



Original Article

# The Interaction of Adenine with $Zn_{12}O_{12}$ Cluster from Density Functional Theory

Nguyen Huu Tho\*, Nguyen Thanh Trung

*Saigon University, 273 An Duong Vuong, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam*

Received 13 February 2020

Revised 24 August 2020; Accepted 25 August 2020

**Abstract:** Geometries associated energy gap and electronic properties of adenine, DNA base interaction on the ZnO model cluster have been investigated by using density functional theory with the B3LYP exchange-correlation potential and effective core potential (ECP) LanL2DZ basis sets. The most stable interaction characteristics were analysed with respect to the binding energy, frontier orbital, elemental positions. Natural population analysis charge is also examined to understand the associated charge transfer in structures of cluster and complex. In the Zn-N bonding, combination coefficient from atom orbitals of nitrogen is much higher than that of zinc. The corresponding weight for this coefficient is 94.80%. The results of this study can serve as an orientation for the design of composite material in biomedical nanotechnology.

**Keywords:** B3LYP/LanL2DZ, binding energy, ZnO cluster, structure of clusters.

\* Corresponding author.

*Email address:* [nguyenhuutho04@gmail.com](mailto:nguyenhuutho04@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5002>

# Nghiên cứu sự tương tác adenine với cluster $Zn_{12}O_{12}$ bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Nguyễn Hữu Thọ\*, Nguyễn Thành Trung

Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương,  
Phường 3, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nhận ngày 13 tháng 02 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 24 tháng 8 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 25 tháng 8 năm 2020

**Tóm tắt:** Cấu trúc hình học, khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO và tính chất electron của adenine, một loại base DNA, tương tác với ZnO cluster được nghiên cứu bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng phiếm hàm trao đổi - tương quan B3LYP kết hợp với bộ cơ sở thể lõi hiệu dụng LanL2DZ. Các tính chất đặc trưng của sự tương tác trong cấu trúc bền nhất được nghiên cứu thông qua vị trí, năng lượng liên kết, orbital phân tử biên. Phân bố điện tích NPA cũng được sử dụng để tìm hiểu quá trình chuyển dịch điện tích trên cluster và phức tạo thành. Trong liên kết Zn-N, hệ số tổ hợp từ các orbital nguyên tử của Nitrogen (N) lớn hơn nhiều so với của Zinc (Zn). Trọng số tương ứng với hệ số này là 94,8%. Kết quả của nghiên cứu góp phần định hướng cho các nghiên cứu thiết kế vật liệu tổ hợp trong công nghệ nano y sinh.

**Từ khóa:** B3LYP/LanL2DZ, năng lượng liên kết, ZnO clusters, cấu trúc cluster.

## 1. Mở đầu

ZnO là hợp chất quan trọng nhất của Zn, được biết đến trước cả kim loại Zn vì nó là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất đồng thau từ thời tiền sử. Gần đây, các hạt nano ZnO nhận được sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu do các ứng dụng tiềm năng của chúng trong lĩnh vực điện tử, khoa học vật liệu và y học. ZnO được sử dụng trên quy mô lớn cho nhiều ứng dụng bao gồm pin, được phẩm, mực in, xà phòng, cao su và các sản phẩm nhựa, mỹ phẩm, v.v. Trong nhiều thập kỷ qua, ZnO cũng đã được nghiên cứu qua các ứng dụng về cảm biến khí, bóng đèn, thiết bị phát tia UV, thiết bị điện tử và các bộ chuyển đổi điện áp [1,2].

Các cấu trúc dạng vòng ở trạng thái cơ bản của các cluster  $(ZnO)_n$  trong đó  $n = 2-7$  đã được

tìm thấy trong nghiên cứu của Matxain, Fowler và Ugalde [3]. Với  $n = 8$  và  $9$ , cấu trúc hình cầu ba chiều đã được phát hiện.

