



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.ns.3262.1886>

BẢN CHẤT CỦA HIỆU ỨNG HỢP TÁC TRONG LIÊN KẾT HYDROGEN KHI NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ HISTIDINE BỞI ỐNG NANOCARBON

Lê Đình Tuấn* và Nguyễn Phương Anh

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Việt Nam

**Tác giả liên hệ, Email: ledinhluan@hpu2.edu.vn*

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 21/3/2026; Ngày nhận chỉnh sửa: 30/4/2026; Ngày duyệt đăng: 06/5/2026

Tóm tắt

Các tính toán hóa học lượng tử cho thấy rằng khi số lượng phân tử histidine trong cụm tăng lên thì giá trị năng lượng trung bình của liên kết hydrogen cũng tăng theo. Đây là biểu hiện của tính hợp tác của các liên kết hydrogen trong các cụm histidine có kích thước khác nhau. Bản chất của tương tác này được nghiên cứu dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Kết quả cho thấy hiện tượng này xuất phát từ sự tái phân bố mật độ electron trên các nguyên tử khi có thêm một phân tử mới.

Từ khóa: *tính hợp tác, liên kết hydrogen, mật độ electron, histidine.*

Trích dẫn: Lê, Đ. T., & Nguyễn, P. A. (2026). Bản chất của hiệu ứng hợp tác trong liên kết hydrogen khi nghiên cứu sự hấp phụ Histidine bởi ống nanocarbon. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp, Online First*, 1-12. <https://doi.org/10.52714/dthu.ns.3262.1886>

Copyright © 2026 The author(s). This work is licensed under a CC BY-NC 4.0 License.

THE NATURE OF THE COOPERATIVE EFFECT IN HYDROGEN BONDING IN THE STUDY OF HISTIDINE ADSORPTION ON CARBON NANOTUBES

Le Dinh Tuan* and Nguyen Phuong Anh

Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Vietnam

**Corresponding author, Email: ledinhluan@hpu2.edu.vn*

Article history

Received: 21/3/2026; Received in revised form: 30/4/2026; Accepted: 06/5/2026

Abstract

Quantum-chemical calculations show that with an increase in the number of histidine molecules in a cluster, the value of the average hydrogen bond energy also increases. This is the cooperativity of hydrogen bonds in histidine clusters of different sizes. The nature of this interaction is investigated on the basis of the density functional theory. The results show that this phenomenon is due to the redistribution of the electron density on the atoms when a new molecule is added.

Keywords: *cooperativity, hydrogen bond, electron density, histidine.*

1. Giới thiệu

Các tương tác hợp tác xảy ra trong những hệ gồm nhiều phân tử, trong đó một phân tử có thể liên kết với hơn một phân tử khác. Một tương tác được xem là “hợp tác” nếu tương tác đã hình thành trước đó giữa các phân tử làm thay đổi ái lực liên kết đối với phân tử tiếp theo (Stefan & Le Novère, 2013), (Izmailova, 2020). Nói cách khác, các tương tác hợp tác có thể làm tăng cường hoặc làm suy yếu tương tác liên phân tử trong các cụm so với dimer. Một trong những ví dụ điển hình của tương tác hợp tác là liên kết hydrogen (Jeffrey, 1997), (Steiner, 2002). Tính hợp tác là một đặc trưng phổ biến của các hệ có liên kết hydrogen. Thật vậy, nhiều công trình đã chỉ ra rằng năng lượng liên kết hydrogen trong dimer của nước khác với trong trimer, tetramer và các cụm lớn hơn. Độ mạnh của liên kết hydrogen có thể biến thiên từ tương tác rất yếu đến mức có thể so sánh với liên kết cộng hóa trị yếu trong các hệ khác nhau. Trong các tài liệu (Moskva, 1999), (González & cs., 1996), (Mahadevi & Sastry, 2011), (Grabowski, 2011), (Ball, 2008), (Mahadevi & Sastry, 2016), (Kiselev, 1986), (Kollman, 1977), (Müller-Dethlefs & Hobza, 2000), (Frank & Wen, 1957), nhiều nhà khoa học đã sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) để nghiên cứu cấu trúc của các phân tử nước trong các cụm nước khác nhau. Kết quả tính toán cho thấy năng lượng liên kết hydrogen tăng lên khi kích thước cụm tăng. Các kết quả tương tự cũng được thu được khi nghiên cứu các cụm phân tử của các hợp chất hữu cơ. Tính hợp tác của liên kết hydrogen mô tả sự ảnh hưởng của một liên kết hydrogen đến các liên kết hydrogen lân cận trong một mạng lưới. Ảnh hưởng lẫn nhau này không mang tính cộng gộp và dẫn đến những thay đổi về cấu trúc, năng lượng và tính chất quang phổ mà không thể giải thích được bằng cách xem xét từng liên kết hydrogen riêng lẻ (Tupikina, 2026). Tính hợp tác của liên kết hydrogen trong cấu trúc mạng β của GB3 được nghiên cứu bằng phương pháp trao đổi hydrogen/deuterium (H/D) trong phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) (Li & cs., 2022). Tính chất vi mô không đồng nhất trong nước lỏng liên quan đến sự hợp tác liên kết hydrogen cũng đã được nghiên cứu (Filipcak & cs., 2025). Mặc dù tính hợp tác của liên kết hydrogen đã được đề cập trong nhiều công trình khoa học, nhưng chỉ có rất ít nghiên cứu phân tích bản chất của hiện tượng này. Cơ chế vi mô của hiện tượng hợp tác vẫn chưa đạt được sự thống nhất, đặc biệt là vai trò tương đối giữa hiệu ứng phân cực điện tử và sự tái cấu trúc hình học trong các hệ hấp phụ dị thể. Ngoài ra, các mô hình tính toán phổ biến, thường dựa trên giả định tính cộng tính, do đó chưa thể mô tả chính xác các hiệu ứng đa thể vốn đóng vai trò quan trọng trong mạng liên kết hydrogen. Các phân tử amino acid như L-histidine chứa các nhóm chức phân cực điển hình như $-\text{NH}_2$ và $-\text{COOH}$, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành các liên kết hydrogen. Những tương tác này được thừa nhận là một trong những yếu tố then chốt chi phối cơ chế hấp phụ trên các bề mặt nano, đặc biệt là ống nano carbon. Mặc dù nghiên cứu này không trực tiếp khảo sát quá trình hấp phụ, việc phân tích bản chất và tính hợp tác của các liên kết hydrogen trong các cụm L-histidine được kỳ vọng sẽ cung cấp cơ sở vi mô quan trọng, góp phần làm sáng tỏ và dự đoán hành vi hấp phụ của các hệ tương tự ở mức độ phân tử. Trong công trình này, chúng tôi sử dụng phương pháp tính toán theo lý thuyết phiếm hàm mật độ để nghiên cứu bản chất của tính hợp tác trong liên kết hydrogen của các cụm histidine.

