

# 제일원리 LCAO 방법을 이용한 DNA Nucleobase 흡착된 그래핀의 원자 및 전자구조 연구

이은철<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 경원대학교 바이오테크놀로지학과

## A Study on the Atomic and Electronic Structures of DNA-nucleobases-adsorbed Graphene Through First-principles LCAO Method

Eun-Cheol Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> College of Bio-nano Technology, Kyungwon University, Sunnam 461-701, Korea

(Received May 3, 2011; Revised May 11, 2011; Accepted May 13, 2011)

**Abstract:** Based on first-principles LCAO method, we study the electronic and atomic structures of DNA nucleobases adenine (A), thymine (T), guanine (G), and cytosine (C) adsorbed on graphene surfaces. The  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between graphene and nucleobases lead to the bilayer geometries similar to the Bernal stacked graphite. Through the density of states and charge density analyses, it is found that nucleobases are physisorbed on graphene by dispersive interactions with negligible charge exchange. Our calculations reproduce the atomic structures obtained in previous plane wave calculations accurately with much less computation, and well describe the delocalized  $\pi$ - $\pi$  interactions in graphene-nucleobases system, indicating that the LCAO method is very efficient for investigating graphene-bio systems.

**Keywords:** Graphene, DNA, Nucleobase, LCAO

### 1. 서론

DNA 센서는 유전자 기능연구, 질병관련 유전자 검색, 유전자 발현, 병원균 검출 등에 사용되는 소자로서 과학 기술연구, 신약개발, 질병 검출, 임상 진단 등의 분야에 혁신적 변화를 일으키고 있다. 현재까지의 DNA 센서는 표지자(label)를 DNA에 염색한 후, 레이저를 인가하여 검출되는 광학적 신호를 판독하는 방법

을 주로 사용하고 있다 [1]. DNA 센서를 FET (field-effect transistor)로 제작하면 휴대용 칩 형태로 손쉽게 제작이 가능하며, 표지자 염색 없이 간편하게 DNA를 검출할 수 있다. 최근에는 탄소 나노튜브나 실리콘 나노와이어 같은 높은 전자 이동도 (electron mobility)를 갖는 물질을 이용하여 고감도 DNA 센서를 제작하려는 연구가 활발히 진행되고 있다 [2,3].

최근에는 그래핀 (graphene)을 바이오센서에 응용하는 연구가 많은 관심을 끌고 있다 [4]. 그래핀은 탄소 나노튜브보다 높은 전자 이동도를 지니며 넓은 표

a. Corresponding author; ecleee@kyungwon.ac.kr

면적을 지니고 있어 [5] DNA 센서 응용에 매우 효과적이다. 그래핀 기반 DNA 센서를 개발하기 위해서는 먼저 DNA와 그래핀의 상호작용에 대한 원자 수준에서의 이해가 필요하다.

그래핀-DNA 시스템을 이해하기 위하여 DNA-nucleobase 시스템에 대한 제일원리 계산 (first-principles calculation) 연구결과가 발표되기도 하였다 [6,7]. 이 연구들은 모두 plane wave basis를 사용하여 수행되었다. 그러나 plane wave 계산 방법은 매우 정확한 결과를 주는 반면에 계산량이 매우 커서 사이즈가 큰 바이오 시스템 기술에는 사용하기 어려운 단점을 지닌다. 제일원리 LCAO (linear combination of atomic orbital) 계산법 [8]을 이용하면 상대적으로 적은 계산량으로 그래핀-DNA 시스템을 원자수준에서 연구할 수 있다. 그러나 LCAO 방법은 국소화된 원자 오비탈을 이용해 시스템을 기술하므로 경우에 따라서는 plane wave 방법보다는 정확도가 떨어지기도 한다. 따라서 LCAO 방법이 그래핀-DNA 시스템 기술에 적합한지 판단하기 위한 기초 검증 연구가 필요하다.

