

بررسی اثر محلول بر طیف EPR ناشی از رادیکال‌های آلانین بر پایه نظریه تابعی چگالی

مهدی جانبازی^۱، یاور تقی پورآذر^۲ و فرهود ضیایی^۱

۱. پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

۲. پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

پست الکترونیکی: fziaie@acoj.org.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۱۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۰۵)

چکیده

در این مطالعه با استفاده از نظریه تابعی چگالی، اثر محلول بر روی تانسور g ، ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها، و نهایتاً طیف EPR رادیکال‌های آزاد آلانین ایجاد شده در اثر تابش پرتوهای یون‌ساز مانند گاما و الکترون، با اعمال مدل‌های غیر صریح مانند COSMO، و صریح مانند وارد کردن پیوندهای هیدروژنی در ساختارهای خوشه‌ای، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاکی از توافق خوب تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها با داده‌های تجربی در محلول و به طور کیفی در بلور با وارد کردن پیوند هیدروژنی مولکول آب توسط مدل‌های خوشه‌ای است. استفاده از خوشه‌های مختلف برای تشکیل پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب با رادیکال‌ها نشان داد که در پوسته اول برای رادیکال‌های R_1 ، R_2 و R_3 به ترتیب به چهار، هفت و شش مولکول آب مورد نیاز است. در نهایت اثر محلول بر طیف EPR بدون آنکه ماهیت رادیکال تغییر کند پیش‌بینی شده است.

واژه‌های کلیدی: آلانین، نظریه تابعی چگالی، تانسور g ، ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز، طیف EPR، مدل COSMO، پیوند هیدروژنی

۱. مقدمه

دستگاه طیف‌سنجی EPR^۴ بر پایه دزیمتری آلانین یک وسیله متعارف برای دزیمتری انواع مختلف پرتوهای یون‌ساز مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از موارد حائز اهمیت در این زمینه مطالعاتی، پیش‌بینی طیف EPR مواد در اثر عوامل مختلف خارجی از دیدگاه رادیکال‌های آزاد است. آلانین با فرمول استوکیومتری $H_3N^+CH(CH_3)COO^-$ شکل ۱ به دلیل قابلیت

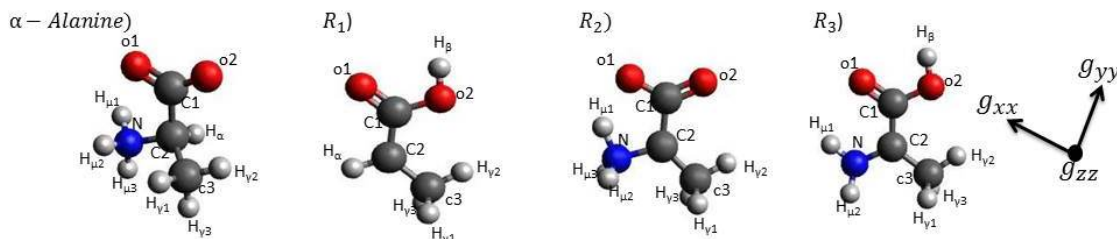
دیر زمانی است که اسید آمینه^۱ آلانین^۲ به دلیل رادیکال‌های بسیار پایداری که در اثر تابش پرتوهای یون‌ساز در آن ایجاد می‌شود به عنوان یک ماده مناسب برای اهداف دزیمتری پرتوها با بهره‌گیری از روش EPR^۳ شناخته شده است. بدین منظور

۱. Amino acid

۲. Alanine

۳. Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

۴. EPR spectrometry system



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) هندسه‌های بهینه شده و برحسب اتم‌ها برای α -آلانین و رادیکال‌های R_1 و R_2 در فاز گازی و R_3 در مدل آنساگر ($\epsilon=12/46$) در سطح $PBE0/6-311++G(d,p)$ و جهت محورها برای مؤلفه g_{xx} ، g_{yy} و g_{zz} .

گازی و در بلور، به انجام رسانیده‌اند [۹-۱۴]. با توجه به این که به هنگام استفاده از هر دزیمتر از جمله دزیمتر آلانین باید توجه ویژه‌ای به عوامل محیطی از جمله رطوبت نسبی، دما، و نور که طیف EPR را تحت تأثیر قرار می‌دهند نمود، در این پژوهش با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) اثرات محلول بر طیف EPR دزیمتر آلانین، بدون ایجاد تغییر در ماهیت رادیکال‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. از این رو در مطالعه حاضر ابتدا خوشه‌هایی^۵ از مولکول آب سه رادیکال R_1 ، R_2 و R_3 در فاز گازی بهینه شده و سپس تانسور g ، ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A ، و سر انجام طیف EPR با استفاده از آنها به دست می‌آید. با توجه به این که اثر پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین در شبکه بلوری به وسیله پیوند هیدروژنی از مولکول‌های آب در خوشه جبران می‌شود، می‌توان پارامترهای مذکور را با نتایج حاصل از بلور به صورت کیفی مقایسه نمود. نهایتاً از مدل غیر صریح COSMO^۶ برای بهینه کردن خوشه‌ها بهره‌گیری شده و اثرات محلول بر روی این پارامترها محاسبه می‌شود.

۲. روش انجام محاسبات

چنانچه اشاره شد در این پژوهش به منظور بررسی اثر انواع محلول با ثابت‌های دی‌الکتریک^۸ متفاوت از مدل COSMO بهره‌گیری شده است [۱۵]. در این مدل مولکول‌ها درون یک حفره با ثابت دی‌الکتریک محلول قرار داده می‌شوند. جهت

اندازه‌گیری گستره بسیار وسیعی از دز جذبی پرتوها (۱۰۰ kGy تا ۳ Gy) با دقت بسیار بالا، عدم وابستگی غلظت رادیکال‌ها به نوع پرتو، پایداری بسیار بالا و خطی بودن منحنی دز- پاسخ [۴-۱]، به عنوان دزیمتر متعارف مرجع^۱ و نیز دزیمتر متعارف انتقال [۵]^۲ برای کالیبراسیون دزیمترها و اندازه‌گیری دز جذبی در صنعت پرتوآوری از اهمیت ویژه برخوردار است. همچنین شدت سیگنال آن در بازه اشاره شده متناسب با دز تابشی بوده و عبارت است از فاصله قله تا قله با بیشترین شدت در طیف EPR که مقدار رادیکال‌های آزاد تشکیل شده بر اثر تابش را تعیین می‌کند.

طیف EPR آلانین پرتو دیده، شکل‌گیری حداقل سه رادیکال R_1 ($C^*H(CH_2)COOH$)، حدود ۵۵٪ تا ۶۰٪، R_2 ($H_2N^+ C^*(CH_3)COO^-$)، حدود ۴۰٪ تا ۴۵٪ و R_3 ($H_2N^+ C^*(CH_2)COOH$)، حدود ۰٫۰۵٪ را نشان می‌دهد [۶ و ۷]. مطالعه طیف EPR بر اساس تحلیل تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز^۳ A انجام خواهد شد.

تاکنون آزمایش‌های بسیاری پیرامون طیف EPR با بهره‌گیری از محاسبات ابتدا به ساکن^۴ بر پایه محاسبات نظریه تابعی چگالی^۵ (DFT) انجام شده است [۸]. پژوهشگران دیگری نیز با استفاده از این شیوه، بررسی‌های نظری مختلفی برای به دست آوردن خاصیت مغناطیسی تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A ویژه رادیکال‌های آزاد آلانین در فاز

۱. Reference standard dosimeter

۲. Transfer standard dosimeter

۳. Hyperfine coupling constant

۴. Ab initio

۵. Density Functional Theory (DFT)

۶. Cluster

۷. Conductor-Like Screening Model (COSMO)

۸. Dielectric constants

R_1 و R_3 در نظر گرفته شده است.

