

# EPR Parameter Calculations of Radiation and Mechanically Induced Radicals in Alpha keratin Based on Density Functional Theory

Nadia Babaie<sup>1</sup>, Mehdi Janbazi<sup>1</sup>, Yavar Taghipour Azar<sup>2</sup>, Farhood Ziaie<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Radiation Application Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Physics & Accelerator Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran

Received: 08.05.2020    Final revised: 19.03.2021    Accepted: 26.04.2021

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.16834](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.16834)

## Abstract

In this research, the geometrical parameters, the spin density of atoms, and the EPR parameters of radiation and mechanically induced radicals in alpha keratin were investigated using density functional theory. Generally, various factors such as hydrogen bonds and temperature impact the EPR parameters. First, cluster calculations were used to study the effect of hydrogen bonds, and then ab-initio molecular dynamics calculations were used to investigate the simultaneous effects of hydrogen bonds and temperature. Variation of the g tensor components and the coupling constants are dependent on the change of the geometrical parameters and the spin density of the atoms. Due to being a small variation of the geometrical parameters and the spin density of the atoms between the cluster model and the molecular dynamics for the radiation and the mechanically induced radicals, the difference between calculated EPR parameters by means of two mentioned models is insignificant. The result shows a good agreement between the calculated EPR parameters and the experimental results. Also, due to the considering of the ambient temperature effect, the obtained results from the molecular dynamic calculation have a better agreement with the experimental data in comparison to the cluster model.

**Keywords:** Alpha-keratin, Density functional theory, Ab initio molecular dynamics, Cluster, g-tensor, Hyperfine coupling constant

---

\* Corresponding Author: [fziaie@aeoi.org.ir](mailto:fziaie@aeoi.org.ir)

## محاسبه پارامترهای EPR رادیکال‌های حاصل از تابش و تنش مکانیکی

## آلفا کراتین بر پایه نظریه تابعی چگالی

نادیا بابایی بیدمشکی<sup>1</sup>، مهدی جانبازی<sup>1</sup>، یاور تقی پورآذر<sup>2</sup>، فرهود ضیایی<sup>1\*</sup><sup>1</sup> پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران<sup>2</sup> پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

دریافت: 1399/02/19 ویرایش نهائی: 1399/12/29 پذیرش: 1400/02/06

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.16834](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.16834)

## چکیده

در پژوهش حاضر با استفاده از نظریه تابعی چگالی، پارامترهای هندسی، چگالی اسپین اتم‌ها و پارامترهای طیف EPR حاصل از رادیکال‌های ایجاد شده در اثر تابش و تنش مکانیکی آلفا کراتین مورد بررسی قرار گرفته است. عموماً فاکتورهای مختلفی از جمله پیوندهای هیدروژنی و دما، پارامترهای EPR را تحت تأثیر قرار می‌دهند. ابتدا از محاسبات خوشه جهت مطالعه تأثیر پیوندهای هیدروژنی استفاده شد و سپس محاسبات دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن جهت بررسی تأثیر هم‌زمانی پیوندهای هیدروژنی و دما به کار گرفته شد. تغییر مؤلفه‌های تانسور  $g$  و ثابت جفت‌شدگی، وابسته به تغییر پارامترهای هندسی و چگالی اسپین اتم‌هاست. به دلیل کوچک بودن میزان تغییر پارامترهای هندسی و چگالی اسپین اتم‌ها بین دو مدل خوشه و دینامیک مولکولی برای رادیکال‌های حاصل از تابش و تنش مکانیکی، اختلاف بین پارامترهای EPR محاسبه شده با استفاده از دو مدل مذکور نیز ناچیز است. نتایج نشان داد که توافق خوبی میان پارامترهای EPR محاسبه شده و نتایج تجربی وجود دارد. همچنین، نتایج به دست آمده از محاسبات دینامیک مولکولی به دلیل در نظر گرفتن تأثیر دمای محیط توافق بهتری نسبت به مدل خوشه با داده‌های تجربی دارد.

**کلیدواژگان:** آلفا کراتین، نظریه تابعی چگالی، دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن، خوشه، تانسور  $g$ ، ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز

و سریع، حساسیت بالا در محدوده دز 1-10 گری و

اندازه‌گیری در محل وقوع حادثه از مزایای دزیمتری با

ناخن است [۳،۴]. ماده اصلی تشکیل دهنده ناخن، آلفا

کراتین است. آلفا کراتین یک زنجیره پلی‌پپتاید<sup>1</sup> است

که شامل مقدار زیادی از اسیدهای آمینه آلانین، لوسین<sup>2</sup>،

آرجینین<sup>3</sup> و سیستین<sup>4</sup> می‌باشد. همان‌طور که در سمت

چپ شکل 1 نشان داده شده است، آلفا کراتین به شکل

یک پلی‌پپتاید هلیکال<sup>5</sup> است [5]. این ساختار توسط

پیوندهای هیدروژنی بین اتم‌های هیدروژن گروه آمینه

و اتم‌های اکسیژن گروه کربوکسیل پایدار شده است.

