



DOI: <https://doi.org/10.52714/dthu.ns.3168.1924>

NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ TƯƠNG TÁC GIỮA AFLATOXIN B₁ VÀ CÁC CLUSTER VÀNG Au_n (n = 2 – 6)

Nguyễn Thị Thúy Hằng¹, Nguyễn Thị Thu Trâm², Nguyễn Thị Diễm Kiều¹,
Phan Hữu Nghĩa³ và Phạm Vũ Nhật^{1,*}

¹Khoa Hóa Học, Trường Khoa học Tự nhiên, Đại học Cần Thơ, Việt Nam

²Bộ môn Hóa học và Sinh học, Khoa Khoa học Cơ bản,
Trường Đại học Y Dược Cần Thơ, Việt Nam

* Tác giả liên hệ, Email: nhat@ctu.edu.vn

Lịch sử bài báo

Ngày nhận: 02/02/2026; Ngày nhận chỉnh sửa: 23/4/2026; Ngày duyệt đăng: 26/4/2026

Tóm tắt

Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được sử dụng để làm sáng tỏ cơ chế tương tác giữa độc tố Aflatoxin B₁ (AFB₁) và các cluster vàng Au_n (n = 2 – 6). Các tính toán được thực hiện với tại mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP, kết hợp mô hình IEF-PCM để khảo sát ảnh hưởng của môi trường nước. Kết quả cho thấy AFB₁ ưu tiên hấp phụ lên cluster vàng thông qua nguyên tử oxygen (O20 và O21), với biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs đều mang giá trị âm, khẳng định quá trình diễn ra tự phát và tỏa nhiệt mạnh. Đặc biệt, phức hợp Au₄•AFB₁ thể hiện cấu hình liên kết độc đáo với sự tham gia phối trí của liên kết đôi C=C trên vòng furan, ghi nhận năng lượng nhiễu loạn bậc 2 vượt trội. Phân tích điện tích NPA và orbital liên kết tự nhiên (NBO) giúp xác nhận cơ chế chuyển dịch mật độ electron song phương, từ các tâm giàu electron của AFB₁ sang các orbital trống của cluster vàng. Tương tác này dẫn đến sự giảm đáng kể năng lượng vùng cấm (E_g), minh chứng cho độ nhạy cao của vật liệu đối với sự hiện diện của AFB₁. Hơn thế nữa, phổ Raman tăng cường bề mặt (SERS) ghi nhận sự khuếch đại tín hiệu vượt trội cùng các chuyển dịch đỏ đặc trưng, đóng vai trò quan trọng để nhận diện độc tố. Nghiên cứu cung cấp thông tin định lượng về đặc điểm tương tác vi mô giữa AFB₁ và cluster vàng, đồng thời khẳng định tiềm năng ứng dụng của các cluster vàng trong phát triển cảm biến sinh học hiệu năng cao, phục vụ giám sát an toàn thực phẩm.

Từ khóa: Aflatoxin B₁, DFT, cluster vàng, năng lượng vùng cấm, SERS

Trích dẫn: Nguyễn, T. T. H., Nguyễn, T. T. T., Nguyễn, T. D. K., Phan, H. N., & Phạm, V. N. (2026). Nghiên cứu cơ chế tương tác giữa Aflatoxin B₁ và các cluster vàng Au_n (n = 2 – 6) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp - Chuyên san Khoa học Tự nhiên, Online First*, 1-14. <https://doi.org/10.52714/dthu.ns.3168.1924>

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

INVESTIGATION OF THE INTERACTION MECHANISMS BETWEEN AFLATOXIN B₁ AND Au_n GOLD CLUSTER ($n = 2 - 6$)

Nguyen Thi Thuy Hang¹, Nguyen Thi Thu Tram², Nguyen Thi Diem Kieu¹,
Phan Huu Nghia¹, and Pham Vu Nhat^{1,*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Can Tho University

²Department of Chemistry and Biology, Faculty of Basic Sciences, Can Tho University of
Medicine and Pharmacy

Article history

Received: 02/02/2026; Received in revised form: 23/4/2026; Accepted: 26/4/2026

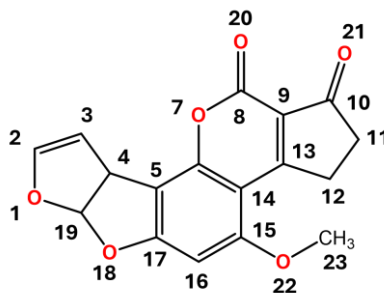
Abstract

Density functional theory (DFT) was employed to systematically elucidate the interaction mechanisms between Aflatoxin B₁ (AFB₁), a highly potent mycotoxin, and small gold clusters Au_n ($n = 2 - 6$). All calculations were performed at the PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP level of theory, while IEF-PCM was utilized to investigate the influence of the aqueous environment on the adsorption properties. The results indicate that AFB₁ preferentially adsorbs onto the gold clusters through its oxygen atoms (O20 and O21), establishing stable coordination complexes. The consistently negative values obtained for both enthalpy changes and Gibbs free energies in both gas and aqueous phases confirm that the binding processes are thermodynamically spontaneous and exothermic. Notably, a unique bonding configuration is observed in the Au₄•AFB₁ complex, involving the direct coordination of the C=C double bond from the furan ring, characterized by exceptionally high second-order perturbation energies. Natural Population Analysis (NPA) and Natural Bond Orbital (NBO) analysis further verify a synergistic charge transfer mechanism, involving the migration of electron density from the electron-rich centers of AFB₁ into the vacant orbitals of the gold clusters. This chemical interaction results in a substantial narrowing of the energy band gap (E_g) of the complexes, highlighting the exceptional sensitivity of small-sized gold clusters to the presence of AFB₁. Furthermore, simulated Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) spectra reveal dramatic signal amplification and distinct red-shifts in characteristic vibrational modes, providing a definitive spectral fingerprint for selective toxin identification. This research provides crucial quantitative data regarding the microscopic interactions between AFB₁ and gold clusters, ultimately affirming their potential as high-performance sensing platforms for biosensors in food safety surveillance and public health protection.

Keywords: Aflatoxin B₁, DFT, gold cluster, energy gap, SERS.

1. Giới thiệu

Aflatoxin (AF) là nhóm các chất chuyển hóa thứ cấp có độc tính cao, chủ yếu được sản sinh bởi nấm mốc *Aspergillus flavus* và thường xuyên được tìm thấy trong các sản phẩm nông nghiệp như ngô, gạo và các loại hạt có dầu (Gacem and Ould, 2016; Monson et al., 2015; Vijaya et al., 2018; Zhao et al., 2024). Trong số hơn 20 loại AF đã được xác định, AFB₁ (**Hình 1**) là dạng phổ biến và độc tính mạnh nhất, được Cơ quan Nghiên cứu Ung thư Quốc tế (IARC) thuộc WHO xếp vào tác nhân gây ung thư nhóm I (Danesh et al., 2018; Hu et al., 2023). Việc phơi nhiễm AFB₁ có thể dẫn đến tổn thương gan nghiêm trọng và làm tăng nguy cơ ung thư (Gallo et al., 2020), đặt ra yêu cầu cấp thiết về việc phát hiện độc tố này ở nồng độ vết nhằm đảm bảo an toàn thực phẩm và sức khỏe cộng đồng.