2. Phương pháp tính toán

Mô hình hóa máy tính

Các cấu trúc của những cụm histidine khác nhau được tối ưu hóa bằng chương trình Gaussian 09 (Frisch & cs., 2013), (Butyrskaya, 2011) theo phương pháp B3LYP/6-31G(d,p), có xét đến hiệu chỉnh phân tán GD3 (phương pháp DFT-D3) (Grimme & cs., 2010), (Lê & Chu, 2026). Ảnh hưởng của dung môi được xét đến bằng cách sử dụng mô hình solvat hóa PCM (Foresman & cs., 1996), (Lê & Chu, 2026). Các yếu tố này chỉ ảnh hưởng đến năng

lượng điện tử của hệ và không bao gồm các hiệu chỉnh nhiệt. Do đó, các giá trị năng lượng thu được không phụ thuộc vào nhiệt độ và cần được hiểu là năng lượng tương tác điện tử của các cấu trúc đã tối ưu hóa.

Các tính toán được thực hiện tại Trung tâm Siêu máy tính Siberia thuộc Viện Toán tính toán và Địa vật lý toán học, Phân viện Siberia của Viện Hàn lâm Khoa học Nga (Siberian Supercomputer Center, 2023), và tại Trung tâm Siêu máy tính của Đại học Quốc gia Voronezh.

Trong các cấu trúc thu được, giá trị trung bình của năng lượng liên kết hydrogen (E_H') được tính theo công thức:

$$E_H' = (nE_{AA} - E_{c\ddot{u}m}) / \text{số liên kết hydrogen} \quad (1)$$

Trong đó: n là số phân tử trong cụm, E_{AA} là năng lượng của amino acid, $E_{c\ddot{u}m}$ là năng lượng của cụm gồm n phân tử.

Cần nhấn mạnh rằng các phương pháp hóa học lượng tử nói chung không hướng tới việc cung cấp chính xác các giá trị năng lượng tuyệt đối, mà chủ yếu cho phép đánh giá các đại lượng năng lượng với độ tin cậy cao hơn khi so sánh giữa các cấu trúc. Phương pháp phiếm hàm B3LYP còn những hạn chế nhất định trong việc mô tả đầy đủ các tương tác yếu, đặc biệt là tương tác van der Waals. Hơn nữa, việc sử dụng bộ hàm cơ sở 6-31G(d,p) cũng có thể chưa loại bỏ hoàn toàn sai số chồng lấn hàm cơ sở, vốn là một nguồn sai số thường gặp trong các nghiên cứu về tương tác liên phân tử. Tuy nhiên, do tất cả các hệ khảo sát đều được tính toán một cách nhất quán trong cùng một khuôn khổ lý thuyết và cùng bộ thông số tính toán, các sai số mang tính hệ thống này được kỳ vọng phân bố tương đối đồng đều giữa các cấu trúc. Nhờ đó, các xu hướng biến thiên năng lượng tương đối giữa các hệ vẫn có giá trị so sánh và ý nghĩa khoa học đáng tin cậy. Hơn nữa, các giá trị năng lượng tính toán còn được hiệu chỉnh thông qua hệ số hiệu chỉnh k , được xác định dựa trên cơ sở đối chiếu với dữ liệu thực nghiệm của liên kết hydrogen, qua đó góp phần nâng cao độ tin cậy của kết quả. Vì vậy, mặc dù phương pháp vẫn tồn tại những giới hạn nội tại, các dữ liệu thu được vẫn đủ cơ sở để phục vụ cho việc phân tích bản chất tương tác và thảo luận các xu hướng cấu trúc trong nghiên cứu này. Do đó, xu hướng biến thiên của năng lượng tính theo công thức (1) khi thay đổi n là đáng tin cậy.