## مقدمه

یک ابزار طبیعی برای تعیین دز جذبی تجمعی

پرتوهای محیطی، ناخن انسان بوده که پیش از این نیز

پیشنهاد شده است [۱،۲]. تابش در ناخن رادیکال‌های

آزادی ایجاد می‌کند که روزها ماندگار است. میزان دز

جذبی پرتو با اندازه‌گیری چگالی این رادیکال‌ها با

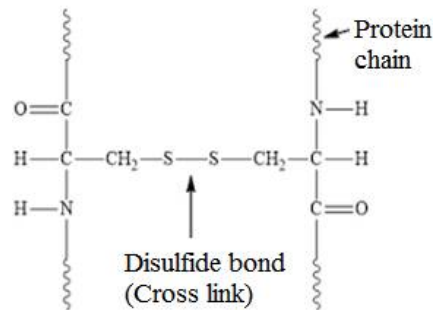
استفاده از روش EPR قابل اندازه‌گیری است. شدت

سیگنال خروجی EPR با دز متناسب بوده و می‌توان آن

را برحسب دز جذبی پرتو کالیبره کرد. نمونه‌گیری آسان

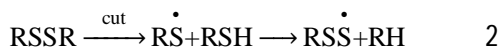
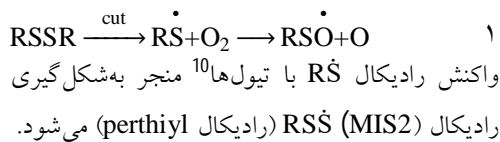
<sup>4</sup> Cysteine<sup>5</sup> Helical<sup>1</sup> Polypeptide<sup>2</sup> Leucine<sup>3</sup> Arginine

سولفید بوده و ساختار آن انعطاف پذیرتر است. پیوندهای دی سولفید شامل یک گروه با ساختار R-S-S-R' است (شکل 2).



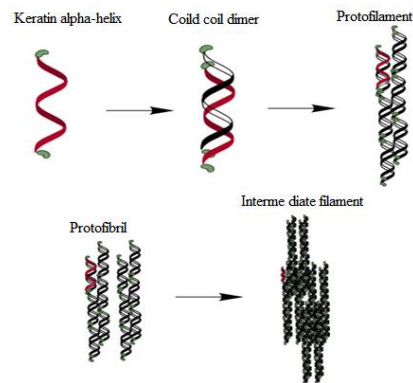
شکل 2. پیوند دی سولفید بین دو هلیکال در ساختار آلفا کراتین.

تاکنون آزمایش‌های بسیاری پیرامون دزیمتری به روش EPR با استفاده از ناخن در سال‌های اخیر انجام شده است [۱،۳،۴]. اما هنوز برای به‌کارگیری مؤثر آنها، مشکلاتی وجود دارد. فرآیند مکانیکی بریدن ناخن، رادیکال آزاد (MIS<sup>9</sup>) ایجاد می‌کند [۱،۷]. تشخیص سیگنال‌های MIS و کسر آنها از سیگنال‌های RIS در دزیمتری اهمیت زیادی دارد. تنش مکانیکی ناخن سبب شکست پیوند S-S و تشکیل رادیکال RS (رادیکال thiol) می‌شود [۳،۸]. واکنش رادیکال RS با اکسیژن تبدیل به رادیکال RSO (MIS1) (رادیکال sulfinyl) می‌شود.



بیناب EPR ناشی از تابش برحسب دز جذبی پرتو تغییر زیادی می‌کند. در دزهای پایین (کمتر از 1000Gy) بیناب EPR به صورت تک پیک و در دزهای بالا (بالا تر از 1000Gy) بیناب EPR به صورت دو پیک است. در دزهای خیلی پایین فقط رادیکال RIS<sub>2</sub> به وجود می‌آید.

