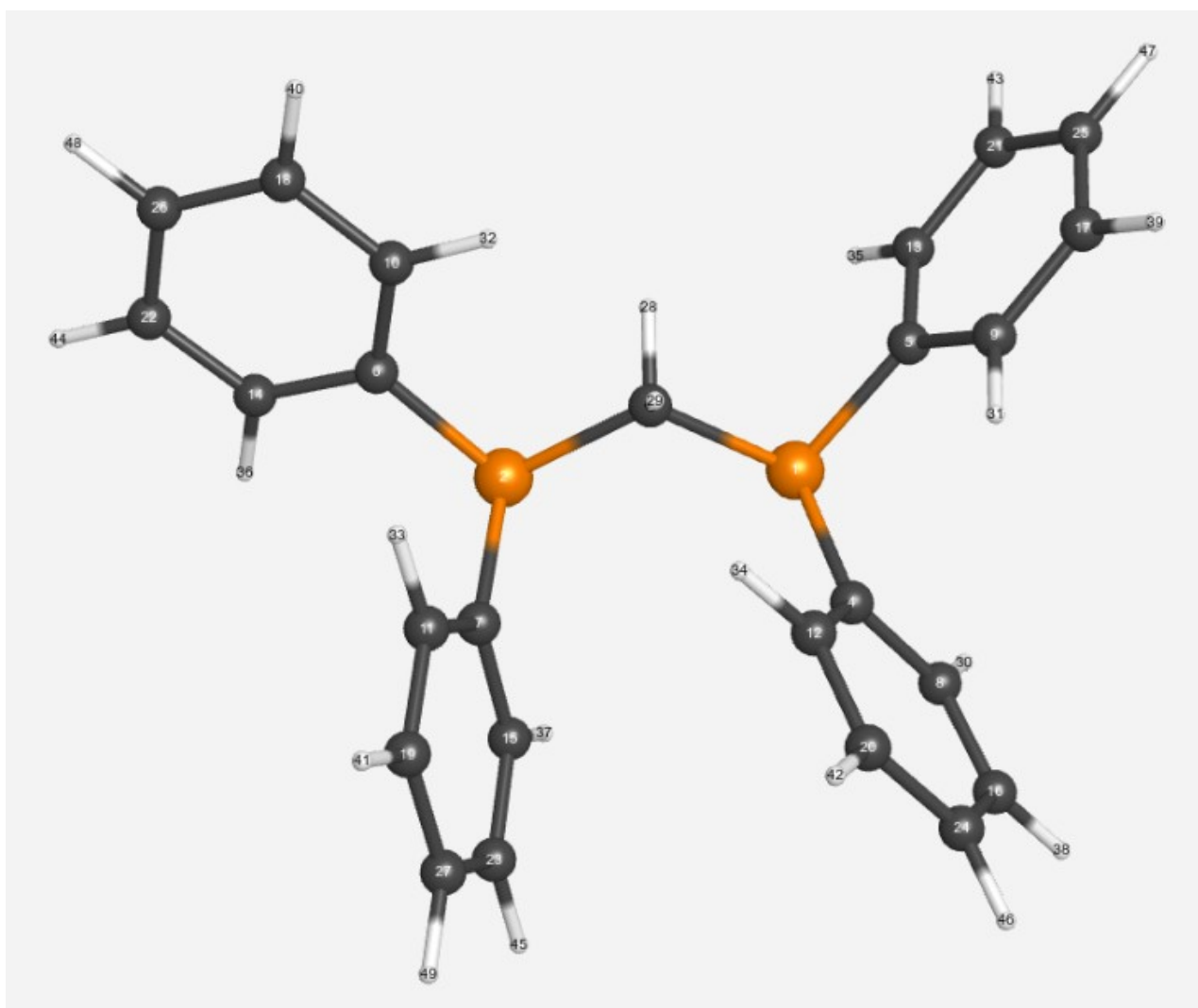
10 lent. C ₂₅ H ₂₂ P ₂ (3) P ₁ cheminis ekranavimas, ppm.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	370.155	299.105	338.274
aug-cc-pVQZ_LDBS	409.939	345.565	379.030
aug-cc-pVQZ_LDBS1	413.821	347.083	378.533
cc-pVQZ_LDBS	410.219	345.469	378.003
cc-pVTZ	399.825	327.629	364.473
def2_TZVP	354.870	280.689	320.264
IGLO-III	377.728	307.386	345.414
pcJ-2	359.931	288.497	327.247
aug-cc-pCVQZ_LDBS	363.371	294.647	335.204

