

Raport științific

privind implementarea proiectului în perioada ianuarie – decembrie 2023

Denumirea Programului din PN III: Cercetare fundamentală și de frontieră

Subprogram: Proiecte de cercetare exploratorie (PCE)

Codul proiectului: PN-III-P4-ID-PCE-2020-0770

Titlul proiectului: Comportamentul fotochimic al unor nanostructuri pe bază de polidopamină.

Director de proiect: Dr. Attila Bende

Etapa 3 - Comportamentul fotochimic a unor grafene și nanostructuri de TiO₂ funcționalizate cu polidopamină.

Activitate 3.1 - Determinarea comportamentului fotochimic al nanostructurilor de grafen acoperite cu PDA utilizând investigații experimentale și teoretice combinate. Partea I: Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor structuri grafenice funcționalizate cu polidopamină.

Activitate 3.2 - Determinarea comportamentului fotochimic al nanostructurilor de grafen acoperite cu PDA utilizând investigații experimentale și teoretice combinate. Partea II: Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor structuri grafenice funcționalizate cu polidopamină.

Activitate 3.3 - Determinarea comportamentului fotochimic al nanostructurilor de TiO₂ acoperite cu PDA utilizând investigații experimentale și teoretice combinate. Partea I: Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor nanostructuri de TiO₂ funcționalizate cu polidopamină.

Activitate 2.4 - Determinarea comportamentului fotochimic al nanostructurilor de TiO₂ acoperite cu PDA utilizând investigații experimentale și teoretice combinate. Partea II: Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor nanostructuri de TiO₂ funcționalizate cu polidopamină.

Descrierea activității

Etapa prevăzută pentru perioada Ianuarie – Decembrie 2023 are ca scop studii experimentale și teoretice pentru determinarea comportamentului fotochimic a structuri polimerice pe bază de dopamină, respectiv de structuri analog a dopaminei adsorbite pe suprafețe de grafen și TiO₂.

I. Prepararea experimentală a suprafețelor de tip grafenă

Derivații de grafenă utilizați - oxidul de grafenă (GO) și oxidul de grafenă redus termic (trGO) - au fost preparați prin metode de sinteză optimizate în INCDTIM, cu rezultate reproductibile din punct de vedere morfologic și structural. Și anume: oxidul de grafenă s-a preparat conform unei proceduri Hummers modificată prin introducerea unei etape de pre-oxidare a grafitului, extrem de necesară pentru a asigura oxidarea completă a materialului de plecare. În urma celor două etape rezultă oxidul de grafit, care prin exfoliere în câmp de ultrasunete generează GO-ul utilizat pentru studiile din acest proiect. Grafena redusă a fost obținută prin tratarea termică în atmosfera de argon a GO, cu refacerea aproape completa a structurii aromatice de carbon. Grafena redusă nu este perfectă și prezintă anumite defecte de rețea, precum și atomi de oxigen reziduali. Vezi reprezentare schematică a preparării GO și trGO pe **Figura 1**.

Un avantaj al reducerii în atmosferă de argon este evitarea îngrămădirii straturilor de grafenă după re-aromatizare. Analiza morfologică (prin microscopie de transmisie – TEM, respectiv de baleiaj – SEM) a grafenelor astfel obținute prezintă foitele de grafenă încrețite, dar frumos separate (Vezi **Figura 2**).

În **figura 3** sunt prezentate difractogramele înregistrate pentru oxidul (GO) și trGO. Maximul de difracție de la 11.1° din spectrul oxidului de grafenă indică succesul reacției de oxidare, având în vedere că pentru grafit se

înregistrează unghiul de difracție la 26° . Introducerea grupărilor oxigenate explică mărirea distanței dintre straturi și conferă caracter hidrofil materialului, ușor dispersabil în medii apoase sau polare. În continuare, reducerea oxidului de grafenă duce la dispariția acestui maxim și apariția unuia la 24.0° , datorită micșorării distanței dintre foile de grafenă rezultate din îndepărtarea grupărilor funcționale cu oxigen. Baza largă a acestui maxim de difracție indică diminuarea numărului de straturi din cristalitele de grafene în urma exfolierii.

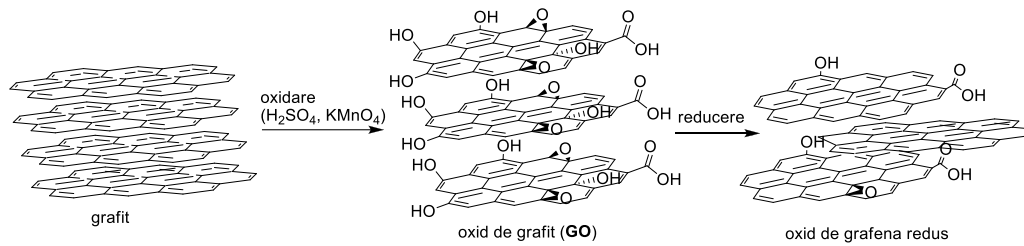


Figura 1. Reprezentare schematică a preparării GO și trGO.

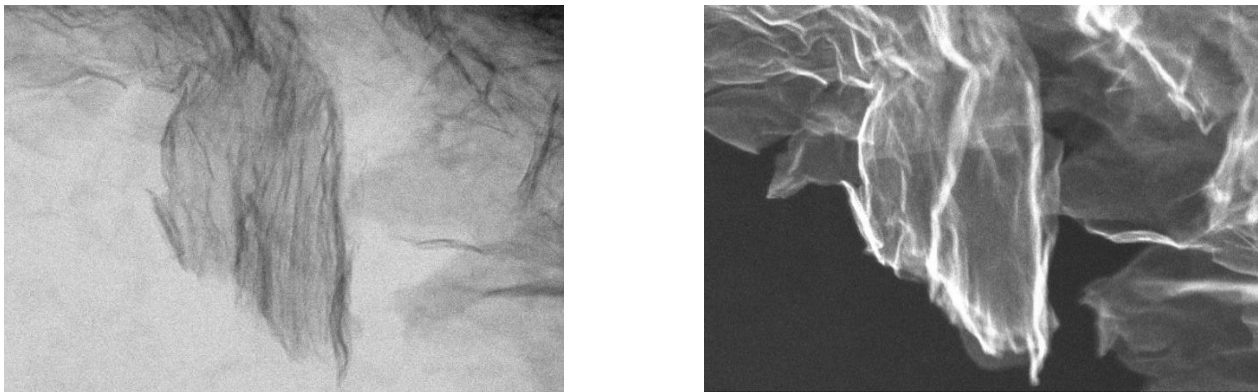


Figura 2. Imaginile TEM (stânga) și SEM (dreapta) ale oxidului de grafenă redus chimic termic.