본 논문에서는 제일원리 LCAO 방법을 이용하여 그래핀에 흡착된 DNA nucleobases의 원자 및 전자 구조를 연구하였다. adenine (A), thymine (T), guanine (G), cytosine (C)의 4개의 nucleobases는 그래핀 격자에 physisorption되어 Bernal's AB stacking과 유사한 이중층을 형성하는 것으로 나타났다. density of states와 전하밀도 분석을 통해 그래핀과 nucleobases가 dispersive 상호작용을 통해 결합하며, 전하 교환은 거의 없는 것을 알 수 있었다. LCAO 기반 계산을 통해 기존의 plane wave 계산 및 실험측정 원자구조를 잘 재현할 수 있었으며, 아울러 delocalized된  $\pi$ 전자 상호작용도 잘 기술할 수 있었다. 따라서 제일원리 LCAO 방법이 그래핀-바이오 시스템 기술에 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 계산은 SIESTA 코드를 이용해 수행되었다 [8]. SIESTA 코드는 밀도 범함수론(density-functional theory)에 기반하고 있으며, 원자핵과 속껍질전자(core electron)를 pseudopotential을 이용하여 기술한다. 통상의 pseudopotential 계산은 plane wave basis를 이용하여 계

산을 수행하지만 SIESTA 코드는 LCAO를 이용하여 계산량을 1/10 이하로 줄이는 것이 가능하다. SIESTA 코드에 대한 좀 더 상세한 내용은 참고문헌 [9]에 수록되어 있다. exchange-correlation energy 계산에는 LDA (local density approximation)이 사용되었다. LCAO basis는 double zeta (DZ) orbital을 사용하였다. kinetic energy cutoff는 200 Ry로 설정하였으며 k-point 샘플링은  $1 \times 1 \times 1$  Monkhorst-Pack grid [10]에서 수행하였다. 모든 원자구조는 원자의 가해지는 힘이 0.05 eV/Å 이하로 최적화되었다.

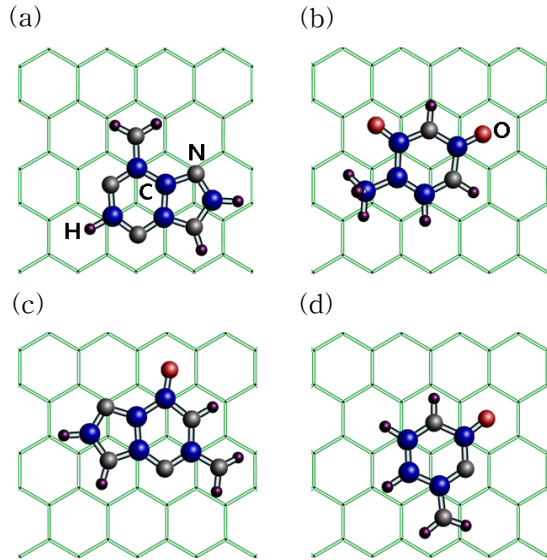
그래핀 supercell은  $x$ - $y$  평면에서  $5 \times 5$  unit cell의 크기를 가지며,  $z$ 축 방향으로 12 Å의 크기를 가진다. 따라서 그래핀의 표면 벡터는  $z$ 축과 평행하다. 그래핀 위에서 nucleobases의 최적 구조를 구하는 과정은 매우 큰 계산을 필요로 한다. 먼저 각각의 nucleobases의 최적화된 원자 구조를 확보하였다. 이후 unit cell을  $10 \times 10$  간격으로 나누어 nucleobases를 그래핀 상에서 이동시켰으며, 각 이동지점에서 nucleobases를  $5^\circ$  간격으로  $60^\circ$ 를 회전시키면서 총에너지를 계산하였다. 이러한 계산은 총 4,800개의 다른 구조에 대한 최적화 계산을 필요로 한다. 고려된 원자구조 중에서 총에너지가 가장 낮은 구조가 가장 안정한 원자 상태에 해당하게 된다. 여기서 nucleobases를  $60^\circ$ 만 회전시킨 이유는 그래핀의 대칭성에 의해  $60^\circ$ 회전이  $360^\circ$ 회전한 경우를 모두 포함하기 때문이다.