Để hiệu chỉnh sai số của phép tính hóa học lượng tử đối với E_H' theo công thức (1), các giá trị E_H' được nhân với hệ số hiệu chỉnh k :

$$k = E_{H\text{dimer}}^{\text{tn}} / E_{H\text{dimer}}^{\text{tt}}, E_H = k E_H' \quad (2)$$

Trong đó $E_{H\text{dimer}}^{\text{tn}}$ và $E_{H\text{dimer}}^{\text{tt}}$ lần lượt là giá trị thực nghiệm (Urusov & Eremin, 2004) và giá trị tính toán theo công thức (1) của năng lượng liên kết hydrogen trong dimer histidine.

Trong công trình của mình (Le & cs., 2022), chúng tôi đã nghiên cứu sự hấp phụ L-histidine bởi ống nano carbon từ dung dịch nước ở các nhiệt độ khác nhau. Khi phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ bởi mô hình hấp phụ cụm, kết quả thu được cho thấy khi nồng độ dung dịch đủ lớn, L-histidine được hấp phụ dưới dạng các cụm có kích thước khác nhau: cụm 7, cụm 8 và cụm 13. Mặt khác, sự hình thành các dimer của amino acid trên bề mặt ống nano là bước đầu tiên trong quá trình tạo cụm (cluster hóa) của chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ này. Do đó, các cụm với kích thước 2, 7, 8 và 13 được lựa chọn để xây dựng mô hình và khảo sát các thông số lượng tử.

3. Kết quả và thảo luận

Tính hợp tác của liên kết hydrogen trong các cụm histidine khác nhau.

Từ cấu trúc monomer đã được tối ưu hóa, các cụm dimer được xây dựng bằng cách xem xét các định hướng tương đối khác nhau giữa các nguyên tử O, H và N nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành liên kết hydrogen. Tổng cộng bốn cấu trúc dimer đã được thiết lập và tối ưu hóa hình học (Butyrskaya & cs., 2024); trong đó, cấu trúc có năng lượng thấp nhất được lựa chọn để trình bày và thảo luận trong nghiên cứu này. Trên cơ sở các đơn vị đã tối ưu (monomer và dimer), các cụm lớn hơn với kích thước 7, 8 và 13 được xây dựng theo cơ chế cộng dần, đảm bảo duy trì và mở rộng mạng liên kết hydrogen giữa các đơn vị cấu tạo. Cụ thể, cụm 7 được hình thành từ ba dimer và một monomer, trong khi cụm 8 bao gồm bốn dimer; cụm 13 được xây dựng tương tự từ các đơn vị đã tối ưu hóa. Trong quá trình xây dựng, ngoài tiêu chí năng lượng, các cấu trúc còn được đánh giá dựa trên mức độ liên thông của mạng liên kết hydrogen (số lượng và tính liên tục của các liên kết), cũng như xu hướng đạt được cấu hình đối xứng hoặc gần đối xứng, nhằm giảm thiểu ứng suất hình học và tối ưu hóa phân bố mật độ electron trong toàn cụm.

Cần lưu ý rằng kích thước và hình thái cấu trúc của các cụm được định hướng bởi dữ liệu hấp phụ thực nghiệm thông qua mô hình hấp phụ cụm. Theo đó, cụm 7 và cụm 8 tương ứng với các cụm đơn lớp, trong khi cụm 13 có cấu trúc hai lớp, gồm một lớp thứ nhất chứa 12 đơn phân và một đơn phân nằm ở lớp thứ hai (Le & cs., 2022). Những ràng buộc này làm thu hẹp đáng kể không gian cấu hình có thể có, do đó các cấu trúc thu được không chỉ là các cực tiểu năng lượng mà còn mang tính đại diện cao cho trạng thái cấu trúc ưu tiên của hệ. Vì vậy, trong phạm vi mô hình và tiêu chí lựa chọn đã nêu, các cấu trúc của cụm 7, 8 và 13 có thể được xem là gần như đặc trưng cho hệ nghiên cứu.

Các cấu trúc tối ưu của các cụm histidine với kích thước khác nhau được trình bày trong Hình 1. Các giá trị năng lượng trung bình của liên kết hydrogen trong dimer và các cụm histidine đã tính toán được trình bày trong Bảng 1.

Khi kích thước cụm tăng lên, số lượng liên kết hydrogen hình thành giữa các phân tử histidine cũng tăng. Theo dữ liệu ở Bảng 1, khi kích thước cụm tăng thì năng lượng trung bình của các liên kết hydrogen giữa các dạng ion lưỡng cực của histidine cũng tăng theo. Điều này được giải thích bởi hiệu ứng hợp tác của liên kết hydrogen. Trong trường hợp này, các tương tác hợp tác làm tăng cường mức độ tương tác liên phân tử giữa các phân tử trong cụm so với dimer.

Bản chất hợp tác của các liên kết hydrogen trong các cụm histidine có kích thước khác nhau sẽ được xem xét trong phần tiếp theo.