Trečiasis izomeras taip pat nėra visiškai simetriškas centrinės anglies atžvilgiu, todėl fosforų cheminė aplinka skiriasi. Lyginant abiejų fosforų cheminius ekranavimus, HF metodika apskaičiuoja, kad cheminiai ekranavimai tarpusavyje skiriasi iki 2 ppm., B3LYP skiriasi iki 4 ppm., o PBE1PBE, net iki 6 ppm.

11 lent. C ₂₅ H ₂₂ P ₂ (3) P ₂ cheminis ekranavimas, ppm.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	371.166	295.725	332.468
aug-cc-pVQZ_LDBS	411.916	343.769	377.971
aug-cc-pVQZ_LDBS1	415.296	343.824	374.304
cc-pVQZ_LDBS	412.207	343.662	372.773
cc-pVTZ	401.793	324.287	359.769
def2_TZVP	355.775	276.757	313.531
IGLO-III	379.108	304.045	338.683
pcJ-2	361.531	284.772	319.833
aug-cc-pCVQZ_LDBS	364.465	291.461	332.382

Apskaičiuota netiesioginė branduolių sąveika J yra didžiausia lyginant su pirmojo ir antrojo izomerų netiesiogine branduolių sąveika. HF metodu apskaičiuojamos vertės gali būti mažesnės už B3LYP net iki 41 Hz., o už PBE1PBE iki 56 Hz. Priklausomai nuo naudojamų bazinių funkcijų apskaičiuotos J vertės gali skirtis: HF iki 63 Hz, B3LYP - 60 Hz, o PBE1PBE - 101 Hz.

12 lent. C ₂₅ H ₂₂ P ₂ (3) P-P netiesioginė branduolių sąveika J, Hz.			
Bazinės funkcijos	HF	B3LYP	PBE1PBE
6-311++G(2d,2p)	182.474	214.331	184.739
aug-cc-pVQZ_LDBS	146.672	185.693	201.615
aug-cc-pVQZ_LDBS1	151.378	186.591	163.369
cc-pVQZ_LDBS	144.515	182.910	161.148
cc-pVTZ	136.573	177.450	154.029
def2_TZPV	125.648	166.060	143.929
IGLO-III	175.268	210.048	183.093
pcJ-2	186.363	221.098	191.105
aug-cc-pCVQZ_LDBS	188.536	226.331	244.707



7 pav. Trečiojo C₂₅H₂₂P₂ izomero optimizuota geometrija vakuume su B3LYP/aug-cc-pCVQZ_LDBS1

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- Analizuojant bisdifenylfosfinometano molekulių dinamikos rezultatus rasti trys izomerai, kurių buvimas indikuoja, kad BMR spektras būtų su papildomais rezonansiniais pikais - triukšmu, tai reiškia, kad sudėtingėja kvantinio kompiuterio įgyvendinimas naudojant šią molekulę.
- Pagal bisdifenylfosfinometano molekulių dinamikos rezultatų analizę galima teigti, kad dažniausiai atsikartojanti struktūra yra pirmasis izomeras. Kadangi šio izomero apskaičiuotos abiejų fosforo atomų cheminio ekranavimo vertės yra vienodos, tai realizuojamas yra tik vienas kubitas.
- PBE1PBE funkcionalas simetriškai molekulei apskaičiuoja skirtingus cheminius ekranavimus.
- B3LYP ir HF geometriją apskaičiuoja 0.01 ang. skirtumu, o PBE1PBE funkcionalo apskaičiuojami fosforo tarpusavio atstumai yra mažesni lyginant su B3LYP ir HF, net iki 0.05 ang.
- HF lyginant su B3LYP ir PBE1PBE pervertina fosforų cheminį ekranavimą apie 70 ppm. ir nuvertina netiesioginės branduolių sąveikos konstanta J nuo 10 iki 50 Hz priklausomai nuo izomero.