## 3. 결과 및 고찰

그래핀과 DNA의 상호작용을 가장 효과적으로 이해하기 위해 DNA를 구성하는 기본 nucleobase인 adenine, thymine, guanine, cytosine의 그래핀 위 흡착특성을 연구하였다. 그림 1은 그래핀에 흡착된 A, T, G, C의 가장 안정한 상태의 원자구조를 나타내고 있다. 각각의 구조들은 흑연에서 graphene 층이 배열되는 Bernal's AB stacking 구조와 매우 유사하다. 그리고 그래핀에 흡착된 nucleobases의 원자구조는 격리 상태와 비교해도 거의 변하지 않아서 nucleobases의 그래핀의 흡착특성이 physisorption임을 알 수 있게 한다. 그림 1에 나타난 원자구조는 기존의 plane wave basis를 이용한 제일원리 계산 결과와 거의 일치하므로 [6,7], LCAO 방법이 그래핀

**Table 1.** Vertical distances (*Z*) from a graphene sheet to nucleobases.

|              | Adenine | Thymine | Guanine | Cytosine |
|--------------|---------|---------|---------|----------|
| <i>Z</i> (Å) | 2.85    | 2.86    | 2.78    | 2.83     |

**Fig. 1.** Atomic structures of (a) adenine, (b) thymine, (c) guanine, and (d) cytosine adsorbed on graphene.

-nucleobases 간 stacking 구조를 정확히 기술하는 것을 알 수 있다. 그래핀과 nucleobases 간의 수직 거리 (*Z*)는 2.78–2.86 Å의 값을 지니며 표 1에 요약되어 있다. 여기서 *Z*는 그래핀과 nucleobase를 구성하는 원자들을 분리하여 각각 *z*축 좌표의 평균을 구하고, 이 값들의 차를 계산하여 얻었다. adenine의 *Z*값은 2.85 Å으로 계산되었는데 이전 연구 [7]의 계산 값은 3.1 Å으로 본 연구의 결과보다 8.8% 크다. atomic force microscopy (AFM)으로 관찰한 adenine monolayer의 두께는 약 3 Å 측정되는 데, 이는 본 연구 계산치보다 5.3% 가량 큰 수치이다. 따라서 LCAO 방법이 그래핀과 nucleobases간의 거리를 실험치와 오차 6% 이내로 잘 기술하고 있는 것을 알 수 있다.

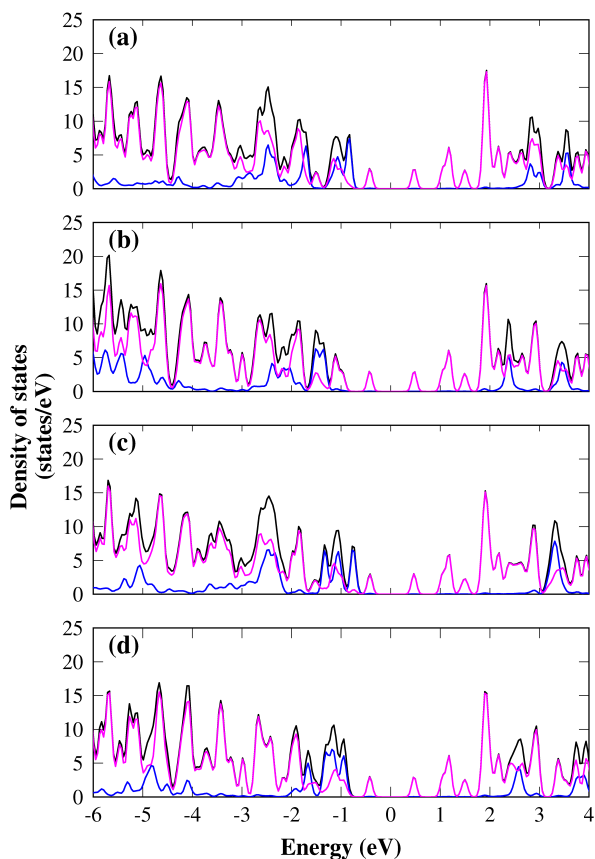
그래핀-nucleobase 시스템의 전자구조를 이해하기 위해 density of states를 계산하였다 (그림 2 참조). 유한한 *k*-point를 보정하기 위하여 에너지 준위에 gaussian broadening을 고려하였다. 이 경우 에너지