Diễn giải bản chất của tính hợp tác trong liên kết hydrogen dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ

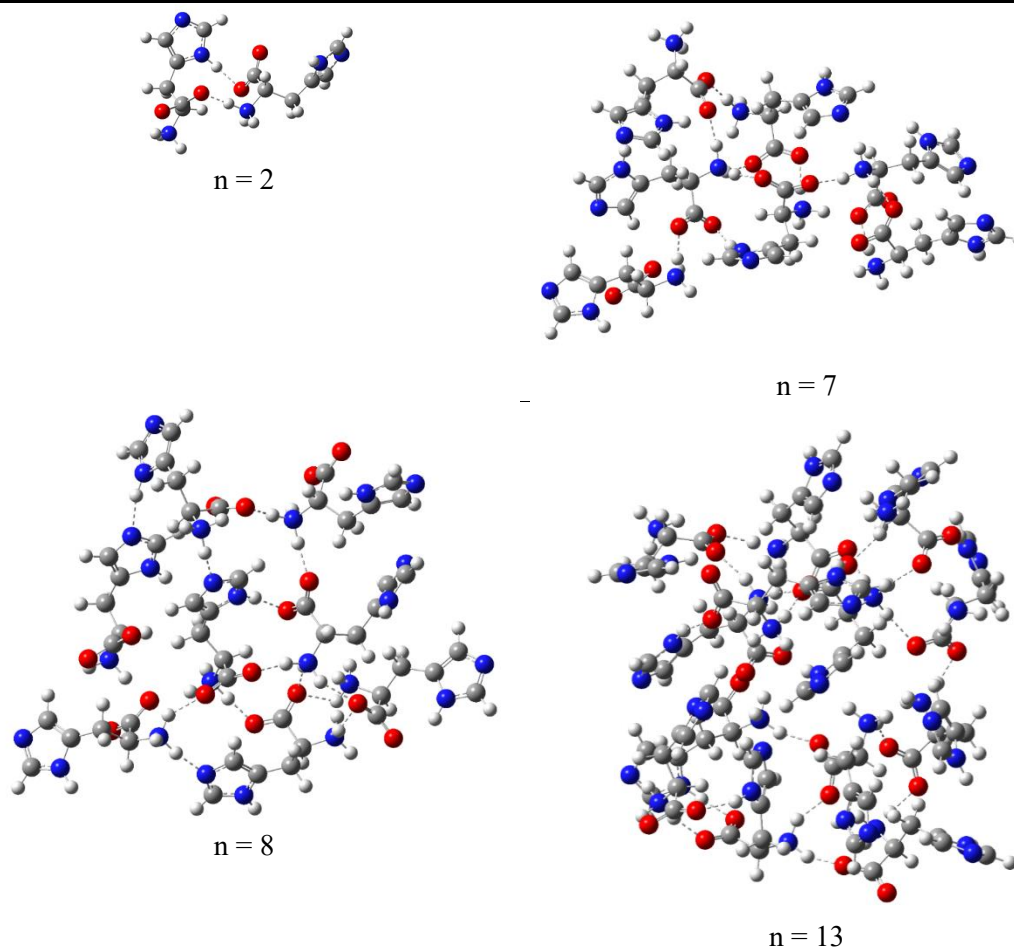
Cách đánh số các nguyên tử của amino acid ở dạng ion lưỡng cực được trình bày trong Hình 2.

Ion lưỡng cực của histidine có hai nguyên tử có độ âm điện cao (O và N). Trong đó, nguyên tử nitơ của vòng trong amino acid liên kết cộng hóa trị với một nguyên tử H, còn nguyên tử nitơ của nhóm amino liên kết cộng hóa trị với ba nguyên tử H (Hình 2); nguyên tử O không tạo liên kết cộng hóa trị với H. Do đó, các phức của histidine được hình thành nhờ các liên kết hydrogen liên phân tử kiểu $N-H\cdots O$ và $N-H\cdots N$.

Tùy thuộc vào bản chất của các nguyên tử cho và nhận liên kết, hình học và môi trường xung quanh, năng lượng của liên kết hydrogen có thể biến thiên từ 1 đến 40 kcal/mol.

Trong phần trước, từ kết quả tính toán hóa học lượng tử, chúng ta đã thấy rằng năng lượng trung bình của các liên kết hydrogen tăng lên khi kích thước cụm tăng. Trong các phức amino acid, tính hợp tác của liên kết hydrogen được thể hiện qua sự phụ thuộc của năng lượng liên kết này vào số lượng ion lưỡng cực có trong phức.

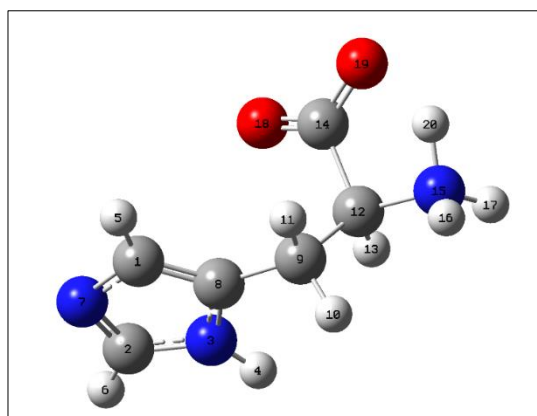
Để giải thích bản chất của tính hợp tác của liên kết hydrogen trong các phức histidine, sự thay đổi mật độ electron trong hệ khi có thêm một phân tử mới (dẫn đến hình thành một liên kết hydrogen mới) đã được phân tích.