Trong một nghiên cứu khác, Xin Lu và cộng sự cũng đã xác định được năng lượng gần đúng RHF (restricted Hartree - Fock) cho các cluster  $(ZnO)_n$  trong đó  $n = 3, 4, 5, 6, 10$  và  $13$  [4]. Bằng cách sử dụng phương pháp HF và đa cấu hình MC-CEPA (multiconfiguration - coupled electrons approximation) kết hợp với bộ hàm cơ sở TZ2P, Staemmler và cộng sự đã thành công trong việc xác định năng lượng hấp phụ của CO trên bề mặt của ZnO [5].

Các hạt nano ZnO có thể tiêu diệt tế bào ung thư và kích hoạt tế bào T ở người. Điều này mở ra những tiềm năng ứng dụng trị liệu sinh học cho vật liệu này. Các cấu trúc nano vô cơ (đây

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenuutho04@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5002>

nano, ống nano, sợi nano và chấm lượng tử) tương tác với các phân tử sinh học (adenine, guanine, cytosine, thymine và uracil) để tạo ra các vật liệu lai mới trong tương lai. Sự kết hợp của ZnO với các phân tử sinh học là chủ đề đặc biệt hấp dẫn cho các nghiên cứu kể từ khi nó mở ra cơ hội cho các ứng dụng công nghệ sinh học và công nghệ nano mới [6]. Sự tương tác hấp phụ của DNA base guanine trên cluster kích thước nhỏ  $(\text{ZnO})_n$  với  $n = 2, 3, 4$  đã từng được nghiên cứu bằng cả lý thuyết và thực nghiệm. Sử dụng mức tính B3LYP/LanL2DZ, nhóm tác giả Chandraboss V. L. đã xây dựng được cấu trúc hình học của mô hình các cluster ZnO trong sự hấp phụ vật lý với guanine [7]. Trong các cấu trúc này, ZnO ưu tiên liên kết với nguyên tử nitrogen vị trí vòng có cặp electron không liên kết hơn so với các nguyên tử nitrogen ở vị trí khác của các base DNA [6,7].

Theo tìm hiểu của chúng tôi, sự tương tác của DNA base adenine trên  $(\text{ZnO})_n$  chưa từng được khảo sát. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày kết quả nghiên cứu hình học, tính chất electron của các cấu trúc hình thành từ sự tương tác của adenine với ZnO thông qua mô hình cluster  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$  bằng phương pháp phiếm hàm mật độ.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

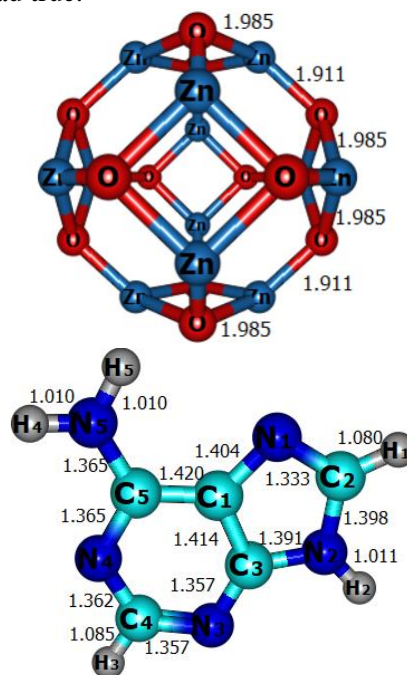
Trong nhiều năm trở lại đây, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được sử dụng nhiều trong tính toán lượng tử nhằm dự đoán cấu trúc, độ bền và tính chất electron của các clusters oxide kim loại ZnO. Một trong những phiếm hàm được sử dụng nhiều đối với phương pháp DFT trong các nghiên cứu này đó là phiếm hàm 3 thông số B3LYP [7–10]. Khi kết hợp phiếm hàm này với bộ hàm cơ sở thể lõi hiệu dụng LanL2DZ [11–13] trong tính toán cấu trúc các cluster  $(\text{ZnO})_n$  đã tỏ ra đạt được kết quả tốt [7, 8]. Do đó, tất cả các quá trình thực hiện tối ưu hình học, tính tần số dao động và năng lượng của các cấu trúc trong nghiên cứu này sử dụng mức B3LYP/LanL2DZ cho các phép tính toán thông qua phần mềm Gaussian 09 [14]. Kết quả tính mật độ trạng thái

DOS (Density of State) nhận được từ chương trình GaussSum [15].

Năng lượng liên kết ( $E_b$ ) được tính theo phương trình:

$$E_b = E_{\text{adenine}} + E_{\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}} - E_{\text{phức}}$$

Trong đó, E là năng lượng tổng của năng lượng điểm đơn và năng lượng điểm không của mỗi cấu trúc.



Hình 1. Cấu trúc hình học của cluster  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ , adenine, độ dài liên kết (Å).

## 3. Kết quả thảo luận

### 3.1. Cấu trúc hình học

Cấu trúc hình học của cluster  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ , adenine và ký hiệu đánh số các nguyên tử H, N được thể hiện trên hình 1. Cluster  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$  có cấu trúc lồng thuộc nhóm điểm đối xứng  $D_{2h}$ , đây có thể xem là tổ hợp của 8 vòng  $(\text{ZnO})_3$  và 6 vòng  $(\text{ZnO})_2$ , tương ứng với 8 hình lục giác (hexagon) và 6 hình vuông (square). Cấu trúc tìm thấy tương đồng với kết quả nghiên cứu của Jon M. Matxain và cộng sự [16]. Độ dài liên kết Zn-O lần lượt là 1,985 Å và 1,911 Å và 1,910 Å. Điều

này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây tương ứng là 1,98Å và 1,91 Å [17–19].

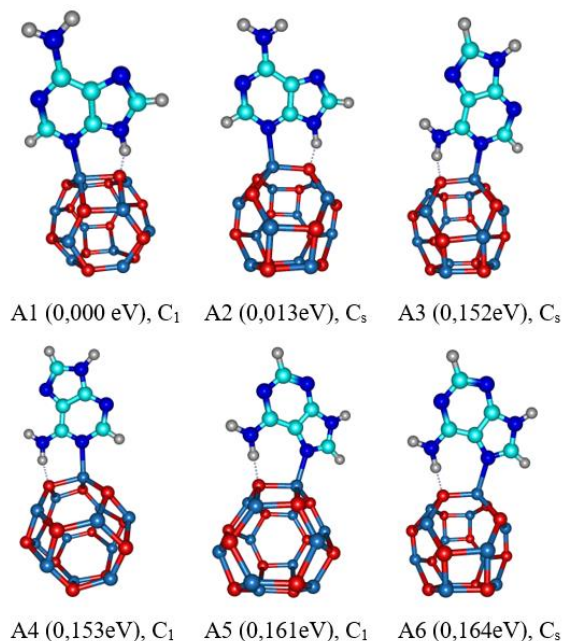
Trong phân tử adenine, các nguyên tử N đều mang điện tích âm, thuận lợi cho sự hình thành liên kết với nguyên tử Zn trên cluster. Trong đó, Zn đóng vai trò là electrophile (electron-acceptor), còn N đóng vai trò là nucleophile (electron - donor). Điện tích tự nhiên (Natural charge) của các nguyên tử N này thay đổi từ -0,818 tại N<sub>3</sub> đến -0,533 ở N<sub>5</sub> (Bảng 1).

Bảng 1. Phân bố điện tích tự nhiên NPA trên nguyên tử của adenine, Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> và A1

Nguyên tử	Adenine/Zn <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	A1
N <sub>1</sub>	-0,533	-0,094
N <sub>2</sub>	-0,612	-0,421
N <sub>3</sub>	-0,576	-0,328
N <sub>4</sub>	-0,597	-0,057
N <sub>5</sub>	-0,818	-0,611
H <sub>2</sub>	0,446	0,451
Zn	1,411	1,020
O	-1,411	-1,044