*E*에서 density of states [ $\rho(E)$ ]의 식은 아래와 같이 주어진다.

$$\rho(E) = \sum_{n,k} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E - \epsilon_{n,k})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

여기서 *n*, *k*는 각각 에너지 준위와 *k*-point의 인덱스를 나타내는 숫자이며,  $\epsilon_{n,k}$ 는 이 점에서 에너지 준위의 값이다.  $\sigma$ 는 broadening 파라미터인데 0.1 eV가 사용되었다. A, T, G, C의 경우가 각각 다른 특성을 보이지만 공통적인 특성이 존재한다. 전체 계를 그래핀 오비탈에 projection 시킨 density of states를 살펴보면 상호작용하지 않는 그래핀의 density of states와 거의 유사한 것을 알 수 있다. 이는 nucleobases의 그래핀 흡착 특성이 physisorption인 것과 일치한다. nucleobase에 projection 된 density of states가 고립된 경우보다 퍼져있어 미약한 covalent hybridization이 존재함을 알 수 있다. 그러나 그 크기는 통상적인 covalent 결합보다 매우 미약하다. 따라서 이 covalent 상호작용은 dispersive 상호작용에 의해 결합한 시스템에서 이차적으로 발생한 perturbation으로 분석된다. 또 다른 중요한 특성은 그래핀과 nucleobases간의 전하 이동이 없다는 점이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 nucleobases의 전자가 점유한 에너지 레벨은 그래핀의 valence band maximum 아래에 위치한 반면에, 미점유 레벨은 conduction band minimum 위에 위치한다. 따라서 고립된 nucleobases와 비교했을 때 전하 점유 상태에 변화가 없다. 물론 weak covalent 상호작용에 의한 약한 전하 이동이 존재하지만 바이오 검출 신호로 사용하기에는 매우 약하다. 따라서 nucleobase와 그래핀의 상호작용을 통한 전기적 DNA 검출은 어려울 것으로 예상된다.

그래핀과 nucleobases간 결합특성을 분석하기 위하여 전하밀도 분석을 수행하였다. 앞의 density of states 분석과 유사하게 그래핀과 nucleobases간의 전하 겹침(charge overlap)은 크지 않다. 그러나 등전위면의 전하밀도 기준을 약 0.01 a.u. 아래로 줄이면 전하 겹침이 관찰된다. 그림 3은 그래핀-adenine 시스템을 0.01 a.u. 기준으로 측면에서 등전위면을 그린 것이다. adenine과 그래핀 주위에  $\pi$  전자들이 분포하고 하고 있으며, adenine-그래핀간에 미약한  $\pi$ 전자 겹침이 존재함을 알 수 있다. 이것은 density of

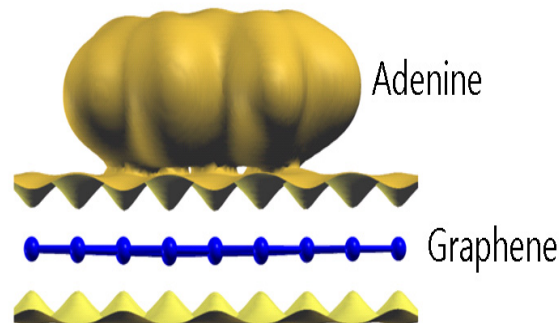


**Fig. 2.** Density of states of (a) adenine, (b) thymine, (c) guanine, and (d) cytosine adsorbed on graphene. The Fermi level is located at zero. Black, purple, and blue lines indicate total, graphene-projected, and nucleobase-projected density of states, respectively.

states 분석에서 adenine의 에너지 레벨이 약하게 퍼져 있는 것과 일치한다 [그림 2(a) 참조]. 이러한 전하결합은 앞에서 설명했듯이 second-order의 전자 상호작용이며 그래핀-nucleobase 간 결합의 원인이 아니다.