Hình 1. Các cấu trúc tối ưu của các cụm histidine với kích thước khác nhau trong dung dịch nước (đường nét đứt biểu thị các liên kết hydrogen)

Bảng 1. Năng lượng trung bình của liên kết hydrogen trong dimer và các cụm histidine

Hệ phản ứng	Năng lượng trung bình của liên kết hydrogen (E_H), (kJ/mol)
Dimer	16.74
Cụm 7	19.65
Cụm 8	19.92
Cụm 13	23.50



Hình 2. Cách đánh số các nguyên tử trong ion lưỡng cực của histidine

Ở giai đoạn đầu, bằng các phương pháp hóa học lượng tử, đã tiến hành tính toán điện tích Mulliken trên các nguyên tử trong monomer và dimer của histidine. Kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Điện tích Mulliken trên các nguyên tử tương ứng của histidine trong monomer và dimer trong dung dịch nước, được tính bằng phương pháp hóa học lượng tử

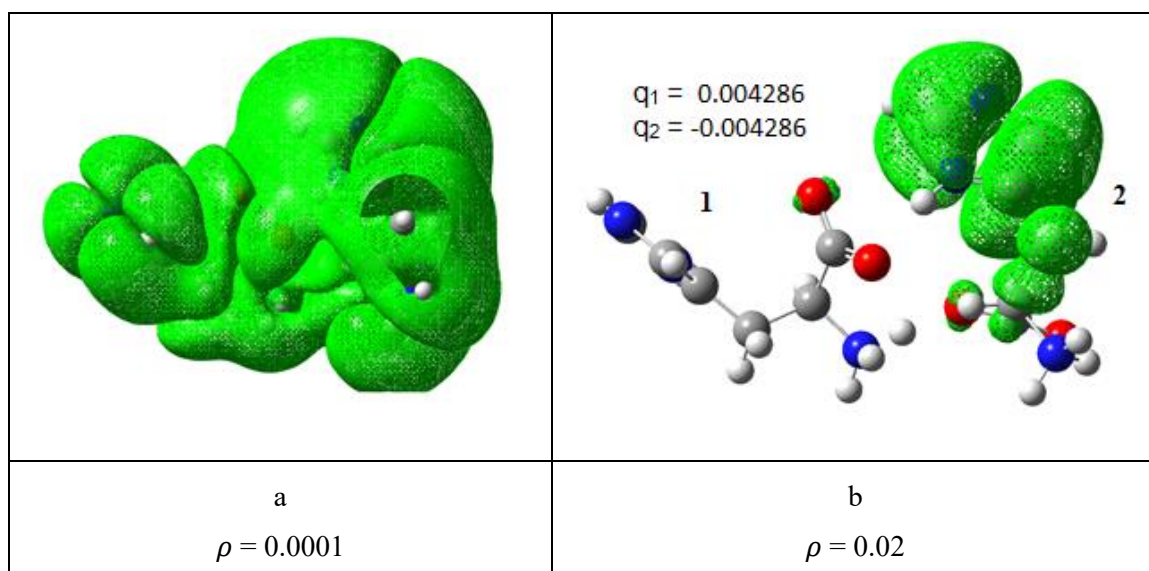
Số thứ tự nguyên tử	Ký hiệu nguyên tử	Monomer histidine	Dimer histidine	
			Monomer thứ nhất của dimer	Monomer thứ hai của dimer
1	C	-0.040671	-0.039826	-0.049723
2	C	0.248385	0.249495	0.238580
3	N	-0.526225	-0.523934	-0.524578
4	H	0.299824	0.300427	0.300726
5	H	0.098788	0.099893	0.091492
6	H	0.134598	0.135326	0.121573
7	N	-0.503010	-0.502225	-0.515649
8	C	0.314928	0.302304	0.275988
9	C	-0.266218	-0.253493	-0.255552
10	H	0.147108	0.141792	0.144491
11	H	0.145605	0.141434	0.141810
12	C	-0.071392	-0.061658	-0.084021
13	H	0.159047	0.153475	0.163719

14	C	0.584612	0.607761	0.609968
15	N	-0.548580	-0.567182	-0.520796
16	H	0.347847	0.340006	0.361740
17	H	0.355885	0.396410	0.370880
18	O	-0.599455	-0.601737	-0.626976
19	O	-0.638056	-0.648590	-0.598310
20	H	0.356982	0.334608	0.350352
Tổng		0	0.004268	-0.004268

Từ Bảng 2 có thể thấy rằng khi hình thành dimer histidine, xảy ra sự thay đổi mật độ electron trên tất cả các nguyên tử của các ion lưỡng cực tham gia vào quá trình dimer hóa. Các điện tích trên nguyên tử nitơ N(7), các nguyên tử hydrogen của nhóm amino H(16), H(17), H(20) và các nguyên tử oxy O(18), O(19) (Hình 2), những nguyên tử tham gia hình thành liên kết hydrogen trong quá trình dimer hóa, được in đậm trong Bảng 2.

Khi một monomer mới gắn vào dimer để tạo thành trimer, các nguyên tử đã được đánh dấu trong dimer sẽ tiếp tục tham gia hình thành các liên kết hydrogen mới. Do điện tích trên các nguyên tử này trong dimer khác với giá trị của chúng trong monomer, nên các liên kết hydrogen trong trimer sẽ khác so với trong dimer. Điều này dẫn đến sự khác biệt về giá trị trung bình của năng lượng liên kết hydrogen trong trimer histidine so với dimer.

