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 ۲۰۰۰ cm^{-1} متعلق به زنجیره های جانبی آلکیل و حساس به طیف سنجی فروسرخ (*IR*) و ناحیه مربوط به بالای ۳۰۰۰ cm^{-1} متعلق به گروه های تابعی در اسیدهای آمینه و حساس به طیف سنجی رامان می باشد.

کلید واژه- طیف ارتعاشی، پراکندگی رامان، طیف سنجی فروسرخ، شبیه سازی، اسیدهای آمینه.

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

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

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 تغییرات زنجیره جانبی آلکیل بر روی خواص ارتعاشی و خواص نوری متقارن مولکول های آلیفاتیک با استفاده از طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفته است. طیف سنجی ارتعاشی یک ابزار قدرتمند برای 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 اندرکنش 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 باشند. کمیت های بهینه سازی شده برای گلایسین بصورت یون دوقطبی، تطابق خوبی در موارد طول های پیوندی 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.

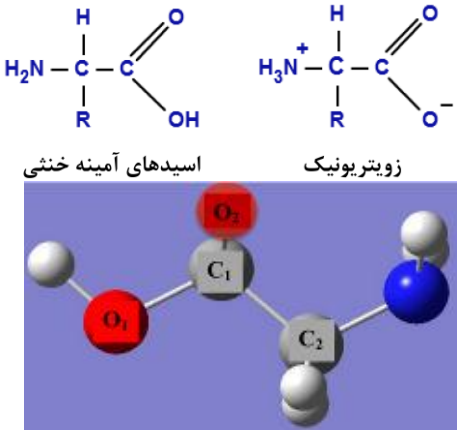
همچنین، به طور کوانتوم مکانیکی، انرژی های یک مولکول در کل نسبت به تغییرات در زوایای پیوندی کمتر حساس هستند. اسیدهای آمینه معمولا دارای تقارن آینه ای هستند. ساختار اسید آمینو آلیفاتیک با استفاده از نرم افزار GaussView 05 طراحی و عملیات بهینه سازی در برنامه گوسین ۰۹ انجام یافته است (شکل پایین در (۱)). 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 پایه انتخابی 6-31++G(2d) انجام گرفته است [۷-۹]. مدهای ارتعاشی اتم ها با حل معادله حرکت صورت پذیرفته و در نهایت ویژه مقادیر رابطه ی $\det(B-\omega^2 M)=0$ منجر به ارائه ی ویژه مدها و ویژه فرکانس ها می شود، که در این رابطه ماتریس هسین B توسط رابطه $B^{ij}=\partial^2 E/\partial R_i \partial R_j$ 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 می‌گردد. ویژه مقادیر به صورت مربع فرکانس های هماهنگ از $3N-6$ ارتعاش عادی بوده، در حالیکه ویژه بردارها شامل $3N-6$ مختصه عادی می باشد [۱۰].

۳- نتایج بهینه سازی ساختاری و تفسیر طیف ارتعاشی

توصیف فرم خنثی و فرم زویتریونیک (یک مولکول خنثی با یک بار الکتریکی مثبت و یک بار الکتریکی منفی که همان یون دوقطبی می باشد) اسیدهای آمینه در شکل های (۱) و (۲) نشان داده شده است. با بهینه سازی ساختار تحت بررسی (شکل پایین در شکل (۱))، تغییرات آشکاری شامل طول های پیوندی و زوایای پیوندی از فرم خنثی به فرم یون دوقطبی در اسیدهای آمینه مشاهده می شود. ابتدا ناحیه حساس به زیر قرمز و ناحیه حساس به رامان در طیف خنثی و فرم یون دوقطبی گلایسین بایستی معرفی گردند. برای $\nu>1600 cm^{-1}$ در طیف مربوط به گلایسن خنثی، پنج مد اصلی رامان و دو مد اصلی IR خواهیم داشت که به ترتیب برابر: ۱ – کششی OH که قوی است. ۲ – غیر متقارن NH_2 و متقارن NH_2 که هردو مدهای قوی می باشند. ۳ – غیر متقارن $C_{(2)}H$

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]

قوی و متقارن $C_{(2)}H$ قوی که مختص رامان بوده و برای زیر قرمزها نیز C=O قوی، خمش OH و گهواره ای NH_2 وجود 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 $\nu>3000 cm^{-1}$ می باشند.