ساختار هندسی بهینه شده رادیکال‌های R_1 ، R_2 و R_3 در فاز گازی با برچسب اتم‌ها و محورهای مشخص کننده، برای مؤلفه‌های تانسور g در شکل ۱ نمایش داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود مؤلفه‌های g_{xx} در جهت پیوند C_1-O_1 ، g_{yy} عمود بر g_{xx} در صفحه مولکول، و g_{zz} عمود بر صفحه در نظر گرفته شده است. انتظار می‌رود که سه مؤلفه تانسور Δg دارای اندازه‌های متفاوت باشند ($\Delta g_{xx} > \Delta g_{yy} > \Delta g_{zz}$). همچنین مؤلفه Δg_{zz} به دلیل جفت‌شدگی ناچیز بین اوربیتال اشغال شده و اشغال نشده خیلی کوچک و نزدیک به صفر است. با توجه به این که سهم زیادی از چگالی اسپین روی اتم‌های O_1 ، C_2 و O_2 قرار دارد، بنابراین به علت جفت‌شدگی اسپین-اوربیتال، بیشترین سهم برای مؤلفه تانسور Δg از این اتم‌ها حاصل می‌شود.

جهت دستیابی به یک پایه مناسب برای پیش‌بینی دقیق مؤلفه‌های تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A ، یک سری محاسبات با پایه‌های مختلف به انجام رسید. نتایج تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A محاسبه شده با تابعی B^3LYP و پایه‌های مختلف برای هر سه رادیکال بهینه شده در فاز گازی ($\epsilon=1$) در جدول ۱ گزارش شده است. پارامترهای EPR محاسبه شده با پایه $6-31++G(d,p)$ نسبت به پایه‌های دیگر توافق بهتری با نتایج تجربی دارد. در ادامه کار از تابعی B^3LYP و پایه $6-31++G(d,p)$ برای محاسبه پارامترهای EPR استفاده شده است. یادآور می‌شود که کوچک بودن مؤلفه‌های Δg_{xx} و Δg_{yy} رادیکال‌های R_2 و R_3 در مقایسه با رادیکال R_1 به دلیل کوچک بودن چگالی اسپین O_1 و بزرگ بودن طول پیوند C_1-O_1 در رادیکال‌های R_2 و R_3 نسبت به رادیکال R_1 است.

۳.۲. محاسبه در حلال

۳.۲.۱. استفاده از مدل COSMO

به منظور مطالعه اثر پولاریته^۳ محلول روی مؤلفه‌های Δg و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A ، ساختار رادیکال‌های R_1 ، R_2

وارد کردن پیوند هیدروژنی بین رادیکال‌ها و مولکول‌های محلول که در مدل COSMO لحاظ نشده است، مولکول‌های آب در پوسته اول با رادیکال در نظر گرفته شده است.

کل ساختار با استفاده از برنامه Nwchem در سطح $PBE0/6-311++G(d,p)$ در فاز گازی و مدل COSMO بهینه‌سازی شد. از آنجایی که در فرایند بهینه شدن شکل زویتریونیک^۱ (رادیکال R_2) در فاز گازی باعث انتقال اتم هیدروژن از گروه آمین به گروه کربوکسیل می‌شود، برای بهینه‌سازی هندسه این ساختارها از مدل اونساگر با ثابت دی‌الکتریک $\epsilon=12/46$ بهره‌گیری شده است.

مؤلفه‌های g_{aa} تانسور ($g_{aa}=g-g_g$ که $g_e=2/0.2319$) بر حسب ppm و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز بر حسب گاوس با استفاده از برنامه Nwchem در تک‌نقطه^۲ در سطح $B^3LYP/6-31++G(d,p)$ با استفاده از مدل COSMO محاسبه گردید.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. محاسبه در حلال

چهار ایزومر برای هر دو رادیکال R_1 و R_3 با توجه به دو مکان ممکن برای قرارگیری اتم‌های اکسیژن و هیدروژن در گروه کربوکسیل و یک ساختار برای رادیکال R_2 وجود دارند [۹]. ایزومرهای R_1 و R_3 دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی متفاوتی هستند به طوری که این پیوند هیدروژنی درون مولکولی بر پایداری ایزومرها بسیار تأثیرگذار است. به عبارت دیگر ایزومر با بیشترین پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارای پایداری بیشتر است. پیوند هیدروژنی درون مولکولی بر توزیع چگالی اسپین و پارامترهای EPR (تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A) تأثیر می‌گذارد و نتایج حاصل شده از ایزومر با بیشترین پیوند هیدروژنی درون مولکولی با نتایج تجربی توافق بهتری دارد [۹]. در این پژوهش برای بررسی تأثیر حلال بر روی پارامترهای EPR، پایدارترین ایزومر رادیکال‌های

۱. Zwitterionic

۲. Single-point

۳. Polarity

جدول ۱. مجموعه از پایه‌ها برای محاسبه مؤلفه‌های Δg (بر حسب ppm) و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها (بر حسب Gauss) با تابعی B3LYP برای ساختارهای بهینه شده سه رادیکال در فاز گازی و نتایج تجربی در بلور [۱۶].

A_N	$A_{H\mu 3}$	$A_{H\mu 2}$	$A_{H\mu 1}$	$A_{H\gamma}$	A_{Ha}	Δg_{zz}	Δg_{yy}	Δg_{xx}	پایه	
-	-	-	-	۶۷٫۶۹	-۵۸٫۲۴	-۲۹٫۲	۱۶۸۲٫۰	۳۰۶۸٫۶	۶-۳۱G(d)	R_1
-	-	-	-	۶۸٫۲۶	-۵۶٫۷۸	-۲۹٫۰	۱۶۴۹٫۹	۲۹۰۲٫۸	۶-۳۱++G(d)	
-	-	-	-	۶۸٫۰۱	-۵۲٫۱۰	-۲۸٫۸	۱۷۹۹٫۵	۳۱۷۶٫۲	۶-۳۱۱++G(d,p)	
-	-	-	-	۶۸٫۹۲	-۵۲٫۵۲	-۲۹٫۱	۱۸۰۰٫۰	۳۱۴۸٫۶	۶-۳۱++G(۲d,۲p)	
-	-	-	-	۶۹٫۹۰	-۵۶٫۱۰	-۲۰۰	۱۵۰۰	۲۰۰۰	EXP	
-۷٫۲۶	۷۴٫۲۶	۷۴٫۲۶	۱٫۶۹	۶۷٫۳۷	-	-۱۰۶٫۵	۱۴۹۱٫۴	۳۰۲۸٫۱	۶-۳۱G(d)	R_2
-۷٫۳۹	۷۳٫۴۴	۷۳٫۴۴	۱٫۷۷	۶۸٫۰۵	-	-۱۳۰٫۰	۱۴۴۴٫۹	۲۷۱۴٫۷	۶-۳۱++G(d)	
-۸٫۸۸	۷۲٫۷۹	۷۲٫۷۹	۲٫۲۴	۶۷٫۴۲	-	-۱۰۵٫۰	۱۵۵۸٫۱	۲۹۴۹٫۳	۶-۳۱۱++G(d,p)	
-۹٫۰۲	۷۳٫۲۴	۷۳٫۲۴	۲٫۳۲	۶۸٫۴۴	-	-۱۰۵٫۴	۱۵۲۸٫۶	۲۸۶۲٫۱	۶-۳۱++G(۲d,۲p)	
۷٫۳۰	۸۶٫۳۰	۳۰٫۲۰	۱۰٫۲۰	۷۰٫۸۰	-	-۱۱۹	۸۸۱	۱۵۰۰	EXP	
۱۸٫۱۹	-	-۹٫۳۴	-۹٫۳۴	۳۸٫۶۱	-	-۵۴٫۰	۱۵۲۷٫۵	۲۸۰۷٫۷	۶-۳۱G(d)	R_3
۱۵٫۵۶	-	-۸٫۳۱	-۸٫۳۱	۳۸٫۱۳	-	-۵۲٫۰	۱۵۰۰٫۳	۲۶۶۱٫۸	۶-۳۱++G(d)	
۱۱٫۲۹	-	-۷٫۷۸	-۷٫۷۸	۳۷٫۵۸	-	-۵۲٫۱	۱۶۳۱٫۷	۲۹۱۱٫۰	۶-۳۱۱++G(d,p)	
۱۱٫۷۴	-	-۸٫۰۳	-۸٫۰۳	۳۸٫۲۸	-	-۵۲٫۳	۱۶۲۸٫۷	۲۸۷۸٫۸	۶-۳۱++G(۲d,۲p)	
-	-	-۱۳٫۹	-۱۳٫۹	۳۳٫۰۹	-	-۳۱۹	۶۸۱	۱۷۰۰	EXP	

شده سه رادیکال در مدل COSMO. برای ثابت‌های دی‌الکتریک بزرگ‌تر از ۲۵، تغییر محسوسی در مؤلفه‌های Δg و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها ایجاد نمی‌شود [۲۴].

