

بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران ۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



شبیه سازی طیفی ارتعاشی فازهای گازی و محلول اسیدهای آمینه

احسان طالبیان و رسول ملک فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، صندوق پستی: ۱۷۵- ۱۴۱۱۵

چکیده – طیف ارتعاشی مربوط به حالت خنثی و محلول در اسیدهای آمینه آلیفاتیک با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) شبیه سازی شده است. نتایج به دست آمده موید موفقیت این روش در محاسبه مدهای ارتعاشی می باشد. طیف های به دست آمده نظری در محاسبه طیف های ارتعاشی تطابق بالایی را در مقایسه با نتایج تجربی ثبت شده نشان می دهد. ناحیه مربوط به پایین ¹⁻ ۲۰۰۰ متعلق به زنجیره های جانبی آلکیل و حساس به طیف سنجی فروسرخ (IR) و ناحیه مربوط به بالای ¹⁻ ۳۰۰۰ متعلق به گروه های تابعی در اسیدهای آمینه و حساس به طیف سنجی رامان می باشد.

كليد واژه- طيف ارتعاشي، پراكندگي رامان، طيف سنجي فروسرخ، شبيه سازي، اسيدهاي آمينه.

Vibrational spectral simulation of amino acids in gaseous and solution forms

Ehsan Talebian, Rasoul Malekfar

Atomic and Molecular Physics Group, Division of Physics, Faculty of Basic Science, Tarbiat Modares University (TMU), Tehran, P.O. Box: 14115-175

Abstract- Vibrational spectra of neutral and solution forms of aliphatic amino acids via density functional theory (DFT) have been simulated. The results reveal the success of this method in calculation of vibrational modes and investigations confirmed the high compatibility between the theoretical obtained and experimental recorded spectral results. In amino acids, the region below 2000 cm⁻¹ is active to IR and related to alkyl side chains and the region above 3000 cm⁻¹ is active to Raman and related to functional groups.

Keywords: Vibrational spectrum, Raman scattering, infrared spectroscopy, simulation, amino acids

۱– مقدمه

از ترکیباتی که به طور گسترده مورد بررسی قرار می گیرد و بیشترین تحقیق بر روی آن ها صورت می گیرد، می توان به اسیدهای آمینه اشاره نمود. اسیدهای آمینه آلیفاتیک در طبیعت به طور معمول دارای تقارن هستند. برای شناخت خاصیت آن ها لازم است تا درک صحیحی از ساختارها و ترکیب ماده مورد نظر داشته باشیم. با بررسی ساختارهای گازی اسیدهای آمینه و تعمیم نتایج به فازهای دیگر آن از جمله محلول، می توان به خواص ذاتی آن ها پی برد [۱–۳]. در این تحقیق، تاثیرات تغييرات زنجيره جانبي آلكيل بر روى خواص ارتعاشي و خواص نوری متقارن مولکول های آلیفاتیک با استفاده از طيف سنجى ارتعاشى مورد بررسى قرار گرفته است. طيف سنجى ارتعاشى يک ابزار قدرتمند براى نشان دادن ساختار و دینامیک مولکول هایی است که بر پایه حرکت های مولکولی یا ارتعاشات مولفه های ساختاری آن ها باشد [۴]. از آنجا که ارتعاشات مولکولی نسبت به اندر کنش های بین مولکولی و درون مولکولی بسیار حساس تر هستند، طیف های ارتعاشی می توانند در راستای ارائه اطلاعاتی در رابطه با موقعیت های بستگی پتانسیل در مولکول های بزرگ عمل نمایند [۵]. به همین دلایل، طیف سنجی های پراکندگی رامان و طیف سنجی زیر قرمز به عنوان روش هایی مهم برای مطالعه اسیدهای آمینه در فازهای گازی و محلول مطرح می باشند [۵و۶].

۲- روش محاسباتی

قبل از پرداختن به محاسبه طیف ارتعاشی، لازم است تا ساختار اولیه ای که با توجه به نوع ماده تعریف می شود، به طرز صحیحی جهت بدست آوردن پایدارترین حالت ماده با زاویه ها و طول های پیوندی خاص بهینه سازی گردد. ساختارهای بهینه اسیدهای آمینه آلیفاتیک که برای فاز گازی و خنثی بدست می آیند کاملا یکسان می برای فاز گازی و خنثی بدست می آیند کاملا یکسان می برای فاز گازی و خنثی بدست می آیند کاملا یکسان می بیوند. کمیت های بهینه سازی شده برای گلایسین بیوندی و زوایای پیوندی با نتایج تجربی قابل دسترس دارد. البته در زوایای خاصی این تطابق وجود ندارد، که ناشی از ساختارهای انعطاف پذیر محلول ها در مقایسه با ساختارهای کریستالی که صلب هستند، می باشد.