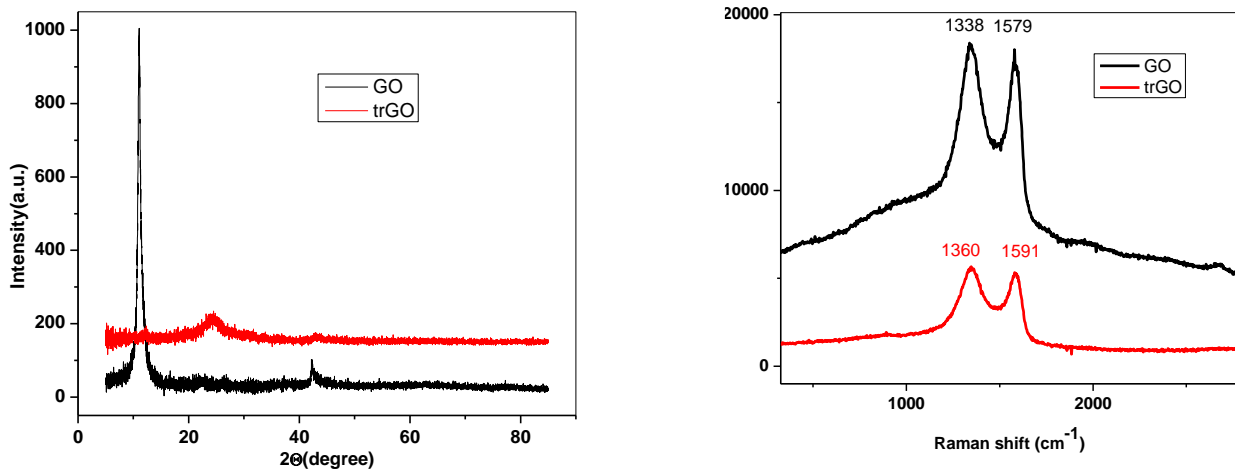


Figura 3. Spectrul XRD (stânga) și Raman (dreapta) pentru GO și trGO.

Benzile caracteristice ale grafenelor în spectrele Raman sunt banda D (la $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) și banda G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$). Banda D este asociată cu prezența defectelor structurale ale rețelei de carbon hibridizat sp^2 iar intensitatea acestei benzi crește cu creșterea numărului de straturi. Banda G este caracteristică tuturor materialelor de tip carbonic sp^2 . În spectrul GO se observă deplasări ușoare ale benzilor comparativ cu spectrul grafenei reduse. Banda D prezintă intensitate mai mare datorită defectelor induse în urma oxidării grafitului și a gradului mai mare de funcționalizare.

II. Prepararea experimentală a polidopaminei adsorbită pe substratul de tip grafenă și TiO_2

În vederea studiului proprietăților optice ale polidopaminei pe diferite substraturi spre exemplu TiO_2 , grafenă, grafenă redusă, am ținut cont de mai multe metode de polimerizare ale dopaminei. În această abordare am propus 3 metode

de sinteză: polimerizarea clasică în buffer TrisCl 10 mM, pH=8.5, polimerizarea în prezența NaOH 10 mM și polimerizarea în apă. Pentru fiecare proces s-au folosit un raport masic de 1:1, nanoparticule la dopamină, cu o concentrație de 2mg/ml în fiecare soluție. Timpul de polimerizare a fost diferit de la caz la caz, astfel pentru polimerizarea în TrisCl sau soluție NaOH a fost de 20 ore iar pentru cea în apă 7 zile. După fiecare timp particulele acoperite cu PDA au fost centrifugate și spălate cu apă și metanol în vederea eliminării din suspensie a materiilor prime nereacționate. Pentru studiul proprietăților optice după ultima centrifugare particulele au fost uscate în etuvă la 60° C timp de 24 ore. Ideea polimerizării în diferite condiții stă la baza favorizării anumitor grupări/unități din structura complexă a polidopaminei, astfel pentru polimerizarea în NaOH prezența grupărilor chinonice sau funcțiunii carboxil, obținându-se o structură mai dezordonată; pentru cea în Tris formarea inelului indolic și adărilor Michael sau bazelor Schiff iar pentru cea în apă o structură mai ordonată și echilibrată în tipurile de unități sau funcțiuni din structura materialului.

III. Spectrele de absorbție-emisie UV-Vis a polidopaminei adsorbită pe substratul de tip grafenă și TiO₂

Polidopamina (PDA) a fost obținută prin trei metode de sinteză: polimerizarea clasică în buffer TrisCl 10 mM, pH=8.5, polimerizarea în prezența NaOH 10 mM și polimerizarea în apă. Proprietățile optice ale polidopaminei obținute prin diferite metode au fost investigate folosind spectroscopia de absorbție UV-Vis. Au fost pregătite mai multe soluții de diferite concentrații pentru a verifica dacă spectrul de absorbție depinde de concentrația soluției, oferindu-ne eventual informații despre diferiți produși obținuți în timpul reacției de polimerizare. Astfel, a fost preparată o soluție stoc prin cântărirea a 2 mg de PDA și adăugarea a 2 mL de apă. Această concentrație a fost denumită c0. Soluția c1 a fost obținută luând 0,5 mL din soluția stoc, peste care s-au adăugat 2 mL de apă. Soluția c2 a fost obținută luând 0,3 mL din soluția stoc, peste care s-au adăugat 2 mL de apă, soluția c3 a constatat din 0,1 mL din soluția stoc, peste care s-au adăugat 2 mL de apă, iar soluția c4 a fost obținută din 0,04 mL din soluția stoc, peste care s-au adăugat 2 mL de apă.

Spectrele de absorbție UV-Vis caracteristice PDA sunt prezentate în figura 4. PDA obținută clasic a prezentat o absorbție largă care se întinde pe intervalul spectral 200-800 nm, cu un maxim în jurul valorii de 450 nm. PDA obținută în prezența NaOH a prezentat un spectru de absorbție care se extinde peste intervalul spectral 200-900 nm, prezentând o creștere a absorbției în zona spectrală UV cu formarea unor maxime la 288, 230 și 208 nm. Nu au fost observate modificări pentru niciuna dintre probele de PDA odată cu scăderea concentrațiilor soluțiilor.