Literatūra

- [1] M. A. Nielsen, I. L. Chuang (2010) Quantum Computation and Quantum Information. Cambridge University Press. ISBN 978-1-107-00217-3
- [2] J. A. Jones (2011) Quantum computing with NMR. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 59 91–120.
- [3] J. Boreli, T. Ramalho (2019) Exploring Through-Space Spin-Spin Couplings for Quantum Information Processing: Facing the Challenge of Coherence Time and Control Quantum States. J. Phys. Chem. A 2019, 123, 1372–1379.
- [4] J. Franukevičius (2021) Kvantinio Kompiuterio Simuliavimas Ir Modeliavimas Superkompiuteryje Naudojant Skirtingas Metodikas.
- [5] R. S. Macomber (1998) A Complete Introduction To Modern NMR Spectroscopy. University of Cincinnati and Pepperdine University. ISBN 0-471-15736-8
- [6] P. Atkins, R. Friedman (2005) Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press. ISBN 0-19-927498-3
- [7] A. D. Becke (1993) A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. J. chem. Phys. 98 (2): 1372-1377.
- [8] D. Marx, J. Hutter (2009) Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods. Cambridge University Press. ISBN 978-0-511-53333-4

Bisdiphenylphosphinomethane Molecule Analysis for Quantum Computing and Its Modeling Using Density Functional Theory

Jonas Franukevičius

Summary

Molecules are building blocks of our universe and deep understanding is required for their application in industry, medicine, agriculture and even quantum computing.

There are some physical realisations of quantum computer: quantum dot, optical photon, ion trap, nuclear magnetic resonance and etc.

Unfortunately liquid sample nuclear magnetic resonance importance in quantum computing fades away with increasing difficulty of controlling nuclear spins in required fashion when qubit number grows. Indirect nuclear coupling via valence bonds, which is needed for valid quantum computation, becomes negligible when both of interacting nuclei are separated by significant amount of bonds, but there is hope of making valid quantum register with high amounts of qubits by using phosphorus atoms and its through-space Fermi contact coupling. Thus it is needed to make research of this through-space coupling phenomena by using theoretical methods rather than expensive experiments. Calculations should be accurate and efficient so there is need to find best method of modeling. In this research, modeling was done with density functional theory using B3LYP and PBE1PBE functionals and Hartree - Fock theory, with locally dense basis set function packages where phosphorus atoms were modeled using higher accuracy basis sets and carbon with hydrogen were modeled using 6-311G (LDBS) and 6-311G(2d,2p) (LDBS1) basis sets. In addition vibrational analysis was performed with aug-cc-pCVQZ_LDBS theoretical level to ensure that molecules geometry was in minima of energy surface. After successful vibrational analysis, followed calculation of nuclear magnetic resonance parameters such as chemical shielding and J coupling. Nevertheless molecular dynamics was put to use in order to find new isomers. Using around 37 thousand steps of simulation of single molecule in 300K temperature shown that there is three isomers and those were optimised in vacuum with the same theoretical level as mentioned before and NMR parameters were calculated also. After reviewing results the conclusions have been made that bisdiphenylphosphinomethane molecule cannot be a valid quantum computer because of multiple isomer NMR spectrum could interfere with NMR type of quantum computation and the most probable isomer has the same chemical shielding for both phosphorus atoms thus making it viable only for one qubit quantum register.