مقایسه نتایج محاسباتی مؤلفه‌های Δg و ثابت جفت‌شدگی برای هندسه بهینه شده در فاز گازی و مدل COSMO با مقادیر تجربی در بلور [۱۶] و محلول [۱۷ و ۱۸] نشان می‌دهد که مؤلفه Δg_{xx} و ثابت جفت‌شدگی پروتون‌های گروه متیل و گروه آمینه با نتایج تجربی بسیار متفاوت است. این نتیجه را می‌توان به عدم توانایی پیش‌بینی پیوند هیدرونی بین محلول و رادیکال توسط مدل COSMO نسبت داد [۱۹-۲۱]. همچنین گروه آمینه رادیکال R_2 بر خلاف گروه متیل (که آزادانه می‌تواند در شبکه بچرخد) به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های محیط در شبکه بلوری و نیز در محلول، دارای جهت‌گیری خاصی در شبکه است، بنابراین ثابت‌های جفت‌شدگی گروه آمینه مانند ثابت‌های جفت‌شدگی گروه متیل برابر نیستند. برای محاسبه دقیق مؤلفه‌های Δg و ثابت‌های جفت‌شدگی A باید پیوند هیدروژنی در نظر گرفته شود.

R_3 با افزایش گام‌های ثابت دی‌الکتریک (E) توسط مدل COSMO بهینه شدند. نتایج به دست آمده از مهمترین طول پیوندها (C_1-O_2 و C_1-O_1) و چگالی اسپین اتم‌ها (C_2 , O_1 و O_2) در جدول ۲ و مقادیر Δg ، و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A برای اتم‌هایی که بیشترین تأثیر را در طیف EPR دارند در جدول ۳ فهرست شده است.

اثرات محلول بر روی Δg و A به طور مستقیم با تغییر چگالی اسپین اتم‌ها و به طور غیرمستقیم با تغییر پارامترهای هندسی رادیکال تفسیر می‌شود [۱۹]. چنانچه ملاحظه می‌شود میزان تغییرات در مؤلفه Δg_{zz} بسیار ناچیز بوده است. از طرفی به دلیل جهت‌گیری مؤلفه Δg_{xx} در جهت پیوند C_1-O_1 و تغییر زیاد در چگالی اسپین O_1 و طول پیوند مذکور، میزان تغییرات در مؤلفه Δg_{xx} بیشتر از Δg_{yy} است. همچنین میزان تغییرات در ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز را می‌توان بر اساس تغییر در چگالی اسپین اتم C_2 که دارای بیشترین چگالی اسپین است، توضیح داد. همان طور که انتظار می‌رفت برای هندسه‌های بهینه

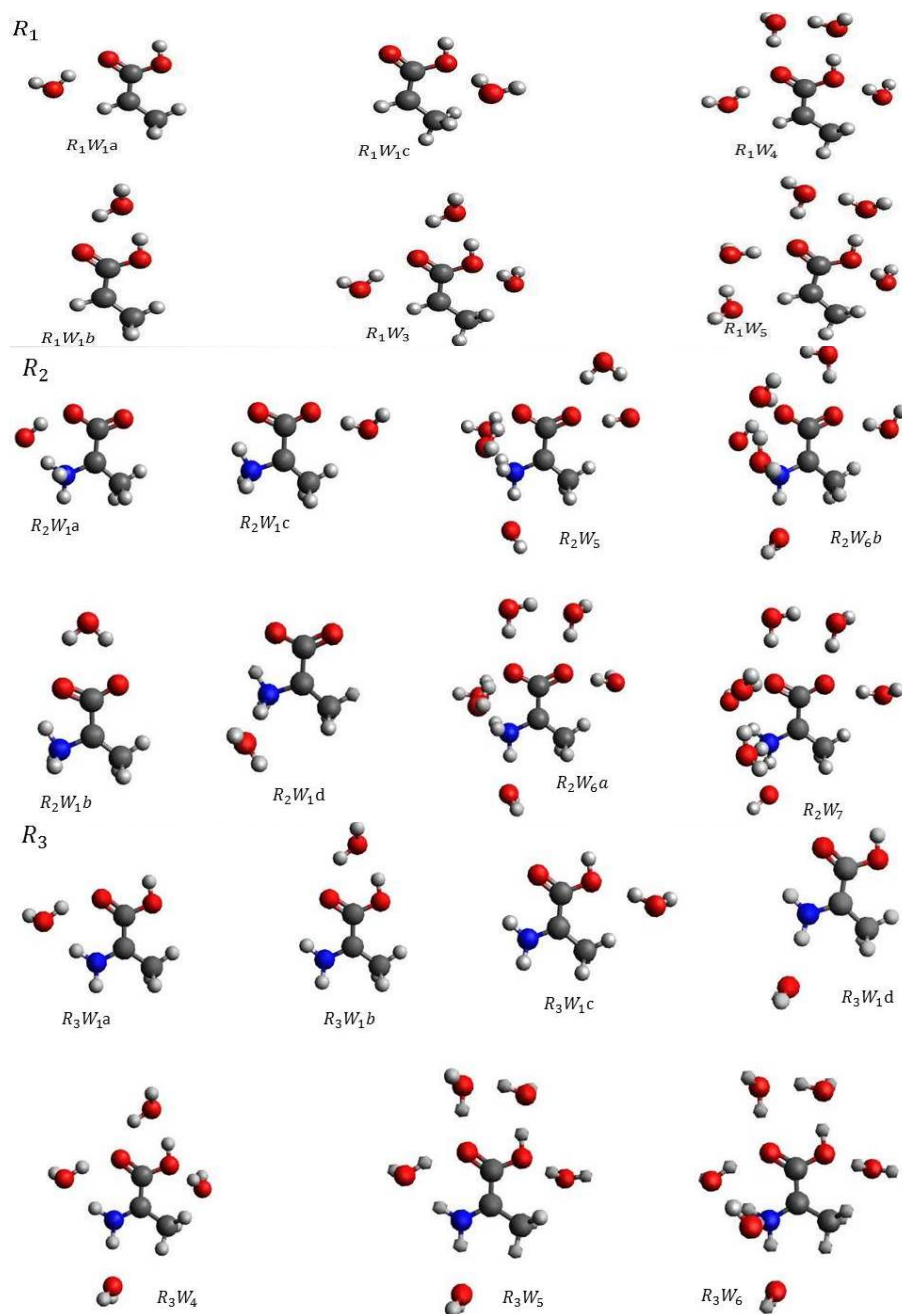
جدول ۲. طول پیوندها (بر حسب Å) و چگالی اسپین مولیکن^۱ برای ساختارهای بهینه شده سه رادیکال در فاز گازی و مدل COSMO با ثابت دی‌الکتریک (ε) متفاوت.