Hình 1. Cấu trúc hóa học của Aflatoxin B₁ (AFB₁)

Trong những năm gần đây, các hệ cảm biến dựa trên vật liệu nano vàng (AuNPs) đã trở thành công cụ phân tích quan trọng nhờ tính tương thích sinh học cao và khả năng chức năng hóa bề mặt linh hoạt (González-Rosell et al., 2020; Antoine et al., 2022). Đặc biệt, kỹ thuật phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) tận dụng hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt trên nền kim loại quý như vàng và bạc đã mang lại độ nhạy và độ chính xác vượt trội trong việc nhận diện các phân tử hữu cơ (Goswami et al., 2014; Wang, 2017; Piacenza et al., 2018; Du and Jin, 2019). Nhiều nghiên cứu thực nghiệm đã ghi nhận thành công trong việc ứng dụng AuNPs để phát hiện AFB₁ thông qua cơ chế khuếch đại tín hiệu trong ngũ cốc (Liu et al., 2024), phát triển cảm biến aptamer (Jalalian et al., 2021), hoặc kết hợp hệ nano vàng–bạc để xác định đồng thời các dạng aflatoxin (Ebanks et al., 2023; Cao et al., 2024; Lv et al., 2024; Chen et al., 2024; Yi et al., 2023).

Mặc dù các ứng dụng thực nghiệm đã phát triển mạnh mẽ, cơ chế vi mô chi phối sự hấp phụ và tăng cường tín hiệu của AFB₁ trên bề mặt vàng vẫn chưa được làm rõ đầy đủ. Trước đây, các mô hình bề mặt khối (slab models) thường được sử dụng để mô phỏng tương tác kim loại–phân tử, nhưng cách tiếp cận này chưa phản ánh chính xác hiệu ứng giam hãm lượng tử (quantum confinement) tại các cụm nano kích thước nhỏ, nơi thực tế hiệu ứng SERS diễn ra mạnh mẽ nhất. Các nghiên cứu lý thuyết DFT hiện có về hệ Au–AFB₁ còn khá hạn chế. Nghiên cứu của Lian et al. (2024) về hệ Au₆–AFB₁/M₁ chỉ mới dừng lại ở việc khảo sát một cấu trúc đơn lẻ, thiếu đi cái nhìn hệ thống về sự phụ thuộc theo kích thước cụm cũng như ảnh hưởng của môi trường dung môi nước. Việc thiếu hụt dữ liệu về sự biến thiên tính chất điện tử trong vùng chuyển tiếp từ nguyên tử đơn lẻ đến cụm nano chính là một khoảng trống nghiên cứu cần được giải quyết.

Để khắc phục các hạn chế này, nghiên cứu hiện tại áp dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) để khảo sát một cách có hệ thống tương tác Au_n•AFB₁ với kích thước cụm vàng biến thiên từ 2 đến 6. Việc lựa chọn phạm vi này nhằm mô hình hóa vùng chuyển tiếp từ các nguyên tử đơn lẻ đến các đặc tính sơ khai của bề mặt nano, đảm bảo sự cân bằng giữa độ chính xác và

chi phí tính toán. Nghiên cứu tập trung kiểm chứng ba giả thuyết cốt lõi: (i) Các nhóm carbonyl (C=O) của AFB₁ là tâm thân hạch (nucleophilic) chính tạo liên kết phối trí với cụm vàng; (ii) Hoạt tính hấp phụ và độ bền nhiệt động biến thiên phi tuyến tính theo kích thước cụm vàng; (iii) Sự thay đổi năng lượng vùng cấm (E_g) cùng cơ chế chuyển dời điện tích là nhân tố chính quyết định sự khuếch đại tính hiệu SERS. Kết quả của nghiên cứu kỳ vọng sẽ làm sáng tỏ bản chất liên kết hóa học, từ đó tạo tiền đề lý thuyết quan trọng cho việc thiết kế và tối ưu các cảm biến nano vàng có độ nhạy và tính chọn lọc cao trong phát hiện độc tố AFB₁.

2. Phương pháp nghiên cứu

Tất cả các tính toán trong nghiên cứu này được thực hiện dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) thông qua gói phần mềm Gaussian 16 (Frisch et al., 2016). Phiếm hàm trao đổi-tương quan PBE được lựa chọn để tối ưu hóa hình học và tính toán năng lượng nhờ sự cân bằng tốt giữa độ chính xác và chi phí tính toán đối với các hệ cụm kim loại chuyển tiếp và tương tác hữu cơ-kim loại. Đối với các nguyên tử vàng, bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-PP kết hợp với thế năng lõi hiệu dụng (pseudopotential core) được sử dụng để xử lý các hiệu ứng tương đối tính, trong khi các nguyên tử nhẹ (C, H, O) trong phân tử AFB₁ được mô tả bằng bộ hàm cơ sở cc-pVTZ. Ảnh hưởng của môi trường nước được xem xét thông qua mô hình dung môi phân cực liên tục (IEF-PCM). Để đảm bảo xác định được cực tiểu toàn cục, quy trình khảo sát cấu hình hệ thống đã được thực hiện bằng cách đặt cụm vàng Au_n ($n = 2 - 6$) tại sáu vị trí nguyên tử oxygen khả dĩ trên phân tử AFB₁. Tất cả các cấu trúc sau khi tối ưu hóa đều được thực hiện phân tích tần số dao động để xác nhận không có tần số ảo, đảm bảo các cấu hình thu được là các điểm cực tiểu thực sự trên bề mặt thế năng (PES).

Độ bền nhiệt động của quá trình gắn kết giữa các cụm Au_n và AFB₁ được định lượng thông qua năng lượng tương tác (E_b), biến thiên enthalpy (ΔH°) và năng lượng Gibbs (ΔG°). Các giá trị này được xác định tại điều kiện tiêu chuẩn (298,15K và 1 atm đối với pha khí; trạng thái chuẩn 1 M đối với môi trường nước) theo các biểu thức dưới đây:

$$E_b = E(\text{Au}_n \bullet \text{AFB}_1) - E(\text{Au}_n) - E(\text{AFB}_1) \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta E + \Delta \text{ZPE} + \Delta \text{TCH} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta E + \Delta \text{ZPE} + \Delta \text{TCG} \quad (3)$$

Trong đó E là năng lượng điểm không (ZPE) của các cấu tử tại trạng thái tối ưu, ΔE là chênh lệch năng lượng electron, ΔZPE là chênh lệch năng lượng dao động. Các tham số ΔTCH và ΔTCG lần lượt là các giá trị nhiệt hiệu chỉnh (thermal corrections) cho enthalpy và năng lượng tự do Gibbs để chuyển mức năng lượng của hệ từ 0K lên 298,15K.