Ở giai đoạn tiếp theo, phân bố mật độ electron của orbital phân tử bị chiếm cao nhất (HOMO) trong dimer histidine đã được khảo sát tại các giá trị đẳng mật độ khác nhau: $\rho = 0,0001$ và $\rho = 0,02$. Hình ảnh minh họa tương ứng được trình bày trong Hình 3.

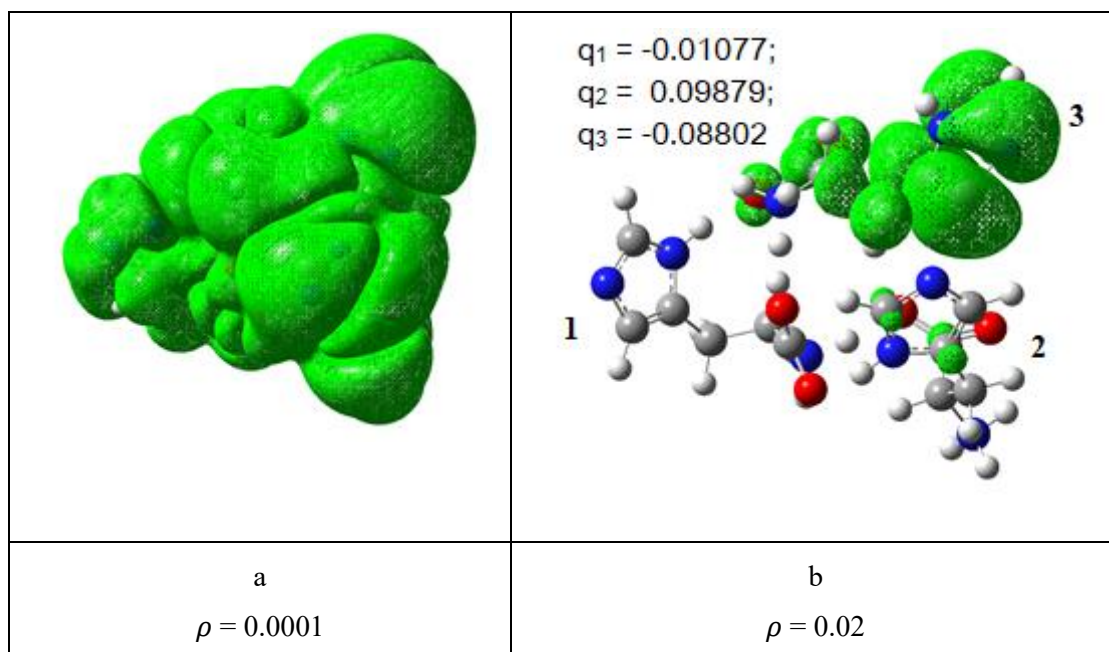


Hình 3. Các bề mặt đẳng mật độ electron của orbital HOMO trong dimer histidine tại các giá trị đẳng mật độ electron $\rho = 0,0001$ (a) và $\rho = 0,02$ (b); q_1, q_2 là tổng điện tích trên các nguyên tử của các amino acid cấu thành dimer.

Bề mặt ứng với mật độ electron đủ nhỏ ($\rho = 0,0001$) phân bố gần tất cả các nguyên tử của amino acid (Hình 3a). Khi tăng giá trị đẳng mật độ lên $\rho = 0,02$ (tương ứng với vùng có mật độ electron tương đối cao), bề mặt đẳng mật độ electron dịch chuyển về phía một trong hai monomer (số 2, Hình 3b) tạo nên dimer. Trong monomer này, mật độ electron tập trung chủ yếu trên vòng imidazole (Hình 3b). Trong khi đó, ở vùng lân cận monomer còn lại (số 1, Hình 3b), mật độ electron thấp hơn mức ngưỡng $\rho = 0,02$.

Dựa trên Hình 3 và các giá trị điện tích Mulliken trong dimer, có thể kết luận rằng trong dimer histidine, sự phân bố mật độ electron xung quanh các nguyên tử tương ứng của hai ion lưỡng cực là khác nhau: một monomer có mật độ electron cao hơn trung bình, trong khi monomer còn lại thấp hơn trung bình.

Sự thay đổi trong phân bố mật độ electron khi thêm một ion lưỡng cực của amino acid vào dimer histidine để tạo thành trimer cũng đã được xem xét. Hình 4 trình bày các bề mặt đẳng mật độ electron của orbital HOMO trong trimer histidine tại các giá trị $\rho = 0,0001$ và $\rho = 0,02$.



Hình 4. Các bề mặt đẳng mật độ electron trong trimer histidine tại các giá trị đẳng mật độ $\rho = 0,0001$ (a) và $\rho = 0,02$ (b); q_1, q_2, q_3 là tổng điện tích trên các nguyên tử của các amino acid (số 1, 2, 3) cấu thành trimer.

Khi mật độ electron đủ nhỏ, bề mặt đẳng mật độ electron phân bố xung quanh tất cả các nguyên tử của trimer (Hình 4a). Với giá trị $\rho = 0,02$ (tương ứng với vùng có mật độ electron tương đối cao), bề mặt này dịch chuyển về phía monomer thứ ba, là monomer được thêm vào dimer để tạo thành trimer (Hình 4b).