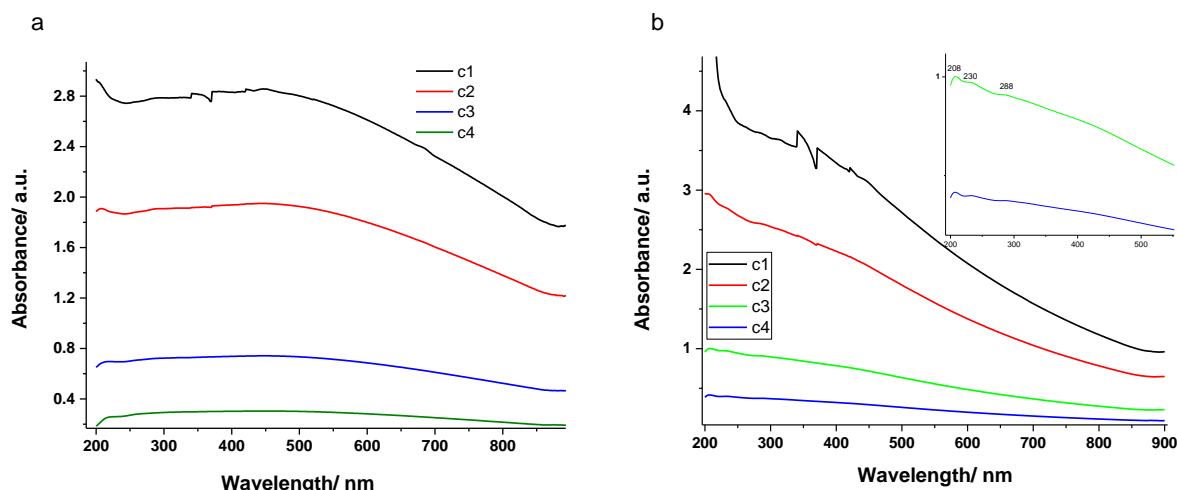


Figura 4. Spectrele de absorbție UV-Vis ale polidopaminei obținute clasic, utilizând TrisCl (a), respectiv în prezența NaOH (b), la diferite concentrații.

Emisia de fluorescență a ambelor probe de PDA a fost investigată în continuare în probe lichide, iar spectrele sunt prezentate în figura 5. PDA obținută prin polimerizarea clasică a fost excitată la 280 nm și a prezentat o emisie în jurul valorii de 340 nm (Fig. 5a). Soluția cea mai concentrată a prezentat cea mai slabă emisie de fluorescență. Intensitatea emisiei a crescut odată cu scăderea concentrației de PDA, atingând un maxim la concentrația c2. Spectrele de excitație obținute prin setarea emisiei la 340 nm au prezentat o bandă centrată la 286 nm. Maximul de excitație a prezentat o deplasare spre albastru odată cu scăderea concentrației de PDA, de la 298 nm, care a fost observat pentru soluția cea

mai concentrată, la 286 nm. Deplasarea poate fi legată de concentrația saturată de PDA în soluția c0. Banda Raman a apei la 3400 cm^{-1} poate fi, de asemenea, observată în spectrele de excitație la 304 nm.

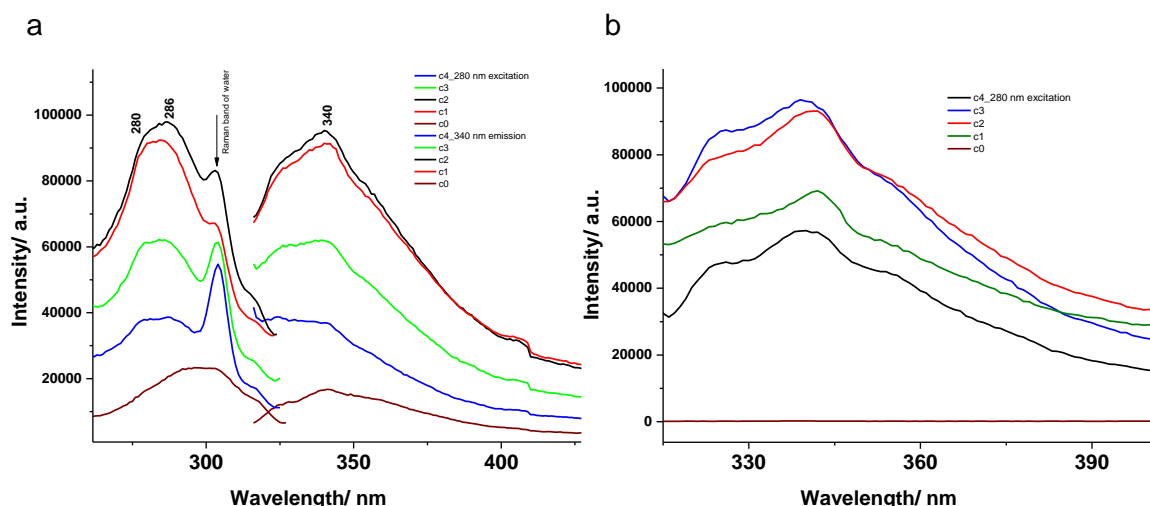


Figura 5. Spectrele de fluorescență de emisie și excitație caracterice PDA obținută prin polimerizarea clasică în buffer TrisCl (a), respective prin polimerizarea în prezența NaOH (b).

Proba de PDA obținută în prezența NaOH a fost, de asemenea, investigată prin spectroscopie de fluorescență. Spectrele de emisie sunt prezentate în Fig. 5b și arată o emisie de fluorescență redusă, cu spectre mai prost rezolvate și suprapuse cu benzi Raman caracteristice apei. În Fig. 5b sunt prezentate spectrele de emisie achiziționate în urma excitării la 280 nm și se observă o bandă largă, centrată în jurul valorii de 340 nm. Această probă de PDA nu a prezentat nicio emisie la cea mai mare concentrație, ceea ce indică faptul că o concentrație ridicată de PDA duce la stingerea emisie de fluorescență. Intensitatea emisie a crescut odată cu scăderea concentrației de PDA, atingând cea mai mare intensitate la concentrațiile c2 și c3.

DA și PDA pe suprafețe. Au fost investigate proprietățile optice ale nanoparticulelor de TiO_2 acoperite cu dopamină la diferite intervale de timp.