Để làm rõ đặc tính hóa học và độ nhạy của hệ, các tham số lượng tử trong khuôn khổ lý thuyết DFT bao gồm thế hóa học (μ), độ cứng toàn phần (η) và năng lượng vùng cấm (E_g) đã được xác định dựa trên năng lượng của các orbital biên (HOMO và LUMO) thông qua các công thức sau:

$$\mu = \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} = \frac{E_g}{2} \quad (5)$$

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (6)$$

Độ nhạy của các cụm vàng đối với sự hiện diện của độc tố AFB₁ cũng được khảo sát thông qua sự biến thiên phần trăm của năng lượng vùng cấm (ΔE_g):

$$\Delta E_g = \frac{|E_{g_2} - E_{g_1}|}{E_{g_1}} \times 100\% \quad (7)$$

Trong đó E_{g_1} và E_{g_2} là năng lượng vùng cấm của cluster vàng Au_n và của các phức hợp Au_n•AFB₁.

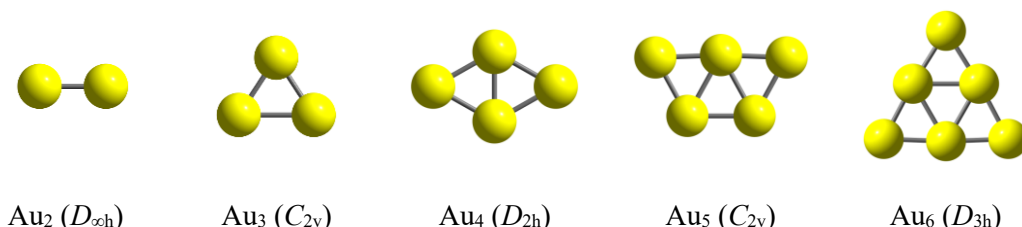
Bản chất của tương tác cho-nhận electron và quá trình chuyển dịch điện tích được làm rõ thông qua phân tích orbital liên kết tự nhiên NBO và phân tích điện tích NPA (Natural Population Analysis). Cường độ của các tương tác cho-nhận giữa các orbital của AFB₁ và các cụm vàng được định lượng bằng năng lượng nhiễu loạn bậc hai ($E^{(2)}$). Sự tái phân bố mật độ điện tích tại vùng tạo phối trí được đánh giá thông qua việc so sánh tổng điện tích NPA trên các nguyên tử của AFB₁ và nguyên tử vàng trong cụm Au_n trước và sau khi tạo phức. Ngoài ra, đặc trưng quang học của hệ được khảo sát bằng cách mô phỏng phổ Raman và phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) tại cùng mức lý thuyết. Các dịch chuyển tần số dao động ($\Delta\nu$) và sự biến thiên cường độ tín hiệu (a.u.) được phân tích chi tiết nhằm làm sáng tỏ cơ chế tăng cường hóa học chi phối hiệu ứng SERS, đồng thời xác định các dấu vân tay phổ đặc trưng cho mục đích nhận diện độc tố AFB₁.

Trong nghiên cứu này, mặc dù hiệu chỉnh sai số chồng lấn bộ hàm (BSSE) không được áp dụng trực tiếp, độ tin cậy của các xu hướng năng lượng vẫn được đảm bảo nhờ tính nhất quán của quy trình tính toán trên toàn bộ hệ khảo sát. Do bản chất tương tác trong các hệ Au_n•AFB₁ chủ yếu là tương tác phối trí mạnh với năng lượng nhiễu loạn $E^{(2)}$ đáng kể, đóng góp của BSSE được dự đoán là không đáng kể so với các hệ chỉ chứa các lực phân tán yếu. Việc sử dụng các bộ hàm cơ sở họ Dunning (cc-pVTZ và cc-pVDZ-PP) giúp đảm bảo sự hội tụ năng lượng và độ chính xác cho các phép tính trên hệ cụm kim loại tương tác với phối tử hữu cơ.

3. Kết quả và thảo luận

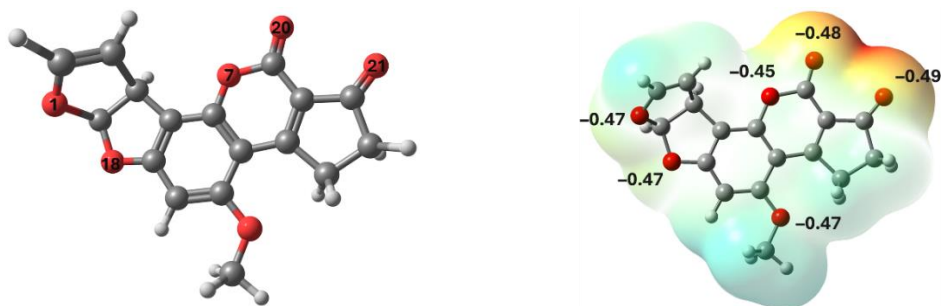
3.1 Vị trí và năng lượng tương tác

Cấu trúc tối ưu của các cluster Au_n ($n = 2 - 6$) được thể hiện trên **Hình 2**. Kết quả tính toán cho thấy dimer Au₂ có dạng đường thẳng với độ dài liên kết Au–Au đạt 2,53 Å và tần số dao động đặc trưng tại 172 cm⁻¹. Sự phù hợp tương đối giữa các giá trị này và dữ liệu thực nghiệm (2,47 Å và 191 cm⁻¹) cho thấy độ tin cậy của mức lý thuyết được lựa chọn. Trimer Au₃ sở hữu cấu trúc tam giác cân (đối xứng C_{2v}). Cấu cluster kích thước lớn hơn như Au₄ (D_{2h}) và Au₅ (C_{2v}) đều duy trì hình học phẳng được hình thành từ việc phát triển các nguyên tử Au trên khung Au₃. Đối với cụm Au₆ có cấu trúc bền nhất được xác định là một tam giác đều đối xứng D_{3h} cao.



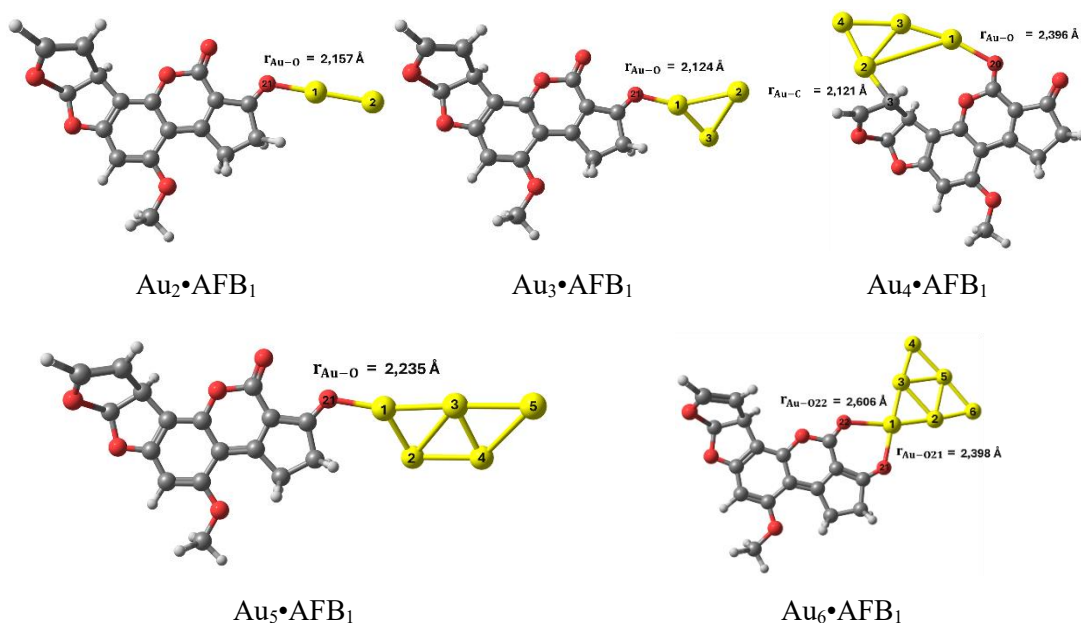
Hình 2. Hình học tối ưu của cluster Au_n ($n = 2 - 6$) ở mức lý thuyết PBE/cc-pVDZ-PP