C_T	O_T	O_1	C_1-O_T	C_1-O_1	ε	
۰٫۹۱۸	۰٫۰۱۵	۰٫۱۹۲	۱٫۳۵۵	۱٫۲۱۵	۱	R_1
۰٫۸۸۷	۰٫۰۲۲	۰٫۱۷۲	۱٫۳۴۶	۱٫۲۲۴	۱۵٫۹	
۰٫۸۸۵	۰٫۰۲۳	۰٫۱۷۱	۱٫۳۴۵	۱٫۲۲۵	۳۵٫۹	
۰٫۸۸۵	۰٫۰۲۳	۰٫۱۷۱	۱٫۳۴۵	۱٫۲۲۵	۵۱٫۱	
۰٫۸۸۵	۰٫۰۲۳	۰٫۱۷۱	۱٫۳۴۵	۱٫۲۲۵	۷۸٫۳۵	
۰٫۹۲۱	۰٫۰۷۴	۰٫۰۶۵	۱٫۲۴۰	۱٫۲۷۰	۱	R_T
۰٫۹۰۹	۰٫۰۷۰	۰٫۰۶۹	۱٫۲۴۸	۱٫۲۶۵	۱۵٫۹	
۰٫۹۰۶	۰٫۰۷۰	۰٫۰۷۰	۱٫۲۴۹	۱٫۲۶۵	۳۵٫۹	
۰٫۹۰۵	۰٫۰۶۹	۰٫۰۷۰	۱٫۲۵۰	۱٫۲۶۵	۵۱٫۱	
۰٫۹۰۵	۰٫۰۶۹	۰٫۰۷۰	۱٫۲۵۰	۱٫۲۶۵	۷۸٫۳۵	
۰٫۵۳۲	۰٫۰۲۵	۰٫۱۵۹	۱٫۳۵۹	۱٫۲۲۴	۱	R_T
۰٫۴۴۹	۰٫۰۳۲	۰٫۱۵۰	۱٫۳۵۷	۱٫۲۳۶	۱۵٫۹	
۰٫۴۴۵	۰٫۰۳۲	۰٫۱۵۰	۱٫۲۵۷	۱٫۲۳۷	۳۵٫۹	
۰٫۴۴۴	۰٫۰۳۲	۱٫۱۴۹	۱٫۳۵۷	۱٫۲۳۷	۵۱٫۱	
۰٫۴۴۳	۰٫۰۳۲	۱٫۱۴۹	۱٫۳۵۷	۱٫۲۳۷	۷۸٫۳۵	

جدول ۳. مؤلفه‌های Δg (بر حسب ppm)، ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها (بر حسب Gauss) برای ساختارهای بهینه شده سه رادیکال در فاز گازی و مدل COSMO با ثابت دی‌الکتریک (ε) متفاوت.

A_N	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\gamma}}$	$A_{H_{\alpha}}$	Δg_{zz}	Δg_{yy}	Δg_{xx}	ε	
-	-	-	-	۶۸٫۲۶	-۵۶٫۷	-۲۹٫۰	۱۶۴۹٫۹	۲۹۰۲٫۸	۱	R_1
-	-	-	-	۶۹٫۳۴	-۵۵٫۷	-۳۰٫۷	۱۵۵۱٫۴	۲۶۹۴٫۰	۱۵٫۹	
-	-	-	-	۶۹٫۴۰	-۵۵٫۶	-۳۰٫۵	۱۵۴۶٫۶	۲۶۸۵٫۷	۳۵٫۷	
-	-	-	-	۶۹٫۴۲	-۵۵٫۶	-۳۰٫۸	۱۵۴۱٫۶	۲۶۸۳٫۹	۵۱٫۱	
-	-	-	-	۶۹٫۴۳	-۵۵٫۶	-۳۰٫۸	۱۵۴۴٫۷	۲۶۸۲٫۳	۷۸٫۳۵	
-۷٫۳۹	۷۳٫۴۴	۷۳٫۴۴	۱٫۷۷	۶۸٫۰۵	-	-۱۰۳	۱۴۴۴٫۹	۲۷۱۴٫۷	۱	R_T
۷٫۲۶	۱٫۸۶	۶۸٫۷۸	۶۸٫۷۷	۶۹٫۵۶	-	-۹۹٫۶	۱۴۱۰٫۸	۱۹۰۴٫۱	۱۵٫۹	
-۷٫۲۴	۱٫۸۲	۶۸٫۵۸	۶۸٫۵۸	۶۹٫۵۲	-	-۹۹٫۵	۱۴۲۳٫۳	۱۸۹۶٫۴	۳۵٫۷	
-۷٫۲۴	۱٫۸۲	۶۸٫۵۱	۶۸٫۲	۶۹٫۵۲	-	-۹۹٫۵	۱۴۲۶٫۲	۱۸۹۴٫۶	۵۱٫۱	
-۷٫۲۴	۱٫۸۱	۶۸٫۴۸	۶۸٫۴۸	۶۹٫۵۰	-	-۲۶٫۵	۱۴۲۸٫۵	۱۸۹۳٫۴	۷۸٫۳۵	
۱۵٫۵۷	-	-۸٫۳۱	-۸٫۳۱	۳۸٫۱۳	-	-۴۶٫۷	۱۵۰۰٫۳	۲۶۶۱٫۸	۱	R_T
۱۳٫۷۷	-	-۱۴٫۸۶	-۱۴٫۸۶	۳۳٫۰۳	-	-۵۰٫۳	۱۴۶۵٫۷	۲۷۱۲٫۱	۱۵٫۹	
۱۳٫۸۲	-	-۱۴٫۹۵	-۱۴٫۹۵	۳۲٫۸۲	-	-۵۰٫۴	۱۴۶۳٫۸	۲۷۱۲٫۱	۳۵٫۷	
۱۳٫۸۳	-	-۱۴٫۹۶	-۱۴٫۹۶	۳۲٫۷۸	-	-۵۰٫۵	۱۴۶۲٫۷	۲۷۱۰٫۹	۵۱٫۱	
۱۳٫۸۴	-	-۱۴٫۹۸	-۱۴٫۹۸	۳۲٫۷۴	-	-۵۰٫۵	۱۴۶۱٫۸	۲۷۱۰٫۵	۷۸٫۳۵	

۱. Mulliken



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) هندسه از خوشه‌های بهینه شده رادیکال‌های R_1 ، R_2 و R_3 در سطح $PBE0/6-311++G(d,p)$.

۳.۲.۲. استفاده از مدل خوشه‌ای

ابتدا یادآوری این نکته ضروری است که شمارش صحیح پیوندهای هیدروژنی و جهت گیری مناسب مولکول آب نسبت به رادیکال‌ها از ویژگی‌های بسیار حائز اهمیت به شمار می‌روند [۲۲]. عموماً در محاسبات می‌توان مدل‌های خوشه‌ای کوچک و

متفاوتی را بر اساس تعداد و جهت گیری مولکول آب با رادیکال به وجود آورد. ساختار خوشه‌های بهینه شده برای رادیکال‌های R_1 ، R_2 و R_3 در شکل ۲ نمایش داده شده است. مهم‌ترین طول پیوندها (C_1-O_1 و C_1-O_2) و چگالی اسپین اتم‌ها (O_1 و O_2) برای خوشه‌های بهینه شده در فاز گازی و

جدول ۴. طول پیوندها (بر حسب Å) و چگالی اسپین مولیکن برای خوشه‌های بهینه شده در فاز گازی و در مدل COSMO شکل ۲.