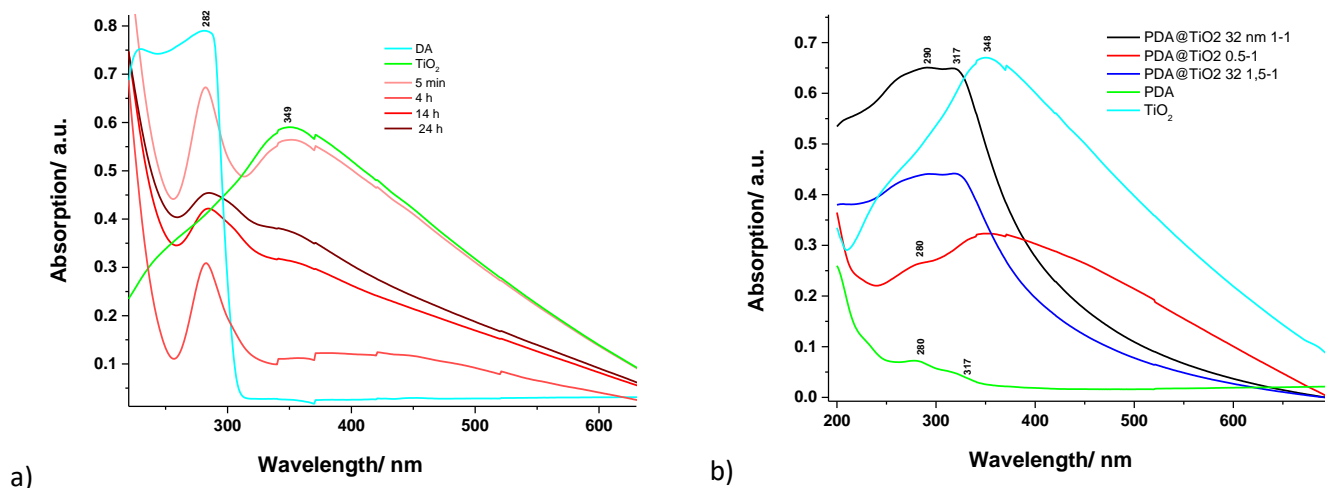


Figura 6. Spectrele de absorbție UV-Vis ale nanoparticulelor de TiO_2 acoperite cu dopamină și înregistrate la diferite momente de timp (a) și caracteristice polidopaminei depuse nanoparticule de TiO_2 (b).

Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 6 și arată o descreștere a benzii caracteristice nanoparticulelor de TiO_2 în timp, sugerând acoperirea cu dopamină. În schimb, în cazul acoperirii nanoparticulelor de TiO_2 cu PDA, s-au observat următoarele modificări, în funcție de raportul maselor PDA: nanoparticule de TiO_2 . Astfel la un raport de 0,5:1, compusul prezintă banda de absorbție caracteristică nanoparticulelor de TiO_2 , cu un umăr la 280 nm, caracteristic PDA. Crescând raportul la 1:1, respectiv 1,5:1, banda de la 280 nm se deplasează către 290 nm și crește banda de la 317 nm caracteristică PDA. Proprietățile optice caracteristice suprafețelor acoperite cu PDA au fost investigate prin spectroscopie

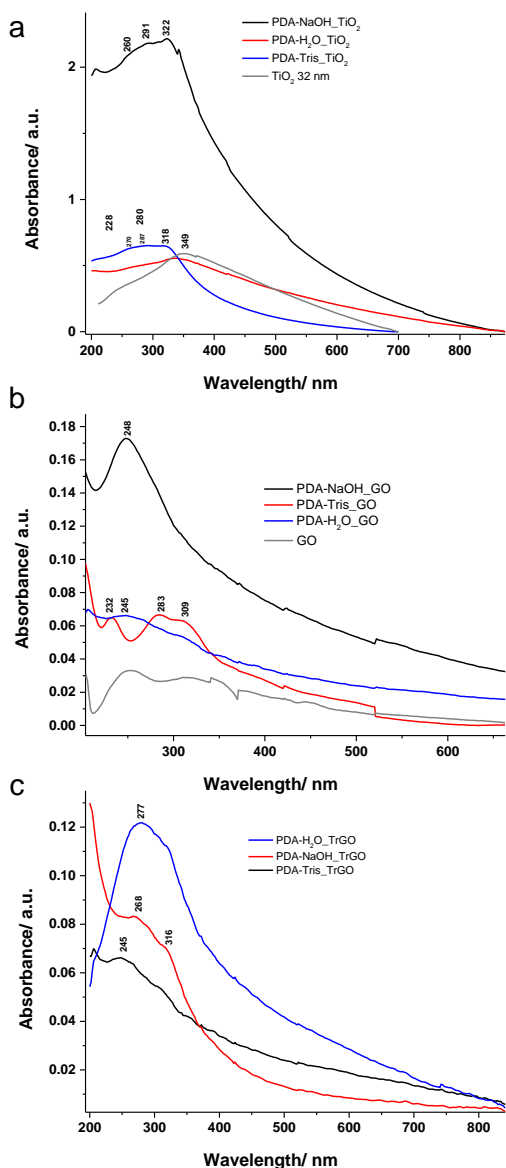


Figura 7. Spectre de absorbție UV-Vis caracteristice polidopaminei obținute prin cele trei metode de polymerizare și depuse pe diferite suprafețe (a) TiO_2 , (b) grafenă și (c) grafenă redusă.

pie de absorbție UV-Vis și sunt prezentate în Fig. 7. Spectrul de absorbție al nanoparticulelor de TiO_2 de 32 nm diametru prezintă o bandă largă ce acoperă domeniul UV și vizibil, cu un maxim la 349 nm. Nanoparticulele de TiO_2 acoperite cu PDA obținută în urma polymerizării în prezența NaOH (PDA-NaOH) prezintă o absorbție modificată, indicând un maxim la 322 nm și unul la 290 nm. Spectrul este similar răspunsului optic caracteristic nanoparticulele de TiO_2 acoperite cu PDA obținută prin polymerizarea clasică în buffer TrisCl (PDA-Tris). În schimb, nanoparticulele de TiO_2 acoperite cu PDA obținută prin polymerizarea în apă (PDA-apa) arată o bandă de absorbție similar nanoparticulelor de TiO_2 și deplasată către albastru, la 336 nm. De asemenea, se observă o bandă de intensitate mică în jurul valorii de 270 nm.

Grafena acoperită cu PDA-NaOH, respectiv grafena acoperită cu PDA-apa au prezentat o bandă de absorbție centrată în jurul valorii de 250 nm, în timp ce grafena acoperită cu PDA-Tris a prezentat două benzi la 283 și 309 nm. În cazul grafenei reduse acoperite cu cele trei tipuri de PDA, absorbția caracteristică fiecărui dintre cei trei compuși a fost mult redusă comparativ cu compoziții prezentate anterior. Grafena redusă acoperită cu PDA-apa a prezentat cea mai mare absorbție, cu o bandă la 277 nm. În cazul grafenei reduse acoperite cu PDA-NaOH s-a observat o bandă la 268 nm, iar grafena redusă acoperită cu PDA-Tris a prezentat o bandă la 245 nm.