همچنین، به طور کوانتوم مکانیکی، انرژی های یک مولکول در کل نسبت به تغییرات در زوایای پیوندی کمتر حساس هستند. اسیدهای آمینه معمولا دارای تقارن آینه ای هستند. ساختار اسید آمینو آلیفاتیک با استفاده از نرم افزار GaussView 05 طراحی و عملیات بهینه سازی در برنامه گوسین ۰۹ انجام یافته است (شکل پایین در (۱)). بعد از عملیات بهینه سازی برای ساختار مورد مطالعه، محاسبه طیف ارتعاشی با استفاده از رهیافت نظریه تابعی چگالی (DFT) صورت پذیرفته که بر پایه تابع B3LYP (Becke three-parameter Lee-Yang-Parr) و پايه انتخابی (G(2d)++G(2d). مدهای ارتعاشی اتم ها با حل معادله حرکت صورت پذیرفته و در نهایت ویژه مقادیر رابطه ی $\det(B-\omega^2M)=0$ منجر به ارائه ی ویژه مدها و ویژه فرکانس ها می شود، که در این $B^{ij}=\partial^2 E/\partial R_i \partial R_j$ رابطه ماتریس هسین B رابطه ماتریس محاسبه شده و M ماتریس قطری وزن جرم گذاری شده می باشد. با محاسبه مشتق دوم از انرژی، این فرکانسها بدست می آیند که شامل ماتریس هسین می باشد. قطری سازی ماتریس هسین منجر به ارائه ی ویژه مقادیر و ویژه بردارها می گردد. ویژه مقادیر به صورت مربع فرکانس های هماهنگ از 6 – 3N ارتعاش عادی بوده، در حالیکه ویژه بردارها شامل 6 – 3N مختصه عادی می باشد [۱۰].

۳- نتایج بهینه سازی ساختاری و تفسیر طیف ارتعاشی

توصيف فرم خنثی و فرم زويتريونيک (يک مولکول خنثی با يک بار الکتريکی مثبت و يک بار الکتريکی منفی که همان يون دوقطبی می باشد) اسيدهای آمينه در شکل های (۱) و (۲) نشان داده شده است. با بهينه سازی ساختار تحت بررسی (شکل پايين در شکل (۱))، تغييرات آشکاری شامل طول های پيوندی و زوايای پيوندی از فرم خنثی به فرم يون دوقطبی در اسيدهای آمينه مشاهده می شود. ابتدا ناحيه حساس به زير قرمز و ناحيه حساس به رامان در طيف خنثی و فرم يون دوقطبی گلايسين به رامان در طيف خنثی و فرم يون دوقطبی گلايسين مربوط به گلايسن خنثی، پنج مد اصلی رامان و دو مد اصلی IR خواهيم داشت که به ترتيب برابر: ۱ – کششی OH که قوی است. ۲ – غير متقارن H1 و متقارن $C_{(2)}H$

قوی و متقارن $C_{(2)}H$ قوی که مختص رامان بوده و برای زیر قرمزها نیز C=O قوی، خمش OH و گهواره ای C=0وجود خواهند داشت. لازم به ذکر است که شدت های هردوی طیف های رامان و IR در فرم یون دوقطبی به نوعی ارتقاء محسوب می شوند که شامل یک تعداد پیک های طیفی IR در ناحیه عدد موجی بالای V-۳۰۰۰cm



شکل ۱: شکل بالا: فرم های ساختاری اسیدهای آمینه فرم خنثی و فرم یون دوقطبی در فازهای گازی و محلول، شکل پایین: ساختار بهینه گلایسین در فاز گازی که با استفاده از نرم افزار Gaussian.