هندسه بهینه شده در مدل COSMO					هندسه بهینه شده در فاز گازی					
C _γ	O _γ	O _δ	C _γ -O _γ	C _γ -O _δ	C _γ	O _γ	O _δ	C _γ -O _γ	C _γ -O _δ	
۰٫۸۸۸	۰٫۰۲۵	۰٫۱۷۱	۱٫۳۳۹	۱٫۲۳۰	۰٫۹۰۳	۰٫۰۱۹	۰٫۱۸۶	۱٫۳۴۸	۱٫۲۲۳	R _۱ W _{۱a}
۰٫۹۰۳	۰٫۰۲۹	۰٫۱۶۰	۱٫۳۳۳	۱٫۲۳۰	۰٫۹۲۷	۰٫۰۲۵	۰٫۱۶۸	۱٫۳۳۵	۱٫۲۲۸	R _۱ W _{۱b}
۰٫۸۷۲	۰٫۰۱۸	۰٫۱۷۹	۱٫۳۵۲	۱٫۲۲۳	۰٫۸۹۱	۰٫۰۰۹	۰٫۲۰۴	۱٫۳۷۰	۱٫۲۱۳	R _۱ W _{۱c}
۰٫۸۹۴	۰٫۰۲۶	۰٫۱۶۸	۱٫۳۳۳	۱٫۲۳۳	۰٫۸۹۱	۰٫۰۲۱	۰٫۱۷۵	۱٫۳۴۱	۱٫۲۳۴	R _۱ W _{۱γ}
۰٫۸۷۶	۰٫۰۳۳	۰٫۱۵۴	۱٫۳۲۳	۱٫۲۳۹	۰٫۸۸۹	۰٫۰۲۹	۰٫۱۵۹	۱٫۳۲۸	۱٫۲۳۷	R _۱ W _{۱δ}
۰٫۸۶۶	۰٫۰۳۴	۰٫۱۵۳	۱٫۳۲۴	۱٫۲۴۰	۰٫۸۸۲	۰٫۰۳۱	۰٫۱۵۵	۱٫۳۲۸	۱٫۲۴۰	R _۱ W _{۱δ}
۰٫۹۱۴	۰٫۰۸۴	۰٫۰۵۶	۱٫۲۴۹	۱٫۲۶۸	۰٫۹۳۲	۰٫۰۹۰	۰٫۰۴۸	۱٫۲۴۲	۱٫۲۶۸	R _۲ W _{۱a}
۰٫۹۰۲	۰٫۰۶۶	۰٫۰۷۹	۱٫۲۵۷	۱٫۲۵۹	۰٫۹۳۲	۰٫۰۷۴	۰٫۰۶۸	۱٫۲۴۵	۱٫۲۶۹	R _۲ W _{۱b}
۰٫۸۹۴	۰٫۰۶۲	۰٫۰۸۰	۱٫۲۵۶	۱٫۲۵۹	۰٫۹۱۰	۰٫۰۶۴	۰٫۰۷۷	۱٫۲۴۷	۱٫۲۶۲	R _۲ W _{۱c}
۰٫۸۹۵	۰٫۰۷۰	۰٫۰۷۰	۱٫۲۵۲	۱٫۲۶۵	۰٫۹۱۳	۰٫۰۷۳	۰٫۰۶۶	۱٫۲۴۳	۱٫۲۶۷	R _۲ W _{۱d}
۰٫۸۹۶	۰٫۰۸۰	۰٫۰۶۶	۱٫۲۶۰	۱٫۲۶۵	۰٫۹۱۱	۰٫۰۹۲	۰٫۰۵۴	۱٫۲۵۲	۱٫۲۶۸	R _۲ W _{۱δ}
۰٫۸۸۹	۰٫۰۸۵	۰٫۰۶۶	۱٫۲۵۸	۱٫۲۷۰	۰٫۹۰۳	۰٫۰۹۱	۰٫۰۶۰	۱٫۲۵۴	۱٫۲۷۱	R _۲ W _{۱εa}
۰٫۸۷۳	۰٫۰۸۷	۰٫۰۵۸	۱٫۲۵۸	۱٫۲۶۸	۰٫۸۸۷	۰٫۰۹۶	۰٫۰۵۱	۱٫۲۵۴	۱٫۲۶۹	R _۲ W _{۱εb}
۰٫۸۶۸	۰٫۰۹۴	۰٫۰۵۶	۱٫۲۵۷	۱٫۲۷۳	۰٫۸۸۷	۰٫۰۹۷	۰٫۰۵۱	۱٫۲۵۴	۱٫۲۷۲	R _۲ W _{۱γ}
۰٫۳۹۶	۰٫۰۳۶	۰٫۱۵۰	۱٫۳۵۵	۱٫۲۴۵	۰٫۴۵۱	۰٫۰۳۲	۰٫۱۵۳	۱٫۳۵۸	۱٫۲۳۴	R _۲ W _{۱a}
۰٫۴۳۶	۰٫۰۴۱	۰٫۱۴۰	۱٫۳۴۸	۱٫۲۴۷	۰٫۵۲۲	۰٫۰۳۹	۰٫۱۴۰	۱٫۳۴۰	۱٫۲۴۰	R _۲ W _{۱b}
۰٫۴۱۹	۰٫۰۲۵	۰٫۱۵۸	۱٫۳۶۶	۱٫۲۳۵	۰٫۴۹۷	۰٫۰۲۰	۰٫۱۷۳	۱٫۳۷۲	۱٫۲۲۳	R _۲ W _{۱c}
۰٫۴۱۳	۰٫۰۳۴	۰٫۱۴۹	۱٫۳۵۹	۱٫۲۳۹	۰٫۴۸۳	۰٫۰۲۶	۰٫۱۵۹	۱٫۳۶۳	۱٫۲۲۷	R _۲ W _{۱d}
۰٫۳۷۰	۰٫۰۳۵	۰٫۱۴۷	۱٫۳۵۳	۱٫۲۵۲	۰٫۳۸۲	۰٫۰۳۳	۰٫۱۵۳	۱٫۳۵۶	۱٫۲۵۲	R _۲ W _{۱ε}
۰٫۳۶۱	۰٫۰۴۲	۰٫۱۳۸	۱٫۳۴۴	۱٫۲۵۵	۰٫۳۸۹	۰٫۰۴۲	۰٫۱۴۰	۱٫۳۴۴	۱٫۲۵۳	R _۲ W _{۱δ}
۰٫۴۱۶	۰٫۰۴۲	۰٫۱۳۵	۱٫۳۴۰	۱٫۲۵۱	۰٫۴۲۳	۰٫۰۴۲	۰٫۱۳۷	۱٫۳۴۰	۱٫۲۵۱	R _۲ W _{۱ε}

مدل COSMO به دلیل تشکیل دو پیوند هیدروژنی قوی با مولکول‌های آب و شکست پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی (C_۱...H_β)، تغییر بیشتری در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها ایجاد می‌کند. اما در رادیکال R_۲ خوشه R_۲W_{۱c} به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی قویتر، تغییر بیشتری در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها ایجاد می‌کند.

در ادامه مدل یک خوشه‌ای به مدل چند خوشه‌ای شامل تمامی پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب با رادیکال‌های آزاد، تعمیم داده شد. در این مدل تعمیم‌یافته رادیکال‌های R_۱، R_۲ و R_۳ به ترتیب شامل سه، پنج و چهار مولکول آب خواهد بود. از خوشه‌های R_۱W_۳، R_۲W_۵ و R_۲W_۴ می‌توان دید که

مدل COSMO در جدول ۴ فهرست شده است. مقایسه طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها برای مدل تشکیل شده از یک خوشه برای سه رادیکال نشان می‌دهد که برای رادیکال R_۱ مولکول‌های آب با اتم‌های O_۱، O_۲ و H_β، برای رادیکال R_۲ با اتم‌های O_۱، O_۲، H_{μ۱}، H_{μ۲} و H_{μ۳}، و برای رادیکال R_۳ با اتم‌های O_۱، O_۲، H_{μ۲} و H_β می‌توانند پیوند هیدروژنی مناسبی برقرار کنند. همچنین اتم H_α برای رادیکال R_۱، اتم H_{μ۱} برای R_۲، و گروه متیل برای هر سه رادیکال، آب‌گریز بوده و نمی‌توانند تشکیل پیوند هیدروژنی مناسبی با مولکول آب داشته باشند.

مقایسه طول پیوندها و چگالی اسپین برای حالتی شامل یک مولکول آب نشان می‌دهد که برای رادیکال R_۱ و R_۳ خوشه‌های

مناسب برای پروتون‌های گروه آمینه می‌شود. همچنین برای رادیکال R_3 باعث تشکیل خوشه R_3W_6 شده که حضور اتم نیتروژن با sp^3 می‌تواند باعث تشکیل یک پیوند هیدروژنی با مولکول آب شود. برای هر دو رادیکال R_2 و R_3 تشکیل پیوند هیدروژنی مناسب در خوشه‌های R_2W_7 و R_3W_6 باعث تغییر زیاد در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها می‌شود. از طرفی اضافه شدن مولکول‌های آب بیشتر به هر سه رادیکال نمی‌تواند منجر به تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر با رادیکال‌ها گردد، همچنان که که برای خوشه R_1W_5 نشان داده شد که باعث تغییر بسیار ناچیز در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها می‌شود. در نتیجه مدل خوشه‌ای معتبر برای رادیکال‌های R_1 ، R_2 و R_3 به ترتیب R_1W_4 ، R_2W_7 و R_3W_6 است. نتایج محاسبه شده برای مؤلفه‌های Δg ، مقدار g_{iso} و ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها برای تمام خوشه‌های سه رادیکال، با نتایج تجربی در بلورها [۱۶] و محلول [۱۷ و ۱۸] در جدول ۵ تا ۸ فهرست شده است.

