

Valentiškai nesurištos P-P sistemos BMR netiesioginės branduolių sąveikos J kitimo tyrimas su tankio funkcionalų teorija ir Car-Parrinello molekulių dinamika

Exploring NMR Value Variations for Nonbonded P-P Interactions via DFT and Car-Parrinello Study of Indirect Spin-Spin J Couplings

Jonas Franukevičius¹, Mindaugas Mačernis¹

¹Vilniaus Universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės Fizikos institutas, Saulėtekio al. 3, LT-10222 Vilnius

jonas.franukevicius@ff.vu.lt

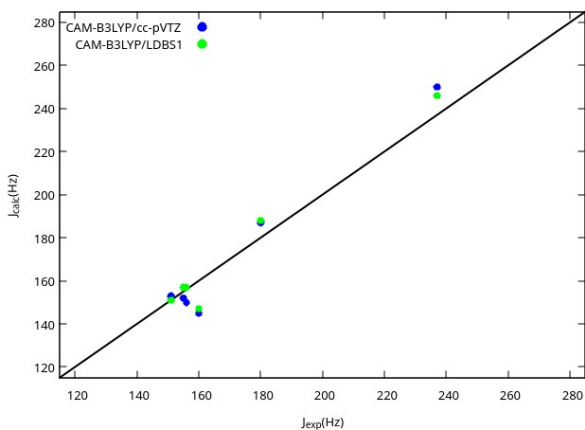
mindaugas.macernis@ff.vu.lt

Branduolių magnetinio rezonanso tipo kvantiniai kompiuteriai buvo kvantinės kompiuterijos pradininkai, tačiau ši sritis nebevystoma, dėl tam tikrų limitų [1], bet išnaudojant tarp erdvinę J sukinių sąveiką (angl. TSJ), atsiranda perspektyvų šiuos limitus įveikti [2]. Deja, eksperimentiškai ieškoti ir nustatinėti bandinius, turinčius TSJ ir galinčius apdoroti kv. informaciją yra brangu, todėl reikia pasitelkti teorinius skaičiavimus, žinoti metodus, kaip apskaičiuoti BMR kv. kompiuteriui reikalingus [1] parametrus: cheminį ekranavimą ir netiesioginę branduolių sąveiką J.

Skystos būsenos, branduolių magnetinio rezonanso tipo, n kubitų kvantinio kompiuterio Hamiltonianas [1]:

$$\hat{H} = \sum^n -\gamma_i \hat{S}_i (1 - \sigma_i) \vec{B} + \sum_{i < j}^n 2 \pi J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1)$$

Atliktas tankio funkcionalo teorijos metodikos tikslumo tyrimas su valentiškai nesurištomis P-P sistemomis. Buvo vertinami tarp erdvinės, netiesioginės branduolių sukinių sąveikos J skaičiavimų rezultatai su eksperimentiniais duomenimis [2, 3, 4]. Gauti rezultatai rodo (žr. 1 pav.), kad CAM-B3LYP tankio funkcionalas ir cc-pVTZ bazinių funkcijų paketas kartu su LDBS1 schema gali apskaičiuoti J sąveiką su vidutine 4.3% arba atitinkamai su vidutine 3.1% paklaida.



1 pav. Dviejų tiksliausių J sąveikos skaičiavimo metodikų rezultatų palyginimas su eksperimentiniais duomenimis [3, 4, 5].

Bis(difenilfosfino)metano molekulės, modeliuotos kambario temperatūros uždaroje aplinkoje, Car-Parrinello molekulių dinamikos duomenų statistinis tyrimas, naudojant tiesinę gaussianų modelių kombinaciją, parodė, kad egzistuoja trys konf. **1**, **2** ir **3**.

Konformerų geometrijos optimizacija ir BMR skaičiavimai atlikti su CAM-B3LYP/cc-pVTZ metodika. Suskaičiuotos konf. **1**, **2** ir **3** J sąveikos vertės yra atitinkamai 102 Hz, -10 Hz ir 170 Hz.

Iš šių optimalių **1**, **2**, **3** struktūrų buvo sudaryti šeši dimerai **11**, **12**, **13**, **22**, **23**, **33**, kurių geometrijos buvo optimizuotos ir atlikti BMR skaičiavimai naudojant tą patį teorinį lygmenį. Iš rezultatų išplaukia (žr. 1 lent.), kad intermolekulinė J sąveika, lyginant su intramolekuline, yra nykstamai maža. Taip pat, J sąveika tarp fosforo branduolių pavieniuose konformeruose yra skirtinga lyginant su dimeruose esančių analogiškų konformerų intramolekuline branduolių sukinių sąveika.

1 lentelė. Suskaičiuotos, bis(difenilfosfino)metano molekulės dimerų, netiesioginės fosforo branduolių sąveikos J vertės Hz, naudojant CAM-B3LYP/cc-pVTZ.

| Dim. | J _{P1P2} | J _{P1P3} | J _{P1P4} | J _{P2P3} | J _{P2P4} | J _{P3P4} |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 11 | 102 | 0.03 | -0.7 | -0.006 | 0.02 | 143 |
| 12 | 98 | 0.15 | -0.008 | -0.1 | 0.08 | -11 |
| 13 | 131 | 0.09 | -0.02 | -0.004 | 0.03 | 170 |
| 22 | -2 | -0.2 | 0.04 | -0.006 | -0.005 | -2 |
| 23 | -9 | -1 | -0.03 | 0.2 | 9 | 187 |
| 33 | 174 | -1.9 | 6.8 | 0.6 | 0.9 | 154 |

Reikšminiai žodžiai: branduolių magnetinis rezonansas, kvantinis kompiuteris, J sąveika, tankio funkcionalų teorija, Car-Parrinello molekulių dinamika, konformerai, dimerai.

Literatūra

- [1] J. A. Jones, Prog Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., vol. 59, pp. 91–120, 2011.
- [2] J. B. dos Reis Lino and T. C. Ramalho, J. Phys. Chem., vol. 123, pp. 1372–1379, 2019.
- [3] B. A. Chalmers, K. S. A. Arachchige, J. K. D. Prentis, F. R. Knight, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, and J. D. Woollins, Inorg. Chem., vol. 53, no. 16, 2014.
- [4] G. A. Bowmaker and J. P. Williams, A. J. Chem., vol. 47, pp. 451–460, 1994.
- [5] J. Heinicke, M. He, and R. Kadyrov, Het. Chem., vol. 9, no. 3, 1998.