Spectroscopia de fluorescență a fost utilizată și pentru investigarea diferitelor tipuri de suprafețe acoperite cu dopamină, respective polidopamină, însă nu s-au înregistrat spectre de fluorescență pentru aceste probe. Acest rezultat sugerează că acoperirea suprafețelor de tip nanoparticule de TiO_2 sau grafene cu PDA conduce la stingerea semnalului slab de fluorescență caracteristic unor probe de PDA, ca de exemplu cea obținută prin polymerizarea clasică în buffer TrisCl.

IV. Modelarea teoretică a moleculei dopamină adsorbită pe substratul de tip grafenă

Geometriile de echilibru a moleculelor de dopamină și dopamin-quinonă adsorbită pe substratul de tip grafenă și oxid de grafenă au fost determinate prin metoda teoriei funcționalei de densitate (DFT), folosind funcționala de schimb-corelație ωB97X^1 cu corecția empirică pentru dispersie în forma D3 a lui Grimme², utilizând setul de baze def2-TZVPP³. S-a luat în considerare aproximația RIJCOSX⁴, concepută pentru a accelera calculele de tip Hartree-Fock și DFT cu funcționale de schimb-corelație hibride, împreună cu setul de baze auxiliare Def2/J⁵ pentru fitarea componentei de tip Coulomb. Metodele teoretice și aproximațiile numerice menționate sunt implementate în suita de programe ORCA^{6,7,8}.

¹ J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 084106, **2008**.

² S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 154104, **2010**; Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao and J.-D. Chai, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**, 263–272, **2013**.

³ F. Weigend and R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 3297–3305, **2005**.

⁴ F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics*, **356**, 98–109, **2009**.

⁵ F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 1057 – 1065, **2006**.

⁶ F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science*, **8**, e1327, **2018**.

⁷ F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *Journal of Chemical Physics*, **152**, 224108, **2020**.

⁸ F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science*, **12**, e1606, **2022**.

Primul complex molecular analizat a fost construit utilizând o rețea de 7x3 inele aromatice policiclice reprezentând substratul de grafenă, respectiv molecula dopamină și forma ei quinonă. Forma spațială se poate vedea pe figurile 8a și 8b.

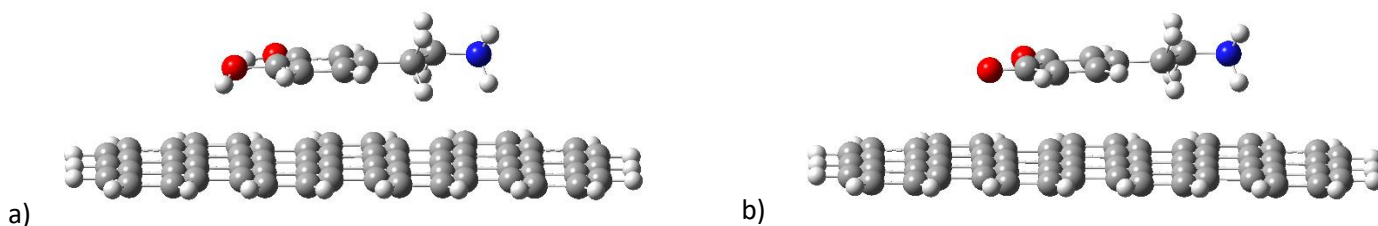


Figura 8. Configurația geometrică a adsorbției dopaminei și dopamin-quinonei pe suprafață de tip grafenă.

După cum se poate observa în figura 8, moleculele de dopamină și dopamin-quinonă stau în plan paralel cu suprafața aromatică, iar fragmentul mobil $-CH_2-CH_2-NH_2$ va rămâne fixat și ea pe suprafață. Distanța interatomică între planurile moleculelor și suprafață este în intervalul de 3.20 – 3.50 Å în cazul dopaminei și 3.13 – 3.50 Å în cazul dopamin-quinonă. După determinarea pozițiilor geometrice s-a trecut la determinarea spectrelor de absorbție UV-Vis folosind metoda DFT dependentă de timp (TD-DFT/ ω B97X-D3/def2-TZVPP). Spectrele teoretice sunt prezentate în Figura 9

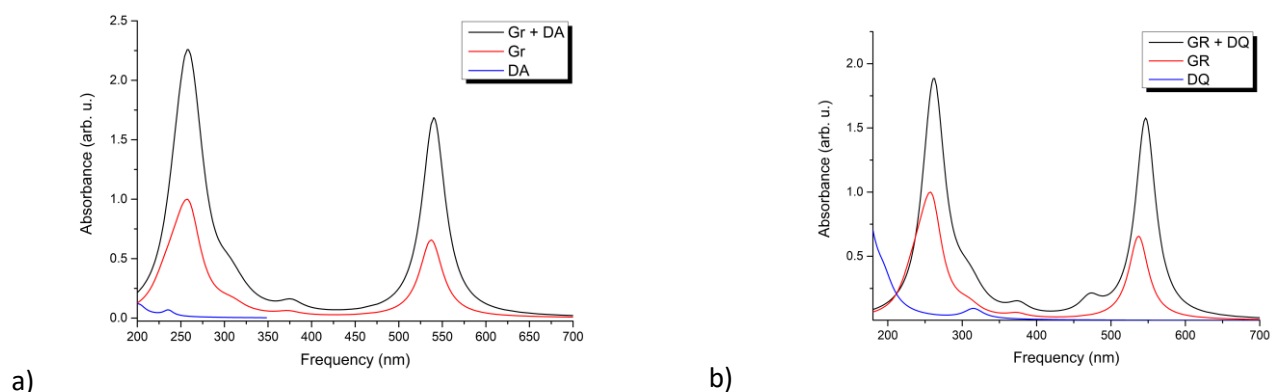


Figura 9. Spectrele de absorbție UV-Vis pentru complexele moleculare: a) Dopamină + grafenă, respectiv b) dopamin-quinonă + grafenă.