Các giá trị q_1, q_2, q_3 (tổng điện tích trên các nguyên tử của từng amino acid trong trimer) (Hình 4b) cho thấy mật độ electron xung quanh hai monomer (số 2 và 3) tăng lên so với monomer số 1. Mật độ electron xung quanh ion lưỡng cực histidine số 3 là lớn nhất.

Trong dimer (Hình 3), mật độ electron tập trung chủ yếu trên monomer thứ hai. Tuy nhiên, khi monomer thứ ba liên kết với dimer này, mật độ electron của monomer thứ hai chủ yếu dịch chuyển về phía monomer thứ ba và chỉ một phần nhỏ về phía monomer thứ nhất.

Độ chênh lệch điện tích giữa các monomer trong trimer lớn hơn đáng kể so với trong dimer (Hình 3). Trong dimer, các giá trị q_1 và q_2 nhỏ, trong khi ở trimer, các giá trị q_1 , q_2 , q_3 có độ lớn đáng kể hơn.

Sự xuất hiện của điện tích âm bổ sung trên các ion lưỡng cực số 1 và 3 của amino acid tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình proton hóa của amino acid gắn thêm. Đồng thời, sự xuất hiện của điện tích dương bổ sung trên ion lưỡng cực số 2 tạo điều kiện cho sự hút các nguyên tử có độ âm điện cao của amino acid liên kết đến.

Khả năng hình thành cũng như độ bền của mỗi liên kết hydrogen phụ thuộc chặt chẽ vào mức độ phân cực của các tiêu phân, do sự tái phân bố mật độ electron trong hệ. Kết quả tính toán cho thấy ở trạng thái monomer, hệ có điện tích tổng bằng 0 và phân bố điện tích tương đối đối xứng, phản ánh mức độ phân cực tương đối thấp. Tuy nhiên, khi hình thành dimer, hai cấu tử đã mang các điện tích cực bộ lần lượt là 0.004268 và -0.004268, cho thấy đã xuất hiện sự tách điện tích rõ rệt giữa các cấu tử. Xu hướng này càng trở nên rõ ràng hơn trong hệ trimer, nơi ba cấu tử mang điện tích lần lượt là -0.01077, 0.09879 và -0.08802, biểu hiện sự gia tăng đáng kể của độ phân cực và sự bất đối xứng điện tử trong toàn cụm.

Sự gia tăng phân cực này không chỉ đơn thuần là hệ quả của tương tác tĩnh điện giữa các phân tử, mà còn phản ánh quá trình tái phân bố mật độ electron có tính chất liên kết, bao gồm hiệu ứng phân cực cảm ứng và chuyển điện tích từng phần giữa các cấu tử. Khi kích thước cụm tăng lên, các liên kết hydrogen không còn hoạt động độc lập mà bắt đầu tương tác lẫn nhau thông qua mạng lưới electron chung, dẫn đến sự khuếch đại độ phân cực cực bộ tại các vị trí liên kết. Do đó, sự tăng dần của độ phân cực theo kích thước cụm là một dấu hiệu rõ ràng của hiệu ứng hợp tác trong mạng liên kết hydrogen, trong đó mỗi liên kết riêng lẻ góp phần làm tăng cường các liên kết lân cận. Nói cách khác, độ mạnh của liên kết hydrogen không chỉ phụ thuộc vào bản chất của từng cặp tương tác riêng biệt mà còn chịu chi phối đáng kể bởi các hiệu ứng tương tác đa thể trong toàn hệ, dẫn đến xu hướng gia tăng độ bền liên kết khi chuyển từ monomer sang các cụm có kích thước lớn hơn.

Kết quả nghiên cứu cho thấy tính hợp tác của liên kết hydrogen gia tăng theo kích thước cụm, dẫn đến sự tăng cường độ bền tương tác và làm giảm năng lượng tổng thể của hệ. Điều này hàm ý rằng trong các hệ hấp phụ, các phân tử L-histidine có xu hướng ưu tiên tồn tại dưới dạng cụm thay vì ở trạng thái đơn lẻ khi nồng độ đủ lớn, do sự ổn định hóa bổ sung từ mạng liên kết hydrogen có tính hợp tác. Ở mức độ rộng hơn, kết quả này cung cấp bằng chứng về vai trò của các hiệu ứng tương tác đa thể trong việc chi phối cấu trúc và năng lượng của các hệ phân tử có khả năng hình thành mạng liên kết hydrogen, đặc biệt trong môi trường bị giới hạn như trên bề mặt vật liệu nano. Những hiểu biết thu được không chỉ góp phần làm sáng tỏ cơ chế vi mô của các tương tác liên phân tử mà còn có ý nghĩa định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo, chẳng hạn trong việc xây dựng mô hình hấp phụ chính xác hơn, thiết kế vật liệu nano chức năng, hoặc dự đoán hành vi tập hợp của các phân tử sinh học tương tự trong các điều kiện khác nhau.

4. Kết luận

Tính hợp tác của các liên kết hydrogen được quan sát thấy trong các cụm histidine. Khi kích thước của các cụm histidine tăng lên, giá trị năng lượng trung bình của các liên kết hydrogen cũng tăng theo. Theo các tính toán hóa học lượng tử, khi kích thước cụm tăng do sự bổ sung thêm một ion lưỡng cực của amino acid vào cụm hiện có, xảy ra sự tái phân bố mật độ electron trên các nguyên tử, đặc biệt là trên các nguyên tử tham gia hình thành liên kết hydrogen.

