



JÉSSICA BORELI DOS REIS LINO

**INFORMAÇÃO QUÂNTICA E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR: OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS
ESPECTROSCÓPICOS DE HETEROCICLOS FOSFORADOS**

**LAVRAS-MG
2017**

JÉSSICA BORELI DOS REIS LINO

**INFORMAÇÃO QUÂNTICA E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR:
OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE HETEROCICLOS
FOSFORADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Computacional, para a obtenção do título de Mestre.

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

**LAVRAS-MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Lino, Jéssica Boreli dos Reis.

Informação quântica e ressonância magnética nuclear: otimização
de parâmetros espectroscópicos de heterociclos fosforados / Jéssica
Boreli dos Reis Lino. - 2017.

111 p. : il.

Orientador(a): Teodorico de Castro Ramalho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. RMN de 31P. 2. Cálculos de parâmetros de RMN. 3.
Informação quântica. I. Ramalho, Teodorico de Castro. . II. Título.

JÉSSICA BORELI DOS REIS LINO

**INFORMAÇÃO QUÂNTICA E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR:
OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS DE HETEROCICLOS
FOSFORADOS**

**QUANTUM INFORMATION AND NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE:
OPTIMIZATION OF SPECTROSCOPIC PARAMETERS OF PHOSPHORUS
HETEROCYCLES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Computacional, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 01 de março de 2017.

Dr. Felipe de Almeida La Porta	UTFPR
Dr. Mario César Guerreiro	UFLA
Dra. Melissa F. Siqueira SAVEDRA	UFOP

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Orientador

LAVRAS - MG

2017

*À minha família.
Dedico*

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração, tanto profissional como afetiva, de muitas pessoas. Gostaria de expressar a minha sincera gratidão a todos que de uma maneira ou de outra me ajudaram nesta jornada.

À Deus, por estar sempre comigo me abençoando, me guiando e me protegendo.

Aos meus queridos e amados pais, Rogério e Andréia, e irmã, pelo amor incondicional e incessante incentivo pela busca do conhecimento e da vitória. Em especial à minha mãe pelo exemplo de força e mulher. E a toda a minha família, que em todos os momentos, torceram e acreditaram em mim.

Ao professor Teodorico de Castro Ramalho, ao qual agradeço pela confiança, oportunidade, sobretudo pelo carinho e ensinamentos. Com certeza, foi um privilégio tê-lo como orientador.

Aos amigos Josué e Mateus pelo apoio nas realizações deste trabalho com os Cálculos Teóricos.

A todas as amigas constituídas na UFLA e na cidade de Lavras, sem as quais certamente esse trajeto seria mais árduo. Certamente os levarei em meu coração por onde quer que eu vá.

Aos colegas do laboratório de Química Computacional pelo apoio e auxílio.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química, pela dedicação, atenção, amizade e ensinamentos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado. À FAPEMIG e ao CNPq.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão dessa etapa,

MUITO OBRIGADA!

“Se a mecânica quântica não o deixou profundamente chocado, então você não a entendeu completamente.” (Niels Bohr)

RESUMO GERAL

A computação quântica é o campo da ciência que usa fenômenos quântico-mecânicos, como superposição e emaranhamento, para realizar operações em dados. A unidade de informação fundamental utilizada na computação quântica é o bit quântico ou *qubit*. Sabe-se que os computadores quânticos poderiam, teoricamente, ser capazes de resolver problemas muito mais rapidamente do que qualquer computador clássico. As primeiras e, ainda, as mais bem-sucedidas implementações de processamento de informação quântica foram baseadas em *spins* nucleares em líquidos. No entanto, as moléculas que permitem muitos *qubits* na computação quântica via Ressonância Magnética Nuclear (RMN) devem satisfazer algumas condições como: ter grandes deslocamentos químicos (δ) e ser apropriadamente dispersos para o endereçamento *qubit*, acoplamento *spin-spin* apreciável (J), entre qualquer par de *spins*, e um longo tempo de relaxação. Nesta linha, os derivados de *Benzylideno-2,3-dihidro-1H-[1,3]diphosphole* (BDF) foram teoricamente testados para maximizar δ e J e minimizar a constante de acoplamento hiperfino (A). Assim, as estruturas foram otimizadas no nível B3LYP/6-311G(d,p) e mostraram muita similaridade com os parâmetros geométricos experimentais. Os parâmetros espectroscópicos de RMN foram calculados com seis funcionais de DFT diferentes. O método τ -HCTH/6-31G(2d) apresentou melhor concordância com os valores experimentais de deslocamento químico de ^{31}P e ^{13}C . Enquanto PCM-B3LYP/ccPVDZ mostra uma diminuição no desvio entre valores calculados e experimentais para constante de acoplamento P-P e P-C. A técnica de Superfície de Resposta foi empregada para racionalizar o parâmetro A, que foi alterado com modificação nos valores δ e J. A partir dos estudos, a molécula BDF-NO₂ foi a mais promissora para a computação quântica via RMN entre a série estudada.

Palavras-chave: RMN de ^{31}P . Cálculos de parâmetros de RMN. Computação quântica. Informação quântica.

GENERAL ABSTRACT

Quantum computing is the field of science that uses quantum-mechanical phenomena, such as superposition and entanglement, to perform operations on data. The fundamental information unit used in quantum computing is the quantum bit or qubit. It is well-known that quantum computers could theoretically be able to solve problems much more quickly than any classical computers. Currently, the first and still the most successful implementations of quantum information processing have been based on nuclear spins in liquids. However, molecules that enable many qubits NMR quantum information processing should meet some conditions: have large chemical shifts- δ and be appropriately dispersed for qubit addressability, appreciable spin-spin coupling- J between any pair of spins, and a long relaxation time. In this line, Benzylidene-2,3-dihydro-1H-[1,3]diphosphole (BDF) derivatives have been theoretically tested for maximizing large δ and J and minimizing the hyperfine coupling constant- A . Thus, the structures were optimized at the B3LYP/6-311G(d,p) level and showed much similarity with the experimental geometrical parameters. NMR spectroscopic parameters (δ and J) were calculated with six different DFT functionals. The method τ -HCTH/6-31G(2d) is in better agreement with the experimental data of ^{31}P and ^{13}C chemical shifts. While PCM-B3LYP/ccPVDZ shows a decrease on deviation between calculated and experimental values for P-P and P-C spin-spin constant coupling. The Surface Response technique was employed to rationalize how the hyperfine constant was altered with modification in chemical shifts and coupling constants values. From our findings, BDF- NO_2 was the best candidate for NMR quantum computations (NMR-QC) among the studied series.

Keywords: ^{31}P NMR, NMR parameters calculations. Quantum computation. Quantum information.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

PRIMEIRA PARTE

- Figura 1 – A Escada de Jacó da DFT e alguns exemplos de funcionais de cada degrau. Adaptado (MARDIROSIAN; HEAD-GORDON, 2014)..... 29

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

- Figura 1 – Trimetilfosfito (TMF)..... 57

ARTIGO 2

- Figure 1 – Benzylidene-2,3-dihydro-1*H*-[1,3]diphosphole molecule, BDF (R = H). Substituted molecule: BDF-F (R = F), BDF-Cl (R = Cl), BDF-ethyl (R = ethyl), BDF-phenyl (R = phenyl), BDF-NO₂ (R = NO₂) and BDF-NH₂ (R = NH₂)..... 71
- Figure 2 – Calculated vs. experimental ³¹P and ¹³C chemical shifts. Data from Table 2, the correlation coefficient, R², is 0.996..... 79
- Figure 3 – a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-1,P-2}$, ${}^2J_{P-1,P-2}$ and $\Delta A_{iso}(P-1)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-1,P-2}$, ${}^2J_{P-1,P-2}$ and $\Delta A_{iso}(P-2)$ values for the studied molecules..... 88

ANEXO A

Supporting Information

- Figure S1 – a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-1, C-3}$, ${}^1J_{P-1, C-3}$ and $\Delta A_{iso}(P-1)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-1, C-3}$, ${}^1J_{P-1, C-3}$ and $\Delta A_{iso}(C-3)$ values for the studied molecules..... 104
- Figure S2 – a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-1, C-4}$, ${}^1J_{P-1, C-4}$ and $\Delta A_{iso}(P-1)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-1, C-4}$, ${}^1J_{P-1, C-4}$ and $\Delta A_{iso}(C-4)$ values for the studied molecules. 105

Figure S3 –	a) Response surfaces (A) and Counter’s Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-1, C-7}$, $^1J_{P-1, C-7}$ and $\Delta A_{iso}(P-1)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter’s Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-1, C-7}$, $^1J_{P-1, C-7}$ and $\Delta A_{iso}(C-7)$ values for the studied molecules.	106
Figure S4 –	a) Response surfaces (A) and Counter’s Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-3}$, $^1J_{P-2, C-3}$ and $\Delta A_{iso}(P-2)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter’s Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-3}$, $^1J_{P-2, C-3}$ and $\Delta A_{iso}(C-3)$ values for the studied molecules.	107
Figure S5 –	a) Response surfaces (A) and Counter’s Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-5}$, $^1J_{P-2, C-5}$ and $\Delta A_{iso}(P-2)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter’s Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-5}$, $^1J_{P-2, C-5}$ and $\Delta A_{iso}(C-5)$ values for the studied molecules.	108
Figure S6 –	a) Response surfaces (A) and Counter’s Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-25}$, $^1J_{P-2, C-25}$ and $\Delta A_{iso}(P-2)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter’s Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-25}$, $^1J_{P-2, C-25}$ and $\Delta A_{iso}(C-25)$ values for the studied molecules.	109

LISTA DE TABELAS

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 2

Table 1 –	Main bond lengths r (Å) for BDF molecule.....	75
Table 2 –	^{31}P and ^{13}C chemical shifts δ (ppm) for the P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25 atoms of BDF molecule computed at the GIAO.....	78
Table 3 –	P-P and P-C coupling constants J (Hz) involving diphosphole ring atoms of BDF molecule.....	80
Table 4 –	Variation of ^{31}P and ^{13}C chemical shifts $\Delta\delta^a$ (ppm) for the molecules studied, computed at PBE1PBE/6-31G (2d) and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level at the GIAO.....	83
Table 5 –	P-P and P-C coupling constants J (Hz) for the molecules studied, computed at B3LYP/gen ^a and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level.....	84
Table 6	Variation of ^{31}P hyperfine coupling constant ΔA_{iso} (MHz) for the molecules studied in relation to BDF, computed at B3LYP/TZVP and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level.....	87

ARTIGO 2 Supporting Information

Table S1 –	^{31}P and ^{13}C chemical shifts δ (ppm) for the molecules studied, computed at PBE1PBE/6-31G (2d) and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level at the GIAO.....	102
Table S2 –	^{31}P and ^{13}C hyperfine coupling constants ΔA_{iso} (MHz) for the molecules studied in relation to BDF, computed at B3LYP/TZVP and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CQ	Computação quântica
<i>qubit</i>	<i>Quantum bit</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
BDF	<i>Benzylideno-2,3-dihidro-1H-[1,3]diphosphole</i>
RF	Rádiofrequência
MQ	Mecânica quântica
TMF	Trimetilfosfite
GIAO	<i>Gauge including atomic orbitals</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
<i>kets</i>	Vetores de estado
AND	Operador booleano de produto
OR	Operador booleano de soma
NOT	Operador booleano de inversão
DSO	Diamagnético <i>spin</i> -órbita
PSO	Paramagnético <i>spin</i> -órbita
SD	<i>Spin</i> dipolar
FC	Contato de Fermi
B3LYP	Funcional híbrido com 3 parâmetros de troca de Becke e parâmetros de correlação de Lee-Yang e Park.
6-31++G(d,p)	Função de base de Pople com valência duplo zeta mais funções difusa e de polarização
ω B97X-D	Funcional de Grimme incluindo dispersão empírica
aug	Aumentada, com funções difusas adicionais
cc-p	Correlação-consistente polarizada
aug-cc-pVTZ	Função de base de Dunning com valência triple zeta com funções difusas adicionais
PBE1PBE	Funcional híbrido de Perdew, Burke, e Ernzerhof com $\alpha=0,25$
cc-pVTZ	Função de base de Dunning com valência triple zeta
STO	Funções Tipo Slater
GTO	Funções Tipo Gaussiana
SCF	Campo Auto-consistente
STO-MG	Orbitais tipo Slater aproximado por M Gaussianas
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn e Sham
XC	Troca e correlação
LDA	Aproximação de densidade local
LSDA	Aproximação de densidade local de spin
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
PBE	Funcional de Perdew/Burke/Ernzerhof
PW91	Funcional de Perdew-Wang 1991

BLYP	Funcional de Becke, Lee, Yang, Parr
QIP	Processamento da informação quântica
NMR	Ressonância magnética Nuclear
QC	Computação quântica
NMR QIP	Processamento da informação quântica via ressonância Magnética Nuclear
PCM	Modelo de contínuo polarizado
SSCC	Constante de acoplamento <i>spin-spin</i>
HFCC	Constante de acoplamento hiperfino
6-311G (d,p)	Função de base de Pople com valência triplo zeta mais funções de polarização
6-31G (2d)	Função de base de Pople com valência duplo zeta mais funções polarização
cc-PVDZ	Função de base de Dunning com valência duplo zeta
TZVP	Função de base de valência triplo zeta mais funções de polarização
RS	Superfície de resposta
CG	Counter Graph
TMS	Tetrametilsilano
C ₆ D ₆	Benzeno deuterado
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado

LISTA DE SÍMBOLOS

I	<i>Spin</i> nuclear total do sistema
N	Número de <i>qubits</i>
$f(x)$	Função em relação à x
Ψ	Função de onda
α	Número complexo, Expoentes de cada primitiva
β	Número complexo; Magnéton de Bohr
R	Registro quântico
$ \Psi\rangle_R$	Estado do registro quântico
δ	Deslocamentos químicos; Função delta de Dirac
J	Constante de acoplamento
T	Tempo de relaxação; Tesla
π	pi; elétrons pi
h	Constante de Plank
\hbar	Constante de Planck dividida por 2π
ν	Frequência
B_0	Campo magnético
γ	Constante magnetogírica do núcleo
\vec{B}'	Campo magnético induzido
\vec{B}	Campo magnético efetivo
σ	Constante de blindagem
<i>dia</i>	Diamagnético
<i>para</i>	Paramagnético
σ_p	Correção paramagnética
ρ_e	Densidade eletrônica
ΔE	Energia média de excitação eletrônica referente ao estado fundamental
r	Distância média do orbital em consideração ao núcleo
Pt	Platina
\hat{o}	Operadores
γ_K	Razão magnetogírica do núcleo K
\vec{r}_{iK}	Diferença do vetor posição do elétron i e o núcleo K
\vec{S}_i	Operador de <i>spin</i> do elétron i
\vec{l}_{iK}	Operador momento angular orbital do elétron i com respeito à posição do núcleo K
T_1	Tempos de relaxação longitudinal (<i>spin-rede</i>)
T_2	Tempos de relaxação transversal (<i>spin-spin</i>)
A	Constante de acoplamento hiperfino
R_1	Taxa de relaxação longitudinal
R_2	Taxa de relaxação transversal
S	<i>Spin</i> eletrônico total do íon metálico
g_e	Fatores eletrônicos do elétron livre
g_N	Fatores eletrônicos do núcleo

β_N	Magnéton nuclear
r	Distância entre o próton e o íon metálico; Comprimento de ligação química
ω_I	Frequência de Larmor do próton
τ_e	Tempo de correlação
ω_S	Frequência de Larmor do elétron
A_{SD}	Constante de acoplamento anisotrópica
A_{iso}	Constante de acoplamento hiperfino isotrópico
β_e	Magnéton de Bohr
β_N	Magnéton nuclear
g_e	Fator eletrônico do elétron livre
g_N	Valor do núcleo
$\langle S_z \rangle$	Valor esperado da componente z do <i>spin</i> eletrônico global
$\rho_N^{\alpha-\beta}$	Densidade de rotação na posição do núcleo N
α	Proporcional a
H_3PO_4	Ácido fosfórico
PH_3	Hidreto de fósforo
Ppm	Partes por milhão
MHz	Megahertz
Hz	Hertz
Z	Número atômico
φ	Funções de base
M	Número de Gaussianas usadas na combinação linear
c	Coefficientes de contração
α	Expoentes de cada primitiva
ζ	Zeta
ρ	Densidade
$E[\rho]$	Funcional de energia
$E_{Ne}[\rho]$	Funcional das energias de interações núcleo-elétrons
$T[\rho]$	Funcional de energia cinética
$E_{ee}[\rho]$	Funcional de energia de repulsão intereletrônicas
$F_{HK}[\rho]$	Funcional de densidade
$J[\rho]$	Contribuição Colombiana clássica para as interações intereletrônicas
$E_{ncl}[\rho]$	Contribuição não clássica para as interações intereletrônicas
E_0	Energia do estado fundamental
E	Energia
$\tilde{\rho}$	Densidade tentativa
T_s	Energia cinética exata de um sistema de elétrons não interagentes
ψ_i	Orbitais do sistema não interagente; Autofunções da equação de Kohn-Sham
ρ_s	Densidade do sistema não interagente
E_{XC}	Energia de troca e correlação
V_{eff}	Potencial externo efetivo

$v_{xc}(r)$	Potencial de troca e correlação
$E_{xc}[\rho]$	Funcional de densidade de energia de troca e correlação – “funcional”
$\rho(r)$	Densidade em um ponto r
$\nabla\rho(r)$	Gradiente da densidade
$\nabla^2\rho(r)$	Laplaciano da densidade
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Alanina
D_2O	Água deuterada
s	Segundos
BDF-F	Molécula de BDF com R substituído por F
BDF-Cl	Molécula de BDF com R substituído por Cl
BDF-ethyl	Molécula de BDF com R substituído por etil
BDF-phenyl	Molécula de BDF com R substituído por fenil
BDF-NO ₂	Molécula de BDF com R substituído por NO ₂
BDF-NH ₂	Molécula de BDF com R substituído por NH ₂
ΔA_{iso}	Varição da constante de acoplamento hiperfino em relação à BDF
P-1	Fósforo de número 1 da molécula BDF
P-2	Fósforo de número 2 da molécula BDF
C-3	Carbono de número 3 da molécula BDF
C-4	Carbono de número 4 da molécula BDF
C-5	Carbono de número 5 da molécula BDF
C-7	Carbono de número 7 da molécula BDF
C-25	Carbono de número 25 da molécula BDF
$\Delta\delta$	Diferença de deslocamento químico entre os núcleos acoplados
A	Angstrom
R^2	Coefficiente de correlação linear ao quadrado

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE.....	18
1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
2.1	Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P	20
2.1.1	Heterociclos Fosforados.....	21
2.2	Química quântica computacional.....	21
2.2.1	Funções de base.....	22
2.2.2	Teoria do funcional de densidade (DFT).....	25
2.2.2.1	Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação.....	29
	REFERÊNCIAS.....	31
	SEGUNDA PARTE.....	33
	ARTIGO 1 Informação Quântica e Parâmetros De Ressonância Magnética Nuclear.....	34
	ARTIGO 2 The value of NMR parameters and DFT calculations for Quantum Information Processing utilizing Phosphorus Heterocycles.....	66
	ANEXO A Supporting Information.....	101
	CONCLUSÃO GERAL.....	110

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Os computadores quânticos podem, teoricamente, ser capazes de resolver problemas muito mais rapidamente do que qualquer computador clássico. A ideia básica da denominada computação quântica é utilizar como base computacional os estados de um sistema físico microscópico, isto é, o estado lógico passa a ser representado de acordo com as leis da mecânica quântica. De fato, a computação quântica é um campo recente da ciência que usa fenômenos mecânico quânticos, como superposição e entrelaçamento para realizar operações em dados, cuja unidade de informação fundamental é o bit quântico ou *qubit* (do inglês *quantum bit*).

Os *qubits* podem ser representados por sistemas quânticos que possuem dois autoestados, como por exemplo: uma partícula de *spin* 1/2 em um campo magnético. As primeiras implementações bem sucedidas de computação quântica foram demonstradas por dois grupos em 1997 e foram baseadas em *spins* nucleares em líquidos por Ressonância Magnética Nuclear.

Deve-se ter em mente, entretanto, que as moléculas *qubits* devem atender a algumas condições específicas, relacionadas a seus parâmetros estruturais e eletrônicos, bem como propriedades espectroscópicas. Nesta perspectiva, um trabalho computacional detalhado sobre este assunto poderia ser potencialmente adotado na descoberta e otimização de moléculas *qubits* recentemente projetadas para o processamento da informação quântica.

Essa dissertação está dividida em duas partes, a primeira versa sobre Ressonância Magnética Nuclear e heterociclos fosforados; e sobre Química Computacional, relacionando as funções de base, a Teoria do Funcional de Densidade e as aproximações dos potenciais de troca e correlação.

A segunda parte é constituída por dois artigos, o primeiro é um artigo de revisão que visa tratar com esmero a computação quântica via RMN, bem como cálculos teóricos de deslocamento químico, constante de acoplamento escalar *spin-spin* e constante de acoplamento hiperfino, aspectos que dificilmente são encontrados em um só trabalho. O intuito foi o de deixar o texto e as conexões entre os assuntos claros para os leitores, em especial aos químicos, uma vez que, o tema desse trabalho é, geralmente, mais abordado pelos físicos.

No segundo artigo, derivados de um molécula já proposta para o processamento da informação quântica, *Benzylideno-2,3-dihydro-1H-[1,3]diphosphole*, foram teoricamente testados para maximizar constante de acoplamento escalar *spin-spin*, bem como a distância do

deslocamento químico entre os núcleos acoplados; e minimizar a constante de acoplamento hiperfino. De modo a obter-se uma molécula modelo para um computador quântico com 7 *qubits*. Ademais, estudou-se vários níveis de teoria DFT para o cálculo de deslocamento químico e constante de acoplamento escalar para os heterociclos de fósforo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P

O fósforo é um núcleo importante para a RMN devido à sua abundância natural de 100% e sua alta razão giromagnética, fazendo deste altamente ativo na técnica (MITCHELL; COSTISELLA, 2004). O deslocamento químico na RMN de ^{31}P (δ_{P}) contempla uma faixa de cerca de 2000 ppm em compostos diamagnéticos (KÜHL, 2008). Os fatores que influenciam na magnitude de δ_{P} já são conhecidos desde a década de 1960. Pode-se destacar o ângulo de ligação, a eletronegatividade e o caráter π dos substituintes como os mais importantes, e que podem ser explicados por % de caráter “s” nas ligações formadas pelo P (ângulo de ligação), densidade eletrônica e a anisotropia (KÜHL, 2008).

Na RMN de ^{31}P , as constantes de acoplamento spin-spin (J) geralmente apresentam valores com maior magnitude que da RMN de ^1H e ^{13}C , sendo possível a observação de acoplamentos a uma ligação (1J) com valores superiores a 1000 Hz, sendo que em casos extremos pode chegar a valores em torno de 17000 Hz (PERINGER; OBENDORF, 1983).

Resultados de cálculos relativísticos em nível DFT na abordagem ZORA diferiram dos cálculos não-relativísticos em menos que 10%, indicando que a inclusão dos efeitos relativistas não é crucial, para cálculos de $^1J_{\text{P,P}}$ como esperado, dado que os sistemas investigados pelos autores contêm átomos relativamente leves ($Z \leq 24$) (FORGERON, *et al.*, 2004).

Os autores citados acima também analisaram os mecanismos que contribuem para $^1J_{\text{P,P}}$ e concluíram que o contato de Fermi (FC) é o que domina em todos os casos analisados onde existem ligações simples P-P e que o mecanismo *spin*-órbita paramagnética (PSO) é de igual ou maior importância em comparação com o mecanismo do FC nos casos que existem múltiplas ligações P-P (FORGERON, *et al.*, 2004).

2.1.1 Heterociclos Fosforados

Os heterociclos fosforados contendo esqueleto molecular com ligações π -conjugadas têm sido amplamente empregados para o desenvolvimento de novos materiais (BAUMGARTNER; RÉAU, 2006). Nessa classe, os fosfóis são heterociclos insaturados de cinco membros que contêm um, dois ou três átomos trivalentes de fósforo coordenados. Os últimos cinco anos levaram a muitos avanços na química desses compostos. A motivação da maior parte dos trabalhos foi a descoberta do potencial dos fosfóis para aplicações valiosas, especialmente como ligantes em compostos de metal de coordenação concebidos para serem utilizados como catalisadores homogêneos, e no campo de substâncias eletro-ópticas (QUIN, 2006).

Compostos difosfóis são promissores candidatos para aplicações como diodos emissores de luz orgânicos (OLED); modificações pós-síntese, podem resultar na melhoria de suas propriedades ópticas e permitir sua aplicação como novo material funcional em dispositivos eletrônicos orgânicos (BAUMGARTNER; RÉAU, 2006; ARKHYPCHUK, *et al.*, 2014).

Ito *et al.* (2009) estudando a molécula *Benzylideno-2,3-dihidro-1H-[1,3]diphosphole* e suas propriedades de RMN, concluiu que a mesma apresenta características promissoras para o processamento da informação quântica por meio do núcleo de ^{31}P ($I=1/2$ e 100% de abundância natural). O autor cita que os núcleos de fósforo mostram uma variedade de deslocamentos químico e fortes acoplamentos *spin-spin*, o que o torna adequado para desenvolvimento de novas moléculas *qubit* no futuro. Em seu artigo, ele reporta as propriedades de RMN que sugerem que os núcleos de ^{31}P são promissores para implementação da informação quântica via RMN no estado líquido (para mais detalhes ver Artigo 2).

2.2 Química quântica computacional

Atualmente é possível descrever sistemas moleculares relativamente complexos, com extrema precisão, devido à evolução contínua dos computadores. Fato que impulsionou e fez emergir uma nova maneira de se fazer ciência. Essa evolução somada à implementação computacional de métodos teóricos proporcionou um grande avanço nas mais diversas áreas

da ciência. Uma área particularmente de destaque é a química quântica computacional, dentro da qual se enquadra o método de cálculo DFT (do inglês *Density Functional Theory*, DFT).

Importantes informações contidas em sistemas que são exploradas por técnicas espectroscópicas, tais como infravermelho, Raman, RMN e ressonância eletrônica paramagnética, também podem ser obtidas teoricamente com bastante precisão através métodos de química quântica, como, por exemplo, a DFT e apresentar boa concordância com os dados experimentais disponíveis (KOHN, *et al.*, 1996).