În regiunea spectrală 350 – 700 nm, spectrul de absorbție este dominată de contribuția grafenei care arată o absorbție intensă în jurul valorii 537 nm. Acest vârf de absorbție se datorează neomogenității structurilor inelare aromatice a suprafeței, prin care legăturile duble C=C sunt slăbite prin excitare. Amprele spectrale ale dopaminei și dopamin-quinonei se pot observa în domeniul spectral 200 – 350 nm, chiar dacă dopamin-quinona are stări electronice excitate și în intervalul de 350 – 530 nm, dar intensitatea acestor stări sunt foarte slabă și ele nu apar în spectrul de absorbție. Pentru a înțelege mai profund fenomenele fizice care apar în urma excitării stărilor electronice am analizat distribuția sarcinilor electronice induse de excitare. Chiar în starea fundamentală, datorită interacției intermoleculare între moleculă și substrat, există a migrațiune de sarcini între cele două. Așadar, în cazul dopaminei observăm un transfer de 0.068e de la dopamină la substrat, iar în cazul dopamin-quinonă această valoare este mai mică, de numai 0.031e.

Tabelul 1. Transferul de sarcină de electron între molecula dopamină și substrat în urma excitării electronice de la starea fundamentală în starea excitată a complexului dopamină + grafenă.

S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S₇	S ₈	S₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅
0.001	0.026	0.003	0.004	0.014	0.117	0.397	0.006	0.317	0.043	0.004	0.003	0.025	0.040	0.084
S₁₆	S ₁₇	S ₁₈	S ₁₉	S ₂₀	S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	S ₂₄	S ₂₅	S₂₆	S ₂₇	S ₂₈	S₂₉	S ₃₀
0.398	0.080	0.028	0.012	0.084	0.027	0.031	0.114	0.032	0.102	0.798	0.106	0.130	0.149	0.041

Analizând natura primelor 30 de stări electronice excitate se poate observa că în urma excitării în cazul unor stări electronice crește valoarea sarcinii transferate, între 0.3e – 0.8e, având cel mai intens în cazul S₀ → S₂₆ (vezi Tabelul 1 și 3). Direcția transferului este în fiecare caz de la molecula dopamină spre substratul de grafenă. În același timp, toate

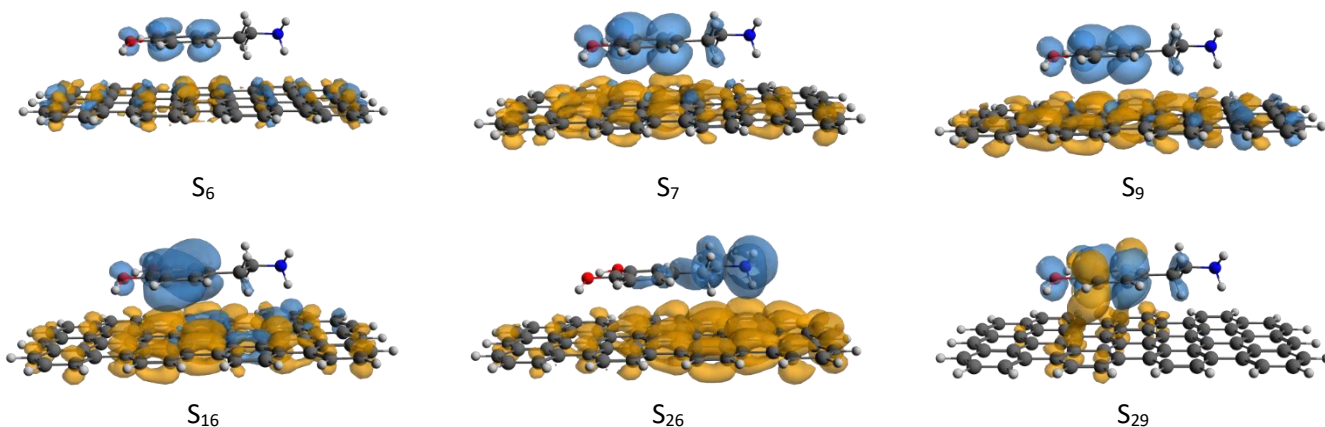
aceste stări electronice (S_7 , S_9 , S_{16} și S_{26}) sunt stări specifice complexului binar, ele nu pot fi observate în cazul subsistemelor individuale de dopamină sau substrat și se numesc stări de transfer de sarcină (sau în engleză *charge transfer state* or CT). Dacă analizăm natura tranzițiilor electroni prin tehnica "natural difference orbitals" sau (NDO), adică cum se modifică densitate de electroni în urma excitării, observăm că prima stare excitată a moleculei dopamină în cazul complexul binar va apare ca excitare $S_0 \rightarrow S_{29}$ la valoarea de 240 nm.

Tabelul 2. Transferul de sarcină de electron între molecula dopamin-quinonă și substrat în urma excitării electronice de la starea fundamentală în starea excitată a complexului dopamină-quinonă + grafenă.

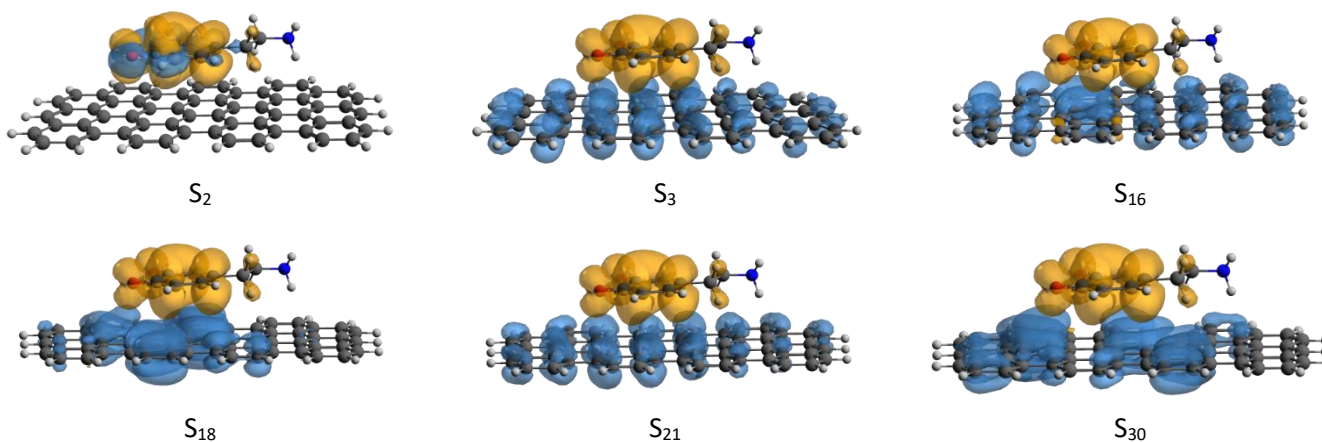
S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{14}	S_{15}
-0.034	0.050	-0.836	0.023	0.022	0.025	0.028	0.021	-0.024	0.000	0.050	0.021	0.000	0.000	0.014
S_{16}	S_{17}	S_{18}	S_{19}	S_{20}	S_{21}	S_{22}	S_{23}	S_{24}	S_{25}	S_{26}	S_{27}	S_{28}	S_{29}	S_{30}
-0.698	-0.084	-0.756	-0.048	0.018	-0.799	0.035	-0.015	0.053	0.014	0.014	0.020	0.029	0.015	-0.749