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 [۱و۱۱] مقایسه شده است. در ناحیه طیفی تابعی $\nu>3000 cm^{-1}$، اعداد موجی محاسبه شده در مقایسه با نتایج تجربی به طور قابل توجهی قابل قبول هستند. ارتعاش های غیرمتقارن $-NH_2$ 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 نتایج تجربی قابل قبول می 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 $1630 cm^{-1}$ گزارش شده و در محاسبات نظری برای آن مقدار $1613 cm^{-1}$ بدست آمده است، مربوط به ارتعاش قیچی وار NH_2 می باشد، در حالیکه برای عدد موجی تجربی $1630 cm^{-1}$ که در گلایسین فرم یون دوقطبی گزارش شده، مقدار محاسبه شده نظری برابر با $1617 cm^{-1}$ بوده و مربوط به ارتعاش از جنس دیگری شامل کشش $C_{(1)}$ $O_{(1)}$ و خمشی $NH_{(3)}$ می باشد و لذا ماهیت هر دو ارتعاش به کلی با هم فرق دارند. در نتیجه با مقایسه مدهای ارتعاشی دو فرم مختلف از یک ماده می توان به تفاوت ساختاری آن ها پی برد که در نوع خود 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 (برحسب cm^{-1}) [۱]

اعداد موجی محاسبه شده	اعداد موجی تجربی [۱۰]	نوع ارتعاش و نوع پیوند
۴۴۹	۴۶۳	چرخشی COOH، چرخشی HNCC، قیچی وار CCO
۴۶۳	۵۰۰	قیچی وار OH OP، گهواره ای CH_2
۶۰۲	-	قیچی وار OH OP، گهواره ای CH_2
۶۰۷	۶۱۹	چرخشی COOH، چرخشی HNCC
۷۹۱	۸۰۱	رقاصکی NH_2، رقاصکی CH_2، کششی CC
۸۷۸	۸۸۳	گهواره ای CH_2، رقاصکی NH_2
۸۸۴	۹۰۷	رقاصکی CH_2، رقاصکی NH_2
۱۰۸۹	۱۱۰۱	کششی CO، خمشی OH، کششی CN
۱۱۲۱	۱۱۳۶	کششی CN، رقاصکی CH_2 یا NH_2، کششی CO
۱۱۳۵	-	رقاصکی CH_2، رقاصکی NH_2
۱۲۵۸	-	جنبانه ای CH_2، خمش OH

[Downloaded from opsi.ir on 2026-10-31]

۱۳۲۹	-	رقاصکی CH_2 یا NH_2
۱۳۵۴	۱۳۷۳	جنبانه ای CH_2 و خمشی COH
۱۴۰۶	۱۴۲۹	قیچی وار CH_2
۱۶۱۳	۱۶۳۰	قیچی وار NH_2
۱۷۶۴	۱۷۷۹	کشش C=O و خمش OH
۲۹۴۹	۲۹۵۸	کشش متقارن CH_2
۲۹۹۵	-	کشش غیر متقارن CH_2
۳۳۹۷	-	کشش متقارن NH_2
۳۴۲۸	۳۴۱۰	کشش غیر متقارن NH_2
۳۵۷۳	۳۵۶۰	کشش OH

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

اعداد موجی محاسبه شده	اعداد موجی تجربی [۱۰]	نوع ارتعاش و نوع پیوند
۴۸۱		خمشی CCO، چرخشی HCCN
۵۵۴		گهواره ای CH_2
۶۵۳	۶۷۴	خمشی CCO، چرخشی CCN
۹۲۷	۹۶۱	کششی CC، جنبانه ای CH_2
۸۹۵	-	گهواره ای CH_2 یا NH_2
۹۵۲	-	کششی CN، چرخشی HCNH
۱۰۵۶	-	رقاصکی CH_2، رقاصکی NH_2
۱۱۳۸	۱۱۷۱	جنبانه ای CH_2، گهواره ای NH_3
۱۲۹۵	۱۳۱۴	رقاصکی CH_2 یا NH_2
۱۲۷۷	۱۳۴۱	جنبانه ای CH_2 یا NH_2
۱۳۶۶	۱۴۰۳	کششی $CO_{(2)}$، کششی CC، جنبانه ای CH_2
۱۳۸۱	-	چروک شدن (Puckering) NH_3
۱۴۲۱	۱۴۳۰	قیچی وار CH_2
۱۵۷۴	۱۵۶۶	قیچی وار NH_2
۱۵۹۱	۱۶۰۳	دگردیسی NH_3
۱۶۱۷	۱۶۳۰	کشش $C_{(1)}$ $O_{(1)}$ و خمشی $NH_{(3)}$
۲۹۳۸	۲۹۳۰	کشش متقارن $NH_{(3)}$
۳۰۰۵	۲۹۶۰	کشش متقارن CH_2
۳۰۶۱	-	کشش غیر متقارن CH_2
۳۳۶۴	-	کشش غیر متقارن NH_2
۳۴۲۹	-	کشش متقارن NH_2

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 cm^{-1} ۱۶۰۰-۴۰۰۰ بیشتر ناحیه فعال و حساس به طیف سنجی رامان بوده و ارتعاشات از تقارن های نسبی بیشتری در فازهای گازی و مایع برخوردارند. ناحیه cm^{-1} ۱۶۰۰ - ۴۰۰ که ارتعاشات در آن به طور نسبی دارای ممان دوقطبی دائمی بیشتری هستند، حساس به طیف سنجی IR در هردو فرم ماده می باشند. با دسته بندی نتایج محاسبه شده و مقایسه آن با نتایج تجربی استخراج شده از مرجع های [۱و۱۱]، 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

[1] 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)
[9] M.J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision A.1 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009)
[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 2026-10-31]