چنانچه ملاحظه می‌شود حضور مولکول‌های آب در ساختار بهینه برای رادیکال‌های R_1 ، R_2 و R_3 با توجه به تغییر در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها باعث تغییر زیادی در مؤلفه‌های Δg_{xx} و Δg_{yy} و ثابت جفت‌شدگی پروتون‌های گروه متیل و گروه آمینه شده است. مقایسه کیفی مؤلفه‌های Δg_{xx} و Δg_{yy} و ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها برای خوشه‌های بهینه شده در فاز گازی با نتایج تجربی در بلور نشان می‌دهد که نتایج محاسبه شده برای خوشه‌های R_1W_4 ، R_2W_7 و R_3W_6 تا حد بسیار خوبی نسبت به حالتی که مولکول‌های آب وجود ندارد به نتایج تجربی نزدیک شده است. مهمتر این که ثابت جفت‌شدگی گروه آمینه رادیکال R_2 با دقت نسبتاً مناسبی محاسبه شده است، چنانچه تنها دکلرک و همکاران [۲۳] با استفاده از محیط بلوری، ثابت جفت‌شدگی پروتون‌های گروه آمینه را به دست آورده‌اند و نظریه‌های دیگر تنها با چرخش گروه آمینه در زاویه مشخص توانسته بودند ثابت جفت‌شدگی این پروتون‌ها را به دست آورند. بنابراین پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب توانسته است تا حدود زیادی پیوند هیدروژنی در شبکه بلوری توسط مولکول‌های آلانین را جبران کند. همچنین مقایسه نتایج

اتم‌های O_1 در رادیکال‌های R_1 و R_3 و اتم‌های O_1 و O_2 در رادیکال R_2 می‌توانند با مولکول‌های آب تشکیل دو پیوند هیدروژنی قوی داشته باشند و باعث تغییر زیاد طول پیوندها و نیز چگالی اسپین اتم‌ها نسبت به حالتی شامل یک مولکول آب شود. اگر چه در خوشه R_2W_5 تمام پیوند هیدروژنی قوی بین مولکول‌های آب و رادیکال‌ها ایجاد شده است، اما در قسمت بعد ملاحظه خواهد شد که جدول ۷ نتوانسته جهت‌گیری مناسبی برای پروتون‌های گروه آمینه در یک شبکه بلوری تشکیل دهد.

با اضافه شدن مولکول آب به خوشه‌های R_1W_3 و R_2W_4 خوشه‌های R_1W_4 و R_2W_5 تشکیل می‌شوند. در این خوشه‌ها دو پیوند هیدروژنی قوی با اتم‌های O_1 و H_β ایجاد شده که منجر به تغییر طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها نسبت به خوشه‌های R_1W_3 و R_2W_4 می‌شوند. برای رادیکال R_2 با اضافه شدن مولکول آب به خوشه R_2W_5 ، دو خوشه R_2W_5a و R_2W_5b تشکیل می‌شود. در خوشه R_2W_5a به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی قوی با اتم O_1 ، تغییرات زیادی در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها نسبت به خوشه R_2W_5 ایجاد می‌شود، در حالی که برای خوشه R_2W_5b تنها تغییرات کوچکی در اندازه طول پیوندهای هیدروژنی برون مولکولی و چگالی اسپین نسبت به خوشه R_2W_5 مشاهده می‌شود (جدول ۴). نتایج حاصل برای ثابت جفت‌شدگی گروه آمینه (جدول ۷)، حاکی از این است که خوشه R_2W_5b نسبت به خوشه R_2W_5a جهت‌گیری بهتری برای پروتون‌های گروه آمینه تشکیل می‌دهد. در نهایت با اضافه شدن مولکول آب به خوشه‌های R_1W_4 ، R_2W_5a یا R_2W_5b و R_2W_5 برای رادیکال R_1 باعث تشکیل خوشه R_1W_5 می‌شود که نمی‌تواند تشکیل پیوند هیدروژنی مناسبی با رادیکال داشته باشد ($C_{1\dots}H_\beta=2/23\text{\AA}$) و $C_{1\dots}H_\beta=3/10\text{\AA}$ به ترتیب برای ساختار بهینه شده با و بدون مدل COSMO). همچنین تغییر در طول پیوندها و چگالی اسپین اتم‌ها به ویژه برای ساختار بهینه شده با مدل COSMO بسیار ناچیز است. این روند برای رادیکال R_2 باعث تشکیل خوشه R_2W_7 شامل تمام پیوندهای هیدروژنی و جهت‌گیری

جدول ۵. مؤلفه‌های Δg (بر حسب ppm) و g_{iso} برای خوشه‌های بهینه شده در فاز گازی و در مدل COSMO برای شکل ۲ و نتایج تجربی در بلور [۱۶] و محلول [۱۷ و ۱۸].

هندسه بهینه شده در مدل COSMO				هندسه بهینه شده در فاز گازی				
Δg_{iso}	Δg_{zz}	Δg_{yy}	Δg_{xx}	Δg_{iso}	Δg_{zz}	Δg_{yy}	Δg_{xx}	
۲,۰۰۳۶	-۳۱,۲	۱۵۱۴,۰	۲۵۱۷,۶	۲,۰۰۳۶	-۳۱,۲	۱۴۶۸,۵	۲۵۲۴,۷	R_1W_1a
۲,۰۰۳۷	-۳۱,۳	۱۵۵۰,۱	۲۶۲۲,۰	۲,۰۰۳۶	-۳۰,۹	۱۴۳۵,۷	۲۴۸۴,۷	R_1W_1b
۲,۰۰۳۷	-۳۱,۳	۱۵۷۳,۷	۲۷۲۹,۷	۲,۰۰۳۷	-۳۲,۱	۱۴۵۶,۹	۲۷۱۳,۶	R_1W_1c
۲,۰۰۳۶	-۳۲,۷	۱۵۳۳,۲	۲۵۰۰,۳	۲,۰۰۳۶	-۳۶,۵	۱۴۲۰,۰	۲۵۰۹,۲	$R_1W_1\tau$
۲,۰۰۳۶	-۳۲,۵	۱۴۱۳,۴	۲۴۱۹,۴	۲,۰۰۳۶	-۳۷,۱	۱۳۳۴,۱	۲۴۴۹,۲	$R_1W_1\epsilon$
۲,۰۰۳۶	-۳۲,۸	۱۴۰۲,۹	۲۳۹۵,۸	۲,۰۰۳۶	-۳۶,۱	۱۳۵۲,۲	۲۴۶۴,۰	$R_1W_1\delta$
۲,۰۰۳۹	-	-	-	۲,۰۰۳۳	-۲۰۰	۱۵۰۰,۰	۲۰۰۰,۰	EXP
۲,۰۰۳۴	-۱۲۷,۶	۱۴۳۵,۸	۱۹۷۳,۵	۲,۰۰۳۴	-۱۳۱,۸	۱۳۵۶,۰	۱۸۹۶,۲	R_1W_1a
۲,۰۰۳۳	-۹۷,۰	۱۴۴۵,۳	۱۸۳۰,۷	۲,۰۰۳۳	-۹۴,۶	۱۳۱۳,۴	۱۸۲۱,۲	R_1W_1b
۲,۰۰۳۳	-۹۸,۳	۱۴۶۹,۴	۱۸۱۰,۸	۲,۰۰۳۳	-۹۷,۷	۱۳۱۷,۲	۱۷۵۱,۹	R_1W_1c
۲,۰۰۳۴	-۱۰۴,۰	۱۵۲۶,۹	۱۸۷۳,۴	۲,۰۰۳۳	-۱۰۲,۲	۱۳۸۸,۳	۱۸۰۰,۷	R_1W_1d
۲,۰۰۳۴	-۱۳۹,۸	۱۳۲۱,۲	۲۰۷۴,۷	۲,۰۰۳۴	-۱۳۱,۲	۱۲۷۶,۶	۲۰۲۹,۶	$R_1W_1\delta$
۲,۰۰۳۴	-۱۳۸,۲	۱۲۷۶,۵	۲۰۹۰,۷	۲,۰۰۳۴	-۱۳۲,۱	۱۲۴۳,۸	۲۰۷۶,۲	$R_1W_1\epsilon a$
۲,۰۰۳۴	-۱۳۲,۵	۱۴۳۱,۹	۲۰۵۲,۸	۲,۰۰۳۴	-۱۳۴,۲	۱۴۰۷,۴	۲۰۶۱,۵	$R_1W_1\epsilon b$
۲,۰۰۳۴	-۱۳۳,۰	۱۴۳۱,۴	۲۰۹۰,۵	۲,۰۰۳۴	-۱۳۳,۰	۱۳۷۹,۳	۲۰۷۷,۳	$R_1W_1\epsilon$
-	-	-	-	۲,۰۰۳۱	-۱۱۹,۰	۸۸۱,۰	۱۵۰۰,۰	EXP
۲,۰۰۳۷	-۵۸,۱۲	۱۴۳۲,۵	۲۷۵۱,۶	۲,۰۰۳۷	-۱۰۵,۰	۱۴۵۷,۷	۲۷۰۷,۰	R_1W_1a
۲,۰۰۳۷	-۵۶,۹	۱۴۴۰,۵	۲۶۹۳,۲	۲,۰۰۳۶	-۱۰۴,۱	۱۳۹۳,۰	۲۵۷۰,۶	R_1W_1b
۲,۰۰۳۷	-۵۶,۸	۱۵۰۶,۴	۲۷۴۹,۵	۲,۰۰۳۶	-۱۰۸,۲	۱۴۲۸,۲	۲۶۴۸,۲	R_1W_1c
۲,۰۰۳۷	-۵۶,۰	۱۴۸۷,۹	۲۷۲۸,۴	۲,۰۰۳۶	-۱۰۴,۵	۱۴۱۸,۵	۲۶۴۲,۶	R_1W_1d
۲,۰۰۳۷	-۵۹,۲	۱۵۱۰,۳	۲۷۲۱,۳	۲,۰۰۳۷	-۱۱۶,۷	۱۴۶۰,۸	۲۷۶۰,۳	$R_1W_1\epsilon$
۲,۰۰۳۶	-۶۱,۱	۱۴۱۴,۳	۲۷۱۰,۸	۲,۰۰۳۶	-۱۲۳,۵	۱۳۷۳,۳	۲۷۲۷,۸	$R_1W_1\delta$
۲,۰۰۳۶	-۶۵,۸	۱۳۵۸,۸	۲۷۶۱,۱	۲,۰۰۳۶	-۱۳۵,۳	۱۳۱۹,۶	۲۷۷۲,۲	$R_1W_1\epsilon$
۲,۰۰۳۶	-	-	-	۲,۰۰۳۰	-۳۱۹,۰	۶۸۱,۰	۱۷۰۰,۰	EXP