Analizând natura primelor 30 de stări electronice excitate se poate observa că în urma excitării în cazul unor stări electronice valoarea sarcinii transferate este între $-0.84e$ și $+0.05e$, având cel mai intens în cazul $S_0 \rightarrow S_3$ (vezi Tabelul 2 și 4). Dar comparativ cu dopamină adsorbită pe suprafața de grafenă în cazul acesta avem majoritatea transferurilor de sarcină de pe substrat la dopamin-quinonă. Cele mai semnificative tranziții electronice sunt: S_3 , S_{16} , S_{18} , S_{21} și S_{30} . Trebuie menționat faptul că deja în starea fundamentală din cauza adsorbției există un transfer de sarcină între moleculă și substrat care în cazul moleculei de dopamină este $0.068e$, iar pentru dopamin-quinonă este de $0.031e$.

Tabelul 3. Orbitali NDO pentru tranzițiile electronice de tip CT în urma excitării electronice de la starea fundamentală în starea excitată a complexului dopamină + grafenă.



Tabelul 4. Orbitali NDO pentru tranzițiile electronice de tip CT în urma excitării electronice de la starea fundamentală în starea excitată a complexului dopamină + grafenă.



Culoarea albastră reprezintă pe acei orbitali de unde electronul a fost excitat și a rămas o densitate mai slabă de electroni, iar culoarea portocaliu reprezintă orbitali unde electronul excitat s-a deplasat și astfel se creează o densitate mai mare de electroni față de configurația stării fundamentale. În cazul dopamin-quinonei observăm că starea S_2 ar fi

o excitare localizată pe moleculă fără nici o contribuție a substratului și care ar fi a doua stare excitată a moleculei dopamin-quinonă care în cazul complexului binar apare tot ca excitare $S_0 \rightarrow S_2$ dar la valoarea de 376.7 nm (care apare în forma moleculei izolată la valoarea de 327.0 nm).

În continuare am analizat procesul de relaxare a stărilor electronice excitate. Pentru acesta am optimizat geometria complexului binar moleculă – substrat pentru fiecare stare electronică de interes, adică cele cu caracter CT sau excitare locală a moleculei adsorbită pe suprafață în cazul celor două structuri moleculă – substrat folosind metoda TD-DFT/ ω B97X-D3/def2-TZVPP. Aceste stări electronice sunt: S_3 , S_7 , S_9 , S_{16} , S_{26} și S_{29} în cazul moleculei de dopamină și S_2 , S_3 , S_{16} , S_{18} , S_{21} și S_{30} pentru dopamin-quinonă. Trebuie precizat faptul că pentru a păstra caracterul de grafenă a substratului, atomi de carbon din substrat au fost considerate fix, am relaxat numai molecula și poziția moleculei față de substrat.

DA – S_7 : Pe durata procesului de relaxare ordinea stării electronice excitate nu s-a modificat, starea finală a rămas tot S_7 . Valoarea transferului de sarcină s-a modificat semnificativ prin diminuare la $0.250e$ față de $0.397e$ cât era în cazul excitării verticale, iar distanța interatomică între planurile moleculelor și suprafață este în intervalul de 3.11 – 3.50 Å, s-a observat o mică apropiere a grupărilor OH de suprafață.

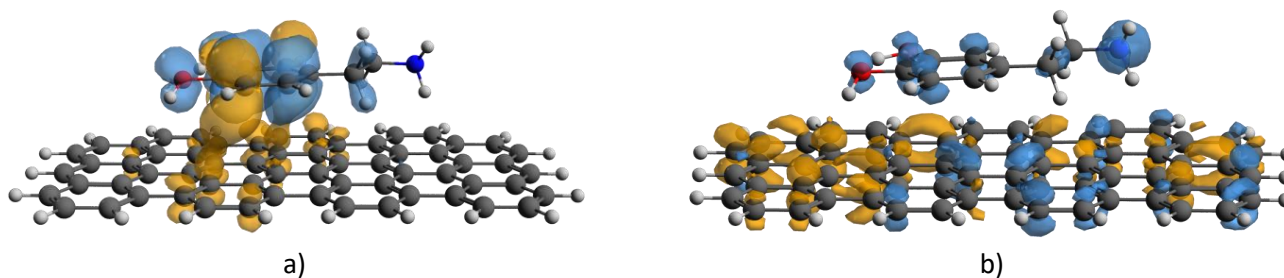
DA – S_9 : Față de cazul precedent, pe durata procesului de relaxare, starea finală este S_3 , iar valoare transferului de sarcină a scăzut de la $0.317e$ la $0.064e$. Media distanțelor interatomice rămân în același interval, numai atomul de hidrogen a grupării OH va orienta mai puternic spre suprafață.

DA – S_{16} : După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S_5 , valoarea transferului de sarcină crește de la $0.398e$ la $0.628e$, iar media distanțelor interatomice rămâne în același interval față de cel obținut în cazul stării fundamentale.

DA – S_{26} : După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S_{19} , valoarea transferului de sarcină scade de la $0.798e$ la $0.291e$, iar media distanțelor interatomice rămâne în același interval față de cel obținut în cazul stării fundamentale.

DA – S_{29} : După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S_{26} , valoarea transferului de sarcină crește puțin de la $0.149e$ la $0.271e$, iar media distanțelor interatomice rămâne în același interval față de cel obținut în cazul stării fundamentale. În schema de excitare verticală această stare electronică a fost identificat ca fiind foarte asemănător cu S_1 a moleculei de dopamină, dar după relaxare ea devine mai degrabă o stare de tip CT (vezi tabelul 5).

Tabelul 5. Orbitali NDO pentru tranziția electronică S_{29} : a) în cazul excitării verticale și b) după relaxarea pe substrat.