그림 3을 통해 LCAO 방법으로도 delocalized  $\pi$  전자간의 결합이 효과적으로 기술됨을 알 수 있다. 이러한 계산 결과를 통하여 그래핀-nucleobase 시스템에서 상호간 전하이동은 거의 없으며 dispersive 상호작용(혹은 van der Waals 상호작용)을 통해 결합한 시스템임을 알 수 있다.

본 연구에서 LCAO 방법으로 얻어진 그래핀-DNA



**Fig. 3.** Charge density isosurfaces (yellow) for the an adenine on graphene with the constant charge density of 0.01 a.u. together with C atoms (ball) and C-C bonds (stick) colored blue.

시스템의 원자구조와 전자구조는 실험치와 이전의 제일원리 계산 결과 매우 잘 일치한다.

LCAO 방법을 이용하면 기존의 plane wave 방법의 계산 시간을 10배 이상 단축이 가능하다. 따라서 기존 plane wave 방법에서 최대 원자가 수백 개 있는 시스템이 기술이 가능하다면 LCAO 방법에서는 수천 개의 원자 시스템이 기술이 가능하다. 따라서 원자수가 수천 개 이상의 그래핀-바이오 물질 시스템 기술에 제일원리 LCAO 방법이 매우 유용하며 향후 관련 분야 연구에서 널리 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

제일원리 LCAO 방법을 이용하여 그래핀에 흡착된 A, T, G, C 4종의 nucleobase의 원자 및 전자 구조를 규명하였다. 각 nucleobase를 그래핀 표면 위를 평행 및 회전 이동시켜서 원자 구조를 최적화한 결과, nucleobase와 그래핀의  $\pi$  전자의 상호 작용에 의해 흑연과 유사한 Bernal stacking 구조가 형성됨을 발견하였다. 전자구조 분석을 통해 그래핀과 nucleobase 간의 전하이동은 매우 작으며 dispersive 상호작용에 의해 결합한 시스템임을 알 수 있다. 따라서 그래핀-nucleobase 상호작용을 DNA 검출의 전기 신호 생

성에 사용하는 것은 어려울 것으로 보인다. 제일원리 LCAO 계산은 plane wave 계산결과와 실험치의 원자 구조를 잘 재현하고 국소화된  $\pi$  전자의 상호작용을 잘 기술하는 것으로 나타나 그래핀-바이오 시스템 기술에 효과적인 수단으로 판명되었다.

### 감사의 글

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었다. (331-2008-1-C00078)

### REFERENCES

- [1] L. Nicu and T. Leïchl  , *J. Appl. Phys.*, **104**, 111101 (2008).
- [2] X. Tang, S. Bansaruntip, N. Nakayama, E. Yenilmez, Y. I. Chang, and Q. Wang, *Nano Lett.*, **6**, 1632 (2006).
- [3] J. Hahm and C. M. Lieber, *Nano Lett.*, **4**, 51 (2004).
- [4] Z. Tang, H. Wu, J. R. Cort, G. W. Buchko, Y. Zhang, Y. Shao, I. A. Aksay, J. Liu, and Y. Lin, *Small*, **6**, 1205 (2010).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
- [6] S. Gowtham, R. H. Scheicher, R. Ahuja, R. Pandey, and S. P. Karna, *Phys. Rev. B*, **76**, 033401 (2007).
- [7] F. Ortmann, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 186101 (2005).
- [8] P. Ordej  n, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, **48**, 14646 (1993).
- [9] D. S  nchez-Portal, P. Ordej  n, and E. Canadell, *Struct. Bond.*, **113**, 103 (2004).
- [10] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).