Song song với đó, bản chất hóa học của phân tử AFB₁ được đánh giá thông qua bản đồ thể tích điện (ESP) (**Hình 3**). Kết quả phân tích cho thấy mật độ điện tích tập chung chủ yếu tại các nguyên tử oxygen thuộc nhóm carbonyl (O21), vòng lactone (O20), vòng furan (O1, O18). Sự tích lũy điện tích âm tại các vị trí này biến chúng thành các tâm thân hạch (nucleophile) ưu tiên, có khả năng đóng vai trò là tác nhân cho electron trong các tương tác phối trí với bề mặt kim loại. Có điện tích âm hơn các vị trí khác nên có khuynh hướng đóng vai trò cho electron trong các phản ứng hóa học (Lian et al., 2024).



Hình 3. Cấu trúc tối ưu (trái) và thể tích điện phân tử (phải) của AFB₁

Dựa trên các tâm phản ứng được xác định từ bề mặt thể tích điện (ESP), các cấu hình hấp phụ của Au_n lên AFB₁ đã được khảo sát một cách có hệ thống nhằm xác định trạng thái ổn định nhất (**Hình 4**). Kết quả tính toán chỉ ra rằng tất cả các phức hợp đều được ổn định hóa thông qua tương tác hóa học giữa cụm vàng và các nguyên tử oxy của độc tố, với sự ưu tiên phối trí khác nhau tùy thuộc vào kích thước cụm.



Hình 4. Cấu trúc tối ưu của các phức tạo bởi cluster Au_n (n = 2 – 6) và AFB₁ tính ở mức lý thuyết PBE/cc-pVDZ-PP/cc-pVTZ

Cụ thể, đối với các hệ Au₂, Au₃, Au₅ và Au₆, nguyên tử oxygen thuộc nhóm carbonyl (O21) đóng vai trò là tâm hấp phụ chủ đạo, hình thành liên kết phối trí với nguyên tử vàng.

Bên cạnh đó, oxygen thuộc vòng lactone (O20) cũng tham gia đóng góp vào sự ổn định của cấu trúc thông qua việc hình thành các điểm tiếp xúc hỗ trợ, rõ rệt ở cụm có kích thước lớn như Au₆. Độ dài liên kết Au–O trong các phức hợp này dao động trong khoảng từ 2.124 đến 2.606 Å, giá trị này nằm trong phạm vi của liên kết phối trí giữa oxygen và vàng. Đáng chú ý nhất là trường hợp của phức hợp Au₄•AFB₁, nơi cơ chế gắn kết thể hiện sự khác biệt rõ rệt so với các cấu hình còn lại. Thay vì chỉ giới hạn ở các tương tác qua nguyên tử oxygen, Au₄ còn thiết lập tương tác với hệ liên hợp π của liên kết đôi C=C trên vòng furan. Khoảng cách giữa các nguyên tử carbon trong vùng liên kết này đạt giá trị 2.121 Å, cho thấy khả năng tạo phối trí hiệu quả giữa orbital π của liên kết bội với nguyên tử vàng.

Về mặt bản chất, cơ chế hình thành liên kết trong toàn bộ các hệ phức hợp này được chi phối bởi sự chuyển dời mật độ electron song phương. Trong đó, một dòng điện tích dịch chuyển từ cặp electron tự do trên nguyên tử oxygen và electron π của vòng furan vào các orbital trống của cluster vàng, đồng thời có sự đóng góp ngược lại từ các orbital hóa trị giàu electron của vàng (5d, 6s) đến các orbital phản liên kết của AFB₁. Sự chuyển dời điện tích này sẽ được bàn luận chi tiết ở phần phân tích NBO phía sau.

Độ bền nhiệt động của quá trình hấp phụ được định lượng qua năng lượng tương tác (E_b), biến thiên enthalpy (ΔH°) và năng lượng tự do Gibbs (ΔG°), được trình bày chi tiết ở **Bảng 1**. Kết quả tính toán ghi nhận trong số các cấu hình khảo sát, vị trí O21 (nhóm carbonyl) phân lớn ghi nhận các giá trị năng lượng tương tác, biến thiên enthalpy và năng lượng tự do Gibbs âm nhất, cho thấy đây là tâm hấp phụ ưu tiên về mặt năng lượng.

Bảng 1. Năng lượng tương tác (E_b), sự thay đổi biến thiên enthalpy (ΔH°) và năng lượng tự do Gibbs (ΔG°) của quá trình gắn kết cluster Au_n (n = 2 – 6) với AFB₁ tại mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ/PP (kcal/mol) trong pha khí và môi trường nước.

Phức hợp	E_b		ΔH°		ΔG°	
	Khí	Nước	Khí	Nước	Khí	Nước
Au ₂ •AFB ₁	–21,40	–16,42	–21,08	–16,03	–11,61	–7,28
Au ₃ •AFB ₁	–24,77	–17,77	–24,18	–17,13	–14,13	–7,30
Au ₄ •AFB ₁	–33,58	–24,29	–33,30	–24,21	–19,34	–11,75
Au ₅ •AFB ₁	–15,50	–12,18	–14,77	–11,49	–5,64	–0,82
Au ₆ •AFB ₁	–14,30	–11,34	–13,54	–10,59	–5,18	–0,96

Nhìn chung, các giá trị E_b , ΔH° và ΔG° luôn có giá trị âm trong cả hai môi trường, minh chứng cho tính tự phát và tỏa nhiệt của quá trình hình thành phức hợp. Tuy nhiên, trong mọi trường hợp, ΔG° đều có giá trị ít âm hơn ΔH° . Sự chênh lệch này được giải thích bởi sự sụt giảm entropy ($\Delta S < 0$) khi hai hệ tự do kết hợp thành một phức hợp duy nhất, làm tăng giá trị của số hạng $-T\Delta S$ trong phương trình Gibbs.

Bên cạnh đó, đánh giá sự ảnh hưởng của dung môi cho thấy khi chuyển từ pha khí sang môi trường nước, độ bền nhiệt động của các phức hợp có xu hướng giảm. Hiện tượng này có

thể được giải thích do hiệu ứng bao quanh của dung môi làm tái phân cực lại mật độ electron và che chắn một phần điện tích giữa AFB₁ và cụm vàng. Mặc dù vậy, cường độ tương tác vẫn đủ lớn để duy trì cấu trúc phức hợp bền vững, cho thấy khả năng ứng dụng hấp phụ của cụm vàng trong các môi trường khác nhau.

