



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  $2000\text{ cm}^{-1}$  متعلق به زنجیره های جانبی آلکیل و حساس به طیف سنجی فروسرخ (*IR*) و ناحیه مربوط به بالای  $3000\text{ cm}^{-1}$  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  $2000\text{ cm}^{-1}$  is active to IR and related to alkyl side chains and the region above  $3000\text{ cm}^{-1}$  is active to Raman and related to functional groups.

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

## ۱- مقدمه

همچنین، به طور کوانتوم مکانیکی، انرژی های یک مولکول در کل نسبت به تغییرات در زوایای پیوندی کمتر حساس هستند. اسیدهای آمینه معمولاً 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 [۹-۷]. مدهای ارتعاشی اتم ها با حل معادله حرکت صورت پذیرفته و در نهایت ویژه مقادیر رابطه  $\det(B-\omega^2M)=0$  منجر به ارائه ی ویژه مدها و ویژه فرکانس ها می شود، که در این رابطه ماتریس هسین B توسط رابطه  $B_{ij}^H = \partial^2 E / \partial R_i \partial R_j$  محاسبه شده و M ماتریس قطری وزن جرم گذاری شده می باشد. با محاسبه مشتق دوم از انرژی، این فرکانس ها 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  $3N - 6$  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 گلاسیسین بایستی معرفی گردند. برای  $\nu > 1600 \text{ cm}^{-1}$  در طیف مربوط به گلاسیسین 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  $\text{NH}_2$  و متقارن  $\text{NH}_2$  که هر دو مدهای قوی می باشند. ۳ - غیر متقارن  $\text{C}_{(2)}\text{H}$

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 [۵ و ۶].

## ۲- روش محاسباتی

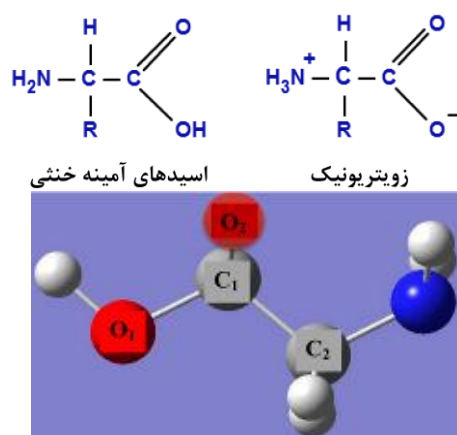
قبل از پرداختن به محاسبه طیف ارتعاشی، لازم است تا ساختار اولیه ای که با توجه به نوع ماده تعریف می شود، به طرز صحیحی جهت بدست آوردن پایدارترین حالت ماده با زاویه ها و طول های پیوندی خاص بهینه سازی گردد. ساختارهای بهینه اسیدهای آمینه آلیفاتیک که برای فاز گازی و خنثی بدست می آیند کاملاً یکسان می باشند. کمیت های بهینه سازی شده برای گلاسیسین 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.

جدول های (۲و۱) ملاحظه می گردد، با اندکی جابجایی قله ها، به طور کلی نوع ارتعاش تغییر می کند. برای مثال، عدد موجی محاسبه شده برای گلاسیسین خنثی که به صورت تجربی  $1630 \text{ cm}^{-1}$  گزارش شده و در محاسبات نظری برای آن مقدار  $1613 \text{ cm}^{-1}$  بدست آمده است، مربوط به ارتعاش قیچی وار  $\text{NH}_2$  می باشد، در حالیکه برای عدد موجی تجربی  $1630 \text{ cm}^{-1}$  که در گلاسیسین فرم یون دوقطبی گزارش شده، مقدار محاسبه شده نظری برابر با  $1617 \text{ cm}^{-1}$  بوده و مربوط به ارتعاش از جنس دیگری شامل کشش  $\text{C}_{(1)} \text{O}_{(1)}$  و خمشی  $\text{NH}_{(3)}$  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 گلاسیسین خنثی در مقایسه با نتایج ثبت شده تجربی ( برحسب  $\text{cm}^{-1}$ ) [۱]

| نوع ارتعاش و نوع پیوند                                   | اعداد موجی محاسبه شده | اعداد موجی تجربی [۱۰] |
|--|-----------------------|-----------------------|
| چرخشی COOH، چرخشی HNCC، قیچی وار CCO                     | ۴۴۹                   | ۴۶۳                   |
| قیچی وار OH OP، گهواره ای $\text{CH}_2$                  | ۴۶۳                   | ۵۰۰                   |
| قیچی وار OH OP، گهواره ای $\text{CH}_2$                  | ۶۰۲                   | -                     |
| چرخشی COOH، چرخشی HNCC                                   | ۶۰۷                   | ۶۱۹                   |
| رقاصکی $\text{NH}_2$ ، رقاصکی $\text{CH}_2$ ، کششی CC    | ۷۹۱                   | ۸۰۱                   |
| گهواره ای $\text{CH}_2$ ، رقاصکی $\text{NH}_2$           | ۸۷۸                   | ۸۸۳                   |
| رقاصکی $\text{CH}_2$ ، رقاصکی $\text{NH}_2$              | ۸۸۴                   | ۹۰۷                   |
| کششی CO، خمشی OH، کششی CN                                | ۱۰۸۹                  | ۱۱۰۱                  |
| کششی CN، رقاصکی $\text{CH}_2$ یا $\text{NH}_2$ ، کششی CO | ۱۱۲۱                  | ۱۱۳۶                  |
| رقاصکی $\text{CH}_2$ ، رقاصکی $\text{NH}_2$              | ۱۱۳۵                  | -                     |
| جنبانه ای $\text{CH}_2$ ، خمشی OH                        | ۱۲۵۸                  | -                     |

قوی و متقارن  $\text{C}_{(2)}\text{H}$  قوی که مختص رامان بوده و برای زیر قرمزها نیز  $\text{C}=\text{O}$  قوی، خمشی OH و گهواره ای  $\text{NH}_2$  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  $3000 \text{ cm}^{-1}$  می باشند.



شکل ۱: فرم های ساختاری اسیدهای آمینه فرم خنثی و فرم یون دوقطبی در فازهای گازی و محلول، شکل پایین: ساختار پهنه گلاسیسین 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 (۲و۱) نشان دهنده اعداد موجی ارتعاشی عمده گلاسیسین خنثی و فرم یون دوقطبی در فرم های گازی و محلول بوده که با نتایج تجربی ثبت شده در مرجع های [۱۱و] مقایسه شده است. در ناحیه طیفی تابعی  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ، اعداد موجی محاسبه شده در مقایسه با نتایج تجربی به طور قابل توجهی قابل قبول هستند. ارتعاش های غیرمتقارن  $\text{NH}_2^-$  و کششی OH در گلاسیسین 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 گلاسیسین 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 گلاسیسین نسبت به گلاسیسین خنثی می باشند. همانگونه که از

|  |      |      |
|--|------|------|
| دگریدیسی NH <sub>3</sub>   | ۱۶۰۳ | ۱۵۹۱ |
| کشش C <sub>(1)</sub> , O <sub>(1)</sub> و خمشی NH <sub>(3)</sub> | ۱۶۳۰ | ۱۶۱۷ |
| کشش متقارن NH <sub>(3)</sub>                                     | ۲۹۳۰ | ۲۹۳۸ |
| کشش متقارن CH <sub>2</sub>                                       | ۲۹۶۰ | ۳۰۰۵ |
| کشش غیر متقارن CH <sub>2</sub>                                   | -    | ۳۰۶۱ |
| کشش غیر متقارن NH <sub>2</sub>                                   | -    | ۳۳۶۴ |
| کشش متقارن NH <sub>2</sub>                                       | -    | ۳۴۲۹ |

|   |      |      |
|---|------|------|
| رقاصکی CH <sub>2</sub> یا NH <sub>2</sub> | -    | ۱۳۲۹ |
| جنبانه ای CH <sub>2</sub> و خمشی COH      | ۱۳۷۳ | ۱۳۵۴ |
| قیچی وار CH <sub>2</sub>                  | ۱۴۲۹ | ۱۴۰۶ |
| قیچی وار NH <sub>2</sub>                  | ۱۶۳۰ | ۱۶۱۳ |
| کشش C=O و خمشی OH                         | ۱۷۷۹ | ۱۷۶۴ |
| کشش متقارن CH <sub>2</sub>                | ۲۹۵۸ | ۲۹۴۹ |
| کشش غیر متقارن CH <sub>2</sub>            | -    | ۲۹۹۵ |
| کشش متقارن NH <sub>2</sub>                | -    | ۳۳۹۷ |
| کشش غیر متقارن NH <sub>2</sub>            | ۳۴۱۰ | ۳۴۲۸ |
| کشش OH                                    | ۳۵۶۰ | ۳۵۷۳ |

#### ۴- نتیجه گیری

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  $1600-4000 \text{ cm}^{-1}$  بیشتر ناحیه فعال و حساس به طیف سنجی رامان بوده و ارتعاشات از تقارن های نسبی بیشتری در فازهای گازی و مایع برخوردارند. ناحیه  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  که ارتعاشات در آن به طور نسبی دارای ممان دوقطبی دائمی بیشتری هستند، حساس به طیف سنجی IR در هر دو فرم ماده می باشند. با دسته بندی نتایج محاسبه شده و مقایسه آن با نتایج تجربی استخراج شده از مرجع های [۱۱]، 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 تأیید 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. Dokmaisirijjan, 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. Hernandez, F. Pflüger, 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)

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

| نوع ارتعاش و نوع پیوند                                      | اعداد موجی تجربی [۱۰] | اعداد موجی محاسبه شده |
|---|-----------------------|-----------------------|
| خمشی CCO, چرخشی HCCN  |                       | ۴۸۱                   |
| گهواره ای CH <sub>2</sub>                                   |                       | ۵۵۴                   |
| خمشی CCO, چرخشی CCN   | ۶۷۴                   | ۶۵۲                   |
| کششی CC, جنبانه ای CH <sub>2</sub>                          | ۹۶۱                   | ۹۲۷                   |
| گهواره ای CH <sub>2</sub> یا NH <sub>2</sub>                | -                     | ۸۹۵                   |
| کششی CN, چرخشی HCNH   | -                     | ۹۵۲                   |
| رقاصکی CH <sub>2</sub> , رقاصکی NH <sub>2</sub>             | -                     | ۱۰۵۶                  |
| جنبانه ای CH <sub>2</sub> , گهواره ای NH <sub>3</sub>       | ۱۱۷۱                  | ۱۱۳۸                  |
| رقاصکی CH <sub>2</sub> یا NH <sub>2</sub>                   | ۱۳۱۴                  | ۱۲۹۵                  |
| جنبانه ای CH <sub>2</sub> یا NH <sub>2</sub>                | ۱۳۴۱                  | ۱۲۷۷                  |
| کششی CO <sub>(2)</sub> , کششی CC, جنبانه ای CH <sub>2</sub> | ۱۴۰۳                  | ۱۳۶۶                  |
| چروک شدن (Puckering) NH <sub>3</sub>                        | -                     | ۱۳۸۱                  |
| قیچی وار CH <sub>2</sub>                                    | ۱۴۳۰                  | ۱۴۲۱                  |
| قیچی وار NH <sub>2</sub>                                    | ۱۵۶۶                  | ۱۵۷۴                  |