Dựa trên các kết quả nghiên cứu, có thể kết luận rằng tính chất hợp tác của liên kết hydrogen (tức là sự phụ thuộc của năng lượng liên kết vào số lượng phân tử trong cụm liên

kết hydrogen phức tạp) bắt nguồn từ sự tái phân bố mật độ electron của hệ khi hình thành liên kết hydrogen mới do sự gắn thêm của một phân tử mới.

Tài liệu tham khảo

- Ball, P. (2008). Water as an active constituent in cell biology. *Chemical Reviews*, 108, 74–108. <https://doi.org/10.1021/cr068037a>
- Butyrskaya, E. V. (2011). *Komp'yuternaya khimiya: osnovy teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView*. Solon-Press.
- Butyrskaya, E. V., Le, D. T., & Volkov, A. A. (2024). Quantum-chemical modeling of sorption interactions of histidine enantiomers with carbon nanotubes. *Sorption and Chromatographic Processes*, 24(1), 11–22. DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/11929.
- Filipczak, P., Kozanecki, M., Szala-Rearick, J., & Swiatla-Wojcik, D. (2025). Microheterogeneity in liquid water associated with hydrogen-bond cooperativity: IR spectroscopic and MD simulation study of temperature effect. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(11), 5187. <https://doi.org/10.3390/ijms26115187>.
- Foresman, J. B., Keith, T. A., Wiberg, K. B., et al. (1996). Solvent effects. 5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(40), 16098–16104. <https://doi.org/10.1021/jp960488j>
- Frank, H. S., & Wen, W. Y. (1957). Structural aspects of ion–solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure. *Discussions of the Faraday Society*, 24, 133–140.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. (2013). *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian, Inc.
- González, L., Mó, O., Yáñez, M., & Elguero, J. (1996). Cooperative effects in water trimers: The performance of density functional approaches. *Journal of Molecular Structure*, 371, 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)04532-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)04532-0)
- Grabowski, S. J. (2011). What is the covalency of hydrogen bonding? *Chemical Reviews*, 111, 2597–2625. <https://doi.org/10.1021/cr800346f>
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- Izmailova, E. A. (2020). *Diss. kand. khim. nauk [PhD dissertation]*. Voronezh.
- Jeffrey, G. A. (1997). *An introduction to hydrogen bonding*. Oxford University Press.
- Kiselev, A. V. (1986). *Mezhmolekulyarnye vzaimodeistviya v adsorbtsii i khromatografii*. Vysshaya shkola.
- Kollman, P. A. (1977). Noncovalent interactions. *Accounts of Chemical Research*, 10, 365–371.
- Li, J., Chen, J., Wang, Y., & Yao, L. (2022). Detecting the hydrogen bond cooperativity in a protein β -sheet by H/D exchange. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(23), 14821. <https://doi.org/10.3390/ijms232314821>.

- Le, D. T., Butyrskaya, E. V., & Eliseeva, T. V. (2022). Cluster adsorption of L-histidine on carbon nanotubes in aqueous solutions at different temperatures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(8), 1719–1723. <https://doi.org/10.1134/S003602442208012X>.
- Le, D. T., Butyrskaya, E. V., Volkov, A. A., & Gneushev, A. S. (2022). Study of adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes in aqueous solution based on different adsorption models. *Sorption and Chromatographic Processes*, 22(3), 235–242. DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9330.
- Lê, Đ. T., & Chu, A. V. (2026). Phân tích đẳng nhiệt hấp phụ cụm và tối ưu hóa cấu trúc lượng tử của L-Proline trên ống nano carbon đơn vách MKN-SWCNT S1. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, 15(2), 51–63. <https://doi.org/10.52714/dthu.15.2.2026.1751>.
- Mahadevi, A. S., & Sastry, G. N. (2011). Computational approaches towards modeling finite molecular assemblies: Role of cation- π , π - π and hydrogen bonding interactions. In *Practical aspects of computational chemistry I* (pp. 517–555).
- Mahadevi, A. S., & Sastry, G. N. (2016). Cooperativity in noncovalent interactions. *Chemical Reviews*, 116, 2775–2825. <https://doi.org/10.1021/cr500344e>
- Moskva, V. V. (1999). Hydrogen bonding in organic chemistry. *Sorovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal*, 2, 58–64.
- Müller-Dethlefs, K., & Hobza, P. (2000). Noncovalent interactions: A challenge for experiment and theory. *Chemical Reviews*, 100, 143–167. <https://doi.org/10.1021/cr9900331>
- Siberian Supercomputer Center SB RAS. (n.d.). Retrieved June 8, 2023, from <http://www.sccc.icmmg.nsc.ru/info.html>.
- Steiner, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1), 48–76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U).
- Stefan, M. I., & Le Novère, N. (2013). Cooperative binding. *PLoS Computational Biology*, 9(6), e1003106. <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1003106>.
- Tupikina, E. Y. (2026). Cooperativity of hydrogen bonds in biomolecular systems and their influence on structure and function. *Coordination Chemistry Reviews*, 549(Part 3), 217378. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217378>.
- Urusov, V. S., & Eremin, N. N. (2004). *Kristallokhimiya*. Moscow State University Press.