سپس دو زنجیره هلیکال به یکدیگر متصل می‌شوند تا یک کوئیلد کوئیل<sup>1</sup> را تشکیل دهند. دیمراهای<sup>2</sup> کوئیلد کوئیل با استفاده از پیوند دی سولفید<sup>3</sup> موجود در اسیدهای آمینه سیستین به هم متصل می‌شوند [6]. از پیوند دو دیمر کوئیلد کوئیل، پروتوفیلانتم<sup>4</sup> تشکیل می‌شود که در واقع یک تترامر<sup>5</sup> است. از ترکیب دو پروتوفیلانتم، یک پروتوفیبریل<sup>6</sup> تشکیل می‌شود و از ترکیب چهار پروتوفیبریل، فیلامنت میانی<sup>7</sup> (IF) به وجود می‌آید. IF از واحدهای اساسی آلفا کراتین است که می‌تواند نوع اول (اسیدی) یا نوع دوم (بازی) باشد. IFها نهایتاً ماتریس کراتین را شکل می‌دهند که شامل مقدار زیادی اسید آمینه‌های مختلف مانند سیستین، گلوسین<sup>8</sup>، آلانین و غیر هستند.



شکل 1. قسمت‌های تشکیل دهنده آلفا کراتین.

مهمترین خاصیت بیولوژیکی آلفا کراتین، ساختار پایدار آن است. هنگامی که آلفا کراتین تحت فشار مکانیکی قرار می‌گیرد، شکل خود را حفظ می‌کند. آلفا کراتین سخت، آنچه که در ناخن یافت می‌شود، دارای محتوای سیستین بالا در ساختار اولیه خود است. این موجب افزایش میزان پیوندهای دی سولفید می‌شود که می‌تواند باعث پایداری ساختار کراتین شوند. از سوی دیگر، آلفا کراتین نرم، آنچه که در پوست یافت می‌شود، دارای محتوای کمتری از سیستین و پیوندهای دی

<sup>6</sup> Proto-fibril

<sup>7</sup> Intermediate filament

<sup>8</sup> Glycine

<sup>9</sup> Mechanical Induced Signal (MIS)

<sup>10</sup> Thiols

<sup>1</sup> Coiled coil

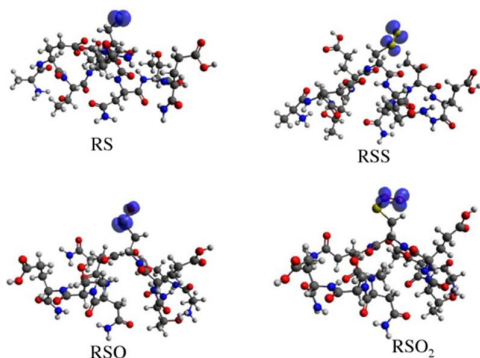
<sup>2</sup> Dimers

<sup>3</sup> Disulfide

<sup>4</sup> Proto-filament

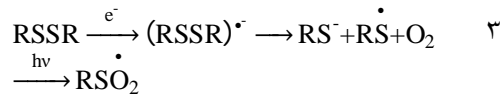
<sup>5</sup> tetramer

در  $RS\dot{O}$ ،  $RSS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}_2$  ( $R = C_{38}H_{61}N_{12}O_{19}$ ) شکل 3 نشان داده شده است. در این شکل ساختار همه رادیکال‌های با استفاده از برنامه Nwchem در سطح PBE0/6-31+G(d,p) بهینه‌سازی شده است. مؤلفه‌های  $g_{aa}$  تانسور ( $g_{aa} = g - g_g$  که  $g_e = 2.002319$ ) برحسب ppm و ثابت جفت شدگی ساختار ریز برحسب Gauss با استفاده از برنامه Nwchem در سطح PBE0/6-31+G(d,p) محاسبه گردید [15]. سپس جهت تأثیر دما، محاسبات دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن استفاده شد. در انجام محاسبات از تقریب گرادیان تعمیم یافته تابعی تبدیلی PBE [16] استفاده گردید. روش GPW، مجموع پایه DZVP و انرژی قطع 320Ry استفاده شده است [17].



شکل 3. ساختارهای بهینه و چگالی اسپین رادیکال‌های حاصل از تنش مکانیکی و تابش آلفا کراتین.

زمان کل برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی 1/5ps شامل 1500 تصویر لحظه‌ای (1fs) برای هر تصویر لحظه‌ای) برای هر مسیر در نظر گرفته شد. جهت شبیه‌سازی شرایط آنسامبل NVT در دمای اتاق از ترموستات CSVR [18] بهره‌گیری شد. پارامترهای EPR رادیکال‌ها در دمای اتاق با استفاده از برنامه Nwchem در سطح PBE0/6-31+G(d,p) محاسبه گردید. پارامترهای EPR از 100 تصویر لحظه‌ای<sup>1</sup> در طول شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه و سپس میانگین‌گیری شد [19].



در دزهای بالا علاوه بر رادیکال  $RS\dot{O}_2$ ، رادیکال‌های  $RS\dot{O}$  و  $RSS\dot{S}$  نیز به وجود می‌آیند. اما در بیشتر مطالعات تجربی منتشر شده نشان داده شده است بیناب EPR حاصل از تابش به صورت تک پیک است. در مطالعات تجربی جهت از بین بردن سیگنال‌های مکانیکی، نمونه بعد از تابش دهی در آب قرار می‌گیرند. تمام رادیکال‌های حاصل از تنش مکانیکی و تابش به‌جز رادیکال  $RS\dot{O}_2$  بر اثر رطوبت از بین می‌روند. همچنین رادیکال‌های ایجاد شده به‌خاطر بریدن ناخن، احتمالاً در لبه‌های بریده شده قرار دارند در حالی که رادیکال‌های RIS به‌طور همگن در کل ناخن توزیع شده‌اند بنابراین رادیکال‌های MIS به شدت کاهش می‌یابند در حالی که غلظت رادیکال‌های RIS کمتر از 6% کاهش پیدا می‌کند [3,8,9]. پژوهش‌های بسیاری با استفاده از مدل خوشه و دینامیک مولکولی برای به دست آوردن خاصیت مغناطیسی تانسور  $g$  و ثابت جفت شدگی ساختار ریز اتم‌ها و رادیکال‌های مختلف به انجام رسیده است [10-14]. در مطالعه حاضر از نظریه تابعی چگالی ابتدا به ساکن جهت محاسبه پارامترهای EPR رادیکال‌های حاصل از تنش مکانیکی و تابش پرتوها در آلفا کراتین استفاده شده است.

### روش انجام محاسبات

از آنجا که ساختار کامل آلفا کراتین برای انجام محاسبات ابتدا به ساکن بسیار مشکل و در عمل غیر ممکن است، بنابراین به منظور انجام محاسبات ابتدا به ساکن جهت تعیین پارامترهای EPR، قسمت کوچکی از هلیکال آلفا کراتین که شامل اسید آمینه سیستمین و نزدیکترین پیوندهای هیدروژنی با این اسید آمینه استفاده شده است. ساختار رادیکال‌های  $RS\dot{S}$ .

<sup>1</sup> snapshot

## نتایج و بحث

چگالی اسپین اتم‌ها می‌شود. مهمترین پارامترهای هندسی و چگالی اسپین اتم‌ها با استفاده از مدل خوشه و دینامیک مولکولی برای رادیکال‌های  $RS\dot{O}$ ،  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}_2$  محاسبه و در جدول 1 گزارش شده است.

وجود پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در ساختار هلیکال آلفا کراتین باعث تغییر ساختار هندسی و توزیع

جدول 1. مهمترین پارامترهای هندسی و چگالی اسپین محاسبه شده با استفاده از ساختار بهینه و دینامیک مولکولی برای رادیکال‌های  $RS\dot{O}$ ،  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}_2$  (طول پیوندها برحسب Å).

Radicals	$RS\dot{O}$		$RS\dot{S}$		$RS\dot{O}_2$	
	Cluster	MD	Cluster	MD	Cluster	MD
S-S S-O	1,521	1,152	1,974	1,963	1,816	1,923
S-S-C O-S-C	105,00	113,47	105,80	107,28	99,20	97,39
S1 S2	0,59	0,583	0,273 0,678	0,319 0,661	0,040	0,01
O1 O2	0,41	0,39	-	-	0,36 0,59	0,369 0,601

$RS\dot{O}$ ،  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}_2$  طول پیوندها به ترتیب در  $1,835\text{Å}$ ،  $1,51\text{Å}$  و  $1,94\text{Å}$  و زاویه‌ها به ترتیب در  $107,1$ ،  $105,3$  و  $96,3$  متمرکز می‌شوند که تقریباً با طول پیوند و زاویه محاسبه شده از مدل خوشه و میانگین دینامیک مولکولی ابتدا به ساکن برابر هستند. همچنین نتایج پارامترهای EPR برای رادیکال‌های  $RS\dot{O}$ ،  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}_2$  با استفاده از مدل خوشه و دینامیک مولکولی محاسبه شده و با داده‌های تجربی در جدول 2 مقایسه شده است [۳,۷].

همان‌طور که مشاهده می‌شود اختلاف پارامترهای هندسی و چگالی اسپین اتم‌ها بین مدل خوشه و دینامیک مولکولی برای هر سه رادیکال کوچک است، به طوری که بیشترین تغییر برای طول پیوند S-O، رادیکال  $RS\dot{O}_2$  ( $0,107\text{Å}$ ) و زاویه O-S-C، رادیکال  $RS\dot{O}$  ( $8,47\text{Å}$ ) است.

به منظور توصیف بهتر از طول پیوند (S-S یا S-O) و زاویه (S-S-C یا O-S-C)، تابع توزیع شعاعی (RDF) و تابع توزیع زاویه (ADF) آنها در شکل 4 نشان داده شده‌اند. از شکل 4 پیداست که برای رادیکال‌های

جدول 2. مقایسه تانسور g و hcc (برحسب Gauss) برای رادیکال‌های  $RS\dot{O}$ ،  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}_2$  محاسبه شده با استفاده از مدل خوشه و دینامیک مولکولی و داده‌های تجربی [۳,۷].

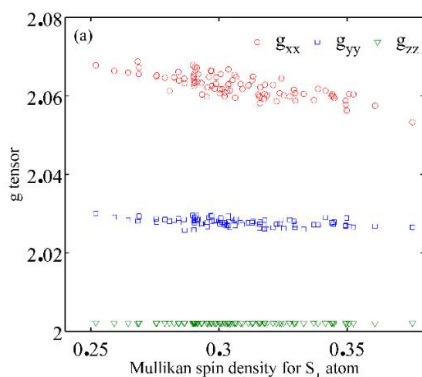
Tensors	$RS\dot{O}$			$RS\dot{S}$			$RS\dot{O}_2$		
	Cluster	MD	EXP	Cluster	MD	EXP	Cluster	MD	EXP
$g_{xx}$	2,0219	2,0216	2,025	2,0654	2,0623	2,055	2,0309	2,0299	-
$g_{yy}$	2,0107	2,0106	2,008	2,0287	2,0277	2,024	2,0089	2,0085	-
$g_{zz}$	2,0020	2,0021	2,003	2,0020	2,0021	1,998	2,0015	2,0008	-
$g_{iso}$	2,011	2,0011	2,012	2,0320	2,0307	2,0257	2,0137	2,0131	2,0078
$A_{H1}$	12,68	10,84	15,0	6,47	8,00	8,50	-0,69	-	-
$A_{H2}$	13,57	11,94	15,0	0,029	0,039	-	-0,057	-	-

تجربی دارد. آثار محیطی با تغییر ساختار هندسی رادیکال و توزیع چگالی اسپین اتم‌ها باعث تغییر پارامترهای EPR می‌شود. سهم عمده برای مؤلفه‌های

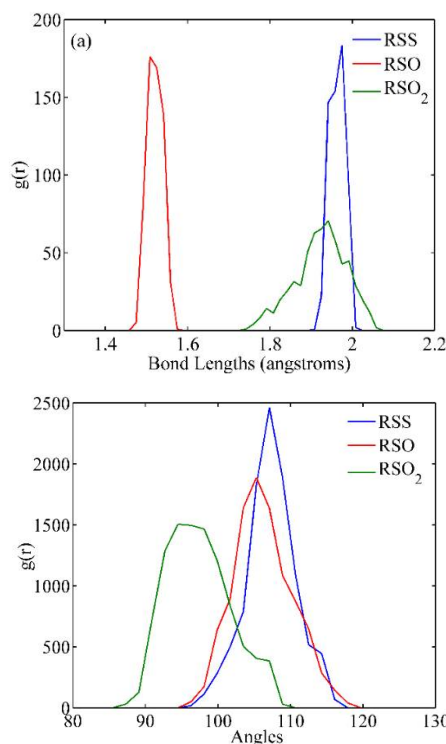
از جدول 2 پیداست که نتایج به دست آمده از محاسبات دینامیک مولکولی به دلیل در نظر گرفتن تأثیر دمای محیط توافق بهتری نسبت به مدل خوشه با داده‌های

شیب تغییرات مؤلفه‌های  $g_{xx}$ ،  $g_{yy}$  و  $g_{zz}$  نسبت به چگالی اسپین برای اتم‌های سولفید  $S_1$  ( $S_2$ ) به ترتیب  $-0/58$  -  $(0/45)$ ،  $-0/23$  -  $(0/54)$  و  $-0/38$  -  $(0/45)$  به دست آمده است. بنابراین افزایش چگالی اسپین اتم سولفید  $S_1$  و کاهش چگالی اسپین اتم سولفید  $S_2$  از مدل خوشه به دینامیک مولکولی باعث کاهش مؤلفه‌های تانسور  $g$  می‌شود. برای رادیکال  $RS\dot{O}$  شیب تغییرات مؤلفه‌های  $g_{xx}$ ،  $g_{yy}$  و  $g_{zz}$  نسبت به چگالی اسپین برای اتم سولفید  $S_1$  (اکسیژن  $O_1$ ) به ترتیب  $-0/66$  -  $(0/60)$ ،  $-0/52$  -  $(0/68)$  و  $-0/30$  -  $(0/01)$  است. بنابراین کاهش بیشتر در چگالی اسپین اتم اکسیژن  $O_1$  نسبت به اتم سولفید  $S_1$  از مدل خوشه به دینامیک مولکولی باعث کاهش در مؤلفه‌های تانسور  $g$  می‌شود.

برای رادیکال  $RS\dot{O}_2$  شیب تغییرات مؤلفه‌های  $g_{xx}$ ،  $g_{yy}$  و  $g_{zz}$  نسبت به چگالی اسپین برای اتم‌های اکسیژن  $O_1$  ( $O_2$ ) به ترتیب  $-0/89$  -  $(-0/61)$ ،  $-0/82$  -  $(0/68)$  و  $-0/70$  -  $(-0/76)$  است. بنابراین کاهش ناچیز در چگالی اسپین اتم‌های اکسیژن  $O_1$  و  $O_2$  از مدل خوشه به دینامیک مولکولی باعث کاهش ناچیز در مؤلفه‌های تانسور  $g$  می‌شود. در شکل 8 تغییر ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم‌های هیدروژن نسبت به چگالی اسپین آنها برای رادیکال‌های  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}$  نشان داده شده است. برای هر دو رادیکال  $RS\dot{S}$  و  $RS\dot{O}$  شیب تغییرات ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز گروه متیل نسبت به چگالی اسپین اتم‌ها گروه متیل تقریباً 98% است.

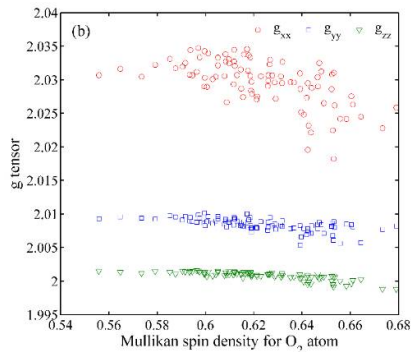


تانسور  $g$  از جفت‌شدگی اسپین-مدار است. برای رادیکال‌های  $RS\dot{S}$ ،  $RS\dot{O}$  و  $RS\dot{O}_2$  به ترتیب اتم‌های سولفید  $S_1$  و  $S_2$ ، اتم‌های سولفید  $S_1$  و اکسیژن  $O_1$  و اتم‌های اکسیژن  $O_1$  و  $O_2$  به دلیل داشتن بیشترین جفت‌شدگی اسپین-مدار بیشترین سهم در مؤلفه‌های تانسور  $g$  دارند. تغییر در مؤلفه‌های تانسور  $g$  به دلیل تغییر در توزیع چگالی اسپین این اتم‌ها است. ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز اتم از برهم‌کنش بین اسپین هسته با گشتاور مغناطیسی اتم ایجاد می‌شود بنابراین تغییر ثابت جفت‌شدگی ساختار ریز هر اتم به تغییر چگالی اسپین خود اتم وابسته است.

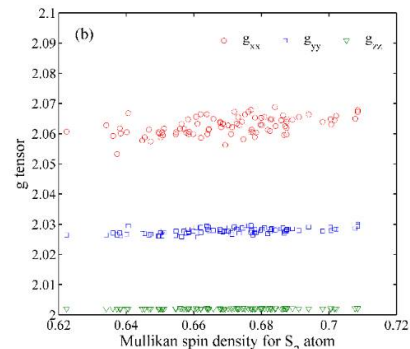


شکل 4. (a) و (b) به ترتیب تابع توزیع شعاعی (RDF) و تابع توزیع زاویه (ADF) برای رادیکال‌های  $RS\dot{S}$ ،  $RS\dot{O}$  و  $RS\dot{O}_2$ .

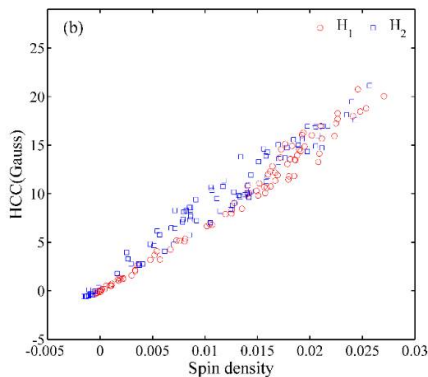
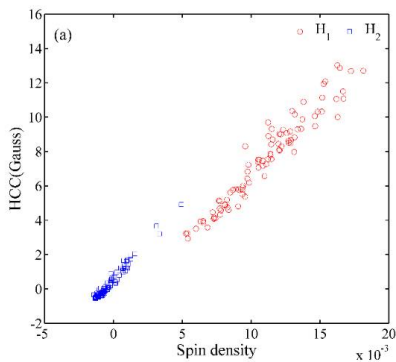
در شکل‌های 5، 6 و 7 تغییر مؤلفه‌های تانسور  $g$  نسبت به تغییر چگالی اسپین اتم‌های سولفید ( $S_1$  و  $S_2$ )، اتم‌های سولفید و اکسیژن ( $S$  و  $O$ ) و اتم‌های اکسیژن ( $O_1$  و  $O_2$ ) به ترتیب برای رادیکال‌های  $RS\dot{S}$ ،  $RS\dot{O}$  و  $RS\dot{O}_2$  نشان داده شده است. برای رادیکال‌های  $RS\dot{S}$



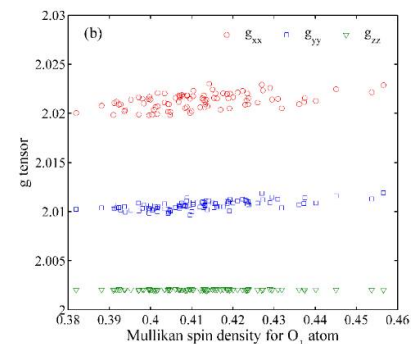
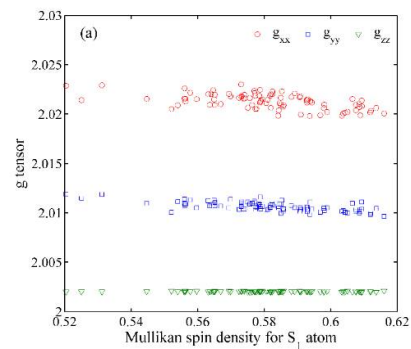
شکل 7. (a) و (b) به ترتیب تغییر مؤلفه‌های تانسور  $g$  نسبت به چگالی اسپین اتم‌های اکسیژن  $O_1$  و  $O_2$  برای رادیکال  $RSO_2$ .



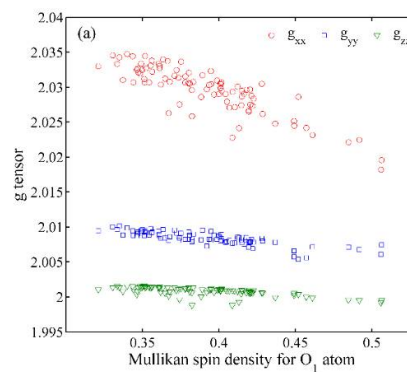
شکل 5. (a) و (b) به ترتیب تغییر مؤلفه‌های تانسور  $g$  نسبت به چگالی اسپین اتم‌های سولفید  $S_1$  و  $S_2$  برای رادیکال  $RS_2$ .



شکل 8. (a) و (b) تغییر از ثابت جفت شدگی ساختار ریز اتم‌های هیدروژن نسبت به چگالی اسپین اتم‌های هیدروژن به ترتیب برای رادیکال‌های  $RSO$  و  $RS_2$ .



شکل 6. (a) و (b) به ترتیب تغییر مؤلفه‌های تانسور  $g$  نسبت به چگالی اسپین اتم‌های سولفید  $S_1$  و اکسیژن  $O_1$  برای رادیکال  $RSO$ .



### نتیجه گیری

با استفاده از مدل خوشه و دینامیک مولکولی پارامترهای EPR برای همه رادیکال‌های آلفا کراتین موجود در ناخن، حاصل از تنش مکانیکی و تابش محاسبه شد. جهت تأثیر هم‌زمانی پیوندهای هیدروژنی و دما (300 درجه کلونین) از دینامیک مولکولی ابتدا



<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00243>

[6] D.D.S. Baião, C.S. De Freitas, L.P. Gomes, D. Da Silva, A.C.N. Correa, P.R. Pereira, E.M.D. Aguila, V.M.F. Paschoalin, Polyphenols from root, tubercles and grains cropped in Brazil: Chemical and nutritional characterization and their effects on human health and diseases, *Nutrients* **9** (2017) 1044. <https://doi.org/10.3390/nu9091044>

[7] H. Chandra, M.C. Symons, Sulphur radicals formed by cutting  $\alpha$ -keratin, *Nature* **328** (1987) 833. <https://doi.org/10.1038/328833a0>

[8] F. Trompier, A. Romanyukha, R. Reyes, H. Vezin, F. Queinnec, D. Gourier, State of the art in nail dosimetry: free radicals identification and reaction mechanisms, *Radiation and environmental biophysics* **53** (2014) 291-303. <https://doi.org/10.1007/s00411-014-0512-2>

[9] A. Noori, F. Ziaie, M. Mostajab, EPR measurement of environmental radiation using human fingernails, *Radiochimica Acta* **106** (2018) 703-707. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2902>

[10] M. Janbazi, Y.T. Azar, F. Ziaie, Investigation of solution effect on the EPR spectrum of alanine radicals based on Density Functional Theory (DFT) (2018). [https://ijpr.iut.ac.ir/article\\_1341.html](https://ijpr.iut.ac.ir/article_1341.html)

[11] M. Janbazi, Y.T. Azar, F. Ziaie, EPR parameters of L- $\alpha$ -alanine radicals in aqueous solution: a first-principles study, *Molecular Physics* **116** (2018) 1795-1803. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1456684>

[12] H. Elgabarty, M. Wolff, A. Glaubitz, D. Hinderberger, D. Sebastiani, First principles calculation of inhomogeneous broadening in solid-state cw-EPR spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (2013) 16082-16089. <https://doi.org/10.1039/C3CP51938D>

به‌ساکن استفاده شد. هر دو مدل خوشه (استفاده از تابعی هیبریدی PBE0) و دینامیک مولکولی (تأثیر هم‌زمانی پیوندهای هیدروژنی و دما) توافق خوبی با داده‌های تجربی دارند. تغییر مؤلفه‌های تانسور  $g$  رادیکال‌های  $RS\dot{O}$ ،  $RSS\dot{O}$  و  $RSO_2$  وابستگی زیادی به تغییر چگالی اسپین اتم‌های سولفید S و اکسیژن O با بیشترین جفت شدگی اسپین-مدار دارند. تغییر ثابت جفت‌شدگی اتم‌ها وابسته به تغییر چگالی اسپین اتم‌ها خود اتم‌ها هستند.

### مرجع‌ها

[1] A. Romanyukha, F. Trompier, B. LeBlanc, C. Calas, I. Clairand, C. Mitchell, J.G. Smirniotopoulos, H. Swartz, EPR dosimetry in chemically treated fingernails, *Radiation measurements* **42** (2007) 1110-1113. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.05.026>

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.05.026>

[2] A. Noori, F. Ziaie, Retrospective dosimetry using fingernail in nuclear industries: A review paper, *Iranian Journal of Radiation Safety and Measurement* **7** (2019) 1-18. <http://rsm.kashanu.ac.ir/article-1-287-en.html>

[3] R. Reyes, A. Romanyukha, F. Trompier, C. Mitchell, I. Clairand, T. De, L. Benevides, H. Swartz, Electron paramagnetic resonance in human fingernails: the sponge model implication, *Radiation and environmental biophysics* **47** (2008) 515. <https://doi.org/10.1007/s00411-008-0178-8>

[4] A. Noori, M. Mostajaboddavati, F. Ziaie, Retrospective dosimetry using fingernail electron paramagnetic resonance response, *Nuclear Engineering and Technology* **50** (2018) 526-530. <https://doi.org/10.1016/j.net.2018.01.014>

[5] R. Dey, Y. Xia, M.-P. Nieh, P. Burkhard, Molecular Design of a Minimal Peptide Nanoparticle, *ACS Biomaterials Science & Engineering* **3** (2016) 724-732.



- [13] E. Pauwels, H. De Cooman, M. Waroquier, E.O. Hole, E. Sagstuen, Solved? The reductive radiation chemistry of alanine, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 2475-2482. <https://doi.org/10.1039/C3CP54441A>
- [14] M. Gafurov, T. Biktagirov, G. Mamin, E. Klimashina, V. Putlayev, L. Kuznetsova, S. Orlinskii, The Interplay of manganese and nitrate in hydroxyapatite nanoparticles as revealed by pulsed EPR and DFT, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015) 20331-20337. <https://doi.org/10.1039/C5CP01986A>
- [15] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations, *Computer Physics Communications* **181** (2010) 1477-1489. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018>
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [17] J. VandeVondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases, *The Journal of chemical physics* **127** (2007) 114105. <https://doi.org/10.1063/1.2770708>
- [18] M. Ceriotti, M. Parrinello, T.E. Markland, D.E. Manolopoulos, Efficient stochastic thermostating of path integral molecular dynamics, *The Journal of chemical physics* **133** (2010) 124104. <https://doi.org/10.1063/1.3489925>
- [19] M.B. Fathi, N. Kamalkhani, Intramolecular magnetic coupling pathways in the magnetic molecule tripyridinium bis[tetrachloroferrate(III)] chloride via analysis of density of states (DOS), *Journal of Research on Many-body Systems* **8** (2018) 103-111. [https://jrmb.scu.ac.ir/article\\_13890.html](https://jrmb.scu.ac.ir/article_13890.html)