3.2 Phân tích NBO

Kết quả phân tích orbital liên kết tự nhiên (NBO) được trình bày ở **Phụ lục 1**, khẳng định bản chất liên kết trong các phức chất Au_n•AFB₁ được đặc trưng bởi cơ chế chuyển dịch điện tích từ phân tử aflatoxin sang cụm vàng. Sự tương tác cho nhận chủ yếu được thiết lập từ các cặp electron tự do của nguyên tử oxygen (LP_O) và hệ thống liên kết trên vòng furan (BD_{C=C}) của AFB₁ đến các orbital trống (LP^{*}_{Au}) hoặc orbital phản liên kết (BD^{*}_{Au-Au}) của các cụm vàng. Đáng chú ý, tại cơ cấu Au₄•AFB₁, năng lượng nhiễu loạn bậc hai (E⁽²⁾) đạt giá trị cực đại lên tới 53,1 kcal/mol đối với kiểu chuyển dịch BD_{C2=C3}→LP^{*}_{Au2}, cho thấy sự ưu tiên tương tác điện tử vượt trội tại vùng furan so với các vị trí phối trí khác.

Sự nhất quán giữa phân tích orbital liên kết tự nhiên (NBO) và các thông số nhiệt động học đóng vai trò then chốt trong việc làm sáng tỏ bản chất tương tác của các phức hợp này. Kết quả khảo sát cho thấy một mối tương quan tuyến tính chặt chẽ giữa tổng năng lượng nhiễu loạn bậc hai (E⁽²⁾) và độ bền nhiệt động. Khi các giá trị E⁽²⁾ đặc trưng cho sự chuyển dịch điện tích tăng lên, các giá trị biến thiên enthalpy (ΔH°) và năng lượng tự do Gibbs (ΔG°) tương ứng trở nên âm hơn, phản ánh một quá trình gắn kết bền vững và tự phát hơn.

Cụ thể, phức chất Au₄•AFB₁ thể hiện sự hội tụ tối ưu giữa hai yếu tố này; sự xuất hiện của tương tác nhiễu loạn rất đáng kể (53,06 kcal/mol) trực tiếp dẫn đến việc ΔH° và ΔG° có giá trị lần lượt là -33,30 và -19,34 kcal/mol, đạt giá trị âm nhất trong toàn bộ dãy cluster khảo sát. Ngược lại, đối với các hệ như Au₅ và Au₆, mặc dù số lượng các kiểu chuyển dịch điện tích tương đối nhiều, nhưng độ lớn của từng tương tác đơn lẻ lại khá thấp (thường dưới 10 kcal/mol). Sự suy giảm về cường độ nhiễu loạn orbital này dẫn đến việc ΔH° và ΔG° của Au₅•AFB₁ và Au₆•AFB₁ ít âm nhất, khẳng định rằng độ bền của phức hợp phụ thuộc vào cường độ của các tương tác nhiễu loạn này.

Dưới góc độ lý thuyết Lewis, sự chuyển dịch mật độ electron từ các trung tâm giàu electron trên AFB₁, đóng vai trò là base Lewis, sang các orbital trống của cụm vàng, đóng vai trò là acid Lewis, tạo nên một dòng vận chuyển điện tích liên tục, làm cho tổng điện tích trên cụm vàng mang giá trị âm. Hiện tượng tích lũy điện tích này không chỉ giải thích cơ chế liên kết hóa học mà còn là cơ sở vật lý quan trọng cho các ứng dụng cảm biến sinh học. Sự thay đổi đáng kể về mật độ electron trên bề mặt cluster vàng khi tương tác với AFB₁ sẽ dẫn đến sự biến đổi các tín hiệu đầu ra như điện thế, độ dẫn hoặc tính chất quang học, cho phép thiết lập các phương pháp nhận diện độc tố với độ nhạy và độ tin cậy cao dựa trên sự thay đổi bản chất điện tử của vật liệu nano.

3.3 Các chỉ số lượng tử

Bên cạnh các thông số nhiệt động, bản chất tương tác giữa các cụm Au_n (n = 2 – 6) và AFB₁ còn được làm rõ thông qua các chỉ số lượng tử về hoạt tính hóa học, bao gồm thế hóa học (μ), độ cứng hóa học (η) và năng lượng vùng cấm (E_g) được thống kê tại **Bảng 2**.

Kết quả cho thấy giá trị thế hóa học (μ) của hầu hết các phức hợp Au_n•AFB₁ đều tăng (trở nên ít âm hơn) so với các cluster Au_n cô lập trong cả hai môi trường pha khí và nước. Sự dịch chuyển mức thế hóa học về phía năng lượng cao hơn cho thấy AFB₁ làm tăng khả năng cho điện tử của cluster vàng, mang hàm ý rằng mật độ electron tại cụm vàng được tăng đáng kể. Xu hướng này phù hợp với kết quả phân tích điện tích NPA và tương tác NBO đã thảo luận ở phần trước.

Bảng 2. Các chỉ số lượng tử (eV) và sự thay đổi năng lượng vùng cấm (ΔE_g , %) của Au_n , AFB_1 và $Au_n \bullet AFB_1$ ($n = 2 - 6$) ở mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP

Cấu tử	Pha khí					Nước				
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	μ	η	ΔE_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	μ	η	ΔE_g
Au_2	-6,3	-4,3	-5,3	1,0	–	-5,4	-3,1	-4,2	1,2	–
Au_3	-4,8	-4,6	-4,7	0,1	–	-3,7	-3,3	-3,5	0,2	–
Au_4	-5,6	-4,6	-5,1	0,5	–	-4,5	-3,3	-3,9	0,6	–
Au_5	-5,4	-3,8	-4,6	0,8	–	-4,2	-2,6	-3,4	0,8	–
Au_6	-5,9	-3,9	-4,9	1,0	–	-4,8	-2,6	-3,7	1,1	–
AFB_1	-5,3	-2,9	-4,1	1,2	–	-5,5	-2,9	-4,2	1,9	–
$Au_2 \bullet AFB_1$	-4,8	-3,5	-4,2	0,7	34,5	-5,2	-3,1	-4,1	1,0	10,5
$Au_3 \bullet AFB_1$	-3,9	-3,5	-3,7	0,2	119,2	-3,7	-3,1	-3,4	0,3	36,3
$Au_4 \bullet AFB_1$	-4,9	-3,5	-4,2	0,7	47,3	-4,2	-3,2	-3,7	0,5	20,7
$Au_5 \bullet AFB_1$	-4,7	-3,6	-4,0	0,4	45,6	-4,1	-3,1	-3,6	0,5	33,8
$Au_6 \bullet AFB_1$	-4,7	-3,7	-4,2	0,5	53,4	-4,7	-3,0	-3,9	0,8	26,7