جدول ۶. ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها (بر حسب Gauss) برای خوشه‌های بهینه شده رادیکال R_1 در فاز گازی و در مدل COSMO برای شکل ۲ و نتایج تجربی در بلور [۱۶] و محلول [۱۷].

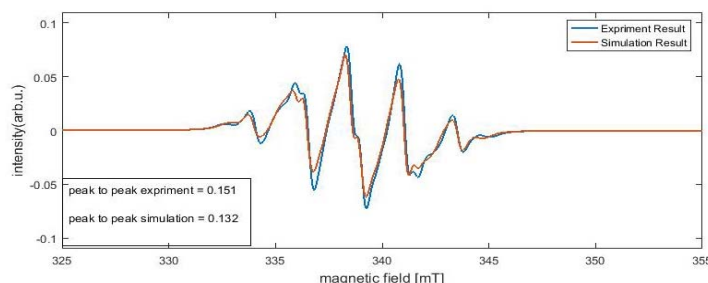
هندسه بهینه شده در مدل COSMO		هندسه بهینه شده در فاز گازی		
$A_{H\gamma}$	$A_{H\alpha}$	$A_{H\gamma}$	$A_{H\alpha}$	
۶۹,۶۴	-۵۵,۳۰	۶۹,۱۱	-۵۵,۶۳	R_1W_1a
۶۹,۲۵	-۵۶,۱۰	۶۹,۱۹	-۵۵,۹۲	R_1W_1b
۶۹,۵۴	-۵۵,۵۳	۷۰,۶۹	-۵۶,۷۳	R_1W_1c
۶۹,۶۱	-۵۵,۶۷	۷۰,۶۳	-۵۶,۵۷	$R_1W_1\tau$
۶۹,۶۲	-۵۵,۴۸	۷۰,۶۷	-۵۶,۸۳	$R_1W_1\epsilon$
۶۹,۶۲	-۵۵,۳۷	۷۰,۰۸	-۵۶,۲۵	$R_1W_1\delta$
۷۰,۹۰	۵۶,۳۳	۶۹,۹۰	-۵۶,۱۰	EXP

جدول ۷. ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها (بر حسب Gauss) برای خوشه‌های بهینه شده رادیکال R_7 در فاز گازی و در مدل COSMO برای شکل ۲ و نتایج تجربی در بلور [۱۶].

هندسه بهینه شده در مدل COSMO					هندسه بهینه شده در فاز گازی					
A_N	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\mu z}}$	$A_{H_{\mu x}}$	$A_{H_{\mu y}}$	A_N	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\mu z}}$	$A_{H_{\mu x}}$	$A_{H_{\mu y}}$	
-۶,۲۶	۸۸,۰۰	۲۶,۰۴	۱۶,۴۶	۶۹,۱۲	-۵,۸۹	۸۴,۵۸	۳۱,۶۹	۱۰,۳۹	۶۹,۵۶	R_7W_1a
-۷,۲۶	۶۸,۱۱	۶۷,۸۱	۱,۷۵	۶۹,۴۷	-۷,۱۵	۶۷,۴۸	۶۷,۴۷	۱,۸۴	۷۰,۳۷	R_7W_1b
-۷,۲۱	۶۷,۴۹	۶۷,۴۷	۱,۷۷	۶۹,۴۸	-۷,۱۵	۶۷,۷۳	۶۶,۶۰	۱,۸۴	۷۰,۶۰	R_7W_1c
-۶,۳۷	۶۸,۱۱	۶۶,۳۰	۱,۷۱	۶۸,۲۵	-۶,۳۹	۶۹,۰۶	۶۵,۵۲	۱,۷۵	۶۹,۱۲	R_7W_1d
-۵,۷۲	۶۶,۷۵	۵۸,۵۲	۰,۴۷	۶۹,۴۶	-۵,۵۷	۶۵,۲۹	۵۸,۲۹	۰,۳۶	۶۸,۹۹	R_7W_5
-۵,۶۷	۶۷,۳۴	۵۷,۶۸	۰,۵۱	۶۹,۳۴	-۵,۵۲	۶۴,۰۴	۵۹,۲۶	۰,۲۱	۶۹,۰۶	R_7W_6a
-۵,۵۶	۸۱,۵۵	۳۰,۶۴	۱۲,۸۶	۶۷,۳۲	-۵,۴۱	۷۶,۵۴	۴۱,۵۴	۵,۵۳	۶۸,۰۲	R_7W_6b
-۵,۵۴	۸۲,۴۱	۲۸,۰۴	۱۵,۰۷	۶۷,۱۴	-۵,۴۰	۷۸,۹۴	۳۵,۵۴	۹,۰۶	۶۷,۴۷	R_7W_7
-	-	-	-	-	۷,۳۰	۸۶,۳۰	۳۰,۲	۱۰,۲۰	۷۰,۸۰	EXP

جدول ۸. ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌ها (بر حسب Gauss) برای خوشه‌های بهینه شده رادیکال R_7 در فاز گازی و در مدل COSMO شکل ۲ و نتایج تجربی در [۱۶] و محلول [۱۸].