در این مطالعه، فرم خنثی برای اسیدهای آمینه مورد بررسی قرار گرفته است. در محلول های آبدار، پروتون از گروه کربوکسیل به گروه آمینه منتقل می شود. جدول های (۱و۲) نشان دهنده اعداد موجی ارتعاشی عمده گلایسین خنثی و فرم یون دوقطبی در فرم های گازی و محلول بوده که با نتایج تجربی ثبت شده در مرجع های [۱۱و۱] مقایسه شده است. در ناحیه طیفی تابعی اعداد موجی محاسبه شده در مقایسه با $v > \text{reccm}^{-1}$ نتايج تجربي به طور قابل توجهي قابل قبول هستند. ارتعاش های غیرمتقارن NH₂ و کششی OH در گلایسین خنثی (گازی) تطابق بالایی با نتایج تجربی دارند. برای ناحیه حساس به زیر قرمز نیز، اعداد موجی بدست آمده نسبت به نتايج تجربي قابل قبول مي باشند. در رابطه با اعداد موجی محاسبه شده برای فرم یون دوقطبی گلایسین نیز می توان به مدهای متفاوت بدست آمده اشاره کرد که در جدول (۲) ذکر گردیده اند. این مدها ناشی از تفاوت ساختاری فرم یون دوقطبی گلایسین نسبت به گلایسین خنثی می باشند. همانگونه که از

جدول های (۱و۲) ملاحظه می گردد، با اندکی جابجایی قله ها، به طور کلی نوع ارتعاش تغییر می کند. برای مثال، عدد موجی محاسبه شده برای گلایسین خنثی که به صورت تجربی ¹⁻۱۶۳۰ cm گزارش شده و در محاسبات نظری برای آن مقدار ¹⁻۱۶۳۳ cm می باشد، در حالیکه مربوط به ارتعاش قیچی وار NH2 می باشد، در حالیکه برای عدد موجی تجربی ¹⁻۱۶۳۰ cm می باشد، در حالیکه برای عدد موجی تجربی ¹⁻۲۳۰ vm می باشد، در حالیکه برای عدد موجی تجربی ¹⁻۲۰۰ vm می باشد، در دایکه ماربوط به ارتعاش از جنس دیگری یون دوقطبی گزارش شده، مقدار محاسبه شده نظری برابر با ¹⁻ ۱۶۱۷ cm می باشد و لذا با ¹⁻ مامک کشش (۱) O(1) کو خمشی (۱۰× می باشد و لذا مقایسه مدهای ارتعاش به کلی با هم فرق دارند. در نتیجه با مقایسه مدهای ارتعاشی دو فرم مختلف از یک ماده می مقایسه مدهای ارتعاشی دو فرم مختلف از یک ماده می ماهیت می دو ارتعاش بی نظیر بوده و به اثر انگشت برای طیف سنجی رامان بی نظیر بوده و به اثر انگشت ماده معروف است.

جدول ۱: اعداد موجی ارتعاشی محاسبه شده برای گلایسین خنثی در مقایسه با نتایج ثبت شده تجربی (برحسب¹⁻cm) [۱]

نوع ارتعاش و نوع پيوند	اعداد موجى	اعداد موجى
	تجربی [۱۰]	محاسبه شده
چرخشی COOH، چرخشی HNCC، قیچی وار CCO	498	449
قیچی وار OH OP، گهواره ای CH ₂	۵۰۰	484
قیچی وار OH OP، گهواره ای CH ₂	_	۶۰۲
چرخشی COOH، چرخشی HNCC	۶۱۹	۶۰۷
رقاصکی NH ₂ ، رقاصکی CH ₂ ، کششی CC	٨٠١	۷۹۱
گهواره ای CH ₂ ، رقاصکی NH ₂	۸۸۳	۸۷۸
رقاصکی CH ₂ ، رقاصکی NH ₂	٩٠٧	۸۷۴
کششی CO، خمشی OH، کششی CN	11.1	۱۰۸۹
کششی CH ₂ رقاصکی CH ₂ یا NH ₂ ، کششی CO	1185	۱۱۲۱
رقاصکی CH ₂ ، رقاصکی NH ₂	-	١١٣٥
جنبانه ای CH ₂ ، خمش OH	-	1707

رقاصکی CH ₂ یا NH ₂	-	١٣٢٩
جنبانه ای CH ₂ و خمشی COH	١٣٧٣	١٣۵۴
قیچی وار CH2	1479	14.8
قیچی وار NH2	1880	1818
کشش C=O و خمش OH	١٧٧٩	1784
کشش متقارن CH ₂	2907	2989
کشش غیر متقارن CH ₂	-	۲۹۹۵
کشش متقارن NH ₂	-	۳۳۹۷
کشش غیر متقارن NH ₂	741.	۳۴۲۸
کشش OH	308.	2012

جدول ۲: اعداد موجی ارتعاشی محاسبه شده برای گلایسین فرم یون دوقطبی در مقایسه با نتایج ثبت شده تجربی (برحسب ¹⁻cm) [۱۱]

نوع ارتعاش و نوع پيوند	اعداد موجى	اعداد موجى
	تجربی [۱۰]	محاسبه شده
خمشی CCO، چرخشی HCCN		۴۸۱
گهواره ای CH ₂		۵۵۴
خمشی CCO، چرخشی CCN	874	807
کششی CC، جنبانه ای CH ₂	981	٩٢٧
گهواره ای CH ₂ یا NH ₂	-	۸۹۵
کششی CN، چرخشی HCNH	-	۹۵۲
رقاصکی CH ₂ ، رقاصکی NH ₂	-	۱۰۵۶
جنبانه ای CH ₂ ، گهواره ای NH ₃	1171	1178
رقاصکی CH ₂ یا NH ₂	١٣١۴	1290
جنبانه ای CH ₂ یا NH ₂	۱۳۴۱	١٢٧٧
کششی _{(CO(2)} ، کششی CC، جنبانه ای _{CH2}	14.4	1888
چروک شدن (Puckering) NH ₃	-	۱۳۸۱
قیچی وار CH ₂	1420	1471
قیچی وار NH ₂	1088	1074

دگردیسی NH ₃	1808	1091
کشش C ₍₁₎ O ₍₁₎ و خمشی NH ₍₃₎	1880	1817
کشش متقارن NH(3)	۲۹۳۰	۲۹۳۸
کشش متقارن CH ₂	2980	۳۰۰۵
کشش غیر متقارن CH ₂	-	3.61
$ m NH_2$ کشش غیر متقارن	-	7784
$ m NH_2$ کشش متقارن	-	۳۴۲۹

۴- نتیجهگیری

مدهای ارتعاشی اسیدهای آمینه آلیفاتیک در حالت های خنثی و فرم یون دوقطبی با استفاده از روش های نظریه تابعی چگالی مورد محاسبه قرار گرفت. مدهای محاسبه شده در تطابق خوبی با نتایج مقایسه شده تجربی ثبت شده می باشند. ناحیه بین ¹-۲۰۰۰ ۲۰۰۰ بیشتر شده می باشند. ناحیه بین ¹-۲۰۰۰ درمان بوده و ناحیه فعال و حساس به طیف سنجی رامان بوده و ارتعاشات از تقارن های نسبی بیشتری در فازهای گازی و مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ د۰۰۰ که ارتعاشات مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ درمان بوده م مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ درمان بوده و مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ درمان دوقطبی دائمی بیشتری مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ درمان مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ درمان دوقطبی دائمی بیشتری مایع برخوردارند. ناحیه ¹-۲۰۰۰ در مربع های [۱۹۱۱]، نتایج تجربی استخراج شده از مرجع های [۱۹۱۱]، موفقیت استفاده از رهیافت محاسباتی در تعیین اعداد موجی که منجر به مشخص شدن نوع ارتعاش منحصر به فرد برای هر پیوند می شود، مورد تائید قرار می گیرد.

مراجع

- S.G. Stepanian, I.D. Reva, E.D. Radchenko, L. Adamowicz, J. Phys. Chem. A 102, 4623 (1998).
- [2] S. Dokmaisrijan, V.S. Lee, P. Nimmanpipug, J. Mol. Struct. 953, 28 (2010)
- [3] A. Ganesan, F. Wang, C. Falzon, J. Comput. Chem. 32, 525 (2011)
- [4] A. Ganesan, F. Wang, M. Brunger, K. Prince, J. Synchrotron Radiat. 18, 733 (2011)
- [5] B. Hern'andez, F. Pfl'uger, N. Derbel, J. De Coninck, M. Ghomi, J. Phys. Chem. B 114, 1077 (2009)
- [6] G. von Helden, I. Compagnon, M.N. Blom, M. Frankowski, U. Erlekam, J. Oomens, B. Brauer, R.B. Gerber, G. Meijer, PCCP 10, 1248 (2008)
- [7] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988)
- [8] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988)
- [10] D.M. Anjos, A.I. Kolesnikov, Z. Wu, Y. Cai, M. Neurock, G.M. Brown, S.H. Overbury, CARBON 52, 150 (2013)
- [11] A.H. Lowrey, V. Kalasinsky, R.W. Williams, Struct. Chem. 4, 289 (1993)

Downloaded from opsi.ir on 2025-07-03