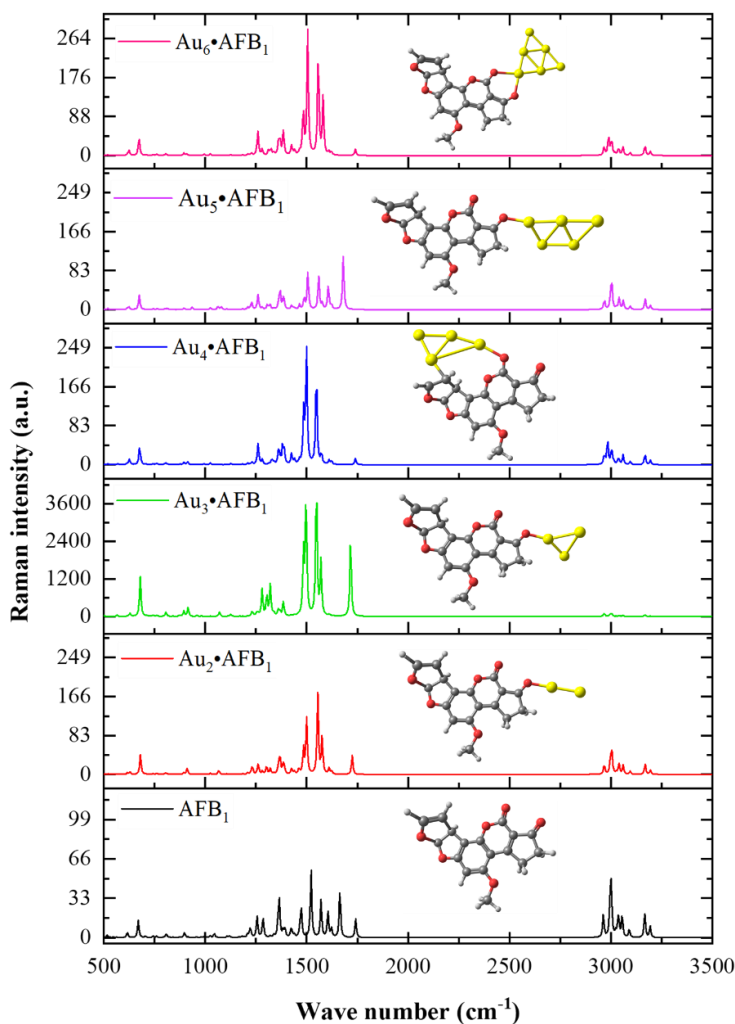
Độ cứng hóa học (η) thể hiện sự biến thiên không đồng nhất theo kích thước cluster. Trong đó, Au_3 sở hữu giá trị η thấp nhất (0,10 eV trong pha khí và 0,23 eV trong nước), tương ứng với khoảng cách HOMO–LUMO nhỏ nhất. Điều này dẫn đến Au_3 là một cấu tử mang tính mềm, cho thấy mật độ electron của cluster này dễ bị biến dạng dưới tác động của các trường bên ngoài. Khi hình thành phức hợp $Au_n \bullet AFB_1$, một xu hướng chung được quan sát thấy là sự sụt giảm giá trị η so với các cluster đơn lẻ. Sự sụt giảm độ cứng hóa học này chỉ ra rằng quá trình gắn kết với độc tố làm tăng độ phân cực của hệ. Về mặt vật lý, điều này có nghĩa là cấu trúc điện tử của phức hợp trở nên nhạy cảm hơn đối với các tác động của điện trường bên ngoài so với các cluster ban đầu.

Năng lượng vùng cấm (E_g) là chỉ số then chốt để đánh giá độ nhạy của vật liệu trong các ứng dụng cảm biến sinh học. Sự xuất hiện của phân tử AFB_1 gây ra sự tái phân bố mật độ electron và làm thay đổi đáng kể giá trị E_g của các cluster. Cụ thể, trong pha khí, biên độ biến thiên E_g sau khi hấp phụ đạt mức lớn, dao động từ 34,5% đến 119,2%. Đặc biệt, các cluster Au_2 , Au_5 và Au_6 có sự thu hẹp vùng cấm rõ rệt, trong khi Au_3 và Au_4 lại ghi nhận sự gia tăng E_g . Trong môi trường nước, mặc dù hiệu ứng dung môi làm ổn định hóa cấu trúc điện tử, sự biến đổi tín hiệu sau khi hấp phụ độc tố vẫn duy trì ở mức định lượng đáng kể. Cụ thể, Au_5 giảm 33,9%, Au_6 giảm 26,7% và Au_3 tăng 36,3%. Sự biến đổi định lượng đáng kể của các chỉ số E_g và η (đặc biệt là ở Au_3 , Au_4 và Au_5) khẳng định rằng việc gắn kết AFB_1 tạo ra những thay đổi đặc trưng và có thể đo đạc được trong cấu trúc điện tử của vật liệu cảm biến. Đây là

cơ sở khoa học để cho thấy rằng các cụm vàng kích thước nhỏ không chỉ có khả năng hấp phụ tốt mà còn tiềm năng trở thành vật liệu cảm biến phát hiện nhanh độc tính AFB₁ dựa trên sự chuyển đổi tín hiệu điện từ.

3.4 Phổ SERS

Phổ Raman tính toán của phân tử AFB₁ được mô phỏng trong môi trường nước tại mức PBE/cc-pVTZ (Hình 5) cho thấy các tín hiệu dao động đặc trưng tập trung trong vùng 600–1800 cm⁻¹. Các đỉnh phổ quan trọng bao gồm dao động “thở” của vòng pyran tại 669 cm⁻¹ và dao động biến dạng khung vòng tại 1365 cm⁻¹. Trong vùng số sóng cao, hệ liên hợp π đóng góp dao động kéo giãn C=C tại 1522 cm⁻¹. Đặc biệt, hai tín hiệu mạnh tại 1663 cm⁻¹ và 1741 cm⁻¹ được xác định tương ứng với nhóm carbonyl tự do và nhóm C=O của nhóm chức lactone. Sự phù hợp chặt chẽ giữa tần số dao động tính toán và dữ liệu thực nghiệm (Wang, 2022) không chỉ củng cố tính chính xác của mô hình lý thuyết được lựa chọn mà còn cung cấp cơ sở để đánh giá sự biến đổi sau khi tạo phức hợp với các cụm vàng.



Hình 5. Phổ SERS của phức bền nhất Au_n•AFB₁ (n = 2 – 6) trong môi trường nước ở mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ–PP

Bảng 3. Vị trí (cm^{-1}) và cường độ Raman (đơn vị tùy ý, giá trị trong dấu ngoặc đơn) của AFB₁ và phức hợp Au_n•AFB₁ (n = 2 – 6) ở mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP

Tín hiệu	AFB ₁	Au ₂ AFB ₁	Au ₃ AFB ₁	Au ₄ AFB ₁	Au ₅ AFB ₁	Au ₆ AFB ₁
Dao động thờ vòng pyran	669 (14)	683 (41)	680 (156)	676 (34)	674 (30)	673 (35)
Biến dạng vòng	1365 (34)	1367 (38)	1367 (223)	1360 (33)	1368 (40)	1368 (38)
Dao động kéo giãn C=C	1522 (57)	1499 (123)	1497 (2079)	1499 (251)	1505 (80)	1504 (285)
Dao động kéo giãn C=O (carbonyl)	1663 (37)	1554 (174)	1547 (3626)	1547 (160)	1558 (71)	1580 (137)
Dao động kéo giãn C=O (vòng lactone)	1741 (16)	1724 (41)	1716 (2264)	1740 (13)	1680 (112)	1740 (14)

Sự tương tác giữa các cụm vàng Au_n (n = 2 – 6) và AFB₁ dẫn đến hiện tượng tăng cường tín hiệu Raman vượt trội, một đặc điểm điển hình của cơ chế tăng cường hóa học. Trong đó, phức hợp Au₃AFB₁ thể hiện hiệu ứng khuếch đại mạnh mẽ nhất.

Sự chuyển dịch đỏ được ghi nhận thông qua dao động kéo giãn C=O (carbonyl) dịch chuyển từ 1663 cm^{-1} xuống 1547 cm^{-1} ($\Delta\nu = 116 \text{ cm}^{-1}$). Tương tự, nhóm C=O trong vòng lactone dịch chuyển từ 1741 cm^{-1} xuống 1716 cm^{-1} . Sự suy giảm số sóng này là minh chứng cho thấy việc suy yếu bậc liên kết C=O do mật độ electron từ các nhóm chức này chuyển dịch vào các orbital trống của cụm vàng đã được bàn luận ở các phần trước đó.

Sự khuếch đại cường độ dao động của nhóm carbonyl, tăng vọt từ 37 a.u. lên 3626 a.u. (gần 98 lần), trong khi nhóm C=O lactone tăng từ 16 a.u. lên 2264 a.u. (141 lần). Các dao động liên kết C=C tại 1522 cm^{-1} cũng ghi nhận mức tăng cường 36 lần.

Về mặt lý thuyết, cường độ Raman (I) tỉ lệ thuận với bình phương đạo hàm của độ phân cực (α) theo tọa độ dao động bình thường (Q): $I \propto (\partial\alpha/\partial Q)^2$. Sự gia tăng cường độ tín hiệu trong các phức Au_n•AFB₁ được giải thích thông qua sự kết hợp của hai yếu tố. Đầu tiên là việc hình thành liên kết phối trí giữa nguyên tử oxygen và các nguyên tử vàng tạo ra một dòng chuyển dời điện tích. Theo kết quả phân tích NBO cho thấy, sự xen phủ từ các electron của oxygen vào các orbital trống của cụm vàng làm thay đổi đáng kể sự phân bố mật độ electron, dẫn đến sự gia tăng mạnh mẽ của độ phân cực, từ đó khuếch đại tín hiệu Raman được ghi nhận. Thứ hai, các tần số dịch chuyển đặc thù đóng vai trò như một dấu vân tay phổ

(fingerprint). Sự thay đổi năng lượng vùng cấm (E_g) đáng kể, tạo điều kiện cho sự cộng hưởng điện tử giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của phức hợp, làm tăng xác suất tán xạ Raman tại các vị trí tiếp xúc giữa cluster vàng và phân tử độc tố.

Kết quả này cho thấy rằng cụm vàng, đặc biệt là Au_3 , không chỉ hoạt động như một chất hấp phụ bền vững mà còn là cơ chất khuếch đại tín hiệu hiệu quả, cho phép phát hiện AFB₁ ở nồng độ thấp với độ chọn lọc tốt dựa trên các chuyển dịch phổ đặc trưng riêng biệt.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã làm cung cấp cái nhìn về cơ chế tương tác giữa cụm vàng kích thước nhỏ Au_n ($n = 2 - 6$) và độc tố AFB₁ thông qua lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) ở mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP và mô hình IEF-PCM mô phỏng ảnh hưởng của môi trường nước. Kết quả cho thấy hai nhóm C=O của phân tử AFB₁ là tâm hấp phụ ưu tiên nhất với sự ổn định cao về mặt nhiệt động học, đặc biệt rõ rệt với cơ cấu $Au_4 \cdot AFB_1$. Phân tích orbital liên kết tự nhiên NBO và phân bố điện tích NPA đã làm sáng tỏ cơ chế chuyển dịch mật độ electron song phương từ các trung tâm giàu điện tử của độc tố AFB₁ sang các orbital trống của cụm vàng, hình thành các liên kết phối trí bền vững dựa trên tương tác acid-base Lewis. Sự sụt giảm độ cứng hóa học (η) và biến thiên năng lượng vùng cấm (ΔE_g) đáng kể chứng minh tính nhạy của hệ đối với sự hiện diện của độc tố AFB₁, trong đó cụm Au_3 thể hiện khả năng thay đổi tín hiệu điện hóa đáng kể. Hiệu ứng tăng cường Raman bề mặt (SERS) với cường độ khuếch đại lên đến 141 lần cùng với sự dịch chuyển phổ đặc trưng của các nhóm chức phối trí đã thiết lập dấu vân tay phổ quan trọng. Những phát hiện thu được góp phần minh chứng vai trò của các cụm vàng, tiêu biểu là Au_3 và Au_4 là nền tảng vật liệu tiềm năng cho việc thiết lập các phương pháp nhận diện độc tố AFB₁ với độ nhạy và tính chọn lọc cao trong các ứng dụng cảm biến sinh học thế hệ mới.

Tài liệu tham khảo

- Antoine, R., Maysinger, D., Sancey, L., & Bonačić-Koutecký, V. (2022). Open questions on proteins interacting with nanoclusters. *Communications Chemistry*, 5(1), 47. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00665-9>
- Cao, H., Liang, D., Tang, K., Sun, Y., Xu, Y., & Miao, M. (2024). SERS and MRS signals engineered dual-mode aptasensor for simultaneous distinguishment of aflatoxin subtypes. *Journal of Hazardous Materials*, 462, 132810. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132810>
- Chen, P., Jiang, C., Wang, Z., Lian, H.-Z., & Ma, X. (2024). 3D plasmonic SERS aptasensor for rapid detection of aflatoxin B1 combined with Au@Ag bimetallic nanostars and Fe₃O₄@MoS₂ magnetic nanoflowers. *Microchemical Journal*, 196. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2437251/v2>
- Danesh, N. M., Bostan, H. B., Abnous, K., Ramezani, M., Youssefi, K., & Taghdisi, S. M. (2018). Ultrasensitive detection of aflatoxin B1 and its major metabolite aflatoxin M1 using aptasensors: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 99, 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.009>
- Du, X., & Jin, R. (2019). Atomically precise metal nanoclusters for catalysis. *ACS Nano*, 13(7), 7383–7387. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04533>
- Ebanks, F., Nasrallah, H., Garant, T. M., McConnell, E. M., & DeRosa, M. C. (2023). Colorimetric detection of aflatoxins B1 and M1 using aptamers and gold and silver nanoparticles. *Advanced Agrochemistry*, 2(3), 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.aac.2023.07.003>

- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et al.. (2016). *Gaussian 16, Revision B.01*. Gaussian, Inc.
- Gacem, M. A., & Ould El Hadj-Khelil, A. (2016). Toxicology, biosynthesis, bio-control of aflatoxin and new methods of detection. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 6(9), 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2016.07.012>
- Gallo, M., Ferrara, L., Calogero, A., Montesano, D., & Naviglio, D. (2020). Relationships between food and diseases: What to know to ensure food safety. *Food Research International*, 137, 109414. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109414>
- González-Rosell, A., Cerretani, C., Mastracco, P., Vosch, T., & Copp, S. M. (2021). Structure and luminescence of DNA-templated silver clusters. *Nanoscale Advances*, 3(5), 1230–1260. <https://doi.org/10.1039/d0na01005g>
- Goswami, N., Zheng, K., & Xie, J. (2014). Bio-NCs—The marriage of ultrasmall metal nanoclusters with biomolecules. *Nanoscale*, 6(22), 13328–13347. <https://doi.org/10.1039/C4NR04561K>
- Hu, L.-L., Chen, S., Shen, M.-Y., Huang, Q.-Y., Li, H.-G., Sun, S.-C., et al. (2023). Aflatoxin B1 impairs porcine oocyte quality via disturbing intracellular membrane system and ATP production. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 263, 115213. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115213>
- Jalalian, S. H., Lavaee, P., Ramezani, M., Danesh, N. M., Alibolandi, M., & Abnous, K. (2021). An optical aptasensor for aflatoxin M1 detection based on target-induced protection of gold nanoparticles against salt-induced aggregation and silica nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 246, 119062. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119062>
- Lian, S., Li, X., & Lv, X. (2024). Density functional theory study on the interaction between aflatoxin B1/M1 and gold substrate. *Langmuir*, 40(3), 1804–1816. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4560756>
- Liu, S., Deng, H., Deng, X., Sun, S., Xiong, Y., & Li, W. (2024). A label-free fluorescence sensing strategy based on gold nanoparticles assisted copper nanoclusters for the detection of aflatoxin B1 in cereals and peanuts. *Journal of Food Composition and Analysis*, 135, 106573. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106573>
- Lv, X., Liu, Y., Qin, Z., Jiang, Z., & Wen, G. (2024). A novel highly active AgMOF-based silver single-atom catalyst and its application to the aptamer SERS/RRS for the determination of aflatoxin B1. *Talanta*, 269, 125419. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125419>
- Monson, M., Coulombe, R., & Reed, K. (2015). Aflatoxicosis: Lessons from toxicity and responses to aflatoxin B1 in poultry. *Agriculture*, 5(3), 742–777. <https://doi.org/10.3390/agriculture5030742>
- Piacenza, E., Presentato, A., & Turner, R. J. (2018). Stability of biogenic metal(loid) nanomaterials related to the colloidal stabilization theory of chemical nanostructures. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(8), 1137–1156. <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1440525>
- Vijaya Kumar, V. (2018). Aflatoxins: Properties, toxicity and detoxification. *Nutrition & Food Science International Journal*, 6(5). <https://doi.org/10.19080/NFSIJ.2018.06.555696>
- Wang, H.-S. (2017). Metal–organic frameworks for biosensing and bioimaging applications.

- Coordination Chemistry Reviews*, 349, 139–155.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.015>
- Wang, H., Liu, M., Zhang, Y., Zhao, H., Lu, W., & Lin, T. (2022). Rapid detection of *Aspergillus flavus* and quantitative determination of aflatoxin B₁ in grain crops using a portable Raman spectrometer combined with colloidal Au nanoparticles. *Molecules*, 27(16). <https://doi.org/10.3390/molecules27165280>
- Yi, K., Fan, Z., Ran, Q., Jia, K., Liu, X., & Wang, L. (2023). Scalable fabrication of silver-covered polyurethane nanofibers as flexible SERS nanosensors for aflatoxin detection. *Talanta*, 263, 124636. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124636>
- Zhao, W., Ma, X., Yan, H., Zhang, L., Shi, W., & Zhou, Y. (2024). *Aspergillus flavus* and aflatoxins control in long-term storage of food ingredients of Puerh tea, peanut and polished rice. *Food Chemistry*, Article 140805. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140805>

Phụ lục 1. Kết quả phân tích NBO của các phức chất $Au_n \bullet AFB_1$ bao gồm năng lượng nhiễu loạn bậc 2 ($E^{(2)}$, kcal/mol) và điện tích NPA của các nguyên tử tại trung tâm tạo phối trí (a.u).

Phức chất	Nhiều loạn bậc 2		Đặc điểm điện tích	
	Kiểu chuyển dịch	$E^{(2)}$	Nguyên tử	Điện tích
$Au_2 \bullet AFB_1$	$LP_{O21} \rightarrow BD^*_{Au1-Au2}$	18,86	Au1	+0.08
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au1}$	5,62	Au2	-0.21
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au1}$	4,91	O21	-0.54
	$LP_{O21} \rightarrow BD^*_{Au1-Au2}$	3,32	C10	+0.53
	$BD_{C10=O21} \rightarrow BD^*_{Au1-Au2}$	2,06		
	$LP_{Au1} \rightarrow BD^*_{C10=O21}$	1,95		
$Au_3 \bullet AFB_1$	$LP_{O21} \rightarrow BD^*_{Au1-Au2}$	8,10	Au1	+0.11
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au1}$	5,63	Au2	-0.09
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au1}$	4,54	Au3	-0.09
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au1}$	4,01	O21	-0.54
$Au_4 \bullet AFB_1$	$BD_{C2=C3} \rightarrow LP^*_{Au2}$	53,06	Au1	+0.02
	$LP_{Au2} \rightarrow BD^*_{C2=C3}$	28,33	Au2	+0.18
	$BD_{C2=C3} \rightarrow BD^*_{Au2-Au4}$	21,48	Au3	-0.20
	$LP_{O20} \rightarrow BD^*_{Au1-Au3}$	11.90	Au4	-0.08
	$BD_{C3-H} \rightarrow LP^*_{Au2}$	6,41	C2	+0.05
	$BD_{C2=C3} \rightarrow LP^*_{Au2}$	4,20	C3	-0.38
	$BD_{C2=C3} \rightarrow LP^*_{Au2}$	4,03	O20	-0.52
	$LP_{O20} \rightarrow LP^*_{Au1}$	3,24		
	$BD_{C2=C3} \rightarrow LP^*_{Au2}$	2,83		
	$BD_{C2-H} \rightarrow LP^*_{Au2}$	2,49		
	$LP_{O20} \rightarrow BD^*_{Au1-Au3}$	2,44		
$Au_5 \bullet AFB_1$	$LP_{O21} \rightarrow BD^*_{Au1-Au3}$	7,84	Au1	-0.06
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au}$	2,20	Au2	-0.06
	$LP_{O21} \rightarrow BD^*_{Au1-Au3}$	1,11	Au3	+0.11
			Au4	-0.06
			Au5	-0.15
			O21	-0.30
$Au_6 \bullet AFB_1$	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au}$	10,79	Au1	+0.11
	$LP_{O20} \rightarrow LP^*_{Au}$	4,72	Au2	-0.06
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au}$	4,38	Au3	-0.07
	$LP_{O20} \rightarrow LP^*_{Au}$	3,02	Au4	-0.02
	$LP_{O20} \rightarrow LP^*_{Au}$	2,71	Au5	-0.10
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au}$	2,64	Au6	-0.01
	$LP_{O21} \rightarrow LP^*_{Au}$	2,40	O21	-0.52