2.2.1 Funções de base

A principal tarefa da moderna química quântica é a geração de soluções aproximadas para a equação de Schrödinger para sistemas moleculares. As funções de base são representações matemáticas dos orbitais moleculares e podem ser interpretadas como a restrição do elétron em uma região específica do espaço. Estas são compostas por orbitais atômicos e aproxima a função de onda como o produto de uma série de funções de onda de um elétron ou orbitais (MORGON; CUSTÓDIO, 2001).

Geralmente, os grandes conjuntos de base produzem resultados mais precisos, impondo menores restrições ao espaço ocupado pelos elétrons, o que aumenta a precisão da forma dos orbitais moleculares, porém, os cálculos terão alto custo computacional. Há dois tipos de funções de bases comumente usadas em cálculos de estrutura eletrônica: Funções Tipo Slater (STO – *Slater Type Orbitals*), inspiradas nos orbitais hidrogenóides e composta apenas por orbitais atômicos do átomo livre, e Funções Tipo Gaussiana (GTO – *Gaussian Type Orbitals*), desenvolvidas por Boys (1950) como uma alternativa ao uso das STOs, pelo fato de suas integrais serem mais facilmente resolvidas. Embora sejam convenientes computacionalmente, GTOs têm características específicas que diminuem sua utilidade como funções de base (MORGON; CUSTÓDIO, 2001).

Para combinar as melhores características das GTOs (eficiência computacional) com as das STOs (forma radial adequada), a maioria dos primeiros conjuntos de base desenvolvidos com GTOs, os usaram como "blocos de construção" para aproximar STOs. Isto é, as funções de base φ (Equação 1), usadas para os cálculos SCF, não eram GTOs individuais, mas sim uma combinação linear de GTOs aptos a reproduzir tão precisamente quanto possível uma STO (CRAMER, 2004).

$$\varphi(x, y, z; \{\alpha\}, i, j, k) = \sum_{a=1}^M c_a \phi(x, y, z; \alpha_a, i, j, k) \quad (1)$$

Na Equação 1, M é o número de Gaussianas usadas na combinação linear, e os coeficientes c são escolhidos para otimizar a soma de função de base e garantir a normalização. Quando uma função de base é definida como uma combinação linear de Gaussianas é referida como uma função de base "contraída" e as Gaussianas individuais, a partir dos quais ela é formada, são chamadas Gaussianas "primitivas". Assim, em um conjunto de base de GTOs contraídas, cada função de base é definida pelos coeficientes de contração c e expoentes α de cada uma de suas primitivas. O "grau de contração" refere-se ao número total de primitivas utilizadas para fazer todas as funções contraídas (CRAMER, 2004).

As primeiras GTOs contraídas foram obtidas por HEHRE, *et al.* (1969), que determinaram sistematicamente coeficientes de contração ótimos e expoentes para imitar as STOs para um grande número de átomos na Tabela Periódica. Eles construíram uma série de diferentes conjuntos de bases para diferentes escolhas de M , variando de 2 a 6, e chamaram estes diferentes conjuntos de bases STO-MG, para '*Slater-Type Orbital approximated by M Gaussians*'. Obviamente, quanto mais primitivas forem empregadas, mais precisamente uma função contraída representa uma STO com elevado custo computacional (CRAMER, 2004; ALCÁCER, 2007).

Do ponto de vista químico, os elétrons dos orbitais de caroço são, quase sempre, menos afetados pela ligação química que os elétrons de valência (CRAMER, 2004). Assim, há mais a ganhar tendo flexibilidade em funções de base de valência do que no núcleo. Diante disso, foram criadas os conjuntos de base de "valências separadas" ou "múltipla-valência- ζ ". Em tais conjuntos de bases, os orbitais de núcleo continuam a ser representados por uma única função de base (contraídas), enquanto os orbitais de valência são divididos em algumas funções, arbitrariamente (CRAMER, 2004).

Exemplos são as funções de base de Pople: 3-21G, 6-31G, 6-31+G, 6-31+G*, 6-311G, 6-311++G**, entre outras. A notação de Pople é um guia para o esquema de contração. O primeiro número indica o número de primitivas usadas nas funções contraídas de caroço. Os números após o hífen indicam o número de primitivas usadas nas funções de valência - se houver dois números após o hífen, é uma base de valência-duplo- ζ , se houver três, valência-triplo- ζ (JENSEN, 2001).

A função de base Pople 3-21G, representa cada orbital interno por uma combinação de três Gaussianas primitivas, e cada orbital de valência é representado por dois grupos de funções, um formado por duas Gaussianas primitivas e o outro por apenas uma (JENSEN, 2001).

As bases de Pople podem ser modificadas pela adição de funções de polarização, denotadas por uma letra entre parêntesis ou por asteriscos: 3-21G(d,p) ou 3-21G**, indicando o uso da base 3-21G com a inclusão de funções do tipo p no hidrogênio e do tipo d nos átomos pesados. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções da nuvem eletrônica em ambiente molecular e são fundamentais para uma descrição correta das ligações químicas e ângulos de ligação (CRAMER, 2004).

Ainda existem as funções difusas, utilizadas quando o conjunto de base não possui flexibilidade suficiente para descrever orbitais moleculares mais difusos, em sistemas químicos cuja descrição em regiões distantes do núcleo merece ser considerada com mais cautela. São importantes, portanto, para orbitais moleculares de ânions, estados eletrônicos excitados, bem como interações intra e intermoleculares, como as ligações de hidrogênio. Na família dos conjuntos de base de Pople, as funções difusas são representadas por um “+” adicionado ao nome da função de base (ex: 6-31+G) (CRAMER, 2004).

Um método alternativo para realizar uma contração segmentada é usar uma chamada contração "geral" (CRAMER, 2004). Em uma contração geral, existe um único conjunto de primitivas que são usadas em todas as funções de base contraídas, mas aparecem com coeficientes diferentes em cada (CRAMER, 2004; ALCÁCER, 2007).

O esquema contração de geral apresenta algumas vantagens técnicas em relação ao modelo segmentado. Uma vantagem é em termos de eficiência, onde as integrais que envolvem as mesmas primitivas, em princípio, precisam ser calculadas apenas uma vez, e o valor pode ser armazenado para posterior reutilização conforme necessário. Exemplos de conjuntos de base de divisão de valência usando contrações gerais são os conjuntos cc-pVDZ, cc-pVTZ, etc. de Dunning e colegas de trabalho, onde o acrônimo significa ‘*correlation-consistent polarized Core and Valence (Double/Triple/etc) Zeta*’ (DUNNING, 1989)

A parte "correlação-consistente" do nome implica que os expoentes e coeficientes de contração foram otimizados variacionalmente não apenas para cálculos de HF, mas também para cálculos que incluem a correlação eletrônica (CRAMER, 2004).

Os conjuntos de base de correlação consistentes, bases de Dunning são uma sequência hierárquica dos conjuntos da base que fornecem soluções cada vez mais exatas da equação

eletrônica de Schrödinger de acordo com o aumento de tamanho dos conjuntos (DUNNING, 1989; JENSEN, 2001). São conjuntos de base onde existem múltiplas funções de base correspondendo a cada orbital atômico, incluindo ambos os orbitais de valência e de caroço ou só os orbitais de valência e são chamados conjuntos de base duplo-, triplo-, quádruplo-zeta, etc (DUNNING, 1989; JENSEN, 2001).

O menor conjunto de base é o cc-pVDZ (*consistent correlation polarized valence double zeta*), e é formado por orbitais atômicos Hartree-Fock 1s, 2s e 2p, mais funções Gaussianas primitivas simples s, p e d. A notação “cc-p” no começo dos conjuntos de base significa correlação-consistente polarizada. Assim como as bases de Pople, este conjunto de bases também pode ser melhorado pela adição de funções difusas, nesse caso as funções de onde são precedidas por “aug”, de “*augmented*”, ou aumentadas. Assim, a base aug-cc-pVDZ, possui funções difusas adicionais, podendo ser usadas em moléculas com pares de elétrons livres, para se levar em conta a natureza relativamente difusa desses elétrons (DUNNING, 1989).

Em termos práticos, a escolha do tamanho das funções de base e do método empregado é determinada através de um balanço entre a precisão dos resultados e o custo computacional, constituindo assim o nível de teoria.

2.2.2 Teoria do funcional de densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês Density Functional Theory, DFT), que usa a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável fundamental, é base de uma nova classe de métodos de cálculo da estrutura eletrônica, em plena expansão e com grandes potencialidades. Emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos semi-empíricos e *ab initio* (por exemplo, Hartree-Fock-HF ou pós-Hartree-Fock) no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A informação sobre o sistema é então transferida da função de onda (ψ) para a densidade eletrônica (ρ).

A DFT possibilita que sistemas com muitos átomos sejam estudados com baixo custo computacional, além de incluir efeitos de correlação eletrônica. Tais métodos são responsáveis pela popularidade que a química teórica tem adquirido.

Em termos gerais, o método DFT pode ser apresentado por dois teoremas básicos, estabelecidos por Hohenberg-Kohn (HK) (MORGON; CUSTODIO, 1995):

a. A densidade eletrônica, unicamente, determina o operador Hamiltoniano e portanto todas as propriedades do sistema (por exemplo energias cinética, potencial e total), o que permite escrever a energia total como:

$$E[\rho] = E_{Ne}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2)$$

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \quad (3)$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (4)$$

Em que $E_{Ne}[\rho]$, $T[\rho]$ e $E_{ee}[\rho]$ são respectivamente os funcionais das energias de interações núcleo-elétrons, cinética e de repulsão intereletrônicas. O funcional $F_{HK}[\rho]$ é o santo graal dos métodos DFT. Se sua forma fosse exatamente conhecida teríamos, desse modo, as informações necessárias (energia cinética e energia de repulsão elétron-elétron) para resolver exatamente a equação de Schrödinger. Embora não se conheça a forma explícita desses funcionais é possível extrair a componente clássica da repulsão intereletrônicas:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (5)$$

Na equação (5), $J[\rho]$ é a contribuição Colombiana clássica e $E_{ncl}[\rho]$ é a contribuição não clássica para as interações intereletrônicas: correção para as auto-interações, troca e correlação de Coulomb. As formas funcionais explícitas de $T[\rho]$ e $E_{ncl}[\rho]$ são os maiores desafios da DFT (ZHAO, 2008).

b. O funcional $F_{HK}[\rho]$ que fornece a energia do estado fundamental do sistema, fornecerá a menor energia se, e somente se, a densidade eletrônica em questão for verdadeiramente aquela do estado fundamental. Logo, aplicando o principio variacional (MORGON; CUSTODIO, 1995):

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = E_{Ne}[\tilde{\rho}] + T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (6)$$

Ou seja, para qualquer densidade tentativa, $\tilde{\rho}$, a energia (E) obtida através da equação (24) será um valor superior ao da energia do estado fundamental (E_0). A energia (E) somente

será igual à energia do estado fundamental (E_0) se a densidade tentativa for igual à densidade do estado fundamental.

Kohn e Sham (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) propuseram calcular a energia cinética exata de um sistema de elétrons não interagentes (sistema de referência, subscrito s nas equações 7 e 8) com a mesma densidade do sistema real:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (7)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (8)$$

Em que ψ_i são os orbitais do sistema não interagente. Naturalmente, T_s não é igual à energia cinética do sistema real. Kohn e Shan resolveram esta questão através da seguinte proposta para o funcional da densidade:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (9)$$

onde a energia de troca e correlação E_{XC} , é definida como:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (10)$$

O funcional de troca e correlação, $E_{XC}[\rho]$, contém tudo que é desconhecido. A obtenção dos orbitais do sistema não interagente é alcançada através da resolução das equações de Kohn-Shan.

A equação de Kohn-Sham (Equação 11) pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo v_{eff} no qual as partículas não interagentes se movem.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (11)$$

Na Equação 11 as funções ψ_i são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo $v_{eff}(\vec{r})$ é dado por:

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + v_{XC}(\vec{r}) \quad (12)$$

A Equação 13 foi a solução proposta por Kohn & Sham (1965) para representar a densidade de carga:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (13)$$

A forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' - \int \rho(r)v_{XC}(r)dr + E_{XC}[\rho] \quad (14)$$

Em que $v_{XC}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (15)$$

A DFT é uma teoria exata, ou seja, é uma teoria que não apresenta aproximações, mas suas equações só podem ser resolvidas aproximadamente, já que não se sabe a forma exata do funcional de troca e correlação (PERDEW, *et al.*, 2005; ZHAO, 2008). Em consequência disso, muitas propostas para aproximações desse funcional surgiram desde os primórdios da DFT (ZHAO, 2008).

2.2.2.1 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

A qualidade da abordagem do método DFT depende unicamente da precisão da aproximação escolhida para o funcional de densidade de energia de troca e correlação, $E_{XC}[\rho]$, conhecido simplesmente como “funcional” (PARR; YANG, 1995). É importante comentar que não existe um funcional universal que descreva adequadamente todas as

variáveis sob investigação. Existe sim, um mais adequado para tais situações que outros. Portanto, a busca por desenvolver novos funcionais cada vez mais adequados a cada situação é um elemento fundamental para esse método. Para isso, pode-se recorrer à descrição matemática e/ou física, ou ainda, a dados empíricos para a calibração dos mesmos (ZHAO, 2008).

Diante do exposto, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação $E_{XC}[\rho]$, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Dentro dessas aproximações, Perdew (PERDEW; SCHMIDT, 2001) elaborou a hierárquica “escada de Jacó – *Jacob's ladder*” (Figura 1), constituída de cinco degraus que partem do “*Mundo de Hartree*” e vão até o “*Céu da Acurácia Química*”.

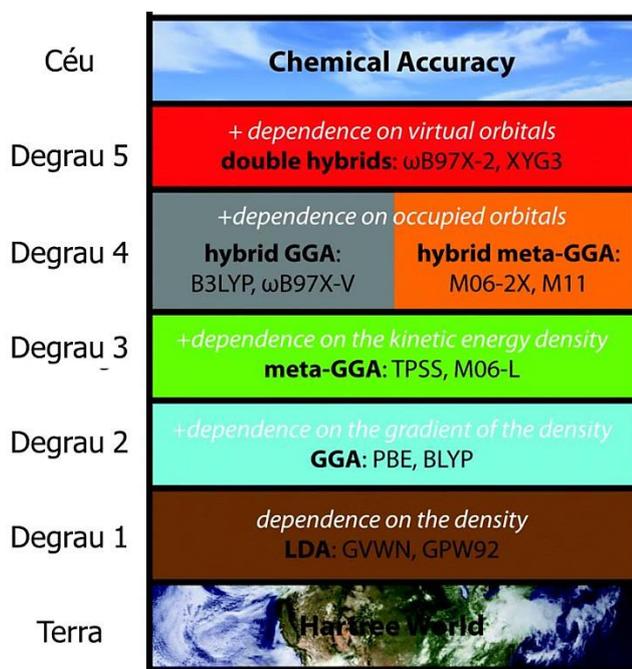


Figura 1 A Escada de Jacó da DFT e alguns exemplos de funcionais de cada degrau. Adaptado (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014).

O Degrau (1) é o da aproximação da densidade local (*local-density approximation* – LDA), que se baseia numa distribuição homogênea dos elétrons, ou seja, a forma do funcional de troca e correlação depende somente da densidade local $\rho(r)$; o Degrau (2) é o da aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* – GGA), que usa não apenas $\rho(r)$ em um ponto r em particular, mas complementa com o gradiente da densidade, $\nabla\rho(r)$, para levar em consideração a não homogeneidade da verdadeira densidade

eletrônica (em compensação a uniformidade admitida na LDA), melhorando a descrição de processos em superfícies e sistemas moleculares, sendo assim um funcional semi-local. PBE, PW91 e BLYP são funcionais GGA de extrema importância (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014).

O próximo, Degrau (3), cujos funcionais são conhecidos como meta-GGAs, que usam a derivada de segunda ordem da densidade, $\nabla^2\rho(r)$, e/ou densidade de energia cinética. Apesar de caros computacionalmente, esses funcionais melhoram a qualidade das energias de atomização em moléculas e energias de superfície; o quarto Degrau (4) é representado pelos funcionais híbridos, conhecidos como hiper-GGAs (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014). Os funcionais híbridos substituem uma porção do termo de energia de troca local pelo termo de troca de Hartree-Fock, que é não local e exato. O mais importante deles é o B3LYP, que fornece bons resultados termoquímicos para sistemas covalentes pequenos; o último Degrau (5) da escada de Jacó inclui não só todas as qualidades dos “Degraus” anteriores referentes aos estados ocupados, mas também todos os estados não-ocupados. Os funcionais dessa família são conhecidos como “*doubly-hybrid density functionals*” (PERDEW, *et al.*, 2005). Em princípio, esses funcionais alcançariam o “céu” da acurácia química, pois englobariam todas as propriedades químicas de interesse, incluindo efeitos de longo alcance como as interações de van der Waals (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014).

Os diversos funcionais desenvolvidos se enquadram a apenas determinados tipos de sistema e devem ser escolhidos, juntamente com as funções de base, de maneira criteriosa para que os resultados sejam satisfatórios. Nesse sentido, apesar do método DFT possuir uma exatidão teórica, seus funcionais vêm sendo melhorados e modificados por processos de otimização ou empíricos, a fim de descrever melhor as propriedades de um sistema. Bons resultados gerados por DFT estão diretamente relacionados à escolha adequada do funcional e do conjunto de bases (PARR; YANG, 1995).

Dentre a gama de funcionais existentes, alguns se destacam, como o B3LYP e o PBE, e permitem que a DFT esteja amplamente difundida nas ciências químicas e físicas, produzindo bons resultados a um custo computacional aceitável.

REFERÊNCIAS

- ALCÁCER, L. **Introdução à Química Quântica Computacional**. 1. ed. Lisboa: IST Press, 2007.
- ARKHYPCHUK, A. I.; ORTHABER, A.; OTT, S. Tuning the Optical Properties of 1,1'-Biphospholes by Chemical Alterations of the P-P Bridge. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 10, p. 1760-1766, abril 2014.
- BAUMGARTNER, T.; RÉAU, R. Organophosphorus π -Conjugated Materials. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 11, p. 4681-4727, nov. 2006.
- CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2. ed. Chichester: J. Wiley, 2004.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, set. 1989.
- FORGERON, M. A. M.; GEE, M.; WASYLISHEN, R. E. A Theoretical Investigation of One-Bond Phosphorus-Phosphorus Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling Tensors, 1J(31P,31P), Using Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 22, p. 4895-4908, jun. 2004.
- HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. SelfConsistent MolecularOrbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of SlaterType Atomic Orbitals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 2657-2664, set. 1969.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, nov. 1964.
- ITO, S. et al. Demonstrations of NMR quantum information processing utilizing 31P nuclei of phosphorus heterocycles. **Chemistry Letter**, v. 38, n. 12, p. 1194-1195, jul. 2009.
- JENSEN, F. Polarization consistent basis sets: Principles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 20, p. 9113-9125, nov. 2001.
- KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 12974-12980, ago. 1996.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965.
- KÜHL, O. **Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist**. 1. ed. Berlin: Springer, 2008.
- MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. wB97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation,

designed by a survival-of-the-fittest strategy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 21, p. 9904-9924, dez. 2014.

MITCHELL, T. N.; COSTISELLA, B. **NMR - From spectra to Structures: An Experimental Approach**. 2. ed. Berlin: Springer, 2004.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, jun. 1995.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. Campinas, Fev. 2001. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2001/02/18/funcoes-de-base-o-ajuste-variacional>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

PARR, R. G.; YANG, W. T. Density-Functional Theory of the electronic-structure of molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 46, n. p. 701-728, nov. 1995.

PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. jan. 2005.

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **American Institute of Physics**, v. 577, n. 1, p. 1-20, out. 2001.

PERINGER, P.; OBENDORF, D. Phosphorous-31 and mercury-199 NMR measurements of cationic mercury phosphite complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 77, n. 1, p. L147-L148, jan. 1983.

QUIN, L. D. The continuing development of the chemistry of phospholes. **Current Organic Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 43-78, jan. 2006.

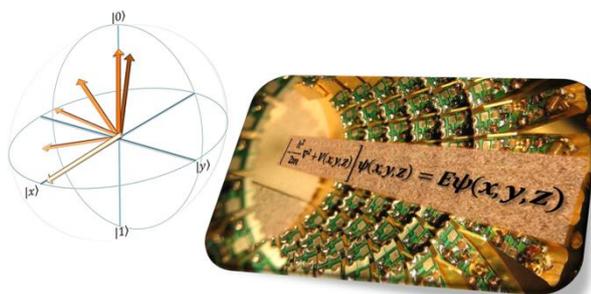
ZHAO, Y. T., D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 2, p. 157-167, fev. 2008.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1**Informação Quântica e Parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear**

Artigo de revisão submetido à Revista Química Nova

Graphical Abstract



The quantum computers could theoretically be able to solve problems much more quickly than any classical computers. Currently, implementations of quantum information processing based on nuclear spins in liquids have been successful.

INFORMAÇÃO QUÂNTICA E PARÂMETROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Jéssica B. R. Lino^a e Teodorico de C. Ramalho^{a,*}

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras - MG, Brasil.

*e-mail: teo@dqi.ufla.br; teodorico.ramalho@gmail.com

QUANTUM INFORMATION AND NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE PARAMETERS

Quantum computing is the field of science that uses quantum-mechanical phenomena, such as superposition and entanglement, to perform operations on data. The fundamental information unit used in quantum computing is the quantum bit or qubit. It is well-known that quantum computers could theoretically be able to solve problems much more quickly than any classical computers. Currently, the first and still the most successful implementations of quantum information processing (QIP) have been based on nuclear spins in liquids. However, molecules that enable many qubits to the nuclear magnetic resonance (NMR) quantum information processing should meet some conditions: large chemical shifts and be appropriately dispersed for qubit addressability, appreciable spin-spin coupling between any pair of spins, and a long relaxation time. In this way, a theoretical study of promising molecules for QIP and their NMR parameters calculated by Computational Chemistry can be performed to optimize and propose new structures for QIP.

Keywords: quantum computing. Nuclear magnetic resonance. hyperfine constant coupling. theoretical calculations.

INTRODUÇÃO

Em computação clássica, basicamente todo o tratamento da informação é processado nos transistores, que através de suas junções semicondutoras permitem associar valores lógicos “sim” ou “não”, ou mais precisamente, valores 0 ou 1, à tensão de saída: os chamados bits. A ideia básica da denominada computação quântica (CQ) é utilizar como base computacional os estados de um sistema físico microscópico, isto é, o estado lógico passa a ser representado de acordo com as leis da mecânica quântica.^{1,2} Nestes casos, a unidade lógica quântica (denominada *qubit*, do inglês *quantum bit*) é utilizada no tratamento da informação. A principal diferença de um *qubit* e o bit é que os *qubits* podem ocorrer em forma de superposição,³⁻⁶ isto é, podem existir estados quânticos que representam simultaneamente tanto o “sim” como o “não” da computação clássica. Isto torna a base computacional imensamente maior, pois uma série de operações podem ser executadas quase que simultaneamente, isto é, o paralelismo do sistema é, consideravelmente, aumentado.^{3,7,8}

Desse modo, os *qubits* podem ser representados por sistemas quânticos que possuem dois autoestados (estados quânticos nos quais uma medida tem 100% de chance de encontrar o valor de uma grandeza), como por exemplo: fótons, materiais supercondutores, uma partícula de *spin* 1/2 em um campo magnético, entre outras.^{4,9} As primeiras implementações bem sucedidas de CQ foram demonstradas por dois grupos em 1997 e foram baseadas em *spins* nucleares em líquidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).^{10,11}

Recentemente, a técnica de RMN é utilizada com sucesso para a implementação de métodos computacionais, sejam eles clássicos ou quânticos.^{2,12} A RMN tornou-se ao longo dos anos uma das ferramentas experimentais mais importantes empregadas no estudo e caracterização e estrutura de materiais no estado sólido ou em solução, bem como em aplicações medicinais.^{2,12} Isto se deve aos formidáveis avanços da técnica desde a descoberta do fenômeno nos anos 50. Grande parte desses avanços ocorreram devido ao desenvolvimento de métodos que permitiram a manipulação dos momentos magnéticos nucleares associados aos *spins* nucleares, através da aplicação de pulsos de radiofrequência (RF) com fases e amplitudes adequadamente escolhidas.^{9,12,13}

Em CQ via RMN, o número de *qubits* do sistema é determinado pelo *spin* nuclear total do sistema (I), de modo que o número de *qubits* (N) é dado por $(2I+1) = 2N$. O grande avanço na área só foi possível devido ao fato, já mencionado, dos momentos magnéticos nucleares

poderem ser facilmente manipulados através dos pulsos de RF.^{3,9,12-14} Além disso, os *spins* nucleares são bem isolados do seu “meio ambiente” local, o que implica na manutenção da coerência dos estados quânticos³ por relativamente longos intervalos de tempo (milissegundos a segundos).¹⁵

BREVE HISTÓRICO

O aumento contínuo do poder dos computadores sustenta-se, fundamentalmente, na miniaturização de seu componente mais básico: o transistor. Ao reduzir as dimensões dos transistores integrados num único microchip e ao colocar um número maior deles na mesma área, aumenta-se o poder computacional.¹⁶ Com a tecnologia atualmente disponível é possível construir transistores com dimensões nos limites da física clássica. Em uma ordem de magnitude menor, efeitos quânticos começam a se manifestar possibilitando aos elétrons “pular” de um condutor para outro, perdendo-se assim as características básicas do dispositivo.¹⁷

O trabalho que deu início as pesquisas sobre os problemas relacionados aos processos de miniaturização, em particular por problemas dentro da teoria da computação e dos sistemas computacionais, foi o estudo entre consumo de energia e computação, feito por R. Landauer, no ano de 1961.¹⁸ Em 1973, C. Bennett mostrou, matematicamente, a possibilidade de realizar operações computacionais reversíveis, resultando na possibilidade de desenvolvê-las sem dissipação de energia.¹⁹ Posteriormente, nos anos 80, apareceram estudos mais elaborados como consequência do trabalho de P. Benioff, que mostrou que um hamiltoniano quântico pode representar o que se chama uma máquina de Turing (clássica) universal.^{20,21} Em 1982 e 1985, R. Feynman fez estudos que possibilitaram caracterizar as limitações dos computadores clássicos para simular o comportamento dinâmico de sistemas quânticos.^{5,22} D. Deutsch, em 1985, deu um grande salto ao elaborar um formalismo matemático em que características quânticas, próprias dos sistemas microscópicos, como a superposição, foram usadas explicitamente para resolver um problema com funções binárias, agora conhecido como algoritmo quântico de Deutsch.²³ Contudo, o “ponto de mutação” que impulsionou notoriamente as pesquisas teóricas e experimentais nesta nova área, agora conhecida como computação quântica, foi o algoritmo construído pelo matemático P. Shor, em 1994, para a fatoração de números grandes (com centenas ou milhares de dígitos) em dois fatores primos.

O algoritmo de Shor faz uso de recursos quânticos como o emaranhamento,²⁴ fenômeno da mecânica quântica (MQ) que permite que duas ou mais partículas possam ficar conectadas levando a correlações muito fortes entre as propriedades físicas observáveis dos sistemas.²⁵ Outro algoritmo importante é o de Grover, publicado em 1997; trata-se de um algoritmo de busca que permite identificar um item específico numa base de dados não ordenada, com N itens.²⁶

FENÔMENOS QUÂNTICOS E COMPUTAÇÃO QUÂNTICA

A mecânica quântica (MQ) é a base teórica e experimental de vários campos da Química e da Física, incluindo a química computacional e quântica, a física da matéria condensada, do estado sólido, atômica, molecular, de partículas e nuclear.²⁵ Os alicerces da MQ foram estabelecidos durante a primeira metade do século XX por Albert Einstein, Werner Heisenberg, Max Planck, Louis de Broglie, Niels Bohr, Erwin Schrödinger, Max Born, John von Neumann, Paul Dirac, Wolfgang Pauli, Richard Feynman dentre outros.

Assim, a MQ possui aplicações em todas as áreas do conhecimento, incluindo na medicina e na engenharia; é a base da RMN, da energia e dos processos nuclear, do laser e também dos transistores, que é a base da computação clássica.^{2,12,27} O campo de atuação da MQ é muito extenso podendo, inclusive, ser aplicada para desenvolver computadores muito mais rápidos que os computadores atuais, sendo este, o objetivo da CQ.²⁸

Ademais, todas as maneiras de se construir um computador baseiam-se em leis da física e, portanto, são nada mais do que experimentos físicos em princípio. A informação, a transmissão de informação e o processamento de informações são governadas por fenômenos físicos.²⁹ Com o desenvolvimento tecnológico atual, chegamos à necessidade de poucos átomos para representar os bits de informação. Nesse cenário, os fenômenos físicos passam a ser governados pelas leis da MQ, uma vez que a teoria quântica descreve corretamente o comportamento físico de sistemas microscópicos, como átomos e moléculas.

Frente a isso, a CQ é regida pelos fenômenos da MQ.^{1,2,25} De modo que, alguns conceitos como os de estado quântico, o princípio da superposição desses estados, decoerência, paralelismo e emaranhamento quânticos são necessários para o entendimento dos princípios dessa nova classe de computadores.³⁰

Superposição de estados e coerência

Um estado de um sistema clássico, governado pela mecânica newtoniana, é caracterizado por valores bem definidos das grandezas físicas mensuráveis, como por exemplo: posição, velocidade e energia.³¹

Já na MQ, o estado de um sistema num dado instante de tempo pode ser representado de duas formas principais:²⁵

1. O estado é representado por uma função complexa das posições ou dos momentos de cada partícula que compõe o sistema. Essa representação é chamada de função de onda.

2. Também é possível representar o estado por um vetor num espaço vetorial complexo, o espaço de Hilbert.¹⁰ Esta representação do estado quântico é chamada vetor de estado. Devido à notação introduzida por Paul Dirac, tais vetores são usualmente chamados *kets*.³²

Em suma, tanto as funções de onda quanto os vetores de estado (ou *kets*) representam os estados de um dado sistema físico de forma completa e equivalente, uma vez que as leis da MQ descrevem como os vetores de estado e as funções de onda evoluem no tempo. Estes objetos matemáticos abstratos, *kets* e funções de onda, permitem o cálculo da probabilidade de se obter resultados específicos em um experimento concreto.²⁵

Determinar o estado de um sistema quântico corresponde a especificar probabilidades de encontrar determinados valores para as grandezas físicas mensuráveis. Entretanto, existe uma incerteza intrínseca ao sistema. Essa incerteza é descrita matematicamente como uma superposição de estados distintos. Essa superposição corresponderia, a grosso modo, ao sistema estar, ao mesmo tempo, em vários estados clássicos diferentes.³³⁻³⁵

O princípio da superposição contempla a existência de partículas, como por exemplo, fótons e elétrons, em mais de um estado diferente ao mesmo tempo. Sendo assim, um sistema físico existe parcialmente em todos os estados teoricamente possíveis simultaneamente, antes de ser medido. Porém, quando medido ou observado, o sistema se mostra em um único estado.^{10,30,36}

Na realidade, quando se realiza uma medição, chega-se a um valor real que representa o estado da partícula após a medição. Esta operação "colapsa" um estado de superposição em um estado simples, ou seja, o sistema que era composto por diversos estados será reduzido a um dos seus estados elementares possíveis.^{10,36}

Os fenômenos da coerência e decoerência estão intimamente ligados à superposição.^{35,37} Um sistema quântico é dito ser coerente se este está em superposição com seus estados básicos. Por outro lado, decoerência é o processo pelo qual um sistema quântico decai para um estado clássico através de sua interação com o ambiente, ou seja, há uma perturbação no sistema, reduzindo-o a um único estado.^{3,35,38}

Os sistemas geralmente estudados não são isolados, o que nos leva a um dos maiores problemas para construção dos computadores quânticos, a decoerência, ou seja, a distorção do estado quântico devido à interação com o ambiente.^{3,30,38,39}

Paralelismo quântico e algoritmos quânticos

O paralelismo quântico é o método pelo qual um computador quântico é capaz de executar simultaneamente dois ou mais cálculos ao mesmo tempo. Esta é a principal vantagem dos computadores quânticos em relação aos computadores clássicos.³ Este permite aos computadores quânticos avaliarem uma função, $f(x)$, para muitos valores diferentes de x simultaneamente. Diferente dos sistemas clássicos, no qual múltiplos circuitos são necessários, cada um construído para computar uma $f(x)$.^{34 30}

Por meio do paralelismo quântico, um único circuito é empregado para avaliar a função, $f(x)$, para múltiplos valores de x ao mesmo tempo, isso só é possível devido à habilidade de um computador quântico estar em superposição com diferentes estados.^{30,35}

Contudo, este paralelismo não é imediatamente útil, sendo assim a computação quântica requer algo que vá além dele para tornar-se hábil. Ela requer a habilidade para extrair a informação sobre mais de um valor de $f(x)$ da superposição dos estados. Desse modo é necessária a elaboração de algoritmos quânticos que aproveitem o paralelismo.³⁰ Estes algoritmos correspondem a um conjunto de operações unitárias aplicadas sobre os estados, seguidas por medidas de observáveis cuidadosamente escolhidas.^{9,24,40-42}

Com o desenvolvimento da ciência da computação nas últimas décadas e o desenvolvimento dos algoritmos quânticos, se iniciou uma revolução no processamento de dados.⁴³ O computador quântico é uma nova e promissora classe de computadores que é capaz de realizar tarefas que os computadores clássicos não podem resolver dentro de tempo finito,^{13,44} isso porque os algoritmos quânticos permitem a execução de certas tarefas em menos etapas.⁴⁵ Isso é relevante para a criptografia de dados, uma vez que os algoritmos dos

computadores clássicos são incapazes de executar a fatoração dos dados de forma eficiente.⁴⁶ Tendo isso em mente, além do potencial dos computadores quânticos de superar a encriptação comum de dados, eles propiciam segurança absoluta na transferência dos dados, utilizando-se de sistemas emaranhados.⁴⁶

Emaranhamento quântico

O emaranhamento quântico ou entrelaçamento quântico é um fenômeno da MQ onde dois ou mais objetos podem estar de tal modo conectados que uma “face” não pode ser analisada adequadamente sem que a “contraface” seja igualmente afetada, ainda que ambos estejam localizados em dimensões espaciais distintas. De modo que, ao medir o estado de uma das partículas, instantaneamente sabe-se o estado das outras partículas emaranhadas independentemente da distância entre elas.^{25,38} Isso leva a correlações muito fortes entre as propriedades físicas observáveis dos sistemas.²⁵

Essas fortes correlações fazem com que as medidas realizadas num sistema influenciem instantaneamente em outros sistemas que estão emaranhados com ele, sugerindo que alguma influência estaria se propagaria instantaneamente entre os sistemas, apesar da separação entre eles.²⁵

Esse fenômeno é a base para o desenvolvimento de novas tecnologias emergentes, como por exemplo: a criptografia e os computadores quânticos.^{25,30,47}

COMPUTADORES QUÂNTICOS

Computadores quânticos são computadores que armazenam e processam informação em átomos, elétrons ou fótons individuais. Trata-se de computadores que operam no limite definitivo de tamanho, velocidade e potência estabelecido pelas leis da natureza. A implementação de computadores quânticos em larga escala ainda enfrenta grandes dificuldades práticas.^{30,47}

Os primeiros computadores quânticos foram construídos usando RMN-líquido, a qual continua sendo amplamente utilizada neste campo.^{35,48} Além disso, existem outras abordagens

experimentais utilizando partículas quânticas, como os fótons, pontos quânticos, átomos ou íons aprisionados, para construir dispositivos quânticos.^{9,48}

Os *spins* nucleares foram apontados como bons candidatos a bits quânticos em 1993,³ uma vez que eles se encontram bastante isolados do ambiente e seus estados quânticos podem ser facilmente manipulados usando pulsos de RF.^{11,49}

Bits e qubits

Os conceitos fundamentais de um sistema de dois valores foram desenvolvidos por volta de 1850 pelo matemático inglês George Boole.⁵⁰ Em sua obra, a análise matemática da lógica binária foi apresentada originando os fundamentos da eletrônica digital. A lógica booleana é binária, o que significa que o nosso raciocínio classifica as informações (sinais) disponíveis em duas classes: ligado e desligado. Atribuímos ao sinal ligado o símbolo matemático 1 e ao desligado o símbolo 0.²⁵ A álgebra booleana é completamente definida em um conjunto que possui dois elementos (1 e 0), sobre os quais podem ser executadas três operações básicas: produto booleano (correspondente ao operador AND), soma booleana (correspondente ao operador OR) e inversor booleano (correspondente ao operador NOT).^{13,30}

A unidade de informação clássica é o bit, com os valores lógicos “0” ou “1”. Em termos gerais, pode-se dizer que o processamento e manipulação da informação contida num conjunto de bits se reduz a mudar 0 por 1 e vice-versa. Por outro lado, cada uma das duas possibilidades pode acontecer uma de cada vez, sendo impossível ter um transistor, simultaneamente, conduzindo e não conduzindo corrente.^{13,48,51}

Já a mecânica quântica oferece outras possibilidades em termos de associação de dígitos binários graças à propriedade de superposição dos estados quânticos de uma partícula, ou dos estados quânticos de um sistema de partículas.^{16,35}

De maneira similar ao clássico, a unidade de informação quântica é o bit quântico ou *qubit*. Para um *qubit* já não falamos de seus valores, e sim de seus estados, podendo estar em um estado representado por $|0\rangle$ ou no estado representado por $|1\rangle$, ou ainda em qualquer que represente uma superposição entre eles.^{13,16,48,51}

Por exemplo, no caso de um sistema de dois níveis de energia, no qual cada um pode corresponder aos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$, pode-se imaginar que estes estados fazem o papel de um bit clássico.⁵² Entretanto, de acordo com a mecânica quântica, este bit pode estar nos dois

estados ao mesmo tempo, por exemplo, 50% no estado $|0\rangle$ e 50% no estado $|1\rangle$. Assim, este novo bit, o *qubit*, poderia estar nos estados $|0\rangle$, $|1\rangle$, representando os estados ligado e desligado respectivamente, e a combinação linear $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, que, em analogia com os bits clássicos representaria algo como ligado e desligado ao mesmo tempo.³⁰

Isso é expresso pela Equação 1, em que ψ é a função de onda do sistema quântico:

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

Os coeficientes α e β são números complexos e podem satisfazer a condição de normalização $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$.^{48,53}

O poder dos computadores quânticos depende de superposições dos estados quânticos e a possibilidade de aplicar operações lógicas a eles. Por conseguinte, os registros quânticos necessitam de muitos *qubits*, em vez de um único *qubit*.¹³ Se um registro quântico R é composto por N *qubits*, o estado $|\psi\rangle_R$ do registro é uma superposição de todos 2^N estados $|i\rangle$ (Equação 2).⁴⁴

$$|\psi\rangle_R = \sum_{i=0}^{2^N-1} \alpha_i |i\rangle \quad (2)$$

Um registro de dois *qubits*, por exemplo, pode ser encontrado em uma superposição de seus estados $|00\rangle$, $|11\rangle$, $|01\rangle$ e $|10\rangle$.⁵³ Esta última situação é impossível para um bit clássico.

Pelas previsões da mecânica quântica, ao se tentar observar a superposição de estados, ocorrerá a projeção para um dos dois estados, retornando ao caso clássico. Entretanto, enquanto não se observa a superposição de estados do sistema, não implica que não se pode manipulá-los. Desta forma, sistemas quânticos não somente podem representar bits clássicos, como dariam a eles mais possibilidades de combinações durante as suas manipulações. É na natureza quântica do *qubit* e na sua propriedade de superposição de estados que estão fundamentadas as bases da computação quântica.^{13,44,53}

As realizações físicas de um *qubit* são dadas por sistemas quânticos que possuem dois autoestados, como por exemplo: fótons (com seus estados ortogonais de polarização),⁵⁴ uma partícula de *spin* 1/2 em um campo magnético, entre outras.⁴ No caso da RMN, *spins* nucleares com *spins* 1/2, em campos magnéticos, representam os *qubits*.¹⁴

Os *spins* nucleares possuem algumas vantagens para o processamento de informação quântica:¹³

- a. *Spins* 1/2 são os únicos sistemas quânticos cujo espaço de Hilbert é bidimensional e, assim, se comporta exatamente como um *qubit*.
- b. *Spins* nucleares são bem isolados do meio ambiente, preservando assim a informação quântica por muito tempo.
- c. O controle preciso da evolução dos *spins* nucleares por ressonância com RF é bem estabelecido e pode ser implementado em espectrômetros comercialmente disponíveis.

As primeiras implementações bem sucedidas de CQ foram demonstradas por dois grupos em 1997 e foram baseadas em *spins* nucleares em líquidos.^{10,11} Desde então, a RMN tem sido utilizada para implementação de algoritmos quânticos, testando novos conceitos e desenvolvendo técnicas para o controle eficiente dos sistemas quânticos.¹³

Computação quântica *via* ressonância magnética nuclear

O fenômeno da RMN foi descoberto há cerca de 60 anos e se transformou em uma das técnicas espectroscópicas mais usadas e poderosas na caracterização de substâncias químicas, como: determinação de estruturas e dinâmica molecular de sólidos, determinação de propriedades de líquidos e gases, no estudo de moléculas biológicas, na medicina possibilitando gerar imagens do corpo humano para o diagnóstico de doenças, entre outras aplicações.^{12,27,55}

Este vasto campo de abrangência foi alcançado devido a diversos fatores como, por exemplo, o avanço da eletrônica que possibilitou a construção de espectrômetros mais adequados. O trabalho de muitos cientistas no desenvolvimento de diferentes formas de manipulação dos *spins* nucleares, e acima de tudo, o baixo custo e fácil manuseio dos espectrômetros em comparação com aparatos experimentais de outras técnicas. Como consequência destas múltiplas aplicações, a RMN vem se desenvolvendo continuamente desde o seu descobrimento.¹⁴

Atualmente, a RMN pulsada em líquidos é uma técnica que possibilita um tipo particular de computação quântica e é uma das técnicas mais bem sucedidas na implementação de protocolos quânticos em pequena escala.^{30,47} Segundo Surter,¹³ a RMN no estado líquido é, de longe, a técnica mais eficaz para demonstrar o processamento de

informação quântica. Ademais, vem sendo umas das plataformas de maior sucesso^{35,47,56,57} demonstrando controle universal de um grande número de *qubits*.

A grande maioria das implementações foram realizadas em RMN-líquido convencional⁴⁷ e os sistemas podem variar desde onde todos os *spins* pertencem a diferentes espécies nucleares (sistema de *spin* totalmente heteronuclear) e até sistemas com dois ou mais núcleos do mesmo tipo (sistema de *spin* parcialmente homonuclear). Existem muitas implementações possíveis de um *qubit* em CQ e frequentemente utiliza-se um núcleo atômico com *spin* 1/2, como ¹H, que é abordado na grande maioria das implementações de RMN.⁴⁰⁻⁴² Um computador quântico de dois *qubits* pode ser construído a partir de dois núcleos com *spin* 1/2, e assim por diante.

Como há um número limitado de núcleos com *spin* 1/2, entre os quais apenas seis (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si e ³¹P) foram utilizados em experimentos de computação quântica.⁴⁷ Desta forma, apenas pequenos computadores quânticos podem ser totalmente heteronucleares, mas a relativa facilidade em trabalhar com tais sistemas os torna popular para a implementação de tarefas simples. Outros núcleos de *spin* 1/2, como ¹¹⁷Sn e ¹¹⁹Sn poderiam, em princípio, serem também usados. Entretanto, ainda não foram utilizados experimentos de CQ, provavelmente devido aos seus baixos fatores giromagnéticos, baixa abundância natural, bem como a dificuldade na obtenção desses isótopos no mercado.⁴⁷ Têm-se também a dificuldade de obtenção de sondas de RMN capazes de resolver mais do que cinco núcleos simultaneamente e a disponibilidade de sondas sensíveis para combinações nucleares específicos (tais como ¹H, ¹³C e ¹⁵N). Esses fatores, em certa medida determinaram a escolha dos sistemas de *spin* utilizados até agora.⁴⁷

O ácido 3-bromo-2,4,5-trifluorobenzóico, por exemplo, foi utilizado para o registro quântico de um sistema de 4 *qubits*.⁵² Negrevergne e colaboradores desenvolveram registros quânticos com 12 *qubits* via RMN no estado líquido empregando os núcleos ¹³C e ¹⁵N da *l*-histidina.²⁸ Os experimentos iniciais foram todos feitos usando líquidos isotrópicos.²⁸ Entretanto, espera-se ampliar esse número de *qubit* na CQ utilizando a RMN e para isso a molécula utilizada deve cumprir condições como deslocamentos químicos (δ) grandes e apropriadamente dispersos, constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*, bem como um longo tempo de relaxação (T).⁵⁸

Deslocamento químico e a excitação seletiva

Para a computação quântica por RMN, assim como em experimentos usuais de RMN, é possível implementar portas lógicas aplicando-se pulsos de RF nas frequências de ressonância do sistema,³ e a manipulação individual dos *qubits* só é possível se as frequências forem suficientemente separadas.¹² Entretanto, em contraste com experimentos de RMN convencionais, não é suficiente simplesmente excitar seletivamente um *spin*; é também essencial que os outros *spins* permaneçam completamente não afetados.^{3,47}

Pode ser a excitação seletiva uma das maiores dificuldades para construir grandes computadores quânticos usando a RMN em amostras líquidas.¹² A possibilidade de se implementar portas lógicas em computação quântica por RMN baseia-se na possibilidade de manipular *qubits* individualmente.^{12,40,47}

Com pequenos sistemas de *spin*, isto é razoavelmente simples de se conseguir, mas com sistemas maiores pode tornar-se bastante difícil. Aumentar o número de *spins* não somente aumenta o número de multipletos, mas também aumenta a largura de cada multipletos, introduzindo mais acoplamentos *spin-spin*.^{12,47}

Como cada um dos passos computacionais depende da manipulação seletiva dos *qubits* (*spins* nucleares) através de suas frequências de Larmor,^{9,12,30} seria desejável que as diferenças entre essas frequências fossem as maiores possíveis. Neste sentido, os sistemas de *spins* heteronucleares e os sistemas com um grande delta de deslocamento químico oferecem vantagens. Como as frequências de RMN de núcleos distintos são muito diferentes, é mais fácil conseguir seletividade dos núcleos, e assim a seletividade do *spin*. Infelizmente, esta vantagem é limitada porque o número de núcleos apropriados é pequeno. Os mais comuns são: ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F e ³¹P.⁴⁷

A interação de um spin nuclear com um campo magnético resulta em $2I + 1$ níveis de energia com espaçamentos iguais de unidade \hbar . A primeira interação que mencionaremos está relacionada com o deslocamento químico (δ), um dos parâmetros fundamentais da RMN. Os espectros de RMN são obtidos monitorando-se transições de spin nuclear sofridas por núcleos atômicos submetidos a um campo de indução magnética. O δ está diretamente relacionado com a frequência da radiação absorvida por um núcleo ao sofrer esse processo. Essa frequência (ν) depende, por sua vez, da intensidade do campo de indução magnética, B_0 , a que o núcleo se encontra submetido (Equação 3):

$$v = \frac{\gamma}{2\pi} |\vec{B}_0| \quad (3)$$

em que γ é a chamada constante magnetogírica, que depende exclusivamente do núcleo monitorado.⁵⁹

Entretanto, em um espectrômetro de RMN, os núcleos presentes em uma amostra não estão efetivamente submetidos a este campo. Isso acontece porque, quando submetidos a \vec{B}_0 , os elétrons interagem com o campo aplicado e, dessa maneira, eles mesmos passam a criar um campo magnético induzido \vec{B}' (toda a carga elétrica em movimento cria um campo de indução magnética), cuja intensidade é proporcional a do campo externo \vec{B}_0 (Equação 4):⁶⁰

$$|\vec{B}| = \sigma |\vec{B}_0| \quad (4)$$

em que a constante de proporcionalidade entre $|\vec{B}|$ e $|\vec{B}_0|$ é chamada constante de blindagem e designada por σ . Como consequência, os núcleos estão expostos a um campo efetivo um pouco menor que o campo externo (Equação 5).

$$|\vec{B}| = |\vec{B}_0| - |\vec{B}'| = |\vec{B}_0| - \sigma |\vec{B}_0| \Leftrightarrow |\vec{B}_0|(1 - \sigma) \quad (5)$$

A constante de blindagem σ expressa os fatores de blindagem magnética do núcleo em relação ao ambiente eletrônico que o circunda.⁶¹ (Equações 4 e 5). Essa relação é representada pelo deslocamento químico δ . Quanto mais blindado ou protegido, menor será o deslocamento químico.⁶² O δ é um número pequeno e adimensional, geralmente expresso em partes por milhão (ppm) (Equação 6).

$$\delta = \sigma_{referência} - \sigma_{núcleo} \quad (6)$$

A partir de argumentos mecânico-quânticos, é possível expressar a constante de blindagem σ como uma combinação linear de vários termos, de acordo com a Equação 7.⁶³

$$\sigma = \sigma_{dia}^{AA} + \sigma_{para}^{AA} + \sum_{B \neq A} \sigma^{AB} + \sigma' \quad (7)$$

Na Equação 7, a primeira parcela σ_{dia}^{AA} , representa a chamada contribuição diamagnética para a blindagem nuclear e está intimamente associada à simetria da nuvem eletrônica ao redor do núcleo.⁶⁴ A nuvem eletrônica passa a executar um movimento de rotação ao redor do núcleo quando é submetida ao campo de indução magnética externa, de forma tal que é criado um campo magnético que se opõe ao campo aplicado, tendo como efeito líquido a blindagem do núcleo. Trata-se da parcela mais importante nos deslocamentos químicos de hidrogênio, em que a nuvem eletrônica tem uma simetria bastante próxima da esférica e correlaciona-se bem com a eletronegatividade do grupo vizinho. A fórmula de Lamb⁶⁴ para a contribuição diamagnética e dada pela Equação 8.

$$\sigma_{dia} = \frac{e^2 \mu_0}{3m_e} \int_0^\infty \rho_e r dr \quad (8)$$

A Equação 8 mostra que a constante de blindagem diamagnética é uma função da densidade eletrônica (ρ_e) e da sua distribuição ao redor do núcleo, é originada nos elétrons das camadas internas. Ademais, como é do nosso conhecimento, diversos outros fatores devem afetar os elétrons e sua distribuição no átomo, especialmente a existência de ligações químicas e os efeitos do meio onde se encontram os átomos ou as moléculas. Sabe-se que a chamada constante de blindagem, σ , é uma quantidade de alta complexidade, visto que ela, por definição, deve incluir todos os efeitos no deslocamento químico do núcleo atômico que sejam de origem eletrônica.

O segundo termo da Equação 7, σ_{para}^{AA} , é referente à contribuição paramagnética, que é a parcela mais importante para deslocamentos químicos de núcleos como ^{13}C e núcleos pesados como, por exemplo, o ^{195}Pt .⁶² A correção paramagnética, σ_p , está relacionada com os elétrons de valência e as ligações químicas e é representada pela chamada equação de Ramsey (Equação 9) em coordenadas esféricas:^{65,66}

$$\sigma_p = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Delta E} \langle \Psi_0 \left| \sum_{j,k} \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2}{\partial \theta_j \partial \theta_k} \right| \Psi_0 \rangle \quad (9)$$

Na Equação de Ramsey,⁶⁶ Ψ_0 é a função de onda eletrônica no estado fundamental, ΔE é a energia média de excitação eletrônica referente ao estado fundamental e r é a distância

média do orbital em relação ao núcleo. Neste caso, como a blindagem é inversamente proporcional a ΔE , o efeito é mais importante em núcleos com mais elétrons.

O terceiro termo da Equação 7, $\sum_{B \neq A} \sigma^{AB}$, representa as contribuições interatômicas para os deslocamentos químicos, ou seja, a contribuição de grupos vizinhos. Aqui se destacam os clássicos efeitos de anisotropia dos átomos pesados, dos grupos carbonila e nitrila e das correntes de anel presentes em compostos aromáticos. O último termo, σ' , engloba todos os fatores intermoleculares que afetam os deslocamentos químicos, especialmente os efeitos do solvente.⁶³

Além do parâmetro de RMN citado acima, outro parâmetro é importante para a CQ utilizando a RMN, uma molécula *qubit* deve apresentar uma constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*.⁵⁸ Sendo este acoplamento responsável por promover a interação entre os qubits individuais no processamento da informação quântica via RMN.^{9,13,14,67}

Constante de acoplamento (J): acoplamentos dipolo-dipolo e escalar *spin-spin*

No caso em que vários *spins* nucleares interagem entre si nas moléculas, existem dois mecanismos distintos de interação. O primeiro é a interação magnética dipolo-dipolo. Esta interação é inversamente proporcional (em magnitude) ao cubo da distância entre os dois núcleos e depende da orientação relativa dos *spins* nucleares. Este acoplamento tipo dipolo-dipolo se produz entre *spins* na mesma molécula (caso intramolecular) e entre *spins* em moléculas distintas (caso intermolecular).^{68,69} No entanto, quando as moléculas estão dissolvidas em um líquido, todos os acoplamentos dipolares têm em média um valor igual a zero.⁶⁸

O segundo mecanismo de interação entre *spins* é o conhecido como acoplamento escalar *spin-spin* ou acoplamento-J. Esta interação é mediada pelos elétrons que são compartilhados (em ligações químicas) entre os átomos na molécula. A magnitude deste acoplamento depende do elemento e do isótopo do núcleo considerado.⁶⁸ A constante de acoplamento J é um importante parâmetro em RMN, pois fornece valiosas informações em relação às ligações químicas, sendo amplamente utilizada em estudos conformacionais.⁷⁰⁻⁷⁴

J pode ser entendida como a medida da intensidade da interação entre dois núcleos magnéticos. É importante destacar que essa medida independe do campo aplicado, sendo

assim, um acoplamento medido em um aparelho com campo magnético de 7,04 T, em que o hidrogênio ressoa em 300 MHz, será o mesmo se medido em um aparelho com um campo magnético de 9,39 T, em que o hidrogênio ressoa em 400 MHz. A constante de acoplamento é dependente da ligação química, em outras palavras, seu mecanismo de transmissão é dependente da densidade eletrônica presente no caminho do acoplamento.^{27,75}

Cálculos de química quântica para estimar as constantes de acoplamento podem aumentar substancialmente o entendimento do mecanismo de transmissão dos mesmos.⁷⁶ Obter precisão nesse tipo de cálculo é uma tarefa complexa, uma vez que, na teoria não relativística de Ramsey⁷⁶ existem quatro contribuições que descrevem o valor teórico da constante de acoplamento escalar *spin-spin*: o termo diamagnético *spin-órbita* (DSO), o paramagnético *spin-órbita* (PSO), o *spin* dipolar (SD) e o termo de contato de Fermi (FC),⁷⁷⁻⁷⁹ como mostra a Equação 10:⁸⁰

$$J^{AB} = {}^{FC}J_{AB} + {}^{SD}J_{AB} + {}^{DSO}J_{AB} + {}^{PSO}J_{AB} \quad (10)$$

Os termos FC e SD representam a interação do *spin* nuclear com os *spins* dos elétrons em torno do núcleo, ao passo que as contribuições *spin-órbita* paramagnética (PSO) e diamagnética (DSO) descrevem a interação do *spin* nuclear com o momento angular orbital dos elétrons.⁸¹

Um segundo fato é que os termos FC e SD envolvem perturbações em estado excitado triplete, o que requer uma descrição flexível da estrutura eletrônica molecular. Finalmente, para que um cálculo descreva com precisão o termo FC, é necessário que descreva com precisão a densidade eletrônica próxima ao núcleo atômico (elétrons nos orbitais s). Por estes motivos, o cálculo da constante de acoplamento J para grandes sistemas moleculares ainda é um grande desafio para a química computacional.^{69,75}

Nos primeiros cálculos *ab initio* de constantes de acoplamento nuclear indireta *spin-spin*, a contribuição do operador FC foi descrita como sendo dominante. Entretanto, aplicações recentes têm mostrado que o tamanho da contribuição depende fortemente da molécula em estudo e que, em princípio, nenhum dos termos pode ser descartado, o que aumenta a necessidade de maiores esforços computacionais.⁶⁹

A constante de acoplamento escalar *spin-spin* é dada pela segunda derivada da energia eletrônica⁸² e o valor dessa constante pode ser obtido utilizando-se a teoria padrão de segunda ordem com uma estrutura não-relativística:^{75,81}

$$J_{KL}^{\text{DSO}} = \frac{1}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{a=x,y,z} \langle \Psi_0 | (\hat{O}_{KL}^{\text{DSO}})_{\alpha\alpha} | \Psi_0 \rangle \quad (11)$$

$$J_{KL}^A = \frac{2}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{a=x,y,z} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | (\hat{O}_K^A)_{\alpha} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | (\hat{O}_L^A)_{\alpha} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (12)$$

Em que, A indica os termos FC, SD ou PSO e $\hat{O}_{KL}^{\text{DSO}}$ e \hat{O}_K^A os operadores para cada termo, que são definidos como:

$$(\hat{O}_{KL}^{\text{DSO}})_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \sum_i \frac{\vec{r}_{iL} \cdot \vec{r}_{iK} - (\vec{r}_{iL})_{\alpha} (\vec{r}_{iK})_{\alpha}}{|\vec{r}_{iK}|^3 |\vec{r}_{iL}|^3} \quad (13)$$

$$(\hat{O}_K^{\text{PSO}})_{\alpha} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e \hbar}{m_e} \sum_i \frac{(\vec{l}_{iK})_{\alpha}}{|\vec{r}_{iK}|^3} \quad (14)$$

$$(\hat{O}_K^{\text{FC}})_{\alpha} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi g_e e \hbar}{3m_e} \sum_i (\vec{s}_i)_{\alpha} \delta(\vec{r}_{iK}) \quad (15)$$

$$(\hat{O}_K^{\text{SD}}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e e \hbar}{2m_e} \sum_i \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iK})(\vec{r}_{iK})_{\alpha} - \vec{r}_{iK}^2 (\vec{s}_i)_{\alpha}}{|\vec{r}_{iK}|^5} \quad (16)$$

Em que γ_K é a razão magnetogírica do núcleo K; $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$ é a diferenciado vetor posição do elétron i e o núcleo K; \vec{s}_i é o operador de *spin* do elétron i e, $\vec{l}_{iK} = \vec{l}_i$ (\vec{R}_K) é o operador momento angular orbital do elétron i com respeito à posição do núcleo K (unidade SI) e δ é a função delta de Dirac.^{69,75,81}

Para processar a informação quântica *via* RMN é necessário que haja o controle do acoplamento entre os *spins* (*qubits*). A agitação molecular aleatória no líquido permite que se desconsidere o acoplamento intermolecular, mas não o acoplamento intramolecular.⁶⁸ Ademais, é necessário que os núcleos sejam distintos, de maneira que os *qubits* possam ser

abordados separadamente em relação a algum tipo de interação *spin-spin*. Isto é facilmente obtido através da utilização de núcleos não equivalentes em uma molécula.^{13,47}

Uma molécula *qubit* deve apresentar uma constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*.⁵⁸ Sendo este acoplamento o responsável por promover a interação entre os qubits individuais no processamento da informação quântica via RMN.^{9,13,14,67}

Jones⁴⁷ cita algumas moléculas já estudadas para a implementação da CQ, como citosina, uracil e 2,3-dibromotiofeno (*spins* HH). Clorofórmio, benzeno e dimetilformamida (*spins* HC), 5-fluorouracil (*spins* HF) todos para computador quântico de 2 bits. 4-fluoro-7-nitro-benzofurano (*spins* HHH), tricloroetano (*spins* HCC), alanina (*spins* CCC), bromotrifluoroetano (*spins* FFF) para computador quântico de 3 *qubits*. 1-cloro-2-nitrobenzeno (*spins* HHHH), alanina (*spins* HCCC), glicina (*spins* HNCC), 3-cloro-2,4,5,6-tetrafluoropiridina, para computador quântico de 4 *qubits*. 2,4,5-trifluorobenzonitrila (*spins* HHFFF) para computador quântico de 5 *qubits*. Inosina (*spins* HHHHHH) para computador quântico de 6 *qubits*; e, ácido crotrônico (*spins* HHHCCCC) e complexo de pentafluorobutadienil (*spins* CCFFFFFF) para computador quântico com 7 *qubits*.

Em complemento ao exposto, uma das primeiras análises que deve ser feita em um sistema ao qual se deseja fazer alguma implementação de computação quântica, é sobre o tempo de coerência dos *spins*, que está relacionado ao tempo de relaxação que, por sua vez, está relacionado à constante de acoplamento hiperfino.

Tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2)

Em uma amostra, os *spins* inevitavelmente se acoplam às suas vizinhanças, de forma que se perturbado por alguma ação externa, tal como pulsos de RF, o sistema sempre retornará ao equilíbrio após certo intervalo de tempo. Este fenômeno é chamado de “relaxação”.⁸³

Assim, remetendo à evolução temporal do sistema, as interações entre os *spins* em uma amostra e sua vizinhança são, em RMN, caracterizadas por dois parâmetros chamados de tempos de relaxação longitudinal (*spin-rede*) e transversal (*spin-spin*), T_1 e T_2 , respectivamente. O tempo de relaxação T_1 representa uma escala de tempo para as interações entre os *spins* nucleares e a rede, formada por elétrons atômicos. T_2 é uma escala de tempo para que as interações entre os *spins* levem a um “equilíbrio interno” entre eles.

A Equação 17 mostra o tempo de relaxação T_1 induzida por íons paramagnéticos em solução aquosa.⁸⁴⁻⁸⁶

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \cong \frac{1}{15} \frac{S(S+1)g_e^2\beta^2g_N^2\beta_N^2}{\hbar^2 r^6} + \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \left[\frac{2\tau_e}{1+(\omega_I\tau_e)^2}\right] \quad (17)$$

O tempo de relaxação (T_1) depende do *spin* eletrônico total do íon metálico (S), dos fatores eletrônicos do elétron livre e do núcleo (g_e e g_N , respectivamente), do magnéton de Bohr e nuclear (β e β_N , respectivamente), da constante de acoplamento hiperfino (A), da distância entre o próton e o íon metálico (r), da frequência de Larmor do próton (ω_I), e do tempo de correlação τ_e , que caracteriza o tempo de correlação rotacional interno das moléculas.⁸⁴⁻⁸⁶ R_1 é a taxa de relaxação longitudinal.

A Equação 18 mostra o tempo de relaxação T_2 induzida por íons paramagnéticos em solução aquosa.⁸⁴⁻⁸⁶

$$R_2 = \frac{1}{T_2} \cong \frac{1}{15} \frac{S(S+1)g_e^2\beta^2g_N^2\beta_N^2}{\hbar^2 r^6} + \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \left[\tau_C + \frac{\tau_C}{1+(\omega_S\tau_e)^2}\right] \quad (18)$$

Em que R_2 é a taxa de relaxação transversal, ω_S é a frequência de Larmor do elétron e τ_C é o tempo de correlação rotacional total da molécula, caracterizado pela taxa de variação das interações dos íons entre o metal e os prótons vizinhos. As outras constantes da Equação 18 já foram mostradas e explicadas na discussão da Equação 17.⁸⁴⁻⁸⁶

A constante de acoplamento hiperfino (A) pode ser separada em isotrópica (HFCC ou A_{iso}) e três constantes de acoplamento anisotrópica (SD), T_{xx} , T_{yy} e T_{zz} , em que $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$.⁶⁹ A_{iso} é originada do deslocamento do elétron desemparelhado sobre o núcleo. O resultado da interação hiperfina isotrópica é a produção, pelo núcleo, de um campo local que atua sobre o elétron, assim a estrutura hiperfina está associada ao acoplamento entre o spin eletrônico e o spin nuclear. Já a interação dipolar entre os *spins* do elétron e os do núcleo, é direcional e, portanto, anisotrópica (A_{SD}).⁸⁷

É possível calcular “A” teoricamente, usando softwares capazes de calcular propriedades espectroscópicas como o acoplamento A_{iso} , com e sem efeitos relativísticos. Os cálculos usando os efeitos relativísticos são importantes para átomos com um volume atômico

grande.⁸⁷ Para os cálculos sem efeitos relativísticos, a constante de acoplamento hiperfino é dada por duas contribuições, como mostra a Equação 19.⁸⁷

$$A = A_{\text{iso}} + A_{\text{SD}} \quad (19)$$

Em que, A_{iso} representa o contato isotrópico e o A_{SD} representa o contato anisotrópico, já mencionados acima. Os componentes anisotrópicos só são significativos em amostras ordenadas onde as moléculas são orientadas pelo campo externo estático, portanto, geralmente o contato anisotrópico é igual a zero. Então, podemos representar a Equação 19 de uma forma mais simples, $A_{\text{iso}} = A_{\text{FC}}$.⁶⁹

Os parâmetros da constante de acoplamento hiperfino descrevem as interações dos elétrons desemparelhados com núcleos magnéticos. Essas interações são caracterizadas pelo acoplamento isotrópico, representado pelo Contato de Fermi (FC), e estão relacionados com as densidades de spin dos núcleos, representado pela Equação 20.⁶⁹

$$A_{\text{iso}} = \frac{4\pi}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_z \rangle^{-1} \rho_N^{\alpha-\beta} \quad (20)$$

Em que: β_e é o magnéton de Bohr, β_N é o magnéton nuclear, g_e fator eletrônico do elétron livre (valor igual á 2,00231931), g_N valor do núcleo, $\langle S_z \rangle$ valor esperado da componente z do *spin* eletrônico global e $\rho_N^{\alpha-\beta}$ densidade de rotação na posição do núcleo N.⁶⁹

A importância destes tempos para a CQ via RMN está no fato de que tais interações levam à destruição da coerência dos estados quânticos, e, portanto destroem o processo computacional, que depende crucialmente da manutenção desta coerência.⁸³ De acordo com o exposto, o tempo de relaxação está relacionado com a constante de acoplamento hiperfino A_{iso} ($\frac{1}{T} \propto A$).⁸⁶ Por conseguinte, para o processamento da informação quântica *via* RMN é preferível que o *qubit* apresente uma baixo valor de A_{iso} , ou seja, um alto tempo de relaxação (T). Nos líquidos, estes tempos podem chegar a vários segundos e aumentam a baixas temperaturas, devido ao decréscimo da agitação térmica.⁶⁸

Como regra geral, um algoritmo quântico poderá ser implementado num computador quântico *via* RMN somente quando o seu tempo de execução for menor do que os tempos de relaxação dos *qubits* usados, uma vez que ocorre a decoerência após esse tempo.⁵⁶ Os núcleos de *spin* 1/2, tais como ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F e ³¹P, possuem tempos de relaxação muito longos em

uma solução líquida (na escala de tempos característicos da RMN) da ordem de centenas de milissegundos até segundos, o suficiente para que centenas de etapas computacionais possam ser executadas.⁸⁸

Química computacional e computação quântica

A Química Computacional é o ramo do conhecimento químico que faz uso de métodos baseados em computadores para compreensão e previsão do comportamento de sistemas moleculares.⁸⁹⁻⁹² Esse campo da química passou a ganhar mais espaço em 1964-65 quando Kohn, Sham e Hohenberg formalizaram a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – do inglês, *Density Functional Theory*).^{93,94}

O enorme progresso da Química Computacional nas últimas décadas contribuiu para o desenvolvimento de diversas áreas da química, muitas ideias da química moderna resultaram da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos.⁹⁰ Assim, a química quântica tem se tornado uma área de interesse multidisciplinar, tendo encontrado aplicação em diferentes áreas da ciência, sendo possível, como já citado ao longo desse texto, auxiliar no aprimoramento da CQ, por meio da otimização das moléculas *qubits*.

Para exemplificar a utilidade e versatilidade da Química Computacional no cenário da CQ é exposto, a seguir, exemplos de como cálculos teóricos podem ser realizados e assim prever os valores de parâmetros de RMN, por exemplo J , δ , e A , que são importantes para CQ. Além disto, é possível, por meio de cálculos teóricos, desenvolver novas moléculas *qubits* ou propor modificações que otimize as já utilizadas.

Em 2016, Khurana, Unnikrishnan e Mahesh⁹⁵ propuseram uma maneira conveniente de se manter a coerência quântica em sistemas multi-*spin*. Eles utilizaram Trimetilfosfito (TMF) (Figura 1) para propor um sistema quântico com 10 *qubits*, utilizando como *qubits* o núcleo ^{31}P central e os nove núcleos de ^1H circundantes ($J_{\text{PH}} = 11 \text{ Hz}$).

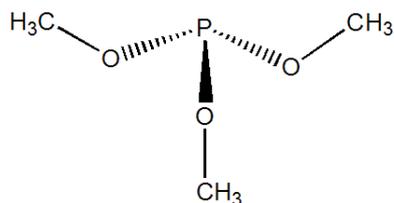


Figura 1. Trimetilfosfito (TMF)

O valor teórico da constante de acoplamento *spin-spin* entre os átomos *qubits* utilizados, ^{31}P e ^1H (J_{PH}) do TMF, pode ser prevista por intermédio de métodos computacionais como, por exemplo, a DFT (para mais detalhes leia Morgon e Custodio).⁹³ Assim como é possível pressupor os valores de deslocamento químico (δ) e da constante de acoplamento hiperfino (A_{iso}) dos átomos *qubits* ^{31}P e ^1H . Estes são os três parâmetros de RMN importantes no que diz respeito ao processamento da informação quântica, como já citado no decorrer do trabalho. De fato, cálculos baseados na DFT, com a escolha adequada do funcional, são capazes de fornecer valores precisos para muitas propriedades de RMN.^{96,97}

Tendo em vista a importância de parâmetros espectroscópicos de RMN para o desenvolvimento de novas moléculas candidatas para o emprego na CQ, cálculos utilizando o método DFT, foram realizados no presente trabalho para a molécula de Trimetilfosfito (TMF) (Figura 1), utilizada como *qubit* por Khurana, Unnikrishnan e Mahesh.⁹⁵

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos no programa Gaussian 09.⁹⁸ A molécula de estudo foi otimizada no vácuo, utilizando o funcional B3LYP e a função de base 6-31++G(d,p), que foi o nível teórico empregado por Ramanathan.⁹⁹

J_{PH} foi calculada para a geometria otimizada, utilizando o nível de teoria DFT com o funcional $\omega\text{B97X-D}$ e a função de base aug-cc-pVTZ, que foi o nível teórico estudado por Pudasaini.¹⁰⁰

Para obtenção do valor teórico do deslocamento químico dos átomos é necessário que se faça a conversão da blindagem magnética (σ), obtida por meio do cálculo, em δ teórico.

O valor teórico do δ ^{31}P , em relação à referência H_3PO_4 85% aquoso, é obtido por meio da Equação 21, onde: $\delta(\text{P, TMF})$ é o deslocamento químico teórico do ^{31}P do TMF, $\sigma(\text{P, PH}_3)$ é a σ do fósforo na molécula de PH_3 (calculada nas mesmas condições da σ do TMF), $\sigma(\text{P, TMF})$ é a blindagem magnética calculada do ^{31}P do TMF e $-266,1$ ppm é o deslocamento químico do fósforo do PH_3 na fase gasosa¹⁰¹.

$$\delta(\text{P, TMF}) = \sigma(\text{P, PH}_3) - \sigma(\text{P, TMF}) - 266,1 \text{ ppm} \quad (21)$$

A blindagem magnética (σ) foi calculada, para a geometria otimizada, utilizando o método GIAO (*gauge including atomic orbitals*) por meio do nível teórico PBE1PBE/6-31++G(d,p) (estudado por Alipour).¹⁰²

A constante de acoplamento hiperfino (A_{iso}) foi calculada para a geometria otimizada, utilizando o nível de teoria DFT com o funcional B3LYP e a função de base cc-pVTZ.¹⁰³

O valor teórico encontrado para J_{PH} para o TMF foi de 11,5 Hz, que é bem próximo ao valor experimental apresentado por Khurana, Unnikrishnan e Mahesh.⁹⁵ Já para o deslocamento químico dos átomos *qubits*, os valores teóricos encontrados foram 3,0 ppm para o δ ^1H e 180,5 ppm para o δ ^{31}P . Considerando a grande faixa de deslocamento químico do fósforo¹⁰⁴ o valor encontrado é bastante acurado, sendo o valor experimental 140,5 ppm¹⁰⁵. O valor experimental para o δ ^1H 3,5 ppm¹⁰⁵. Para a constante de acoplamento hiperfino (A_{iso}) o valor teórico obtido com o nível de teoria adotado foi 1,4 MHz para o ^1H e 1093,0 MHz para o ^{31}P .

A molécula de TMF apresenta condições favoráveis à implementação da CQ, uma vez que permitiu aos autores Khurana, Unnikrishnan e Mahesh⁹⁵ explorarem a coerência de um sistema com 10 *qubits*, promovendo estudos úteis para a compreensão da física do ruído quântico, bem como para projetar maneiras de suprimir a decoerência. Os autores citam que uma melhor compreensão do ruído e sua supressão é crucial não só para a realização física de dispositivos quânticos, mas também para aplicações espectroscópicas gerais.⁹⁵

Os valores teóricos encontrados por meio das metodologias de cálculo exemplificadas nesse trabalho evidenciaram e confirmaram que a TMF ou pode ser empregada com molécula *qubit* na CQ. Apresentando um valor apreciável de J , valores de deslocamento químico distantes e um valor de A_{iso} relacionado ao tempo de relaxação (Equações 17 e 18), que, de acordo com o artigo de Khurana, Unnikrishnan e Mahesh,⁹⁵ é suficiente para a implementação dos passos computacionais. A concordância entre os valores experimentais reportados e os valores teóricos dos parâmetros de RMN calculados, bem como a previsão, de que a dimensão dos mesmos, é adequada para o processamento de informação quântica via RMN, deixa evidente que a Química Computacional pode ser uma ferramenta promissora para o desenvolvimento da CQ, podendo alavancar as pesquisas de novas moléculas *qubits*.

CONCLUSÃO

A Ressonância Magnética Nuclear despontou como uma das técnicas experimentais mais promissoras para a implementação de protocolos de computação quântica. O controle preciso e acurado sobre os momentos magnéticos dos núcleos abriu caminho para a RMN ser usada como meio de se manipular informações usando as regras da mecânica quântica. Ademais, o isolamento dos *spins* nucleares e consequentes longos tempos de relaxação, combinados com a perfeita dinâmica implementada pelos pulsos de radiofrequência, levaram à realização de importantes estudos na área.

Ao longo da última década, desenvolveram-se registros quânticos com até 12 *qubits*, via RMN no estado líquido. Entretanto, com o intuito de ampliar esse número de *qubit* na CQ utilizando a RMN a molécula utilizada deve cumprir condições como: a) Deslocamentos químicos (δ) grandes e apropriadamente dispersos, tornando possível a implementação de portas lógicas aplicando-se pulsos de RF nas frequências de ressonância do sistema e assim, a manipulação individual dos *qubits*; b. constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*, uma vez que esta é responsável por promover a interação entre os *qubits* individuais no processamento da informação quântica, e; c) um longo tempo de relaxação (T), de modo que a coerência dos estados superpostos seja mantida durante o processamento quântico e a informação não seja destruída. O tempo de relaxação está relacionado com a constante de acoplamento hiperfino $A_{\text{iso}} \left(\frac{1}{T} \propto A \right)$.

O demasiado progresso da Química Computacional nas últimas décadas contribuiu para o desenvolvimento de diversas áreas da química, onde muitas ideias da Química moderna resultam da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos. Assim, a Química Quântica tem se tornado uma área de interesse multidisciplinar, podendo, inclusive, auxiliar no aprimoramento da CQ, por meio da otimização das moléculas *qubits*. A utilidade e versatilidade da Química Computacional no cenário da CQ se encontram no fato de que cálculos teóricos podem ser realizados prevendo valores de parâmetros de RMN que são importantes para CQ, como J , δ , e A_{iso} . Diante do exposto, fica evidenciado que o estudo teórico de parâmetros de RMN pode ser uma promissora ferramenta no âmbito da CQ. Assim, no que se diz respeito as moléculas promissoras para o processamento da informação quântica via RMN, é possível otimizá-las e até mesmo propor novas estruturas que atendam as condições ótimas para que possam ser utilizadas como *qubit*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro desta pesquisa e UFLA para infraestrutura e encorajamento neste trabalho. Este trabalho também foi apoiado pelo projeto Excelência FIM.

REFERÊNCIAS

1. Montanaro, A.; *NPJ Quantum Information* (2016), doi: 10.1038/npjqi.2015.23.
2. Criger, B.; Passante, G.; Park, D.; Laflamme, R.; *Philosophical Transactions of the Royal Society, A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* (2012), doi: 10.1098/rsta.2011.0352.
3. Lloyd, S.; *Science* (1993), doi: 10.1126/science.261.5128.1569.
4. DiVincenzo, D. P.; *Science* (1995), doi: 10.1126/science.270.5234.255.
5. Feynman, R. P.; *Foundations of Physics* (1986), doi: 10.1007/bf01886518.
6. Bennett, C. H.; *International Journal of Theoretical Physics* (1982), doi: 10.1007/bf02084158.
7. Warburton, R. J.; *Nature Materials* (2013), doi: 10.1038/nmat3585.
8. Forgeron, M. A. M.; Gee, M.; Wasylshen, R. E.; *The Journal of Physical Chemistry A* (2004), doi: 10.1021/jp040034j.
9. Ladd, T. D.; Jelezko, F.; Laflamme, R.; Nakamura, Y.; Monroe, C.; O'Brien, J. L.; *Nature* (2010), doi: 10.1038/nature08812.
10. Cory, D. G.; Fahmy, A.; Havel, T.; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1997), doi: 10.1073/pnas.94.5.1634.
11. Gershenfeld, N. A.; Chuang, I. L.; *Science* (1997), doi: 10.1126/science.275.5298.350.
12. Bulnes, J. D.; Bonk, F. A.; Sarthour, R.; de Azevedo, E.; Freitas, J.; Bonagamba, T.; Oliveira, I.; *Brazilian Journal of Physics* (2005), doi: 10.1590/S0103-97332005000400006
13. Suter, D.; Mahesh, T. S.; *The Journal of Chemical Physics* (2008), doi: 10.1063/1.2838166.
14. Cory, D. G.; Laflamme, R.; Knill, E.; Viola, L.; Havel, T. F.; Boulant, N.; Boutis, G.; Fortunato, E.; Lloyd, S.; Martinez, R.; Negrevergne, C.; Pravia, M.; Sharf, Y.; Teklemariam, G.; Weinstein, Y. S.; Zurek, W. H.; *Fortschritte der Physik* (2000), doi: 10.1002/1521-3978(200009)48:9/11<875::AID-PROP875>3.0.CO;2-V.
15. de Azevedo, E. R.; Bonk, F. A.; Bonagamba, T. J.; *Introdução à Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*, 1th ed., Rio de Janeiro, 2004.
16. Schumacher, B.; *Physical Review A* **1995**, 51, 2738.

17. Guo, X.; Silva, S. R. P.; Ishii, T.; *Applied Physics Letters* (2008), doi: 10.1063/1.2965807.
18. Landauer, R.; *IBM J. Res. Dev.* **1961**, 5, 183.
19. Bennett, C. H.; *IBM Journal of Research and Development* (1973), doi: 10.1147/rd.176.0525.
20. Benioff, P.; *Journal of Statistical Physics* (1982), doi: 10.1007/bf01342185.
21. Benioff, P.; *Journal of Statistical Physics* (1980), doi: 10.1007/bf01011339.
22. Feynman, R. P.; *International Journal of Theoretical Physics* (1982), doi: 10.1007/BF02650179.
23. Deutsch, D.; *Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* (1985), doi: 10.1098/rspa.1985.0070.
24. Shor, P. W.; *Proc. 35th Annu. Symp. on Found. of Computer Science* (1994), doi: 10.1109/SFCS.1994.365700.
25. Dieks, D.; *Entropy* (2016), doi: 10.3390/e18010026.
26. Grover, L.; *Physical Review Letters* (1997), doi: 10.1103/PhysRevLett.79.325.
27. Mitchell, T. N.; Costisella, B.; *NMR - From spectra to Structures: An Experimental Approach*, 2th ed., Springer: Berlin, 2004.
28. Negrevergne, C.; Mahesh, T. S.; Ryan, C. A.; Ditty, M.; Cyr-Racine, F.; Power, W.; Boulant, N.; Havel, T.; Cory, D. G.; Laflamme, R.; *Physical Review Letters* (2006), doi: 10.1103/PhysRevLett.96.170501.
29. Landauer, R.; *Physics Letters A* (1996), doi: 10.1016/0375-9601(96)00453-7.
30. Nielsen, M. A.; Chuang, I. L.; *Quantum Computation and Quantum Information*, 10th ed., Cambridge University Press: New York, 2011.
31. Tipler, P. A.; Mosca, G.; *Física para cientistas e engenheiros*, 6th ed., RJ: LTC: Rio de Janeiro, 2009.
32. Maruani, J.; *Journal of the Chinese Chemical Society* (2016), doi: 10.1002/jccs.201500374.
33. Eisberg, R. M.; Resnick, R.; *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, 1th ed., Elsevier: Rio de Janeiro, 1979.
34. Price, M., D.; Havel, T., F. ; Cory, D., G.; *New Journal of Physics* **2000**, 2, 10.1.
35. Silva, I. A.; Souza, A. M.; Bromley, T. R.; Cianciaruso, M.; Marx, R.; Sarthour, R. S.; Oliveira, I. S.; Franco, R. L.; Glaser, S. J.; deAzevedo, E. R.; Soares-Pinto, D. O.; Adesso, G.; *Physical Review Letters* (2016), doi: 10.1103/PhysRevLett.117.160402.
36. Buchholz, D.; Stormer, E.; *Communications in Mathematical Physics* (2015), doi: 10.1007/s00220-015-2405-x.
37. Zurek, W. H.; *Reviews of Modern Physics* (2003), doi: 10.1103/RevModPhys.75.715.
38. Einstein, A.; Podolsky, B.; Rosen, N.; *Physical Review* (1935), doi: 10.1103/PhysRev.47.777.
39. Sawaya, N. P. D.; Smelyanskiy, M.; McClean, J. R.; Aspuru-Guzik, A.; *Journal of Chemical Theory and Computation* (2016), doi: 10.1021/acs.jctc.6b00220.

40. Chuang, I. L.; Vandersypen, L. M. K.; Zhou, X.; Leung, D. W.; Lloyd, S.; *Nature* (1998), doi: 10.1038/30181.
41. Jones, J. A.; Mosca, M.; Hansen, R. H.; *Nature* (1998), doi: 10.1038/30687.
42. Vandersypen, L. M. K.; Steffen, M.; Breyta, G.; Yannoni, C. S.; Sherwood, M. H.; Chuang, I. L.; *Nature* (2001), doi: 10.1038/414883a.
43. Weedbrook, C.; Pirandola, S.; Garcia-Patron, R.; Cerf, N.; Ralph, T. C.; Shapiro, J.; Lloyd, S.; *Reviews of Modern Physics* (2012), doi: 10.1103/RevModPhys.84.621.
44. Golze, D.; Icker, M.; Berger, S.; *Concepts in Magnetic Resonance, Part A: Bridging Education and Research* (2012), doi: 10.1002/cmr.a.21222.
45. Kane, B. E.; *Nature* (1998), doi: 10.1038/30156.
46. Bennett, C. H.; Divincenzo, D. P.; *Nature* (2000), doi: 10.1038/35005001.
47. Jones, J. A.; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (2011), doi: 10.1016/j.pnmrs.2010.11.001.
48. Laflamme, R.; Knill, E.; Cory, D. G.; Fortunato, E. M.; Havel, T.; Miquel, C.; Martinez, R.; Negrevergne, C.; Ortiz, G.; Pravia, M. A.; Sharf, Y.; Sinha, S.; Somma, R.; Viola, L.; *arXiv.org* (2002), doi: arXiv:quant-ph/0207172.
49. Ramanathan, C.; Boulant, N.; Chen, Z.; Cory, D. G.; Chuang, I.; Steffen, M.; *Quantum Information Processing* (2004), doi: 10.1007/s11128-004-3668-x.
50. <http://academic-eb-britannica.ez26.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/80664>, acessada em Dezembro 2016.
51. Dorai, K.; Mahesh, T. S.; Kumar, A.; *Current Science* **2000**, 79, 1447.
52. Anjusha, V. S.; Hegde, S. S.; Mahesh, T. S.; *Physics Letters A* (2016), doi: 10.1016/j.physleta.2015.12.011.
53. Glaser, S. J.; *Angewandte Chemie International Edition* (2001), doi: 10.1002/1521-3773(20010105)40:1<147::AID-ANIE147>3.0.CO;2-8.
54. Castelletto, S.; Johnson, B.; Ivady, V.; Stavrias, N.; Umeda, T.; Gali, A.; Ohshima, T.; *Nature Materials* (2014), doi: 10.1038/nmat3806.
55. Wood, J. D. A.; Tetienne, J.-P.; Broadway, D. A.; Hall, L. T.; Simpson, D. A.; Stacey, A.; Hollenberg, L. C. L.; *Mesoscale and Nanoscale Physics* (2016), doi: arXiv:1610.01737.
56. Vandersypen, L. M. K.; Chuang, I. L.; *Reviews of Modern Physics* (2005), doi: 10.1103/RevModPhys.76.1037.
57. Lu, D.; Brodutch, A.; Park, J.; Katiyar, H.; Jochym-O'Connor, T.; Laflamme, R.; *arxiv.org* (2015), doi: arXiv:1501.01353.
58. Tei, M.; Mizuno, Y.; Manmoto, Y.; Sawae, R.; Takarabe, K.; *International Journal of Quantum Chemistry* (2003), doi: 10.1002/qua.10686.

59. Sanders, J. K. M. H., B. K. M. ; *NMR spectroscopy: a guide for chemists.*, 2th ed., Oxford: Oxford University Press, 1993.
60. Gil, V. M. S. G., C. F. G.; *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*, 2th ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2002.
61. Silverstein, R. M. B., G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric identification of organic compounds.*, 5th ed., John Wiley: Nova York, 1991.
62. Ursini, C. V.; *Química Nova* (1997), doi: 10.1590/S0100-40421997000100009.
63. Saika, A.; Slichter, C. P.; *The Journal of Chemical Physics* (1954), doi: 10.1063/1.1739849.
64. Lamb, W. E.; *Physical Review* (1941), doi: 10.1103/PhysRev.60.817.
65. Facelli, J. C.; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (2011), doi: 10.1016/j.pnmrs.2010.10.003.
66. Ramsey, N. F.; *Physical Review* **1950**, 78,
67. Peng, X.-h.; Suter, D.; *Frontiers of Physics in China* (2010), doi: 10.1007/s11467-009-0067-x.
68. Slichter, C. P.; *Principles of Magnetic Resonance*, ed., Springer-Verlag: Berlin, 1990.
69. Kaupp, M.; Bühl, M.; *Calculations of NMR and EPR: theory and applications*, 1th ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
70. Coelho, J. V.; Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *Magnetic Resonance in Chemistry* (2009), doi: 10.1002/mrc.2385.
71. Freitas, M. P.; Rittner, R.; Tormena, C. F.; Abraham, R. J.; *Journal of Physical Organic Chemistry* (2001), doi: 10.1002/poc.373.
72. Freitas, M. P.; Bühl, M.; O'Hagan, D.; Cormanich, R. A.; Tormena, C. F.; *The Journal of Physical Chemistry A* (2012), doi: 10.1021/jp211949m.
73. Juranic, N.; Ilich, P. K.; Macura, S.; *Journal of the American Chemical Society* (1995), doi: 10.1021/ja00106a046.
74. Silla, J. M.; Cormanich, R. A.; Duarte, C. J.; Freitas, M. P.; Ramalho, T. C.; Barbosa, T. M.; Santos, F. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *The Journal of Physical Chemistry A* (2011), doi: 10.1021/jp206136t.
75. Santos, F. P. d.; Ducati, L. C.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; *Química Nova* (2007), doi: 10.1590/S0100-40422007000700035.
76. Alabugin, I. V.; *Journal of Organic Chemistry* (2000), doi: 10.1021/jo991622+.
77. Alabugin, I. V.; Zeidan, T. A.; *Journal of the American Chemical Society* (2002), doi: 10.1021/ja012633z.
78. Coutinho, K.; Georg, H. C.; Fonseca, T. L.; Ludwig, V.; Canuto, S.; Fonseca, S.; *Chemical Physics Letters* (2007), doi: 10.1016/j.cplett.2007.02.012.
79. Ramalho, T. C.; Buhl, M.; *Magnetic Resonance in Chemistry* (2005), doi: 10.1002/mrc.1514.

80. Aucar, G. A.; *Concepts in Magnetic Resonance, Part A: Bridging Education and Research* (2008), doi: 10.1002/cmr.a.20108.
81. Helgaker, T.; Jaszúński, M.; Ruud, K.; *Chemical Reviews* (1999), doi: 10.1021/cr960017t.
82. Ramsey, N. F.; *Physical Review* (1953), doi: 10.1103/PhysRev.91.303.
83. Vrijen, R.; Yablonovitch, E.; Wang, K.; Jiang, H. W.; Balandin, A.; Roychowdhury, V.; Mor, T.; DiVincenzo, D.; *Physical Review A* (2000), doi: 10.1103/PhysRevA.62.012306.
84. Lepage, M.; Gore, J. C.; *Journal of Physics: Conference Series* (2004), doi: 10.1088/1742-6596/3/1/008.
85. Gonçalves, M. A.; Peixoto, F. C.; da Cunha, E. F. F.; Ramalho, T. C.; *Chemical Physics Letters* (2014), doi: 10.1016/j.cplett.2014.06.030.
86. Yazyev, O. V.; Helm, L.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; *The journal of physical chemistry A* (2005), doi: 10.1021/jp053825+
87. Hedegard, E. D.; Kongsted, J.; Sauer, S. P. A.; *Journal of Chemical Theory and Computation* (2013), doi: 10.1021/ct400171c.
88. Makhonin, M. N.; Kavokin, K. V.; Senellart, P.; Lemaître, A.; Ramsay, A. J.; Skolnick, M. S.; Tartakovskii, A. I.; *Nature Materials* (2011), doi: 10.1038/nmat3102.
89. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2th ed., John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
90. Vessecchi, R.; Galembeck, S. E.; Lopes, N. P.; Nascimento, P. G. B. D.; Crotti, A. E. M.; *Química Nova* (2008), doi: 10.1590/S0100-40422008000400026
91. Leal, R. C.; Neto, J. M. M.; Lima, F. d. C. A.; Feitosa, C. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1211.
92. Ribeiro, A. A.; Greca, I. M.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 542.
93. Morgon, N. H.; Custodio, R.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44.
94. Oliveira, A. F.; Seifert, G.; Heinec, T.; Duarte, H. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1193.
95. Khurana, D.; Unnikrishnan, G.; Mahesh, T. S.; *arXiv.org* (2016), doi: arXiv:1608.04292
96. Bühl, M., Kaupp, M., Malkina, O. L. and Malkin, V. G. ; *Journal of Computational Chemistry* (1999), doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<91::AID-JCC10>3.0.CO;2-C.
97. Bühl, M.; *Theoretical Chemistry Accounts* (2002), doi: 10.1007/s00214-002-0338-x.
98. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; al., e.; *Gaussian 09*, Fox, D. J. Gaussian Inc., Wallingford CT, USA, Gaussian 09.
99. Ramanathan, N.; Sundararajan, K.; Kar, B. P.; Viswanathan, K. S.; *The Journal of Physical Chemistry A* (2011), doi: 10.1021/jp205368k.
100. Pudasaini, B.; Janesko, B. G.; *Journal of chemical theory and computation* (2013), doi: 10.1021/ct3010613.
101. Pecul, M.; Urbańczyk, M.; Wodyński, A.; Jaszúński, M.; *Magnetic Resonance in Chemistry* **2011**, *49*,

102. Alipour, M.; Fallahzadeh, P.; *Physical Chemistry Chemical Physics* (2016), doi: 10.1039/C6CP02648F.
103. Hermosilla, L.; Calle, P.; de la Vega, J. M. G.; Sieiro, C.; *Journal of Physical Chemistry A* (2005), doi: 10.1021/jp0522361.
104. Kühn, O.; *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, 1th ed., Springer: Berlin, 2008.
105. Stothers, J. B.; Robinson, J. R.; *Canadian Journal of Chemistry* (1964), doi: 10.1139/v64-148.

ARTIGO 2**The value of NMR parameters and DFT calculations for Quantum Information
Processing utilizing Phosphorus Heterocycles**

Artigo submetido ao The Journal of Physical Chemistry A

The value of NMR parameters and DFT calculations for Quantum Information

Processing utilizing Phosphorus Heterocycles

Abstract

Quantum computing is the field of science that uses quantum-mechanical phenomena, such as superposition and entanglement, to perform operations on data. The fundamental information unit used in quantum computing is the quantum bit or qubit. It is well-known that quantum computers could theoretically be able to solve problems much more quickly than any classical computers. Currently, the first and still the most successful implementations of quantum information processing (QIP) have been based on nuclear spins in liquids. However, molecules that enable many qubits NMR QIP implementations should meet some conditions: have large chemical shifts and be appropriately dispersed for qubit addressability, appreciable spin-spin coupling between any pair of spins, and a long relaxation time. In this line, Benzylidene-2,3-dihydro-1H-[1,3]diphosphole (BDF) derivatives have been theoretically tested for maximizing large chemical shifts, spin-spin coupling and minimizing the hyperfine coupling constant. Thus, the structures were optimized at the B3LYP/6-311G(d,p) level and showed much similarity with the experimental geometrical parameters. NMR spectroscopic parameters (δ and J) were calculated with six different DFT functionals. The method τ -HCTH/6-31G(2d) is in better agreement with the experimental data of ^{31}P and ^{13}C chemical shifts. While PCM-B3LYP/ccPVDZ shows a decrease on deviation between calculated and experimental values for P-P and P-C SSCC. The Surface Response technique was employed to rationalize how the hyperfine constant was altered with modification in chemical shifts and coupling constants values. From our findings, BDF-NO₂ was the best candidate for NMR quantum computations (NMR-QC) among the studied series.

Keywords: ^{31}P NMR, NMR parameters calculations, quantum computation, quantum information

1. Introduction

In classical computing, basically all information is processed in transistors, which through the semiconductor junctions allow associating logical values 0 or 1, to the output voltage: the so-called bits. It is well-known, however, that quantum computers could theoretically be able to solve problems much more quickly than any classical computers.¹ In fact, quantum computing is a recent field of science that uses quantum-mechanical phenomena, such as superposition and entanglement, to perform operations on data, whose the fundamental information unit is the quantum bit or qubit. It should be kept in mind, however, that molecules that enable many qubits quantum information processing (QIP) implementations should meet some specific conditions related to their structural and electronic parameters as well as spectroscopic properties. In this perspective, a detailed computational work on this subject could be potentially adopted in the lead discovery and optimization of newly designed many qubits QIP molecules.

The basic concept of quantum computing is employed as a computational basis for the states of a microscopic physical system, i.e. it is based on several phenomena and laws of the quantum world that are fundamentally different from those encountered in classical computing¹⁻³. The fundamental information unit used in quantum computing is the quantum bit or qubit⁴. The principal difference between a qubit and a bit is: A quantum bit can be in any of a potentially infinite number of states and quantum systems can be simultaneously in superposition many of the basis states⁵⁻⁶, i.e. quantum states can simultaneously represent the 0 and 1 classical computing bit⁷. That makes the computational basis vastly increased, because a series of operations can be performed nearly simultaneously, i.e. the parallelism of the system is increased^{3-5,8}.

The first and still the most successful implementations of quantum information processing (QIP) were based on nuclear spins in liquids⁹⁻¹⁰. Nuclear spins have some advantages for realizing a QIP: (1) Spins 1/2 are the only quantum systems whose Hilbert space is two dimensional and thus exactly realizes a qubit. (2) Nuclear spins are quite well isolated from the environment, thus preserving the quantum information, the coherence, for a long time. (3) Precise control of the evolution of nuclear spins by resonant radio-frequency fields is well established and can be implemented in commercially available spectrometers¹¹.

In recent years, nuclear magnetic resonance (NMR) has been of considerable interest for implementing quantum computations⁶ and has been used as a test for implementing quantum algorithms and been one of the most successful platforms, having demonstrated universal controls on the largest number of qubits². It should be kept in mind that three NMR parameters, relaxation time, spin-spin coupling constants and chemical shifts, have to be optimized for each candidate molecule in the NMR quantum computations (NMR-QC). To our knowledge, just a few optimization studies involving simultaneously fundamental parameters of NMR-QC have been reported in the literature¹²⁻¹⁴.

In fact, in most NMR QIP implementations, the experiment is carried out in an ensemble of spins in such a highly mixed state, called pseudo-pure state^{9,11,15}. However, pseudo-pure states are non-equilibrium states, and they relax back to a Boltzmann distribution in an NMR characteristic time T_2 , the transverse relaxation time. Furthermore, NMR coherences vanish in this time T_2 ^{9,16}. According to simple NMR, quantum computations are typically designed as pulse sequences shorter in time than T_2 ¹⁷, which means that T_2 is more important for quantum computation^{1,9}.

The nuclear spins in a molecule can be identified through their Larmor frequency and vary from atom to atom. Irradiating the nuclei with resonant radio-frequency pulses allows

manipulation of nuclei of a distinct frequency¹⁵, giving one-qubit. Two-qubit interactions arise from the indirect coupling¹.

Spin-spin couplings in a molecule are also essential for the QIP implementations, because in NMR, these provided the interactions between the individual qubits that are required for a quantum register consisting of an ensemble of qubits^{1,8,11,15}. The quantum register is naturally confined to individual molecules, since these couplings are active only within a molecule¹¹. Most conventional NMR studies are conducted on nuclei with spin $I = 1/2$, and these also provide a natural method of implementing QIP.

As there are a limited number of different spin-1/2 nuclei, it will become difficult to utilize larger numbers of qubits for NMR QIP^{4,9}. As the number of nuclei increases, resonance frequency and spin–spin coupling differences become smaller, and selective operation of qubits are expected to be difficult^{4,13}.

Ito et al.¹³ focused on QIPs by use phosphorus heterocycles containing π -conjugated molecular skeletons. They report some ³¹P NMR experiments leading to QIPs by use of 1,4-Diphosphafulvene (benzylidene-2,3-dihydro-1H-[1,3] diphosphole) (Figure 1), proving that ³¹P nuclei are available for liquid-state NMR QIPs. Phosphorus nuclei ($I = 1/2$, 100% natural abundance) show a variety of chemical shifts¹⁸ and large spin–spin couplings, which would be suitable to develop novel qubit molecules in the future¹³.

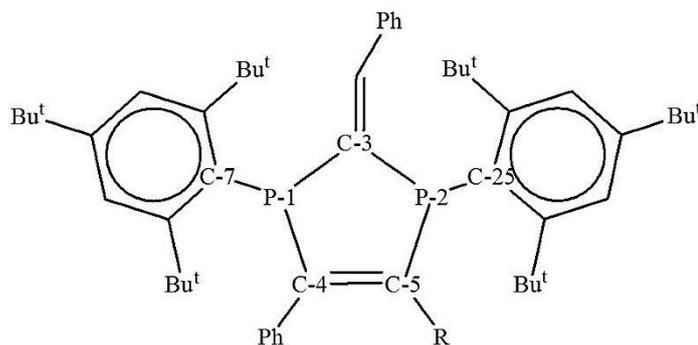


Figure 1: Benzylidene-2,3-dihydro-1*H*-[1,3]diphosphole molecule, BDF (R = H). Substituted molecule: BDF-F (R = F), BDF-Cl (R = Cl), BDF-ethyl (R = ethyl), BDF-phenyl (R = phenyl), BDF-NO₂ (R = NO₂) and BDF-NH₂ (R = NH₂).

In fact, the ³¹P nuclei have already been used also in liquid-state NMR QIPs by Fu et al.¹⁹ and Long et al.²⁰. Fu et al.¹⁹ employed H₃PO₃ as a sample in their experiment and labeled ³¹P as j-qubit and ¹H as k-qubit. In the experiment accomplished by Long et al.²⁰, they chose H₂PO₃ as working media to demonstrate a generalized quantum search algorithm in a 2-qubit NMR system, the 2 qubits were the nuclear spins of the H atom and the P atom.

The ¹³C NMR chemical shift was studied as qubit as well. Cory et al.⁵ implemented 3 qubit in liquid state NMR using the ¹³C of alanine. Collins et al.²¹ also has used a saturated solution of ¹³C labeled alanine (CH₃CH(NH₂)CO₂H) in D₂O that provided the qubits for NMR QIP. The authors labeled the carboxyl carbon, spin 2, the carbon, 1 and the methyl carbon, 0. Thus, scalar couplings were J₂₁ = 56 Hz, J₁₀ = 36Hz and J₂₀ = 1.3 Hz. Relaxation times were T₁(2) = 11.5 s, T₁(1) = 1.2 s, and T₁(0) = 0.7 s and T₂(2) = 1.3 s, T₂(1) = 0.41 s, and T₂(0) = 0.81 s where the argument labels the spin²¹. Other research groups have used the ¹³C alanine as qubit^{15,22-24}.

Recently Singh, Arvind and Dorai²⁵ experimentally demonstrated the implementation of the quantum information for two and three qubits on an NMR quantum computer; they have proposed and implemented a finite ensemble to estimate the quantum state.

Recently, Khurana, Unnikrishnan and Mahesh²⁶ have proposed a system that allows a convenient way to prepare many large quantum coherences considering a multi-spin system. For this, they have used, as qubit, the two phenyl ¹H nuclei of 2,3,6-trichlorophenol ($\Delta\delta = 0.21$ ppm and the $J_{HH} = 8$ Hz), the ¹H and ¹³C in the Chloroform molecule ($J_{CH} = 209$ Hz) and for a 10-qubit system, they employed Trimethylphosphite including a central ³¹P spin and the nine surrounding ¹H spins ($J_{PH} = 11$ Hz). In addition, it is important to mention that other research groups have worked with the Chloroform molecule to QIPs implementations²⁷.

The molecule that enables many qubits NMR QIP implementations should meet some conditions: its chemical shifts must be large and appropriately dispersed for qubit addressability, appreciable spin-spin coupling between any pair of spins, and a long relaxation time^{9,14}.

In view of this scenario, the aim of the current work is to apply a theoretical strategy to explore the spectroscopic properties of phosphorus heterocycles containing π -conjugated molecular skeletons, as chemical shifts, spin-spin couplings and hyperfine coupling constants values. Additionally, response surfaces will be used for analysis of the minimization ΔA_{iso} with relation for coupling constant, J , and the chemical shift variation, $\Delta\delta$ in order to develop new promising phosphorus heterocycle compounds for quantum information processing.

2. Theoretical Methods

Crystallographic data for the benzylidene-2,3-dihydro-1*H*-[1,3]diphosphole (BDF) from the Cambridge Crystallographic Data Centre database²⁸, which optimized geometries *in*

vacuo at the B3LYP²⁹ level and employing 6-311G (d,p) basis set³⁰ was used by Gaussian 09 program package³¹. Use of the density functional theory (DFT) method with the B3LYP functional offers an efficient way for determining geometries of phosphole structures. It also provides inversion barriers in good agreement with experiment²⁹.

The same geometry optimization method was used for BDF derivatives, in which H bound to the C-5, was substituted by F, Cl, Br, ethyl, phenyl, NO₂ and NH₂. Named BDF-F (R = F), BDF-Cl (R = Cl), BDF-ethyl (R = ethyl), BDF-phenyl (R = phenyl), BDF-NO₂ (R = NO₂) and BDF-NH₂ (R = NH₂) (Figure 1).

All theoretical calculations were performed using the Gaussian 09 program³¹. Magnetic shieldings (σ) were computed for optimized geometries at the GIAO (gauge-including atomic orbitals) level. The σ and the spin-spin constant coupling (SSCC or J) calculations were carried out with the functionals B3LYP³²⁻³³, ω B97X-D³³, BLYP³³, τ -HCTH³³, PBE1PBE³² and BHandH³⁴ employing the 6-31G(2d)³², ccPVDZ³⁵, aug-ccPVTZ-J³²⁻³³ and Huz-IIIsu3-J³⁴ basis set. ³¹P and ¹³C NMR chemical shifts (δ) were calculated relative to PH₃ and benzene, respectively, optimized at the same level. Absolute ³¹P and ¹³C NMR shieldings (ppm) for PH₃ and benzene are 583.44 and 67.13, respectively. Hyperfine coupling constant (HFCC or ΔA_{iso}) calculations were performed using the functional B3LYP with the basis set TZVP³⁶.

For the BDF derivatives, σ values were computed for optimized geometries at the GIAO level with the functional τ -HCTH³³ and the 6-31G (2d) basis set. ³¹P and ¹³C chemical shifts were calculated relative to PH₃ and benzene, respectively, as commented above. The SSCC were carried out at the PCM-B3LYP/6-31G (2d) level.

The solvent effect was introduced using the polarized continuum model (PCM), initially proposed by Miertuš and Tomasi³⁷. In this method, the solute cavity is specified as a

set of overlapping spheres, which allows a more realistic cavity shape for extended molecules, in contrast to other solvation models³⁸⁻³⁹.

The participation of nonbonded electrons was assessed through NBO analysis⁴⁰ at the same level of the geometry optimization^{41,42}.

Aiming to minimize the ΔA_{iso} values in relation to coupling constants, J , as well as the chemical shift variation, $\Delta\delta$, Response Surfaces (RS) and Counter's Graph (CG) have been employed. The Response Surfaces is a chemometric method that involves the development of a surface for the J and $\Delta\delta$ variation and minimization of the response ΔA_{iso} . The RS technique applied the quadratic method for the parameter variation and for each variation one value on the surface is obtained. The CG was a projection in 2D-dimension surface response and showed the fluctuation of response values in the statistical limit of the experiment. The Response Surfaces were obtained by employing the STATISTICA 6.0 software⁴³.

3. Results and Discussion

3.1. Validation of the theoretical methodology

First of all, the theoretical methodology was validated obtaining, as references, the experimental data for ^{13}C and $^{31}\text{P}^{28}$ and the experimental for $^{31}\text{P}^{13}$ for the BDF molecule.

In fact, at the first moment, the structural aspects were evaluated. For instance, the bond lengths between the P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25 atoms of the BDF optimized in this work were compared with the experimental values²⁸. Table 1 presents the calculated values, which are very close to those obtained experimentally, showing that the theory level for optimization of structures that work is adequate.

Table 1: Main bond lengths r (Å) for BDF molecule

BDF	P1-C3	P1-C4	P1-C7	P2-C3	P2-C5	P2-C25	C4-C5
r B3LYP/6-311G(d,p) ^a	1.84	1.84	1.88	1.84	1.81	1.90	1.35
r Experimental ¹	1.82	1.84	1.85	1.81	1.83	1.87	1.34

^aOptimization level.

¹From ²⁸.

It is important to mention that different theoretical methodologies as the multi-configurational self-consistent field approach (MCSCF)⁴⁴⁻⁴⁵, the second-order polarization propagator approximation (SOPPA)⁴⁶⁻⁴⁷, coupled cluster (CC)^{44,48-49} and density functional theory (DFT)^{32-33,44,46,48,50-56} can be employed for the calculation of SSCCs and nuclear shielding.

As remarked above, high level *ab initio* calculations can reproduce experimental SSCCs^{32,49,57}. Nevertheless, it should be kept in mind that their application to large molecules is limited by computational cost. In view of this feature, DFT can provide a reasonable trade-off between cost and accuracy for modeling medium-sized to large molecules³³.

In 2015, Latypov, et al.³² carried out a comparative analysis of calculated *versus* experimental ³¹P NMR chemical shifts for a wide range of phosphorus compounds. A variety of combinations at the HF, DFT, and MP2 levels using several basis sets were tested and they conclude that DFT calculations are similar to post-Hartree-Fock results and are in good agreement with the experimental data. It is noteworthy, however, that some post-Hartree-Fock methods can become practically unaffordable for middle-size compounds.

Actually, standard DFT methods seem to be sufficiently accurate for predictions of SSCCs^{32-33,44,51}. In this line, benchmarking of DFT methods is of particular importance. In fact, a large number of functionals exist and, while performance typically improves on going

from LDA over GGA to hybrid functionals, there is usually little reason to prefer one functional from a given class over an other *a priori*⁴⁹. Furthermore, with an appropriate selection of basis set, DFT provides a highly accurate spin–spin coupling constant at a reasonable cost⁵⁴.

In this context, the NMR parameters (δ and J) for BDF were evaluated at the DFT level employing six DFT functionals, one of the GGA family (BLYP), one of the meta-GGA family (τ -HCTH), three of the hybrid GGA family (B3LYP, PBE1PBE and BHandH) and other functional of the long-range corrected hybrid meta-GGA functional (ω B97X-D). Following the classification according to Pudasaini and Janesko^{33,58}.

Accurate SSCCs calculations require also consideration of solvent effects^{41,56,59-61}, because the reference values are generally measured in solution^{13,28}. Bearing in mind that the solvent effect can play an important role in spectroscopic parameters, then, the calculations using the polarizable continuum model^{37,62} have been also employed for the best NMR results in gas phase.

The first NMR parameter evaluated was the chemical shift, which was focused on the P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25 atoms of BDF. Therefore, calculated shielding values for each atom in molecule were shifted relatively from a frequency of standard compounds: tetramethylsilane (TMS) for a carbon atom and 85% aqueous H_3PO_4 for a phosphorus atom^{51,53,57} (see section 3.2 for more details).

The ^{31}P and ^{13}C chemical shifts values (δ , ppm) at different theoretical levels for the BDF molecule are present in Table 2. By analyzing the results, in gas phase, the τ -HCTH/6-31G(2d) level is in better agreement with the experimental data of ^{31}P and ^{13}C chemical shifts. On the other hand, the introduction of the solvent effect leads to a worse agreement between theoretical and experimental data. Therefore, the τ -HCTH/6-31G(2d) level was selected as the

most appropriated quantum method for ^{31}P and the ^{13}C chemical shifts of the studied molecules.

The methodology $\tau\text{-HCTH/6-31G(2d)}$ provided theoretical values close to the experimental data of ^{31}P and ^{13}C chemical shifts (Table 2) and Figure 2 shows the agreement between theory and experiment.

Table 2: ^{31}P and ^{13}C chemical shifts δ (ppm) for the P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25 atoms of BDF computed at the B3LYP/6-311G (d,p) optimization level.

BDF	P-1	P-2	C-3	C-4	C-5	C-7	C-25
BLYP/6-31G(2d)	75.1	40.4	142.8	149.4	134.4	136.8	142.2
BLYP/ccPVDZ	51.8	17.2	139.5	147.0	130.9	133.0	138.4
BLYP/aug-ccPVTZ-J	176.8	122.1	147.0	144.8	134.5	128.8	137.5
PBE1PBE/6-31G (2d)	54.0	18.4	136.0	144.1	130.1	128.9	134.3
BHandH/Huz-IIIu3-J	94.3	53.0	134.3	145.2	129.4	125.6	131.6
B3LYP/6-31G(2d)	54.4	19.0	141.6	148.7	152.0	134.4	139.9
B3LYP/ccPVDZ	31.4	-3.9	138.8	146.7	130.6	131.0	136.5
PCM-B3LYP/ccPVDZ ¹	31.0	-5.0	139.7	146.7	130.8	130.5	135.9
B3LYP/aug-ccPVTZ-J	147.4	103.2	142.4	146.3	132.4	129.8	136.5
τ -HCTH/6-31G (2d)	55.3	21.7	134.1	140.4	127.0	127.9	132.7
PCM- τ -HCTH/6-31G(2d) ¹	51.5	17.4	134.3	141.1	126.3	127.8	132.9
τ -HCTH/ccPVDZ	28.4	-5.0	130.1	138.1	123.7	124.5	129.3
τ -HCTH/aug-ccPVTZ-J	148.6	92.2	138.5	134.2	127.1	119.6	128.8
ω B97X-D/6-31G(2d)	33.2	-4.3	137.4	145.4	130.7	128.6	134.3
ω B97X-D/ccPVDZ	11.9	6.7	134.7	143.7	127.6	125.3	130.9
ω B97X-D/aug-ccPVTZ-J	108.4	69.5	138.4	145.7	129.0	125.8	131.5
δ Experimental ²	54.5	23.5	134.8	135.0	127.3	128.8	129.3

¹In solvent chloroform.

²From ²⁸ in chloroform (CDCl_3).

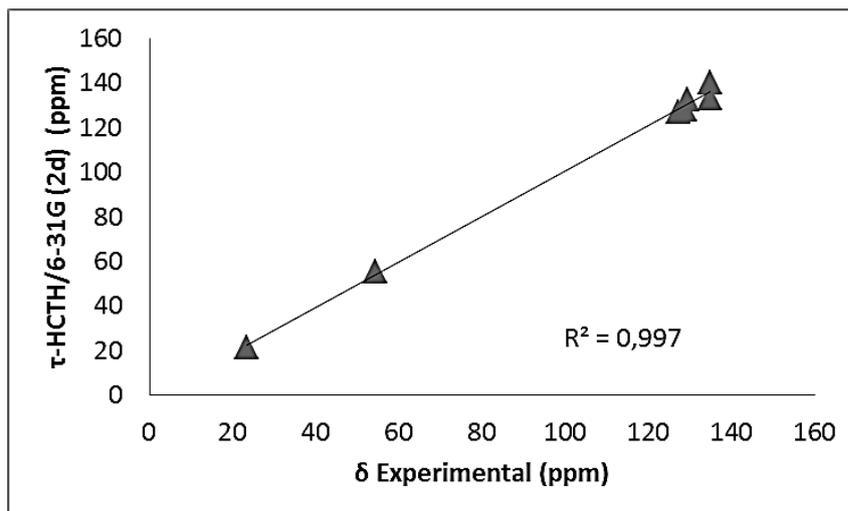


Figure 2. Calculated vs. experimental ^{31}P and ^{13}C chemical shifts. Data from Table 2, the correlation coefficient, R^2 , is 0.997.

The second NMR parameter evaluated focused on the P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25 atoms, because it considered the two-bond phosphorus-phosphorus coupling constant suggested by Ito et al.¹³ and the one-bond phosphorus-carbon coupling constant, that is the most intense P-C coupling⁶³.

The calculated and experimental data of P-P and P-Cs SSCCs for BDF are summarized in Table 3. For the gas phase, the method B3LYP/ccPVDZ is in better agreement with the experimental results. Now, when PCM-B3LYP was combined with the ccPVDZ basis set, the error between calculated and experimental values for P-P and P-Cs SSCCs decreased sharply. Thus, the method PCM-B3LYP/ccPVD was selected as the most appropriated quantum method for P-P and P-C SSCCs calculations of the studied molecules.

Table 3: P-P and P-C coupling constants J (Hz) involving the P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25 atoms of BDF at the B3LYP/6-311G (d,p) optimization level.

BDF	$^2J_{P-1,P-2}$	$^1J_{P-1,C-3}$	$^1J_{P-1,C-4}$	$^1J_{P-1,C-7}$	$^1J_{P-2,C-3}$	$^1J_{P-2,C-5}$	$^1J_{P-2,C-25}$
BLYP/6-31G(2d)	18.6	66.0	36.2	99.2	76.7	30.2	106.6
BLYP/ccPVDZ	37.3	54.0	21.7	79.4	58.8	28.1	89.3
BLYP/aug-ccPVTZ-J	18.6	69.0	43.3	106.9	82.3	43.3	115.2
PBE1PBE/6-31G(2d)	35.8	50.6	21.3	75.2	59.0	17.1	83.2
BHandH/Huz-IIIsu3-J	43.1	56.5	22.4	64.0	63.5	28.5	77.5
B3LYP/6-31G(2d)	36.0	56.4	22.9	83.3	65.4	22.0	91.5
B3LYP/ccPVDZ	32.5	44.9	21.1	62.5	47.7	19.4	70.4
PCM-B3LYP/ccPVDZ ¹	28.1	39.0	24.8	62.3	44.2	20.1	63.2
B3LYP/aug-ccPVTZ-J	32.4	64.9	35.5	90.0	75.9	38.2	102.3
τ -HCTH/6-31G(2d)	33.7	56.8	25.6	87.4	64.5	18.0	95.0
PCM- τ -HCTH/6-31G(2d) ¹	35,1	23,7	9,4	47,2	27,6	18,9	57,7
τ -HCTH/ccPVDZ	38.5	46.1	9.5	66.6	47.0	10.7	76.9
τ -HCTH/aug-ccPVTZ-J	20.1	48.4	21.9	81.7	57.1	19.0	91.2
ω B97X-D/6-31G(2d)	30.7	45.7	21.1	71.6	54.9	12.4	78.3
ω B97X-D/ccPVDZ	36.5	42.9	5.6	49.7	39.1	3.5	58.5
ω B97X-D/aug-ccPVTZ-J	41.4	55.7	23.9	69.6	66.2	29.2	84.3
δ Experimental ²	25.0	35.0	28.0	60.0	42.0	23.0	61.0

¹In solvent chloroform.

²From ²⁸ in chloroform (CDCl₃).

From the static calculations, the spectroscopic parameters (δ and J) for all the nuclei on the diphosphole molecule are in good agreement with the calculated data. Hence, the temperature and pressure effects affect more strongly just the flexible part of molecules.⁵³

3.2 NMR Parameters and Quantum Information Processing

Ito et al.¹³ mentioned BDF as a promising qubit molecule for QIP. Therefore, structural modifications have been performed in BDF (Figure 1) replacing the H bound to C-5 by F, Cl, Br, ethyl, phenyl, NO₂ and NH₂, named, respectively, BDF-F, BDF-Cl, BDF-Br, BDF-ethyl, BDF-phenyl, BDF-NO₂ and BDF-NH₂ (Figure 1). These modifications were carried out in order to investigate the structure activity relationships and to propose molecules with improved performance for QIP.

In view of this scenario, this work is devoted the ³¹P and ¹³C nucleus as qubits to liquid-state NMR-QC. That choice was based on three reasons: 1) the nucleus presents a nuclear Larmor frequencies feature that allows manipulation of nuclei of a distinct frequency¹, differentiating the qubits²⁴; 2) its SSCC are large, specifically ²J_{P,P} already proposed by Ito et al.¹³ that show a large coupling¹⁸ in many molecules and the ¹J_{P,C}, that present larger magnitude than the other ⁿJ_{P,C} (n = 2, 3, 4) in some structures⁶³. These large ²J_{P,P} and ¹J_{P,C} values will be responsible for promoting the interaction among the individual qubits in the NMR QIP^{1,8,11,24}; 3) The ³¹P and ¹³C spin-spin relaxation time, T₂, is adequate for qubits to remain in coherent phase, allowing the quantum operations to be coherently completed¹⁷. Those are shown by Ito et al.¹³ for phosphorus and by Vandersypen et al.⁶⁴ for carbon.

Regarding the chemical shift and the QIP, molecules that have larger chemical shifts and are appropriately dispersed are suitable for qubit addressability. The reason is that the nuclear Larmor frequencies vary from atom to atom owing to shielding effects from electrons

in molecular bonds¹, so that the chemical shifts distinguish the qubits²⁴. Thus, the nuclei irradiation, with resonant radio-frequency pulses, allows manipulation of nuclei of a distinct frequency, providing generic one-qubit gates¹.

Regarding the chemical shifts theoretical values, a critical point concerns the ³¹P shielding scale. Indeed, the standard reference compound for ³¹P is 85% aqueous H₃PO₄, for which one can hardly obtain a theoretical magnetic shielding. A more convenient reference is PH₃, but its gas-to-liquid shift, as large as 28 ppm, must be also taken into account. Therefore, the ³¹P absolute magnetic shielding calculated for a substance S was converted here to the chemical shift relative to 85% aqueous H₃PO₄ by using Equation 1, where -266.1 ppm is the gas-phase chemical shift of PH₃⁵¹.

Equation 1:

$$\delta(S, calc) = \sigma(PH_3, calc) - \sigma(S, calc) - 266.1 \text{ ppm}$$

According to the same reasoning the resulting ¹³C chemical shifts were converted to the usual TMS scale using the experimental value for benzene of $\delta(^{13}\text{C}) = 128.5 \text{ ppm}^{53,57}$.

The ³¹P and ¹³C chemical shift values are display in Table S1 (Supporting Information). Changes in ³¹P and ¹³C chemical shifts owing to structural modifications were expected. Taking into account the reference BFD, the replacement made in the molecules increases $\delta(\text{P-1})$ for 113.7ppm and $\delta(\text{P-2})$ for 91.2 ppm in BDF-NO₂. The effect of those modifications was smaller for ¹³C chemical shifts, which vary slightly in relation to BDF.

Keeping in mind the NMR-QC, the suitable molecule for the QIP should have chemical shifts appropriately dispersed for qubit addressability, thereby the structural modifications have an auspicious effect on the variation of ³¹P and ¹³C chemical shifts $\Delta\delta$

(Table 4), increasing $\Delta\delta_{P-1,P-2}$ from 33.7 in BDF to 35.5 in BDF-phenyl, $\Delta\delta_{P-1,C-3}$ from 77.8 in BDF to 101.7 in BDF-F, $\Delta\delta_{P-1,C-4}$ from 85.1 in BDF to 96.2 in BDF-phenyl, $\Delta\delta_{P-1,C-7}$ from 72.6 in BDF to 102.5 in BDF-F, $\Delta\delta_{P-2,C-3}$ from 111.4 in BDF to 125.5 in BDF-phenyl and $\Delta\delta_{P-2,C-5}$ from 105.3 in BDF to 156.5 to BDF-F and $\Delta\delta_{P-2,C-25}$ from 111.1 in BDF to 124.0 in BDF-phenyl.

Table 4: Variation of ^{31}P and ^{13}C chemical shifts [$\Delta\delta^a$ (ppm)] for the studied molecules computed at the GIAO τ -HCTH/6-31G (2d) level.

Compound	$\Delta\delta_{P-1,P-2}$	$\Delta\delta_{P-1,C-3}$	$\Delta\delta_{P-1,C-4}$	$\Delta\delta_{P-1,C-7}$	$\Delta\delta_{P-2,C-3}$	$\Delta\delta_{P-2,C-5}$	$\Delta\delta_{P-2,C-25}$
BDF	33.7	77.8	85.1	72.6	111.4	105.3	111.1
BDF-ethyl	24.9	75.2	78.0	74.1	100.1	111.5	103.4
BDF-Br	20.7	80.1	86.8	83.1	100.8	106.2	123.5
BDF-Cl	19.1	84.5	87.8	102.5	135.9	156.5	128.7
BDF-F	34.1	101.7	87.8	102.5	135.9	156.5	128.7
BDF-NH ₂	32.6	82.4	54.2	85.1	115.0	115.0	105.2
BDF-NO ₂	22.5	0.7	82.4	40.2	21.8	103.5	42.4
BDF-phenyl	35.5	90.0	96.2	84.0	125.5	132.1	124.0

^amodule values

The spin-spin couplings promote interactions among the individual qubits in the NMR QIP^{1,8,11}. A large SSCC is essential, because the two-qubit interaction arises from this indirect coupling on an ensemble of qubits, required for a quantum register^{1,8-9,11,24}.

Changes in SSCC upon structural modifications should be expected, the values are in Table 5. By analyzing all the SSCCs in relation to BDF reference molecule, the substitution

has a significant effect on, $^1J_{P-2,C-5}$, $^1J_{P-1,C-7}$ and $^1J_{P-2,C-25}$, which increases $^1J_{P-2,C-5}$ in 31.8 Hz to BDF-Br, $^1J_{P-1,C-7}$ in 27.9 Hz to BDF-F and $^1J_{P-2,C-25}$ in 19.0 Hz to BDF-NO₂. The effect can also take place on $^1J_{P-1,C-4}$, $^2J_{P-1,P-2}$ and $^1J_{P-2,C-3}$, which changes by about 16.0 Hz to BDF-NO₂, BDF-NH₂ and BDF-Br, respectively. Furthermore, this effect is a bit smaller for $^1J_{P-1,C-3}$, which have their magnitudes increased in 9Hz for BDF-F.

Table 5: P-P and P-C coupling constants J (Hz) computed at PCM-B3LYP/ccPVDZ¹ level.

Compound	$^2J_{P-1,P-2}$	$^1J_{P-1,C-3}$	$^1J_{P-1,C-4}$	$^1J_{P-1,C-7}$	$^1J_{P-2,C-3}$	$^1J_{P-2,C-5}$	$^1J_{P-2,C-25}$
BDF	28.1	39.0	24.8	62.3	44.2	20.1	63.2
BDF-ethyl	14.7	32.6	23.4	62.2	38.8	30.4	77.7
BDF-Br	36.7	36.7	34.7	78.5	60.6	51.9	70.2
BDF-Cl	33.5	36.3	32.0	78.2	50.9	44.5	71.5
BDF-F	41.8	47.0	34.6	90.2	48.2	25.5	68.9
BDF-NH ₂	43.4	43.7	13.9	89.7	42.5	5.6	72.8
BDF-NO ₂	34.7	36.9	41.1	59.3	45.3	38.8	82.2
BDF-phenyl	25.8	31.0	23.5	58.7	35.1	17.7	69.8

¹In solvent chloroform.

In the last years, NMR spectroscopy and NMR QIP showed, beyond a doubt, that the nuclear spin 1/2 systems are extremely robust quantum systems¹². Due their coherence they can be precisely manipulated and they decohere slowly on the time scale of the qubit interactions, the relaxation time. The time for basic quantum operations is of an order of 100 μ s, this time is, in principle, close to that needed for an operational accuracy^{24,65}. Hence, in

NMR-QIP implementations, the quantum computations are typically designed as pulse sequences shorter in time than T_2 ¹⁷, because the NMR coherences vanish at that time.

Other important parameters responsible for optimizing novel qubit molecule candidates for QIP are the relaxation parameters based on Hyperfine interactions⁶⁶⁻⁶⁷. Hyperfine interactions (HFI) are the interactions between nuclear spin and electron spin in paramagnetic systems. The common experimental techniques used to measure this effect are electron spin resonance (ESR), NMR and paramagnetic relaxation enhancement (PRE) of paramagnetic systems⁶⁸. In fact, HFIs are of great interest for investigation of structure and dynamics in bioinorganic chemistry⁶⁸. In the systems involving paramagnetic d-transition metal and lanthanide ions, a detailed study of ligand hyperfine interactions in paramagnetic systems can provide a considerable amount of structural information⁶⁷ and understanding of the impact on rational development of novel contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI) for medical applications^{67,69-72}.

Equation 2 shows the transverse relaxation time induced by paramagnetic ions in aqueous solution⁶⁷.

Equation 2:

$$\frac{1}{T_2} \cong \frac{1}{15} \frac{S(S+1)g_e^2\beta^2g_N^2\beta_N^2}{h^2 r^6} + \left(\frac{A}{h}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \left[\tau_c + \frac{\tau_e}{1+(\omega_S\tau_e)^2} \right]$$

The relaxation time (T_2) depends on the electron spin (S), electronic and proton g factors (g_e and g_N , respectively), Bohr magneton (β), nuclear magneton (β_N), hyperfine coupling constant (A), ion-nucleus distance (r), and the Larmor frequencies for the proton and electron spins (ω_I and ω_S , respectively). The correlation times τ_c and τ_e are characteristic of the rate of change of the interactions between the metallic species and neighboring protons⁶⁷.

Hence, there is a dependence of the relaxation time on the τ and hyperfine coupling constants (HFCCs or A_{iso}) values. The paramagnetic ions most commonly found, T_1 and T_2 depend on the correlation times τ_c and τ_e and HFCC⁷².

According to the provisions, for the QIP we need a molecule with low A_{iso} , thereby, increase the relaxation time $\left(\frac{1}{T_2} \propto A\right)^{45,52}$. The ^{31}P and ^{13}C HFCCs values are presented in Table S2 (Supporting Information). Table 6 shows the variation of ^{31}P and ^{13}C HFCCs relative to A_{iso} value in BDF. For the ^{31}P the changes in the structure were more extensive, which decrease $A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ by 24.70 MHz in BDF- NO_2 and considerably decrease $A_{\text{iso}}(\text{P-2})$ by 153.58 MHz also in BDF- NO_2 , varied in -63.46 in BDF- NH_2 and -40.39 in BDF-Cl for the P-2. Regarding the ^{13}C HFCCs, the effect upon structural modification was slightly smaller, which decrease the $A_{\text{iso}}(\text{C-3})$ by 13.52 in BDF- NO_2 , the $A_{\text{iso}}(\text{C-4})$ by about -10 MHz for BDF-Br and BDF-Cl and has a bit larger effect on $A_{\text{iso}}(\text{C-25})$, which diminishes by 48.62 MHz in BDF- NO_2 , by 29.21 MHz in BDF-Br, 25.20 MHz in BDF-Cl and 22.31 MHz in BDF- NH_2 .

Table 6: Variation of ^{31}P and ^{13}C hyperfine coupling constant ΔA_{iso} (MHz) for the molecules studied in relation to BDF, computed at B3LYP/TZVP and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level

Compound	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-1})$	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-2})$	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-3})$	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-4})$	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-5})$	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-7})$	$\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-25})$
BDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BDF-ethyl	-3.24	16.93	4.85	1.57	1.59	-3.71	-4.55
BDF-Br	34.72	-34.65	-0.82	-10.63	20.45	28.65	-29.21
BDF-Cl	27.75	-40.39	-1.21	-10.79	16.90	28.63	-25.20
BDF-F	33.01	-27.96	-3.61	-5.75	9.68	20.26	-13.99
BDF-NH ₂	44.42	-63.46	-4.17	-8.25	5.62	29.94	-22.31
BDF-NO ₂	-24.70	-153.58	-13.52	0.48	25.34	-7.75	-48.62
BDF-phenyl	33.50	-33.36	-3.28	3.39	2.82	5.31	-16.70

^a $\Delta A_{\text{iso}} = A_{\text{iso}}(^{31}\text{P} \text{ or } ^{13}\text{C} (\text{BDF-R}) - A_{\text{iso}}(^{31}\text{P} \text{ or } ^{13}\text{C} (\text{BDF}))$, by $R = \text{F, Cl, Br, ethyl, phenyl, NO}_2 \text{ or NH}_2$.

From the response surfaces, it was possible to obtain a range of the spectroscopic properties of phosphorus heterocycle molecules proposed in this work in order to develop new promising phosphorus heterocyclic compounds for the NMR-QIP. This was used to obtain the minimum of the A_{iso} and the maximum of J and $\Delta\delta$, simultaneously. Figure 3a presents the response surfaces and Counter's graph referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$, $^2J_{\text{P-1,P-2}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ and Figure 3a shows the response surfaces and Counter's graph referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$, $^2J_{\text{P-1,P-2}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-2})$. For the other response surfaces see the Supporting Information.

According to Figure 3a, the range where $A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ is optimized was between 25 and 35 Hz for $^2J_{\text{P-1,P-2}}$ and between 20 and 30 ppm for $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$, and according to Figure 3b, the range where $A_{\text{iso}}(\text{P-2})$ is optimized was between 30 and 40 Hz for $^2J_{\text{P-1,P-2}}$ and between 20 and 30

ppm for $\Delta\delta_{P-1,P-2}$. Therefore, the molecule that presents ${}^2J_{P-1,P-2}$ between 25 and 35 Hz as well as $\Delta\delta_{P-1,P-2}$ between 20 and 30 ppm will be a promising molecule for NMR QIP.

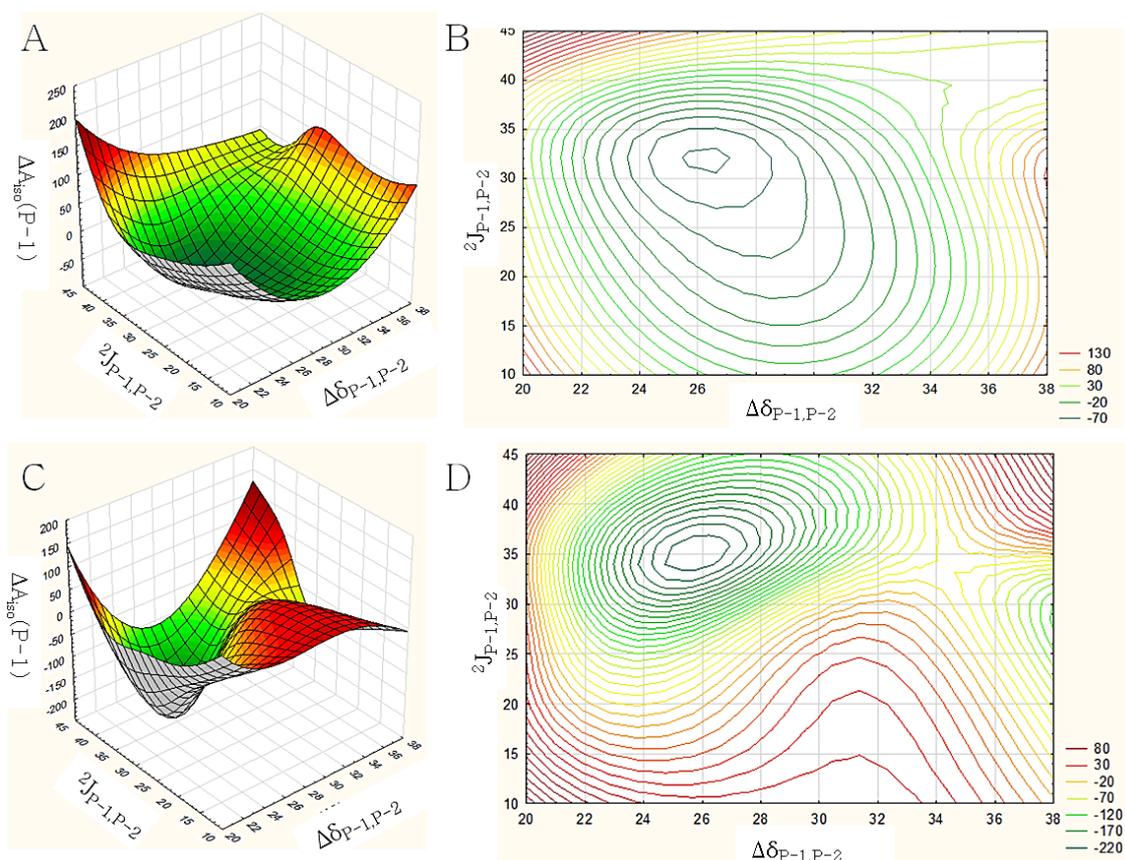


Figure 3: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-1,P-2}$, ${}^2J_{P-1,P-2}$ and $\Delta A_{iso}(P-1)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-1,P-2}$, ${}^2J_{P-1,P-2}$ and $\Delta A_{iso}(P-2)$ values for the studied molecules.

From the response surface graphics in Supporting Information, it is possible to rationalize the relation for J and $\Delta\delta$ values. In this context, this information can assist us in selecting the best compound to employ in the NMR QIP. Finally, compound BDF-NO₂ had all the parameters (i.e., it decreased the HFCCs and increased the SSCCs and $\Delta\delta$ values) optimized simultaneously. This means that BDF-NO₂ can be considered a promising

phosphorus heterocyclic molecule to be used in the NMR-QC with 7 qubits (P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 and C-25).

The second-order NBO analysis can provide an evaluation of changes in the SSCC. In fact, from the NBO results for BDF and BDF-NO₂, it is possible to notice that electronic delocalization affects the SSCC $^1J_{P-C}$. The occupancy (Occ) and the natural charge (q) to the lonely pair of the phosphorus atoms (P-1 and P-2) of BDF are $Occ_{P1} = 1.79637$; $q_{P1} = 0.91186$ u.a. and $Occ_{P2} = 1.80072$; $q_{P2} = 0.89664$ u.a. and of BDF-NO₂ are $Occ_{P1} = 1.77216$; $q_{P1} = 0.96580$ u.a. and $Occ_{P2} = 1.79671$; $q_{P2} = 0.92371$ u.a.. The Occ and the q of the lonely pair of the phosphorus atoms in BDF-NO₂ are smaller and their natural charge are larger, both relative to BDF, evidencing the resonance promoted by the NO₂ group, in addition to electronic transitions of the type $\pi_{C3-C4} \rightarrow \sigma^*_{N-O}$ with value about 3.5 kcal mol⁻¹, in BDF.

This phenomenon could, in principle, justify the increase of the $^1J_{P-C}$ (Table 5) of BDF-NO₂ in relation to BDF, since this constant is directly related to the electronic density involved in the C-P bond, which is larger for BDF-NO₂.

It is important to keep in mind that non-relativistic calculations of hyperfine coupling constants are equal to the term Fermi contact ($A_{iso} = A_{FC}$)^{70,73} and it is related to spin density of the nucleus (Equation 3). So that, the HFCC will also be directly affected by the electronic decolonization promoted by the NO₂ group. The loss of electron density of the P atoms causes a decrease in the A_{iso} values (Table S2 – Supporting Information) of BDF-NO₂, $A_{iso}(P-1) = 140.46$ MHz and $A_{iso}(P-2) = 91.84$ MHz, in relation to BDF, $A_{iso}(P-1) = 165.16$ MHz and $A_{iso}(P-2) = 245.43$ MHz.

Also due the decrease in the electron density on the P-1 and P-2, there was an increase in their δ values, shifted to lower field, δ P-1 = 113.7 ppm and δ P-2 = 91.2 ppm for BDF-

NO₂ and δ P-1 = 55.3 ppm and δ P-2 = 21.7 ppm for BDF (Table S1 – Supporting Information)

Equation 3:

$$A_{\text{iso}} = \frac{4\pi}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_Z \rangle^{-1} \rho_N^{\alpha-\beta}$$

where β_e is the Bohr magneton, β_N the nuclear magneton, g_e the g-factor, g_N nuclei value, $\langle S_Z \rangle$ is the expectation value of the z-component of the global spin and $\rho_N^{\alpha-\beta}$ spin density at the position of nucleus N⁷³.

4. Conclusions

Recently, Ito et al. proposed the use of phosphorus heterocycles containing π -conjugated molecular skeletons for quantum information processing¹³. From this perspective, in the current study, new phosphorus heterocyclic derivatives have been proposed and investigated to develop a new promising molecule able to be used in a Quantum computer. In fact, in terms of geometry, we have observed a good correlation between calculated and theoretical values for BDF. The spectroscopic parameters (δ and J) were calculated with six different DFT functionals for P-1; P-2; C-3; C-4; C-5; C-7 and C-25 atoms. The method τ -HCTH/6-31G(2d) is in better agreement with the experimental data of ³¹P and ¹³C chemical shifts. PCM-B3LYP when combined with the ccPVDZ basis set shows a decrease on deviation between calculated and experimental values for ²J_{P-1,P-2}, ¹J_{P-1,C-3} ¹J_{P-1,C-4} ¹J_{P-1,C-7} ¹J_{P-2,C-3} ¹J_{P-2,C-5} and ¹J_{P-2,C-25}.

Finally, the hyperfine constant was a third parameter evaluated. It is important to keep in mind that the relaxation time is strongly dependent of the correlation time and hyperfine coupling constant values. From our findings, the hyperfine constant values were strongly influenced by two other parameters. The BDF-NO₂ derivative showed the lowest $A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ as well as $A_{\text{iso}}(\text{P-2})$ values. In order to put together all studied parameters, the Surface Response technique was employed to simultaneously obtain the minimum A_{iso} value as well as the maximum values for J and $\Delta\delta$. The best $A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ value for ${}^2J_{\text{P-1,P-2}}$ was obtained between 25 and 35 Hz and for $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$ between 20 and 30 ppm. Turning now to $A_{\text{iso}}(\text{P-2})$, the best value for ${}^2J_{\text{P-1,P-2}}$ was found between 30 and 40 Hz, while for $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$ it was between 20 and 30 ppm. Thus, our results demonstrate that BDF-NO₂ was the best phosphorus heterocyclic derivative for NMR-quantum information processing. In fact, the current study revealed a potential application of phosphorus heterocyclic compounds in Quantum Computers. We strongly feel, then, that those studies might be helpful for designing molecules that enable many qubits NMR QIP implementations as well.

Supporting Information

Geometries, electrostatic potential surfaces and electronic information of the studied molecules. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgements.

Authors thank the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES, and CNPq for the financial support of this research and UFLA for infrastructure and encouragement in this work. This work was also supported by Excellence project FIM.

References:

1. Ladd, T. D.; Jelezko, F.; Laflamme, R.; Nakamura, Y.; Monroe, C.; O'Brien, J. L. Quantum computers. *Nature*. **2010**, DOI: 10.1038/nature08812.
2. Lu, D.; Brodutch, A.; Park, J.; Katiyar, H.; Jochym-O'Connor, T.; Laflamme, R. *NMR quantum information processing in Biological Magnetic Resonance; Electron Spin Quantum Computing: Electron Spin-Qubit Based Quantum Computing and Quantum Information Processing*, Springer Science+Business Media: 2015.
3. Lloyd, S. A potentially realizable quantum computer. *Science*. **1993**, DOI: 10.1126/science.261.5128.1569.
4. Jones, J. A. Quantum computing with NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, DOI: 10.1016/j.pnmrs.2010.11.001.
5. Cory, D. G.; Price, M. D.; Maas, W.; Knill, E.; Laflamme, R.; Zurek, W. H.; Havel, T. F.; Somaroo, S. S. Experimental quantum error correction. *Phys.Rev.Lett.* **1998**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.2152.
6. Bulnes, J. D.; Bonk, F. A.; Sarthour, R.; de Azevedo, E.; Freitas, J.; Bonagamba, T.; Oliveira, I. Quantum information processing through nuclear magnetic resonance. *Braz. J. Phys.* **2005**, DOI: 10.1590/S0103-97332005000400006
7. Kendon, V. M.; Nemoto, K.; Munro, W. J. Quantum analogue computing. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2010**, DOI: 10.1098/rsta.2010.0017.
8. Peng, X.-h.; Suter, D. Spin qubits for quantum simulations. *Front. Phys. China.* **2010**, DOI: 10.1007/s11467-009-0067-x.
9. Cory, D. G.; Fahmy, A.; Havel, T. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1997**, DOI: 10.1073/pnas.94.5.1634.

10. Gershenfeld, N. A.; Chuang, I. L. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science*. **1997**, DOI: 10.1126/science.275.5298.350.
11. Suter, D.; Mahesh, T. S. Spins as qubits: Quantum information processing by nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.* **2008**, DOI: 10.1063/1.2838166.
12. Marx, R.; Pomplun, N.; Bermel, W.; Zeiger, H.; Engelke, F.; Fahmy, A. F.; Glaser, S. J. Engineering of an all-heteronuclear 5-qubit NMR quantum computer. *Magn. Reson. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/mrc.4233.
13. Ito, S.; Momozaki, T.; Kishimoto, Y.; Abe, J.; Iwahori, F. Demonstrations of NMR quantum information processing utilizing ^{31}P nuclei of phosphorus heterocycles. *Chem. Lett.* **2009**, DOI: 10.1246/cl.2009.1194.
14. Tei, M.; Mizuno, Y.; Manmoto, Y.; Sawae, R.; Takarabe, K. Study of decoherence in a NMR quantum computer using tetrafluoropyridine. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, DOI: 10.1002/qua.10686.
15. Boulant, N.; Pravia, M. A.; Fortunato, E. M.; Havel, T. F.; Cory, D. G. Experimental Concatenation of Quantum Error Correction with Decoupling. *Quantum Inf. Process.* **2002**, DOI: 10.1023/a:1019623208633.
16. Gavini-Viana, A.; Sarthour, A. M.; Oliveira, D. O.; Souza, J.; Soares-Pinto, R. S.; Deazevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Teles, I. S. Normalization procedure for relaxation studies in NMR quantum information processing. *Quantum Inf. Process.* **2010**, DOI: 10.1007/s11128-009-0158-1.
17. Vandersypen, L. M. K.; Chuang, I. L. NMR techniques for quantum control and computation. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, DOI: 10.1103/RevModPhys.76.1037.
18. Kühn, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*; Springer: Berlin, 2008.

19. Fu, L.; Luo, J.; Xiao, L.; Zeng, X. Experimental realization of discrete fourier transformation on NMR quantum computers. *Appl. Magn. Reson.* **2000**, DOI: 10.1007/bf03162270.
20. Long, G. L.; Yan, H. Y.; Li, Y. S.; Tu, C. C.; Tao, J. X.; Chen, H. M.; Liu, M. L.; Zhang, X.; Luo, J.; Xiao, L.; Zeng, X. Z. Experimental NMR realization of a generalized quantum search algorithm. *Phys. Lett. A.* **2001**, DOI: 10.1016/S0375-9601(01)00416-9.
21. Collins, D.; Kim, K. W.; Holton, W. C.; Sierzputowska-Gracz, H.; Stejskal, E. O. NMR quantum computation with indirectly coupled gates. *Phys. Rev. A* **2000**, DOI: 10.1103/PhysRevA.62.022304.
22. Nelson, R. J.; Lloyd, S.; Cory, D. G. Experimental demonstration of Greenberger-Horne-Zeilinger correlations using nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. A.* **2000**, DOI: 10.1103/PhysRevA.61.022106.
23. Kim, J.; Lee, J.-S.; Lee, S.; Cheong, C. Implementation of the refined Deutsch-Jozsa algorithm on a three-bit NMR quantum computer. *Phys. Rev. A.* **2000**, DOI: 10.1103/PhysRevA.62.022312.
24. Cory, D. G.; Laflamme, R.; Knill, E.; Viola, L.; Havel, T. F.; Boulant, N.; Boutis, G.; Fortunato, E.; Lloyd, S.; Martinez, R.; ETAL. NMR Based Quantum Information Processing: Achievements and Prospects. *Fortschr. Phys.* **2000**, DOI: 10.1002/1521-3978(200009)48:9/11<875::AID-PROP875>3.0.CO;2-V.
25. Singh, H.; Arvind; Dorai, K. Constructing valid density matrices on an NMR quantum information processor via maximum likelihood estimation. *Phys. Lett. A.* **2016**, DOI: 10.1016/j.physleta.2016.07.046.
26. Khurana, D.; Unnikrishnan, G.; Mahesh, T. S. Spectral investigation of the noise influencing multi-qubit states. **2016**.

27. Xin, T.; Pedernales, J. S.; Lamata, L.; Solano, E.; Long, G.-L. Measurement of Linear Response Functions in NMR. **2016**.
28. Ito, S.; Sekiguchi, S.; Yoshifuji, M. Formation and electrochemical properties of a 1,4-diphosphafulvene including formal dimerization of phosphallene. *J. Org. Chem.*, **2004**, DOI: 10.1021/jo0497407.
29. Delaere, D.; Dransfeld, A.; Nguyen, M. T.; Vanquickenborne, L. G. Theoretical study of the structure-property relationship in phosphole monomers. *J. Org. Chem.* **2000**, DOI: 10.1021/jo991373p.
30. Duangthai, S.; Webb, G. A. Some INDO calculations of 1J(PC) and 1J(PF) values. *Org. Magn. Reson.* **1983**, DOI: 10.1002/omr.1270210210.
31. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al.; Fox, D. J. Gaussian Inc., Wallingford CT, USA, **2009**.
32. Latypov, S. K.; Polyancev, F. M.; Yakhvarov, D. G.; Sinyashin, O. G. Quantum chemical calculations of ³¹P NMR chemical shifts: scopes and limitations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, DOI: 10.1039/C5CP00240K.
33. Pudasaini, B.; Janesko, B. G. Evaluation of Approximate Exchange-Correlation Functionals in Predicting One-Bond (³¹P)-(¹H) NMR Indirect Spin-Spin Coupling Constants. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, DOI: 10.1021/ct3010613.
34. Ducati, L. C. Adaptation of electronic structure methods in calculations of nuclear magnetic resonance properties and internal rotation barriers. Ph.D. Thesis, University of Campinas, Campinas, SP, 2010.
35. Galasso, V. Theoretical Study of the Structure and Bonding in Phosphatrane Molecules. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, DOI: 10.1021/jp031324n.

36. Hermosilla, L.; Calle, P.; de la Vega, J. M. G.; Sieiro, C. Theoretical isotropic hyperfine coupling constants of third-row nuclei (Si-29, P-31, and S-33). *J. Phys. Chem. A.* **2005**, DOI: 10.1021/jp0522361.
37. Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.* **1981**, DOI: 10.1016/0301-0104(81)85090-2.
38. Ramalho, T. C.; de Alencastro, R. B.; La-Scalea, M. A.; Figueroa-Villar, J. D. Theoretical evaluation of adiabatic and vertical electron affinity of some radiosensitizers in solution using FEP, ab initio and DFT methods. *Biophys. Chem.* **2004**, DOI: 10.1016/j.bpc.2004.03.002.
39. Colominas, C.; Luque, F. J.; Teixidó, J.; Orozco, M. Cavitation contribution to the free energy of solvation.: Comparison of different formalisms in the context of MST calculations. *Chem. Phys.* **1999**, DOI: 10.1016/S0301-0104(98)00333-4.
40. Wang, P.; Zhang, Y.; Glaser, R.; Reed, A. E.; Schleyer, P. v. R.; Streitwieser, A. The effects of the first- and second-row substituents on the structures and energies of PH₄X phosphoranes. An ab initio study. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, DOI: 10.1021/ja00001a011.
41. Ramalho, T. C.; Pereira, D. H.; Thiel, W. Thermal and Solvent Effects On NMR Indirect Spin–Spin Coupling Constants of a Prototypical Chagas Disease Drug. *J. Phys. Chem. A.* **2011**, DOI: 10.1021/jp201576u.
42. Miranda, F. S.; Ronconi, C. M.; Sousa, M. O. B.; Silveira, G. Q.; Vargas, M. D. 6-Aminocoumarin-naphthoquinone conjugates: design, synthesis, photophysical and electrochemical properties and DFT calculations. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, DOI: 10.5935/0103-5053.20130279.
43. Statistica. StatSoft Inc., Tulsa OK, USA, **2001**.

44. Pecul, M.; Helgaker, T. The Spin–Spin Coupling Constants in Ethane, Methanol and Methylamine: A Comparison of DFT, MCSCF and CCSD Results. *Int. J. Mol. Sci.* **2003**, DOI: 10.3390/i4030143.
45. Coriani, S.; Rizzo, A.; Ruud, K.; Helgaker, T. MCSCF calculations of hypermagnetizabilities and nuclear shielding polarizabilities of CO and CH₄. *Mol. Phys.* **1996**, DOI: 10.1080/00268979609484483.
46. Krivdin, L. B.; Sauer, S. P. A.; Peralta, J. E.; Contreras, R. H. Non-empirical calculations of NMR indirect carbon–carbon coupling constants: 1. Three-membered rings. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, DOI: 10.1002/mrc.989.
47. Kjær, H.; Sauer, S. P. A.; Kongsted, J. Benchmarking NMR indirect nuclear spin-spin coupling constants: SOPPA, SOPPA(CC2), and SOPPA(CCSD) versus CCSD. *The Journal of Chemical Physics.* **2010**, DOI: 10.1063/1.3483197.
48. Helgaker, T.; Jaszunski, M. Density-Functional and Coupled-Cluster Singles-and-Doubles Calculations of the Nuclear Shielding and Indirect Nuclear Spin–Spin Coupling Constants of o-Benzynes. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, DOI: 10.1021/ct600234n.
49. Faber, R.; Sauer, S. P. A.; Gauss, J. Importance of Triples Contributions to NMR Spin–Spin Coupling Constants Computed at the CC3 and CCSDT Levels. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.jctc.6b01003.
50. Santos, F. P. d.; Ducati, L. C.; Tormena, C. F.; Rittner, R. Efeito das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento $^1J_{CH}$ da hexametilenoctetramina e do adamantano: estudo teórico e experimental. **2007**, *Quím. Nova.* DOI: 10.1590/S0100-40422007000700035.

51. Pecul, M.; Urbańczyk, M.; Wodyński, A.; Jaszński, M. DFT calculations of ^{31}P spin–spin coupling constants and chemical shift in dioxaphosphorinanes. *Magn. Reson. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/mrc.2761.
52. Helgaker, T.; Watson, M.; Handy, N. C. Analytical calculation of nuclear magnetic resonance indirect spin–spin coupling constants at the generalized gradient approximation and hybrid levels of density-functional theory. **2000**, *113*, 9402–9409.
53. Ramalho, T. C.; Buhl, M. Probing NMR parameters, structure and dynamics of 5-nitroimidazole derivatives. Density functional study of prototypical radiosensitizers. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, DOI: 10.1002/mrc.1514.
54. Helgaker, T.; Jaszński, M.; Świder, P. Calculation of NMR Spin–Spin Coupling Constants in Strychnine. **2016**, DOI: 10.1021/acs.joc.6b02157.
55. Forgeron, M. A. M.; Gee, M.; Wasylshen, R. E. A Theoretical Investigation of One-Bond Phosphorus–Phosphorus Indirect Nuclear Spin–Spin Coupling Tensors, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$, Using Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, DOI: 10.1021/jp040034j.
56. Ducati, L. C.; Marchenko, A.; Autschbach, J. NMR J-Coupling Constants of Tl–Pt Bonded Metal Complexes in Aqueous Solution: Ab Initio Molecular Dynamics and Localized Orbital Analysis. **2016**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02180.
57. Helgaker, T.; Jaszński, M.; Ruud, K. Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin–Spin Coupling Constants. *Chem. Rev.* **1999**, DOI: 10.1021/cr960017t.
58. Rocha, E. P.; Ramalho, T. C. Probing the ESIPT process in 2-amino-1,4-naphthoquinone: thermodynamics properties, solvent effect and chemometric analysis. *Chem Acc.* **2016**, DOI: 10.1007/s00214-015-1786-4.

59. Moncho, S.; Autschbach, J. Relativistic Zeroth-Order Regular Approximation Combined with Nonhybrid and Hybrid Density Functional Theory: Performance for NMR Indirect Nuclear Spin–Spin Coupling in Heavy Metal Compounds. *Theory Comput.* **2010**, DOI: 10.1021/ct900535d.
60. Dračinský, M.; Bouř, P. Computational Analysis of Solvent Effects in NMR Spectroscopy. *Theory Comput.* **2010**, DOI: 10.1021/ct900498b.
61. Åstrand, P.-O.; Mikkelsen, K. V.; Jørgensen, P.; Ruud, K.; Helgaker, T. Solvent effects on nuclear shieldings and spin–spin couplings of hydrogen selenide. *The Journal of Chemical Physics.* **1998**, DOI: 10.1063/1.475656.
62. Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *The Journal of Chemical Physics.* **1997**, DOI: 10.1063/1.474659.
63. Berger, S. B., S.; Kalinowski, H. O. *NMR Spectroscopy Of The Non-Metallic Elements*; John Wiley & Sons: Bonn: New York, 1997.
64. Vandersypen, L. M. K.; Steffen, M.; Breyta, G.; Yannoni, C. S.; Sherwood, M. H.; Chuang, I. L. Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature.* **2001**, DOI: 10.1038/414883a.
65. Anjusha, V. S.; Hegde, S. S.; Mahesh, T. S. NMR investigation of the quantum pigeonhole effect. *Phys. Lett. A.* **2016**, DOI: 10.1016/j.physleta.2015.12.011.
66. Wood, J. D. A.; Tetienne, J.-P.; Broadway, D. A.; Hall, L. T.; Simpson, D. A.; Stacey, A.; Hollenberg, L. C. L. Microwave-Free Nuclear Magnetic Resonance at Molecular Scales. **2016**, 1-7.

67. Yazyev, O. V.; Helm, L.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. Quantum chemical investigation of hyperfine coupling constants on first coordination sphere water molecule of gadolinium (III) aqua complexes. *J. Phys. Chem. A*. **2005**, DOI: 10.1021/jp053825+.
68. Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. Free radical promoted cationic polymerization by using bisacylphosphine oxide photoinitiators: substituent effect on the reactivity of phosphinoyl radicals. *Polymer*. **2003**, DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.020.
69. Gonçalves, M. A.; Peixoto, F. C.; da Cunha, E. F. F.; Ramalho, T. C. Dynamics, NMR parameters and hyperfine coupling constants of the Fe₃O₄(1 0 0)–water interface: Implications for MRI probes. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, DOI: 10.1016/j.cplett.2014.06.030.
70. Gonçalves, M. A.; da Cunha, E. F. F.; Peixoto, F. C.; Ramalho, T. C. Probing thermal and solvent effects on hyperfine interactions and spin relaxation rate of δ -FeOOH(100) and [MnHbuea(OH)]²⁻: Toward new MRI probes. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, DOI: 10.1016/j.comptc.2015.07.006.
71. Huang, J.; Zhong, X.; Wang, L.; Yang, L.; Mao, H. Improving the Magnetic Resonance Imaging Contrast and Detection Methods with Engineered Magnetic Nanoparticles. *Theranostics*. **2012**, DOI: 10.7150/thno.4006.
72. Patinec, V.; Rolla, G. A.; Botta, M.; Tripier, R.; Esteban-Gómez, D.; Platas-Iglesias, C. Hyperfine Coupling Constants on Inner-Sphere Water Molecules of a Triazacyclononane-based Mn(II) Complex and Related Systems Relevant as MRI Contrast Agents. *Inorg. Chem.* **2013**, DOI: 10.1021/ic4014366.
73. Kaupp, M.; Bühl, M. *Calculations of NMR and EPR: theory and applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.

ANEXO A

Supporting Information

The value of NMR parameters and DFT calculations for Quantum Information Processing utilizing Phosphorus Heterocycles

Jéssica B. R. Lino, Eduardo P. Rocha, Teodorico C. Ramalho

Department of Chemistry, Federal University of Lavras, Lavras, MG, Brazil.

e-mail: teo@dqi.ufla.br

Supporting Information

Table S1: ^{31}P and ^{13}C chemical shifts δ (ppm) for the molecules studied, computed at $\tau\text{-HCTH}/6\text{-}31\text{G}$ (2d) and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level at the GIAO

Compound	δ P-1	δ P-2	δ C-3	δ C-4	δ C-5	δ C-7	δ C-25
BDF	55.3	21.7	133.1	140.4	127.0	127.9	132.7
BDF-ethyl	54.2	29.3	129.4	132.1	140.8	128.3	132.7
BDF-Br	49.6	28.8	129.6	136.3	135.0	132.6	152.3
BDF-Cl	47.9	28.8	132.4	118.4	153.1	133.2	125.2
BDF-F	30.6	-3.5	132.4	118.4	153.1	133.2	125.2
BDF-NH ₂	52.5	19.9	135.0	106.7	135.0	137.7	125.1
BDF-NO ₂	113.7	91.2	112.9	31.2	194.6	153.8	133.6
BDF-phenyl	38.3	2.8	128.3	134.5	134.9	122.3	126.8

Table S2: ^{31}P and ^{13}C hyperfine coupling constants ΔA_{iso} (MHz) for the molecules studied in relation to BDF, computed at B3LYP/TZVP and B3LYP/6-311G (d,p) optimization level

Compound	$A_{\text{iso}}(\text{P-1})$	$A_{\text{iso}}(\text{P-2})$	$A_{\text{iso}}(\text{C-3})$	$A_{\text{iso}}(\text{C-4})$	$A_{\text{iso}}(\text{C-5})$	$A_{\text{iso}}(\text{C-7})$	$A_{\text{iso}}(\text{C-25})$
BDF	165.16	245.43	8.85	17.34	3.40	15.81	56.76
BDF-ethyl	161.91	262.36	13.69	18.92	4.99	12.10	52.22
BDF-Br	199.88	210.77	8.03	6.72	23.85	44.46	27.55
BDF-Cl	192.90	205.04	7.63	6.55	20.30	44.44	31.57
BDF-F	198.16	217.47	5.24	11.59	13.08	36.07	42.77
BDF-NH ₂	209.58	181.97	4.68	9.09	9.02	45.75	34.45
BDF-NO ₂	140.46	91.84	-4.68	17.83	28.74	8.06	8.14
BDF-phenyl	198.66	212.06	5.57	20.73	6.22	21.11	40.06

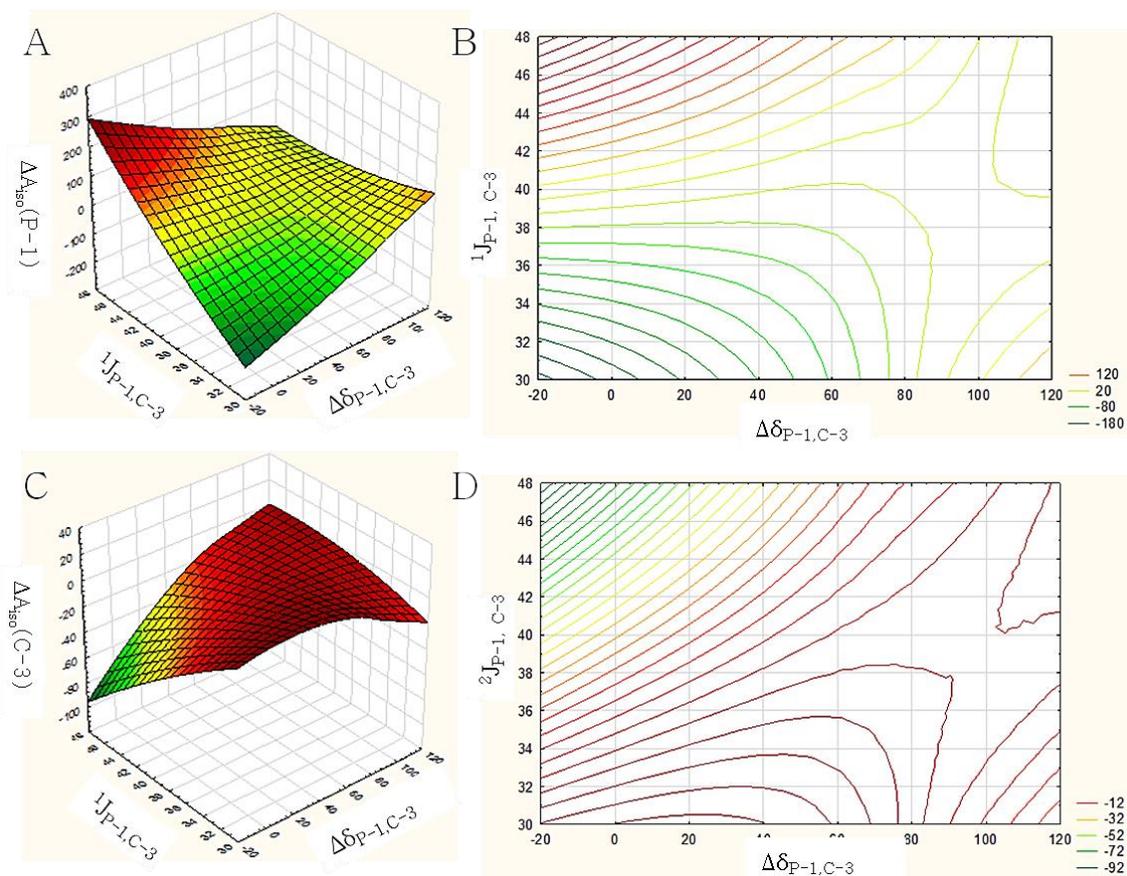


Figure S1: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,C-3}}$, $^1J_{\text{P-1,C-3}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,C-3}}$, $^1J_{\text{P-1,C-3}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-3})$ values for the studied molecules.

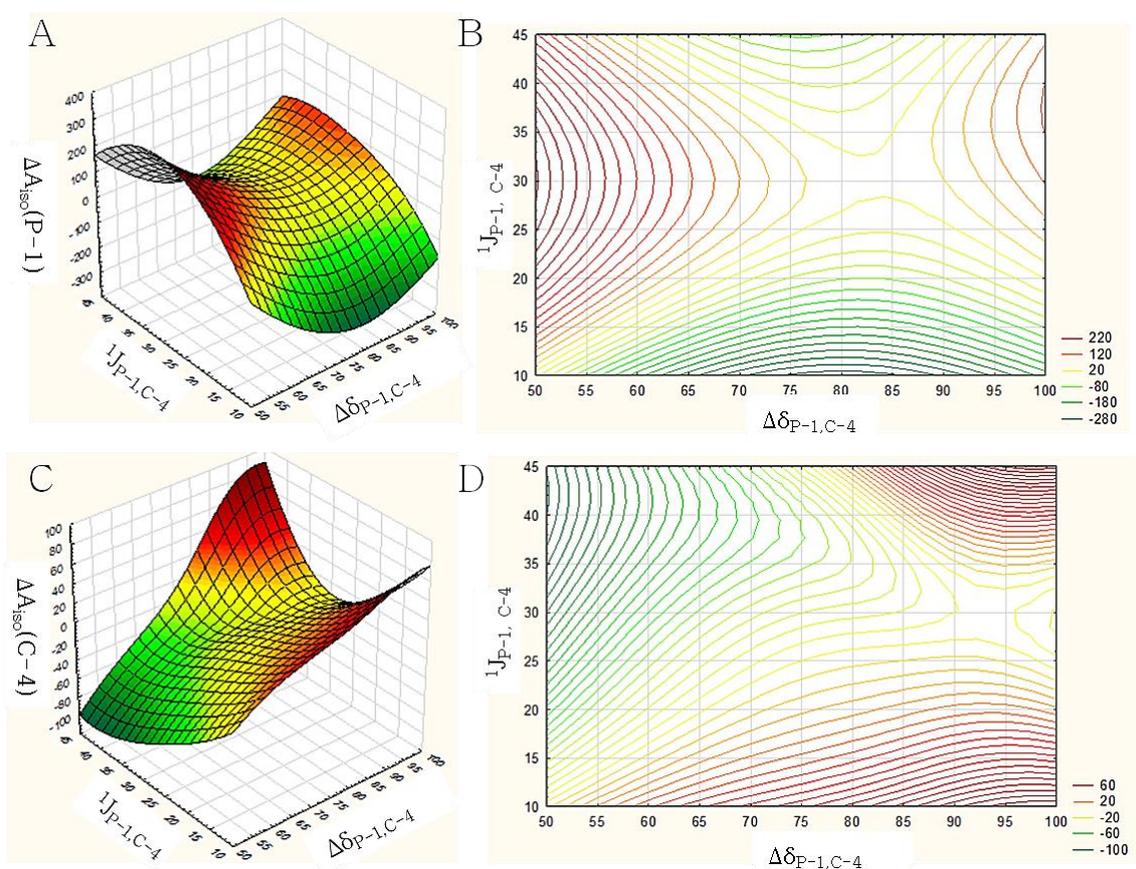


Figure S2: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,C-4}}$, $^1J_{\text{P-1,C-4}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,C-4}}$, $^1J_{\text{P-1,C-4}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-4})$ values for the studied molecules.

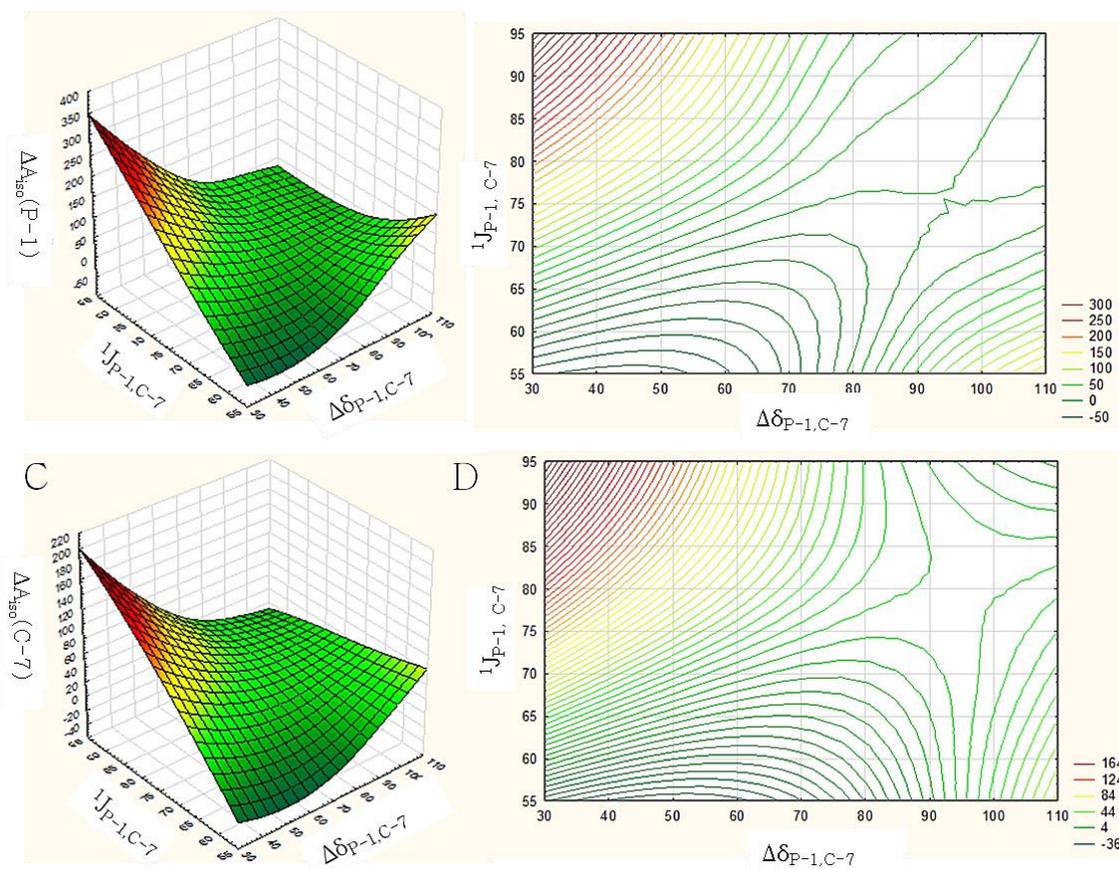


Figure S3: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,C-7}}$, $^1J_{\text{P-1,C-7}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{\text{P-1,C-7}}$, $^1J_{\text{P-1,C-7}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-7})$ values for the studied molecules.

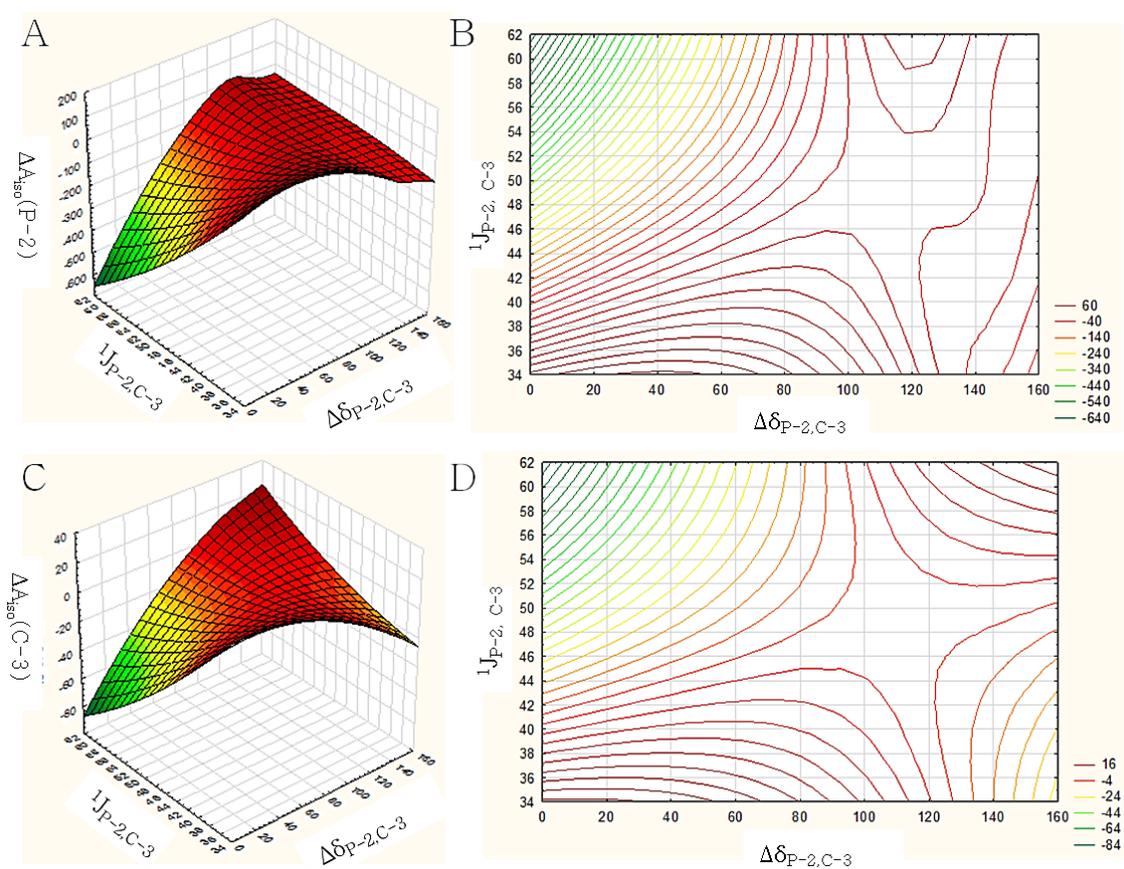


Figure S4: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{\text{P-2,C-3}}$, $^1J_{\text{P-2,C-3}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{P-2})$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{\text{P-2,C-3}}$, $^1J_{\text{P-2,C-3}}$ and $\Delta A_{\text{iso}}(\text{C-3})$ values for the studied molecules.

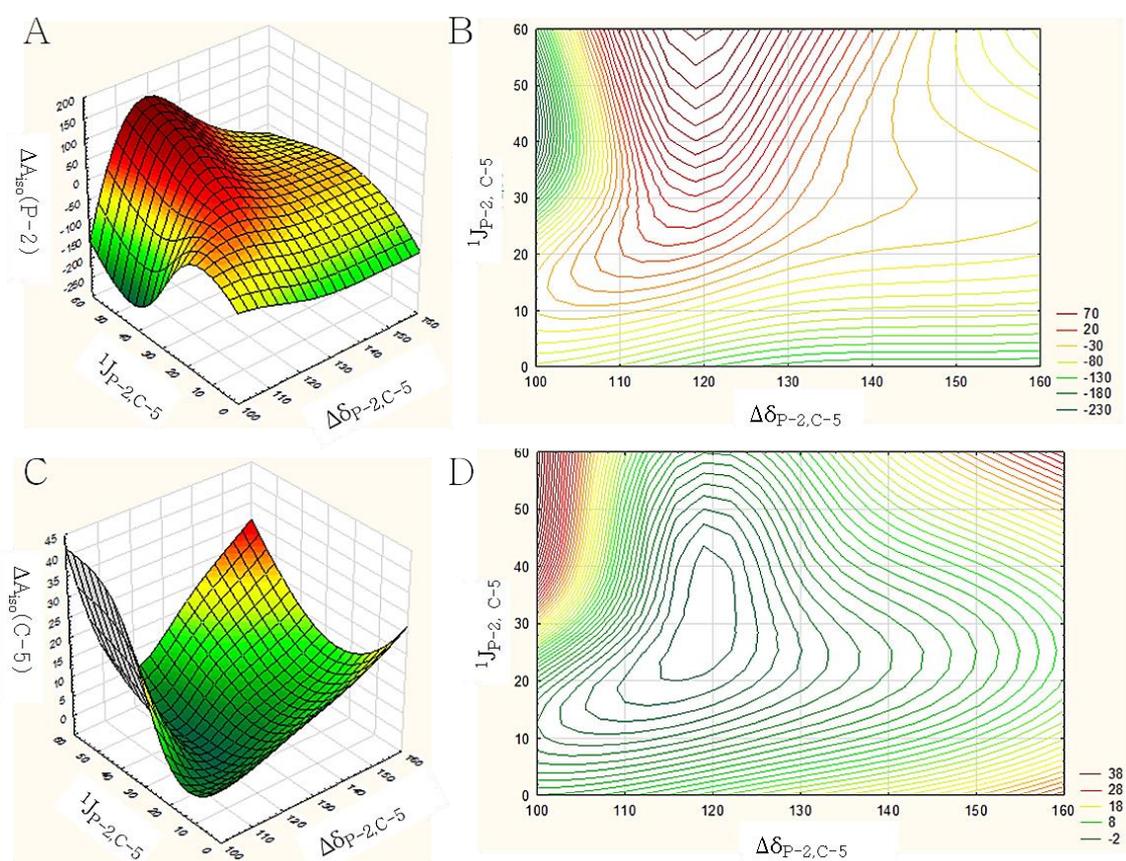


Figure S5: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-5}$, $^1J_{P-2, C-5}$ and $\Delta A_{150}(P-2)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-2, C-5}$, $^1J_{P-2, C-5}$ and $\Delta A_{150}(C-5)$ values for the studied molecules.

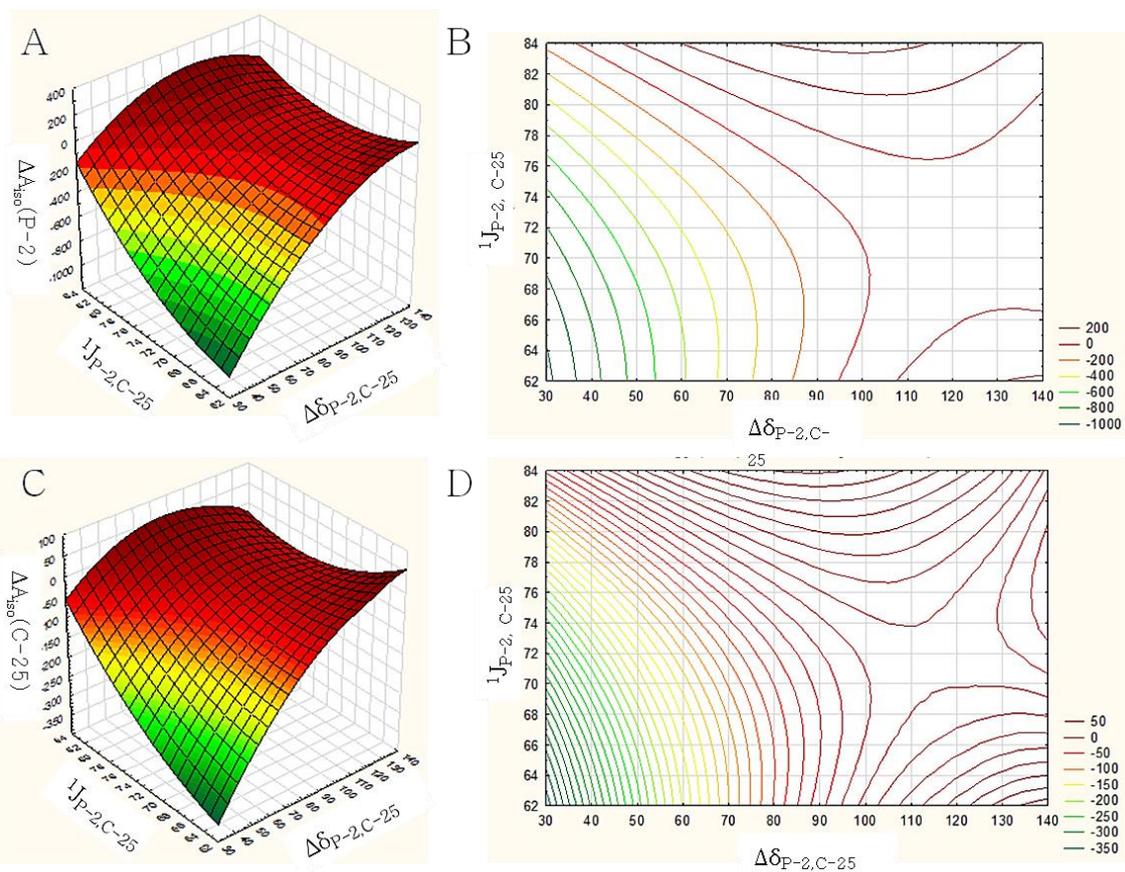


Figure S6: a) Response surfaces (A) and Counter's Graph (B) referent to $\Delta\delta_{P-2,C-25}$, $^1J_{P-2,C-25}$ and $\Delta A_{180}(P-2)$ values for the studied molecules. b) Response surfaces (C) and Counter's Graph (D) referent to $\Delta\delta_{P-2,C-25}$, $^1J_{P-2,C-25}$ and $\Delta A_{180}(C-25)$ values for the studied molecules

CONCLUSÃO GERAL

A RMN despontou como uma das técnicas experimentais mais promissoras para a implementação de protocolos de CQ. O controle preciso e acurado sobre os momentos magnéticos dos núcleos abriu caminho para a RMN ser usada como meio de se manipular informações usando as regras da mecânica quântica. Ademais, o isolamento dos *spins* nucleares e consequentes longos tempos de relaxação, combinados com os pulsos de RF, levaram à realização de importantes estudos na área.

Ao longo da última década, desenvolveram-se registros quânticos com até 12 *qubits*, via RMN no estado líquido. Entretanto, com o intuito de ampliar esse número de *qubit* na CQ-RMN, a molécula utilizada deve cumprir condições como: a) Deslocamentos químicos (δ) grandes e apropriadamente dispersos, tornando possível a implementação de portas lógicas aplicando-se pulsos de RF nas frequências de ressonância do sistema e assim, a manipulação individual dos *qubits*; b) constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*, uma vez que esta é responsável por promover a interação entre os qubits individuais no processamento da informação quântica, e; c) um longo tempo de relaxação (T), de modo que a coerência dos estados superpostos seja mantida durante o processamento quântico e a informação não seja destruída. O tempo de relaxação está relacionado com a constante de acoplamento hiperfino $A_{\text{iso}} \left(\frac{1}{T} \propto A \right)$.

Recentemente, Ito *et al.* (2009) propuseram o uso de heterociclos fosforados para o processamento de informação quântica. Nesta perspectiva, no presente trabalho, novos derivados desses heterociclos fosforados foram propostos e investigados com o intuito de se desenvolver uma nova e promissora molécula, capaz de ser usada como molécula *qubit*, em um computador quântico. De fato, em termos de geometria, observamos uma boa correlação entre valores calculados em B3LYP/6-311G(d,p) e experimentais para BDF. Dentre os níveis de teoria utilizados para o cálculos dos parâmetros espectroscópicos de RMN, o método τ -HCTH/6-31G(2d) apresentou melhor concordância com os valores experimentais de deslocamento químico dos átomos de P-1, P-2, C-3, C-4, C-5, C-7 e C-25, enquanto PCM-B3LYP/ccPVDZ mostrou uma diminuição no desvio entre valores calculados e experimentais para as constantes de acoplamento spin ${}^2J_{\text{P-1,P-2}}$, ${}^1J_{\text{P-1,C-3}}$, ${}^1J_{\text{P-1,C-4}}$, ${}^1J_{\text{P-1,C-7}}$, ${}^1J_{\text{P-2,C-3}}$, ${}^1J_{\text{P-2,C-5}}$ e ${}^1J_{\text{P-2,C-25}}$. Finalmente, a constante hiperfina foi um terceiro parâmetro avaliado. É importante ter em mente que o tempo de relaxação é fortemente dependente do tempo de correlação e dos

valores constantes de acoplamento hiperfino. A partir dos nossos achados, os valores de constante hiperfina foram fortemente influenciados pelos dois outros parâmetros. O derivado BDF-NO₂ mostrou valores menores de $A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ e $A_{\text{iso}}(\text{P-2})$. A fim de reunir todos os parâmetros estudados, empregou-se a técnica de Superfície de Resposta para se obter simultaneamente o valor mínimo de A_{iso} bem como os valores máximos para J e $\Delta\delta$. O melhor valor de $A_{\text{iso}}(\text{P-1})$ para ${}^2J_{\text{P-1,P-2}}$ foi obtido entre 25 e 35 Hz e para $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$ entre 20 e 30 ppm. Voltando agora ao $A_{\text{iso}}(\text{P-2})$, o melhor valor para ${}^2J_{\text{P-1,P-2}}$ foi encontrado entre 30 e 40 Hz, enquanto que para $\Delta\delta_{\text{P-1,P-2}}$ estava entre 20 e 30 ppm. Assim, os nossos resultados demonstram que o BDF-NO₂ foi o melhor derivado de heterociclo fosforado para o processamento da informação quântica via RMN. De fato, o presente estudo revelou uma potencial aplicação de compostos heterociclos fosforados em computadores quânticos.

Diante do exposto, fica evidenciado que o estudo teórico de parâmetros de RMN pode ser uma promissora ferramenta no âmbito da computação quântica. Assim, no que se diz respeito a moléculas promissoras para o processamento da informação quântica via RMN, é possível otimizá-las e propor novas estruturas que atendam as condições ótimas de uma molécula *qubit*.