هندسه بهینه شده در مدل COSMO				هندسه بهینه شده در فاز گازی				
A_N	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\mu x}}$	$A_{H_{\mu y}}$	A_N	$A_{H_{\mu r}}$	$A_{H_{\mu x}}$	$A_{H_{\mu y}}$	
۱۲,۳۵	-۲۱,۶۵	-۲۱,۶۵	۲۸,۳۰	۱۳,۲۳	-۱۸,۹۰	-۱۸,۹۰	۳۰,۷۱	R_7W_1a
۱۳,۴۱	-۱۶,۰۷	-۱۶,۰۷	۳۲,۲۵	۱۵,۰۷	-۱۱,۵۱	-۱۱,۵۱	۳۴,۷۰	R_7W_1b
۱۲,۸۸	-۱۷,۸۶	-۱۷,۸۶	۳۱,۶۵	۱۵,۲۵	-۱۱,۶۴	-۱۱,۶۴	۳۳,۲۹	R_7W_1c
۱۱,۸۷	-۲۰,۹۹	-۲۰,۹۹	۳۱,۰۲	۱۲,۸۵	-۱۷,۹۰	-۱۷,۹۰	۳۲,۹۱	R_7W_1d
۱۲,۷۰	-۲۱,۵۰	-۲۱,۵۰	۲۷,۵۵	۱۳,۰۴	-۲۱,۶۶	-۲۱,۶۶	۲۶,۱۱	R_7W_4
۱۲,۷۲	-۲۱,۶	-۲۱,۶	۲۶,۹۱	۱۲,۸۴	-۲۱,۷	-۲۱,۷	۲۶,۰۹	R_7W_5
۱۴,۰۳	-۸,۳۲	-۸,۳۲	۳۲,۰۰	۱۴,۳۵	-۷,۸۴	-۷,۸۴	۳۱,۰۴	R_7W_6
۱۵,۱۳	۱۰,۹۲	۱۰,۹۲	۳۱,۹۴	-	-۱۳,۹۸	-۱۳,۹۸	۳۳,۰۹	EXP

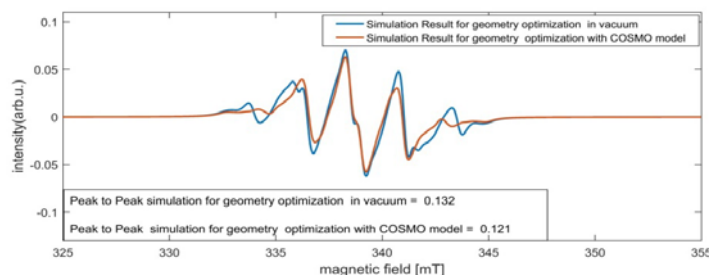


شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه طیف EPR به دست آمده از داده‌های تجربی در بلور و داده‌های شبیه‌سازی شده برای خوشه‌های بهینه شده R_7W_6 ، R_7W_7 ، R_7W_4 و R_7W_5 در فاز گازی.

نزدیک تر است.

شکل ۳ مقایسه طیف EPR حاصل از نتایج محاسبه شده با پیوند هیدروژنی مولکول آب که شامل ۵۵٪ رادیکال R_7 ، ۴۰٪ رادیکال R_6 و ۵٪ رادیکال R_3 در دمای اتاق را با داده‌های

مؤلفه‌های Δg_{xx} و Δg_{yy} و ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها برای خوشه‌های R_7W_6 ، R_7W_7 ، R_7W_4 ، R_7W_5 بهینه شده در مدل COSMO با نتایج تجربی در محلول نسبت به حالتی که پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب وجود ندارد، به نتیجه تجربی



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه طیف EPR به دست آمده از داده‌های شبیه‌سازی شده برای خوشه‌های بهینه شده R_1W_4 , R_2W_5 و R_3W_6 در فاز گازی و در مدل COSMO.

۴. نتیجه‌گیری

مقایسه نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی در فاز گازی و مدل COSMO با داده‌های تجربی (بلور و محلول) نشان داد که لازم‌ه محاسبه دقیق‌تر پارامترهای EPR، تشکیل پیوند هیدروژنی برون‌مولکولی با رادیکال‌های آلانین در حضور مولکول‌های آب است. به طوری که مهم‌ترین تغییر در ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز پروتون‌های گروه آمینه رادیکال زویتریونیک (R_2) در ساختار خوشه‌ای مناسب ایجاد شد. محاسبات نشان داد که برای رادیکال‌های R_1 , R_2 و R_3 به ترتیب به چهار، هفت و شش مولکول آب برای تشکیل پیوند هیدروژنی با اندازه و جهت‌گیری مناسب برای محاسبه دقیق‌تر پارامترهای EPR مورد نیاز است. تفاوت اندک بین نتایج تجربی و محاسبات را می‌توان ناشی از عوامل مختلفی از جمله سطح محاسبات، خطاهای آزمایشگاهی و اثر دما دانست، چرا که محاسبات در حالت استاتیک و در دمای صفر انجام شده، ولی نتایج تجربی در دمای اتاق گزارش شده است. در نهایت با تأثیر مدل COSMO در ساختار خوشه رادیکال‌ها می‌توان تأثیر رطوبت را بر طیف EPR بدون آنکه ماهیت رادیکال تغییر کند پیش‌بینی کرد.

تجربی نمایش می‌دهد. با توجه به این که روش برآورد میزان دز جذبی پرتو با استفاده از روش EPR از طریق به دست آوردن فاصله قله تا قله با بیشترین شدت مشتق اول طیف EPR است، مقدار قله تا قله طیف EPR از داده‌های تجربی در بلور ۰/۱۵۱ و از نتایج محاسبه شده با پیوند هیدروژنی مولکول آب در کار حاضر ۰/۱۳۱ است و نشان می‌دهد که طیف EPR حاصل از تانسور g و ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز A برای خوشه‌های R_1W_4 , R_2W_5 و R_3W_6 توافق خوبی با طیف حاصل از نتایج تجربی در بلور دارد. برای تأثیر رطوبت در لحظه‌های اولیه پرتو دهی بدون آنکه ماهیت رادیکال تغییر کند و با توجه به اینکه اثرات پیوند هیدروژنی مولکول‌های آلانین توسط مولکول‌های آب جبران شده است، نتایج حاصل برای مؤلفه‌ها Δg و ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها برای خوشه‌های R_1W_4 , R_2W_5 و R_3W_6 بهینه شده در فاز گازی و مدل COSMO در شکل ۴ نشان داده شده است. اثر رطوبت به دلیل متأثر کردن پارامترهای شبکه و چگالی اسپین اتم‌ها بدون آنکه ماهیت رادیکال تغییر کند باعث کاهش قله تا قله طیف به اندازه ۰/۰۱۱ شده است.

مراجع

1. N Maltar-Strmečki, and R Boris. *Applied Radiation and Isotopes* **63**, 3 (2005) 375.
2. V Nagy, J M Puhl, and M F Desrosiers, *Radiat. Phys. Chem.* **57** (2000) 19.
3. M Brustolon, "Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit", John Wiley and Sons (2009).
4. O F Sleptchouk, V Nagy, and M F Desrosiers, *Radiat. Phys. Chem.* **57** (2000) 115133.
5. ASTM E1261-00 "Standard Guide for Selection and
6. E Sagstuen et al., *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 50 (1997) 9763.
7. E Sagstuen, A Sanderud, and O H Eli, *Radiation Research* **162**, 2 (2004) 112.
8. For an example of a reference work, see R G Parr, and W Yang, "Density-Functional Theory of Atoms

Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing American Society for Testing and Materials", West Conshohocken, PA, USA (2000).

- A **110**, 6 (2006) 2235.
17. E Sagstuen *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 50 (1997) 9763.
18. H Taniguchi *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry* **72**, 6 (1968) 1926.
19. P Smith *et al.*, *Canadian Journal of Chemistry* **48**, 3 (1970) 480.
20. M Witwicki, J Jezierska, and A Ozarowski, *Chemical Physics Letters* **473**, 1 (2009) 160.
21. J R Asher and M Kaupp. *Chem. Phys. Chem.* **8**, 1 (2007) 69.
22. M Witwicki and J Jezierska. *Chemical Physics Letters* **493**, 4 (2010) 364.
23. M Kaupp *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 11 (2002) 2709.
24. R Declerck *et al.*, *Physical Review B* **74**, 24 (2006) 245103.
25. J Tomasi, B Mennucci, and R Cammi, *Chemical Reviews* **105**, 8 (2005) 2999.
- and Molecules*", Oxford University Press: New York (1989).
9. P Lahorte *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 33 (1999) 6650.
10. S Ban, F Ban, S D Wetmore, and R J Boyd, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 21 (1999) 4303.
11. E Pauwels *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 38 (2001) 8794.
12. R Declerck, *et al.*, *Physical Review B* **74**, 24 (2006) 245103.
13. E Pauwels, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 31 (2010) 8733.
14. E Pauwels *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 6 (2014) 2475.
15. A Klamt and G J G J Schüürmann, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **25** (1993) 799.
16. S Sinnecker *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry*