

## بررسی خصوصیات الکتریکی و اپتیکی مولکول پرولین به کمک نظریه تابعی چگالی

پیمان نایبی<sup>۱</sup>، اسماعیل زمین پیمان<sup>۲\*</sup>، محسن امامی رضوی<sup>۳</sup>

تاریخ ارسال: ۱۳۹۹/۱۱/۲۸ پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۱

**چکیده:** در این مقاله به کمک شبیه‌سازی کوانتومی نظریه تابعی چگالی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی مولکول پرولین مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده برای مقادیر طول پیوند، زوایای چرخشی و پیچشی مولکول توافق خوبی با نتایج سایر مقالات دارد. همچنین ترازهای هومو و لومو و گاف انرژی برای مولکول پرولین به ترتیب برابر  $-6.948 \text{ eV}$ ،  $-0.6391 \text{ eV}$  و  $6.3 \text{ eV}$  بدست آمده که مطابق با نتایج قبلی بوده است. مقادیر چگالی ترازها، بار هر اتم در حالت پایه و برانگیخته نیز از جمله خواص الکترونی بوده که محاسبه شده‌اند. به کمک نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان نیز کمیت‌های نوری مولکول از جمله طیف جذب و حالت‌های گذار اپتیکی محاسبه گردید. نمودار طیف جذب نوری مولکول پرولین در بازه‌ی طول موجی  $140 \text{ nm}$  تا  $245 \text{ nm}$  معادل  $5 \text{ eV}$  تا  $9 \text{ eV}$  محاسبه شده، نشان می‌دهد که دو قله جذب نوری در طول موج‌های حدود  $165 \text{ nm}$  و  $190 \text{ nm}$  وجود دارد.

**واژه‌های کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، پرولین، خواص الکتریکی، خواص اپتیکی

### ۱- مقدمه

پرولین با فرمول شیمیایی  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$  یکی از بیست آمینو اسید آزادی است که به عنوان یک ماده محلول به طور طبیعی در پاسخ به تنش در سلول‌های گیاهی تجمع می‌یابد [۱]. درک عمیق از خصوصیات فیزیکی، الکترونی و اپتیکی پرولین، می‌تواند روش‌هایی را ارائه دهد تا به کمک آنها بتوان مقدار ماده پرولین در گیاه را افزایش داد تا گیاه‌هایی با مقاومت بالا در برابر تنش از جمله شوری تولید کرد.

مقالات متعددی به صورت محاسبات کوانتومی بر اساس نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> بر روی خواص و کاربردهای پرولین منتشر شده‌اند [۴-۱۶]. از جمله می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود. رنکلین و همکارانش [۴] خواص کاتالیستی پرولین در واکنش استن و استالید<sup>۲</sup> را مورد مطالعه قرار دادند. یانگ و همکارانش [۵] سازوکار تشکیل انامین<sup>۳</sup> به کمک پرولین را به کمک نظریه تابعی چگالی بررسی کردند. آجیتا و همکارانش [۶] وجود یک انرژی بالاتر سازنده پرولین وقتی که به عنوان کاتالیست به کار می‌رود را از طریق محاسبات کوانتومی مشاهده کردند. یانگ و همکارانش [۷] شکل زویتریونیک<sup>۴</sup> پرولین در آب را به کمک شبیه سازی DFT بررسی کردند. کایتانو و

(۱) استادیار گروه فیزیک، دانشکده فنی مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران. [nayebi@iau-saveh.ac.ir](mailto:nayebi@iau-saveh.ac.ir)  
 (۲) استادیار گروه فیزیک، واحد قزوین، دانشگاه آزاد اسلامی، قزوین، ایران. [zaminpayma@qiau.ac.ir](mailto:zaminpayma@qiau.ac.ir)  
 (۳) استادیار گروه فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران. [mrazavi@srbiau.ac.ir](mailto:mrazavi@srbiau.ac.ir)

<sup>۱</sup> Density Functional Theory (DFT)

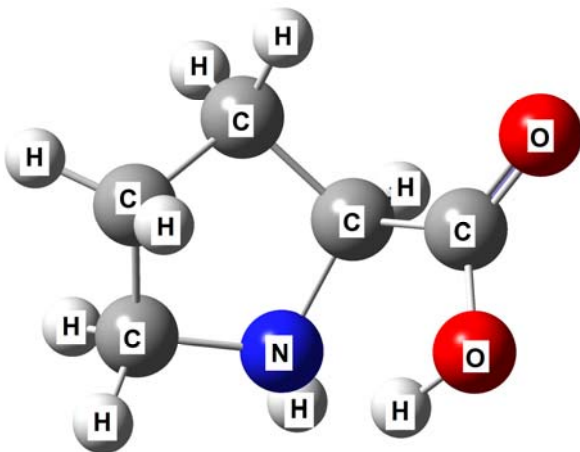
<sup>۲</sup> Acetaldehyde

<sup>۳</sup> Enamine

<sup>۴</sup> Zwitterionic

### ۳- نتایج

ساختار هندسی مولکول پرولین با روش تابعی چگالی و مجموعه پایه B3LYP/6-31G+ از طریق کمینه‌سازی انرژی کل مولکول مطابق شکل (۱) بهینه‌سازی شد. سپس ساختار الکترونی مولکول پایدار، با استفاده از محاسبات کوانتومی نظریه تابعی چگالی محاسبه گردید. سپس خواص اپتیکی مولکول از قبیل طیف جذب نوری محاسبه گردید.



شکل (۱): ساختار بهینه‌سازی شده مولکول پرولین. اتم‌های خاکستری نشان دهنده اتم‌های کربن، اتم به رنگ آبی نشان دهنده اتم نیتروژن و اتم‌های قرمز نشان دهنده اتم‌های اکسیژن و اتم‌های سفید نشان دهنده اتم‌های هیدروژن است.

اطلاعات ساختاری مولکول بهینه‌سازی شده پرولین شامل طول پیوند در شکل (۲) نشان داده شده است. همچنین در جدول (۱) مقادیر طول پیوند بین اتمها و زاویه بین پیوندها گزارش شده است. با مقایسه این مقادیر با نتایج بدست آمده از تجربه و دیگر کارهای محاسباتی می‌توان مشاهده کرد که نتایج بدست آمده در این مطالعه توافق خوبی با دیگر نتایج دارند [۱۷-۱۹]. به منظور بررسی خواص الکترونی مولکول پرولین، ترازهای الکترونی و چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه گردید که در شکل (۳) مشاهده می‌شود. بیشترین چگالی حالت در محدوده انرژی 0.7- تا 0.3- hartree مشاهده می‌شود. همچنین

همکارانش [۸] بلور پرولین بدون آب<sup>۱</sup> را به کمک روش DFT مورد بررسی قرار دادند و ساختار بهینه و خواص الکترواپتیکی پرولین را محاسبه کردند. یام و همکارانش [۹] نیز به صورت محاسباتی خواص ساختاری و الکترواپتیکی بلور پرولین را به دست آوردند. زینیکی و همکارانش [۱۰] ساختار بهینه شده ال-پرولین را مورد بررسی قرار دادند.

در این مطالعه ما به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی مولکول پرولین از طریق شبیه‌سازی نظریه تابعی چگالی می‌پردازیم و کمیت‌هایی نظیر طول پیوند، زاویه بین پیوندی، ترازهای انرژی، چگالی ترازهای الکترونی، ترازهای هومو، لومو و بارهای اتمی در حالت پایه و برانگیخته، ممان الکتریکی، انرژی‌های یونش و الکترون خواهی و در نهایت منحنی‌های جذب نوری پرولین را برای مولکول بهینه‌سازی شده را محاسبه می‌کنیم.

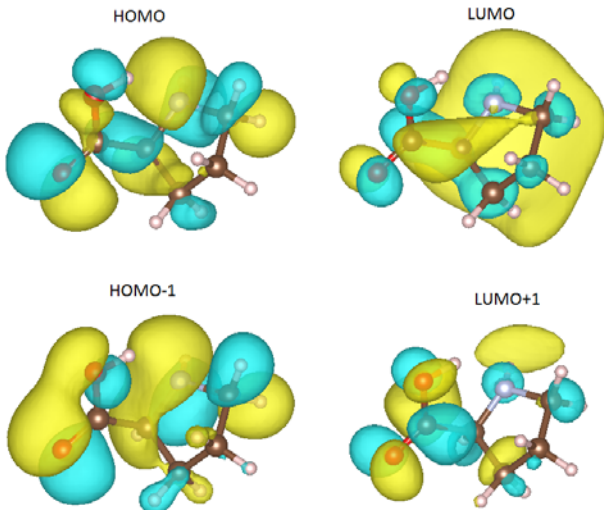
### ۲- روش محاسبات

در این مقاله با استفاده از نظریه کوانتومی تابعی چگالی (DFT)، خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی مولکول پرولین محاسبه گردید. تمام محاسبات کوانتومی به کمک کد محاسباتی GAUSSIAN09 انجام گرفته است. برای انجام شبیه‌سازی و محاسبه خواص ساختاری، ابتدا مولکول پرولین با روش نظریه تابعی چگالی و با تقریب همبستگی تبادل B3LYP و با توابع پایه 6-31G+ بهینه‌سازی ساختاری شد. سپس اطلاعاتی نظیر طول پیوند، زوایای چرخشی و پیچشی بین آنها محاسبه گردید. در ادامه خواص الکترونی مولکول بهینه‌سازی شده محاسبه گردید. برای محاسبه خواص اپتیکی و طیف جذب از روش نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان<sup>۲</sup> با همان روش‌های تقریبی B3LYP و با توابع پایه 6-31G+ استفاده شده است.

<sup>1</sup> Anhydrous proline crystals

<sup>2</sup> TD-DFT

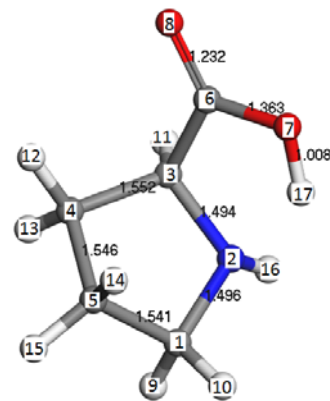
یعنی اتم‌های شماره ۷ و ۸ متراکم است. در حالیکه اوربیتال‌های لومو بر کل حلقه کربنی یعنی بر روی اتم‌های ۱ تا ۵ پخش شده است.



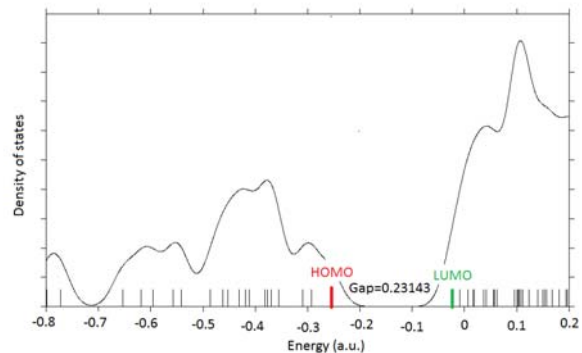
شکل (۴): اوربیتال‌های ترازهای انرژی هومو- لومو و همچنین یک تراز بالای لومو و یک تراز پایین هومو.

مقدار بار الکتریکی هر اتم در ساختار بهینه شده پرولین برای حالت پایه و همچنین حالت‌های برانگیخته در شکل‌های (۵)، (۶) و (۷) نشان داده شده است. با مقایسه این سه شکل می‌توان مشاهده کرد که بار اتم‌های اکسیژن در حالت پایه  $-0.439 e$  و  $-0.421 e$  است (شکل ۵) در حالیکه در حالت برانگیختگی اول به مقادیر  $-0.464 e$  و  $-0.312 e$  (شکل ۶) و در حالت دوازدهمین برانگیختگی به مقادیر  $-0.179 e$  و  $-0.177 e$  تغییر می‌یابد. اتم نیتروژن نیز در حالت پایه دارای بار الکتریکی برابر با  $-0.679 e$  است، در حالیکه در حالت‌های تحریکی اولین و دوازدهمین به مقادیر  $-0.548 e$  و  $-0.372 e$  تغییر می‌یابد. تمامی اتم‌های کربن نیز مطابق شکل‌های (۵)، (۶) و (۷) دارای تغییر بار الکتریکی هستند. همچنین بر اساس محاسبات بار، مقدار ممان دوقطبی مولکول پرولین برابر با  $6.65 \text{ Debye}$  بدست آمده که با مقدار گزارش شده در مرجع [۱۷] همخوانی دارد.

بالاترین تراز اشغال شده مولوکولی ۱ آن در انرژی  $0.25537 \text{ hartree}$  معادل با  $-6.9488 eV$  و پایین‌ترین تراز خالی مولوکولی ۲ با انرژی  $-0.02349 \text{ hartree}$  معادل با  $-0.63918 eV$  بدست آمد. بنابراین مولکول پرولین دارای گاف انرژی برابر  $0.2314 \text{ hartree}$  معادل با  $6.30 eV$  است. این مقدار نیز با نتایج تجربی و مقالات محاسباتی همخوانی دارد [۱۷-۱۹].



شکل (۲): اطلاعات ساختاری مولکول پرولین بهینه‌سازی شده.

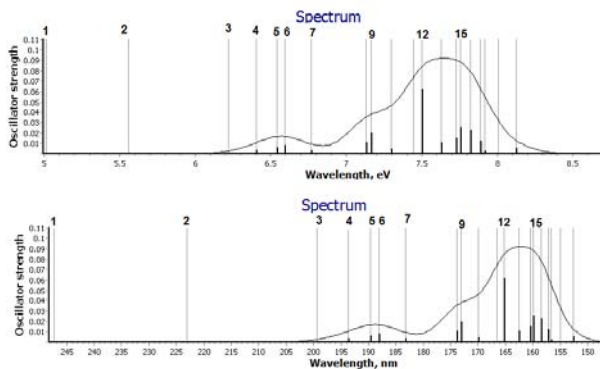


شکل (۳): ترازهای انرژی مولوکولی پرولین و بالاترین تراز اشغال شده و پایین‌ترین تراز خالی به همراه چگالی ترازها. واحد انرژی بر حسب هارتری می‌باشد.

همچنین اوربیتال‌های هومو و لومو و یک تراز بالاتر از هومو و یک تراز پایین‌تر از لومو در شکل (۴) نشان داده شده‌اند. با بررسی شکل‌های اوربیتال‌های هومو و لومو در شکل (۴) می‌توان مشاهده کرد که اوربیتال‌های هومو بر روی اتم‌های کربن شماره ۶ و اکسیژن‌های پیوندی به آن

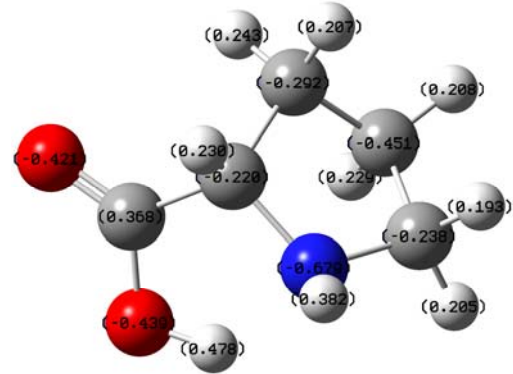
<sup>1</sup> HOMO  
<sup>2</sup> LUMO

خواهی دوم برابر با 390.79 KJ/mol محاسبه گردید. در نهایت خواص اپتیکی مولکول پرولین بررسی شده و نمودار طیف جذب نوری آن در بازه‌ی طول موجی 140 تا 245 نانومتر یا ۵ تا ۹ الکترون ولت محاسبه گردید. همانطور که در شکل (۸) دیده می‌شود، دو قله جذب نوری در طول موج های حدود ۱۹۰ نانومتر و ۱۶۵ نانومتر دیده می‌شود.

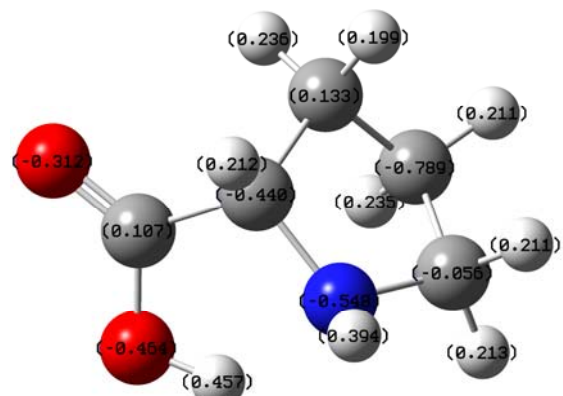


شکل(۸): طیف جذب نوری مولکول پرولین

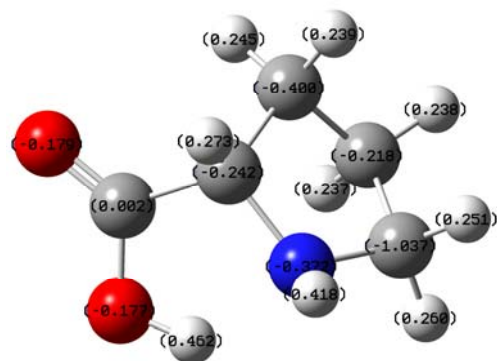
برای محاسبه این طیف، بیست حالت برانگیخته به روش تابعی چگالی وابسته به زمان محاسبه شده است. احتمال گذار برخی از این حالات بسیار کم است، مانند شماره‌های ۱ تا ۳ که در طیف مشخص شده‌اند. برخی از این گذارها احتمال بالاتری دارند، مانند گذارهای ۴ تا ۲۰. قله اول جذب که در حدود 6.5 eV است به گاف انرژی مولکول بسیار نزدیک بوده. جدول (۲) برخی از حالت‌های برانگیخته، احتمال گذار و سهم ترازهای مولکولی در گذار را نشان می‌دهد. انرژی اولین حالت برانگیخته در حدود 5.015 eV با احتمال گذار 0.001 است. این گذار از سه سهم عمده شامل homo به lumo، homo+1 به lumo+1 و homo-1 به lumo+1 تشکیل شده است. محتمل‌ترین گذار، حالت شماره ۱۲ بوده. انرژی این گذار حدود 165 nm یا 7.5 eV است.



شکل(۵): بار الکتریکی اتم‌های پرولین در حالت پایه.



شکل(۶): بار الکتریکی اتم‌های پرولین در اولین حالت برانگیختگی.



شکل(۷): بار الکتریکی اتم‌های پرولین در دوازدهمین حالت برانگیختگی.

همچنین مقدار انرژی یونش اول 883.99 KJ/mol و انرژی یونش دوم برابر با 1568.05 KJ/mol، انرژی الکترون خواهی اول برابر با 59.95 KJ/mol و انرژی الکترون

جدول (۱): اطلاعات ساختار مولکول پرولین بهینه‌سازی شده شامل طول پیوند بین اتمهای پرولین، زوایای خمشی و پیچشی

طول پیوند (Å)		زاویه خمشی (درجه)		زاویه پیچشی (درجه)	
R(1,2)	1.49	A(2,1,5)	103.50	D(5,1,2,3)	-20.51
R(1,5)	1.54	A(2,1,9)	110.32	D(5,1,2,16)	-151.68
R(1,9)	1.01	A(2,1,10)	111.12	D(9,1,2,3)	-141.68
R(1,10)	1.10	A(5,1,9)	112.93	D(9,1,2,16)	87.22
R(2,3)	1.49	A(5,1,10)	110.61	D(10,1,2,3)	98.15
R(2,16)	1.01	A(9,1,10)	108.31	D(10,1,2,16)	-32.93
R(2,17)	1.84	A(1,2,3)	110.35	D(2,1,5,4)	35.04
R(3,4)	1.55	A(1,2,16)	114.49	D(2,1,5, 4)	156.6
R(3,6)	1.54	A(3,2,16)	114.61	D(2,1,5,15)	-83.08
R(3,11)	1.09	A(2,3,4)	105.15	D(2,1,5,4)	154.55
R(4,5)	1.54	A(2,3,6)	109.16	D(9,1, 5,14)	-84.00
R(4,12)	1.09	A(2,3,11)	111.98	D(9,1,5,15)	36.22
R(4,13)	1.09	A(4,3,6)	111.98	D(10,1,5,4)	-84.05
R(5,14)	1.09	A(4,3,11)	111.46	D(10,1,5,14)	37.57
R(5,15)	1.09	A(6,3,11)	107.13	D(10,1,5,15)	157.81
R(6,7)	1.36	A(3,4,5)	103.51	D(1,2,3,4)	-2.18
R(6,8)	1.23	A(3,4,12)	109.50	D(1,2,3,6)	118.13
R(7,17)	1.01	A(3,4,13)	111.67	D(1,2,3,11)	-123.40
		A(5,4,12)	110.29	D(16,2,3,4)	128.83
		A(5,4,13)	113.68	D(16,2,3,6)	-110.84
		A(12,4,13)	108.09	D(16,2,3,11)	7.62
		A(1,5,4)	103.43	D(2,3,4,5)	24.01
		A(1,5,14)	112.18	D(2,3,4,12)	-93.60
		A(1,5,15)	110.29	D(2,3,4,13)	146.70
		A(4,5,14)	112.61	D(6,3,4,5)	-94.42
		A(4,5,15)	110.45	D(6,3,4,12)	147.95
		A(14,5,15)	107.83	D(6,3,4,13)	28.26
		A(3,6,7)	113.54	D(11,3,4,5)	145.56
		A(3,6,8)	123.26	D(11,3,4,12)	27.94
		A(7,6,8)	123.19	D(11,3,4,13)	-91.74
		A(6,7,17)	105.19	D(2,3,6,7)	-0.16

جدول (۲): اطلاعات گذار نوری بین ترازهای مولکولی پرولین

Excited energy (eV)	Strength	
1) 5.015	0.001	HOMO ► LUMO (0.51) HOMO ► LUMO+1 (-0.42) HOMO-1 ► LUMO+1 (0.17)
2) 5.55	0.001	HOMO ► LUMO+1 (0.48) HOMO ► LUMO (0.47) HOMO-1 ► LUMO (0.18)
3) 6.218	0.001	HOMO-1 ► LUMO (0.51) HOMO-1 ► LUMO+1 (-0.37) HOMO ► LUMO+1 (-0.28)
9) 7.166	0.02	HOMO ► LUMO+5 (0.67) HOMO-1 ► LUMO+2 (0.14)
12) 7.5	0.062	HOMO-1 ► LUMO+3 (0.54) HOMO-2 ► LUMO+1 (-0.31) HOMO ► LUMO+6 (0.17)
15) 7.754	0.025	HOMO ► LUMO+8 (0.44) HOMO-2 ► LUMO+1 (0.31) HOMO-1 ► LUMO+3 (0.26)

که محاسبه شد. به کمک نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان نیز کمیت‌های نوری مولکول از جمله طیف جذب و حالت های گذار اپتیکی محاسبه گردید. طیف جذب نوری در بازه‌ی طول موجی 140 تا 245 نانومتر محاسبه گردید. نتایج نشان داد که دو قله جذب نوری در طول موج‌های حدود ۱۹۰ نانومتر و ۱۶۵ نانومتر وجود دارد. تحلیل طیف مشخص کرد که اوربیتال مولکولی homo سهم مهمی در گذارها دارد.

### مراجع

- [1] M. J. Betts, R. B. Russell, "Amino acid properties and consequences of substitutions", M. R. Barnes, I. C. Gray (Eds.), Bioinforma. Genet, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 289–316, 2003.
- [2] A. j. Delauney, D. P. Verma, " Proline biosynthesis and osmoregulation", The plant j, Vol. 4, 1993, pp. 215-223.
- [۳] احد یامچی، فردوس رستگار جزی، سیروس قبادی، امیر موسوی، علی اصغر کارخانه ای، " بیان فراوان ژن p5cs با هدف افزایش مقاومت به تنش های اسموتیک در گیاه تراریخت توتون "، مجله علوم و فنون کشاورزی و علوم طبیعی، سال هشتم شماره ۴، ۱۳۸۳.

این گذار دارای سه سهم عمده شامل homo-1 به lumo+3، homo-2 به lumo+1 و homo به lumo+6 می‌باشد. گذار شماره ۱۵ نیز اهمیت دارد. انرژی آن 7.754 eV با احتمال ۰.۰۲۵ است. این گذار دارای سه سهم عمده شامل homo به lumo+8، homo-2 به lumo+1 و homo-1 به lumo+3 می‌باشد.

### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله از طریق شبیه‌سازی بر اساس نظریه کوانتومی تابعی چگالی، خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی مولکول پرولین محاسبه گردید. این محاسبات می‌تواند، راهکاری عملی برای افزایش مقدار پرولین در گیاه به منظور مقابله با شوری و دیگر تنش‌های موجود در فرآیند رشد گیاه ارائه دهد. نتایج بدست آمده در بخش بهینه‌سازی ساختار مولکول پرولین، مقادیر طول پیوند، زوایای چرخشی و پیچشی مولکول است که توافق خوبی با کارهای دیگران داشت. خواص الکترونی مولکول پرولین از جمله ترازهای هومو، لومو و گاف انرژی مولکولی محاسبه گردید که به ترتیب برابر 6.948 eV، -0.6391 eV و 6.3 eV بدست آمد. مقادیر چگالی ترازها، بار هر اتم در حالت پایه و برانگیخته نیز از جمله خواص الکترونی بود

- effective masses point to semiconducting behavior", *Phys. Rev. B Condens. Matter*, Vol. 86, 2012, pp. 19520.
- [13] S. N. Costa, F. A. Sales, V. N. Freire, F. Maia, E. W. Caetano, L. O. Ladeira, E. L. Albuquerque, U. L. Fulco, "L-serine anhydrous crystals: structural, electronic, and optical properties by first-principles calculations, and optical absorption measurement", *Cryst. Growth Des*, Vol. 13, 2013, pp. 2793–2802.
- [14] E. L. Albuquerque, U. L. Fulco, V. N. Freire, E. W. Caetano, M. L. Lyra, F. A. de Moura, "DNA-based nanobiostructured devices: the role of quasiperiodicity and correlation effects", *Phys. Rep.*, Vol. 535, 2014, pp. 139–209.
- [15] S. Monti, C. Li, V. Carravetta, "Reactive dynamics simulation of monolayer and multilayer adsorption of Glycine on Cu(110)", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, 2013, pp. 5221–5228.
- [16] M. A. Strosio, M. Dutta, "Integrated biological-semiconductor devices", *Proc. IEEE*, Vol. 93, 2005, pp. 1772–1783.
- [17] Haider Abbas, Mohd. Shkir, S. AlFaify, "Density functional study of spectroscopy (IR), electronic structure, linear and nonlinear optical properties of L-proline lithium chloride and L-proline lithium bromide monohydrate: For laser applications", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 12, 2019, pp. 2336–2346.
- [18] Xiaohong Chen, Weijian Luo, Huili Ma, Qian Peng, Wang Zhang Yuan, "Prevalent intrinsic emission from nonaromatic amino acids and poly(amino acids)", *SCIENCE CHINA Chemistry*, Vol. 61, 2018, pp. 351–359.
- [19] Usman I. Tafida, Adamu Uzairu, Stephen E. Abechi, "Mechanism and Rate Constant of Proline-Catalysed Asymmetric Aldol Reaction of Acetone and p-Nitrobenzaldehyde in Solution Medium: Density-Functional Theory Computation", *Journal of Advanced Research*, Vol. 12, 2018, pp. 11–19.
- [4] K. N. Rankin, J. W. Gauld, R. J. Boyd, "Density functional study of the proline-catalyzed direct aldol reaction", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, 2002, pp. 5155–5159.
- [5] G. Yang, Z. Yang, L. Zhou, R. Zhu, C. Liu, "A revisit to proline-catalyzed aldol reaction: interactions with acetone and catalytic mechanisms", *J. Mol. Catal. A Chem*, Vol. 316, 2010, pp. 112–117.
- [6] M. J. Ajitha, C. H. Suresh, "A higher energy conformer of (S)-proline is the active catalyst in intermolecular aldol reaction: evidence from DFT calculations", *J. Mol. Catal. A Chem*, Vol. 345, 2011, pp. 37–43.
- [7] G. Yang, L. Zhou, "Mechanisms and reactivity differences of proline-mediated catalysis in water and organic solvents", *Catal. Sci. Technol*, Vol. 6, 2016, pp. 3378–3385.
- [8] E. W. Caetano, U. L. Fulco, E. L. Albuquerque, A. H. de Lima Costa, S. N. Costa, A. M. Silva, "Anhydrous proline crystals: Structural optimization, optoelectronic properties, effective masses and Frenkel exciton energy", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 121, 2018, pp. 36–48.
- [9] Y. Lam, M. N. Grayson, M. C. Holland, A. Simon, K. N. Houk, "Theory and modeling of asymmetric catalytic reactions", *Acc. Chem. Res*, Vol. 49, 2016, pp. 750–762.
- [10] E. Czinki, A. G. Császár, "Conformers of gaseous proline", *Chem. Eur J*, Vol. 9, 2003, pp. 1008–1019.
- [11] J. R. Cândido-Júnior, F. A. Sales, S. N. Costa, P. de Lima-Neto, D. L. Azevedo, E. W. Caetano, E. L. Albuquerque, V. N. Freire, "Monoclinic and orthorhombic cysteine crystals are small gap insulators", *Chem. Phys. Lett*, Vol. 512, 2010, pp. 208–210.
- [12] A. M. Silva, B. P. Silva, F. A. Sales, V. N. Freire, E. Moreira, U. L. Fulco, E. L. Albuquerque, F. Maia, E. W. Caetano, "Optical absorption and DFT calculations in L-aspartic acid anhydrous crystals: charge Carrier