Sự tương tác của của DNA base adenine trên (ZnO)<sub>12</sub> cluster có thể tạo ra 6 đồng phân. Các đồng phân này được sinh ra tùy theo các vị trí tương tác khác nhau của nguyên tử N<sub>1</sub>, N<sub>3</sub> và N<sub>4</sub> trong adenine với vị trí nguyên tử Zn trong cluster. Chúng tôi không tìm thấy sự tương tác tại các vị trí N<sub>2</sub> và N<sub>5</sub>, mặc dù các nguyên tử này có điện tích rất âm. Điều này có thể giải thích là do các nguyên tử N này còn có các liên kết N-H

hướng ra phía ngoài vòng đã cản trở sự liên kết của các nguyên tử N này với Zn. Tất cả 6 đồng phân này đều có liên kết hydrogen H...O, được đặt tên từ A1÷A6 theo chiều tăng dần của năng lượng tương quan của mỗi cấu trúc. Cấu trúc hình học, năng lượng tương quan tính theo electron-Von ứng với đồng phân có năng lượng tổng thấp nhất cùng tính chất nhóm điểm đối xứng của các đồng phân từ A1÷A6 được thể hiện ở Hình 2.



Hình 2. Cấu trúc bền của 6 đồng phân A1÷A6.

Bảng 2. Độ dài liên kết, năng lượng tổng, năng lượng liên kết, năng lượng tương quan, năng lượng HOMO, LUMO và khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO của các cấu trúc

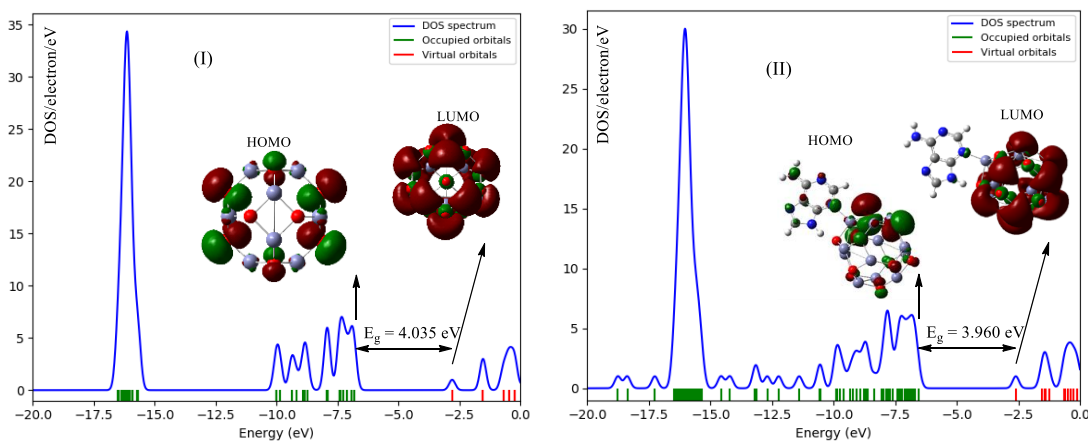
Cấu trúc	d <sub>Zn-N</sub> (Å)	d <sub>H-O</sub> (Å)	Năng lượng tổng (a.u.)	E <sub>b</sub> (kJ/mol)	E <sub>rel</sub> (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E <sub>g</sub> (eV)
Zn <sub>12</sub> O <sub>12</sub>			-1690,64019			-6,828	-2,793	4,035
Adenine			-467,113770			-6,326	-1,071	5,255
A1	2,098	1,506	-2157,817005	165,5	0	-6,564	-2,604	3,960
A2	2,101	1,521	-2157,816523	164,3	0,013	-6,538	-2,613	3,925
A3	2,106	1,604	-2157,811408	150,8	0,152	-6,432	-2,504	3,928
A4	2,101	1,613	-2157,811383	150,8	0,153	-6,467	-2,497	3,970
A5	2,092	1,643	-2157,811106	150,0	0,161	-6,443	-2,593	3,850
A6	2,099	1,636	-2157,810985	149,7	0,164	-6,428	-2,603	3,825

### 3.2. Phân bố điện tích và tính chất electron

Sau khi hình thành phức A1, điện tích tự nhiên trên các nguyên tử N đều tăng lên so với ban đầu ở adenine (Bảng 1), điện tích trên nguyên tử Zn (liên kết với N) lại giảm mạnh chứng tỏ mật độ electron trên các nguyên tử N giảm và ngược lại mật độ electron trên Zn tăng lên. Trong cluster  $Zn_{12}O_{12}$ , tất cả các nguyên tử Zn đều có cấu hình electron giống nhau là  $[core]4s^{0,28}3d^{9,98}4p^{0,34}$ . Trong A1, nguyên tử Zn (liên kết với N) lúc này có cấu hình electron  $[core]4s^{0,31}3d^{9,98}4p^{0,30}$ . Như vậy, mật độ electron ở các orbital 4s tăng, còn ở 4p giảm nhẹ.

Kết quả phân tích NBO (Natural Bond Orbital) cho thấy, liên kết Zn-N ở A1 được hình thành từ sự tổ hợp các orbital nguyên tử theo tỷ lệ  $0,2281 Zn(sp^{2,84}d^{0,02}) + 0,9736 N(sp^{2,78})$ . Hệ số tổ hợp 0,9736 từ N là lớn hơn nhiều so với từ Zn, trọng số đóng góp vào liên kết tương ứng với hệ số này là 94,80%, chứng tỏ trong liên kết này electron tham gia vào sự hình thành liên kết chủ yếu đến từ nguyên tử N.

Bảng 2 đưa ra các kết quả về năng lượng HOMO, LUMO, khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO ( $E_g$ ). Hình 3 trình bày các kết quả về mật độ trạng thái trong  $Zn_{12}O_{12}$  và A1. Sự tương tác với adenine đã làm tăng đồng thời năng lượng HOMO và LUMO so với cluster  $Zn_{12}O_{12}$  ban đầu. Cụ thể, trong  $Zn_{12}O_{12}$ , năng lượng HOMO là -6,828 eV, và LUMO là -2,793 eV đều nhỏ hơn so của A1 tương ứng là -6,564 eV và -2,604 eV. Giá trị  $E_g$  của adenine và cluster  $Zn_{12}O_{12}$  đều lớn hơn của các đồng phân nên về mặt hóa học có thể nhận định các đồng phân này kém bền hơn adenine và cluster  $Zn_{12}O_{12}$ . Giá trị  $E_g$  của cluster  $Zn_{12}O_{12}$  đã giảm nhẹ từ 4,035 eV xuống còn 3,960 eV ở A1. Các đồng phân còn lại, trừ A4, đều có  $E_g$  lớn hơn so với A1, điều này góp phần củng cố nhận định chúng kém bền hơn so với A1. Hình ảnh HOMO và LUMO của A1 trên Hình 3 cho thấy, khác với HOMO, trong sự hình thành LUMO, sự đóng góp của adenine là rất ít, phép tính cho thấy chỉ duy nhất orbital 3s của nguyên tử N (liên kết với nguyên tử Zn) tham gia vào quá trình này với hệ số là -0,06.



Hình 3. Đồ thị mật độ trạng thái của  $Zn_{12}O_{12}$  (I) và  $Zn_{12}O_{12}$ -adenine A1 (II).

## 4. Kết luận

Cấu trúc hình học, độ bền, tính chất electron của các cấu trúc hình thành trong sự tương tác của adenine với cluster  $Zn_{12}O_{12}$  đã được nghiên cứu khảo sát tại mức lý thuyết B3LYP/LanL2DZ.

Hình học cấu trúc cluster  $Zn_{12}O_{12}$  thuộc nhóm điểm đối xứng  $D_{2h}$ . Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO của cluster  $Zn_{12}O_{12}$  và phức bền nhất tạo thành có giá trị lần lượt là 4,035 eV và 3,960 eV. Sự tương tác không làm thay đổi nhiều đến khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO. Sự tương tác ưu tiên xảy ra tại vị trí nguyên tử N

nằm trên vòng 6 xa nhóm amino  $-NH_2$  nhất của phân tử adenine, và tại các nguyên tử Zn và O nằm đồng thời trên cả hai mặt  $(ZnO)_3$  và  $(ZnO)_2$  của cluster  $Zn_{12}O_{12}$ .

### Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện với sự tài trợ kinh phí của đề tài CS2020-04 cấp cơ sở Trường Đại học Sài Gòn.

### Tài liệu tham khảo

- [1] J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, P. Yang, ZnO Nanowire Transistors, *J. Phys. Chem. B*, 109(1) (2005) 9-14. <https://doi.org/10.1021/jp0452599>.
- [2] A. Fernando, K.L. Dimuthu M. Weerawardene, N. V. Karimova, and C. M. Aikens, Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters, *Chem. Rev.*, 115(12) (2015) 6112–6216. <https://doi.org/10.1021/cr500506r>.
- [3] J.M. Matxain, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, Small clusters of II-VI materials:  $Zn_iO_i$ ,  $i=1-9$ , *Phys. Rev. A*, 62(5) (2000) 53201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.053201>.
- [4] X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, M. Ehara, and H. Nakatsuji, Cluster modeling of metal oxides: how to cut out a cluster?, *Chem. Phys. Lett.*, 291(3-4) (1998) 445–452. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00611-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00611-3).
- [5] V. Staemmler et al., Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule, *Phys. Rev. Lett.*, 90(10) (2003) 106102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.106102>.
- [6] K.M. Reddy, K. Feris, J. Bell, D.G. Wingett, C. Hanley, and A. Punnoose, Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 2139021–2139023. <https://doi.org/10.1063/1.2742324>.
- [7] V.L. Chandraboss, B. Karthikeyan, S. Senthilvelan, Experimental and first-principles study of guanine adsorption on ZnO clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(42) (2014) 23461–23475. <https://doi.org/10.1039/C4CP03274H>.
- [8] Y.H. Ammar, M. H. Badran, A. Umar, H. Fouad, and Y. O. Alothman, ZnO Nanocrystal-Based Chloroform Detection: Density Functional Theory (DFT) Study, *Coatings*, 9(11) (2019) 769. <https://doi.org/10.3390/coatings9110769>.
- [9] S. Dheivamalar and K. B. Banu, A DFT study on functionalization of acrolein on Ni-doped  $(ZnO)_6$  nanocluster in dye-sensitized solar cells, *Heliyon*, 5(12) (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02903>.
- [10] Tooba Afshari and Mohsen Mohsennia, Transition metals doped ZnO nanocluster for ethylene oxide detection: A DFT study, *Main Group Metal Chemistry*, 42(1) (2019) 113-120. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2019-0012>.
- [11] W.R. Wadt, P.J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985)284-298. <https://doi.org/10.1063/1.448800>.
- [12] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 270–283. <https://doi.org/10.1063/1.448799>.
- [13] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 299–310. <https://doi.org/10.1063/1.448975>.
- [14] M.J. Frisch H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A. F. Izma GWT. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc, Wallingford CT. 2010.
- [15] N.M. O’Boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.*, 29(5) (2008) 839–845. <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.
- [16] J.M. Matxain, J.M. Mercero, J.E. Fowler, J.M. Ugalde, Electronic Excitation Energies of  $Zn_iO_i$  Clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(31) (2003) 9494–9499. <https://doi.org/10.1021/ja0264504>.
- [17] H.Y. Ammar,  $CH_2O$  Adsorption on M (M = Li, Mg and Al) Atom Deposited ZnO Nano-Cage: DFT Study, *Key Eng. Mater.*, 786 (2018) 384–392. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.786.384>.
- [18] J. Beheshtian, A.A. Peyghan, Z. Bagheri, Adsorption and dissociation of  $Cl_2$  molecule on ZnO nanocluster, *Appl. Surf. Sci.*, 258(20) (2012) 8171-8176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.016>.
- [19] B. Sanyal, A. Mookerjee, Study of the electronic and structural properties of ZnO clusters, *Int. J. Mod. Phys. B*, 24(17) (2010) 3297–3309. <https://doi.org/10.1142/S0217979210052209>.