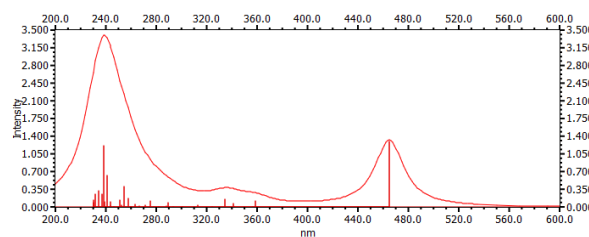
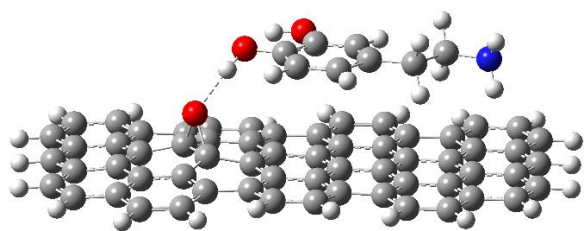


DQ – S_3 : După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S_1 , valoarea transferului de sarcină crește puțin de la $-0.836e$ la $-0.737e$, iar media distanțelor interatomice scade cu aproape 0.20 Å față de cel obținut în cazul stării fundamentale.

DQ – S_{16} : După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S_{14} , valoarea transferului de sarcină crește puțin de la $-0.698e$ la $-0.324e$, iar media distanțelor interatomice scade cu aproape 0.10 Å față de cel obținut în cazul stării fundamentale.

În general se poate spune că prin procesul de relaxare a stărilor electronice excitate unde moleculele adsorbite au o contribuție nivelele energetice scad, uneori chiar până la prima stare excitată, valoare sarcinilor transferate în mare parte a cazurilor scad, dar am găsit cazuri în care ele au crescut. Moleculele de dopamină și dopamin-quinonă se apropie de suprafață. Am observat un comportament total diferit în ceea ce privește transferul de sarcină, în cazul dopaminei avem un transfer preponderent de la moleculă la suprafață, iar în cazul dopamin-quinonă direcția transferului este inversă. Pentru modelarea cazului oxidului de grafenă am considerat un atom de oxigen legat în forma epoxy cu doi atomi de carbon și o eventuală legătură de hidrogen a fragmentului OH a dopaminei cu acest oxigen.

Tabelul 6. Modelul de dopamină adsorbită pe suprafața oxidului de grafenă, respectiv spectrul de absorbție UV.



Distanța interatomică între planul moleculei și suprafața oxidului de grafenă este în intervalul de 3.30 – 3.50 Å, iar distanța O...H este de 1.8 Å.

Totodată s-a calculat și timpul de viață a primei stări electronice relaxate pentru dopamină + grafenă. Valoarea obținută este de 1.18 ns care este puțin mai rapid decât valoarea obținută pentru dopamina izolată (3.16 ns)⁹.

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele etapei au fost prezentate în cadrul unor conferințe internaționale: **i)** International Congress of Quantum Chemistry (ICQC2023); 26 Junie – 1 Iulie 2023 în Bratislava, Slovacia sub forma unui poster intitulată *“Intermolecular-type conical intersections in benzene and catechol dimers”*; **ii)** European Conference on Computational and Theoretical Chemistry (EuChemS CompChem 2023); 27 – 31 August 2023 în Thessaloniki, Grecia sub forma unui poster intitulată *“Intermolecular-type conical intersections in benzene and catechol dimers”*; **iii)** 14th International Conference "Processes in Isotopes and Molecules – PIM 2023"; 19 – 22 Septembrie 2023 în Cluj-Napoca, România sub forma unei prezentări orale intitulată *“Polydopamine photochemical behavior under UV irradiation”*; **iv)** 17th International Conference of Physical Chemistry – ROMPHYSICHEM-17; 25 – 27 Septembrie 2023 în București, România sub forma unei prezentări orale intitulată *“Radiationless relaxation pathways in molecular dimers”*, respective **v)** International Conference on Advanced Scientific Computing – ICASC2023; 18 – 20 Octombrie 2023 în Cluj-Napoca, România sub forma unei prezentări orale intitulată *“Molecular Modelling of Photochemical Properties in Molecules and Supramolecular Assemblies”*. Totodată în perioada Ianuarie – Noiembrie 2023 au fost elaborate și trimise spre publicare trei articole ISI din prima și a doua cuartilă JCR (Q1 și Q2) a bazei de date Web of Science: **i)** A. Bende, A.-A. Farcaș: *“Intermolecular-type conical intersections in benzene dimer”*, International Journal of Molecular Science, Vol. 24, Iss. 3, Art. № 2906, (2023) având factorul de impact de 5,600 (Q1). **ii)** A.-A. Farcaș, A. Farcaș, A. Bende: *“Assessment of the performance of DFT functionals in competition between the weakly coordinating metal and halogen bonds”*, trimis spre publicare în Journal of Physical Chemistry A având factorul de impact de 2,900 (Q2). **iii)** A.-A. Farcaș, A. Bende: *“Theoretical insights into dopamine photochemistry on graphene surfaces”*, Physical Chemistry Chemical Physics, având factorul de impact de 3,300 (Q1). Este în curs de elaborare o altă lucrare intitulată *“Polydopamine photochemical behavior under UV irradiation”* și care va fi trimis spre publicare în revista *Molecules* având factorul de impact de 4,927.

Rezumatul etapei:

- ✓ Au fost preparate prin tehnici experimentale suprafețe de tip grafenă, oxid de grafenă și oxid de grafenă redus termic prin metoda optimizată în INCDTIM, respectiv s-a pus în evidență prin spectroscopie RAMAN caracteristicile spectrale ale acestor suprafețe;
- ✓ Au fost preparate prin tehnici experimentale structuri de polidopamină adsorbită pe diferite suprafețe grafenice, respectiv TiO₂;
- ✓ Au fost măsurate spectrele de absorbție-emisie UV-Vis a polidopaminei adsorbită în trei medii diferite de solvent. Spectrele de absorbție UV-Vis caracteristice se întind pe intervalul spectral 200-900 nm, prezentând o creștere a absorbției la 288, 230 și 208 nm, iar ele rămân același și cu scăderea concentrațiilor soluțiilor.
- ✓ Au fost măsurate spectrele de absorbție-emisie UV-Vis a polidopaminei adsorbită pe substratul de tip grafenă și TiO₂ în trei medii diferite de solvent. Spectrele de absorbție UV-Vis caracteristice arată modificări semnifica-

⁹A. Falamaș, A. Petran, A.-M. Hada, A. Bende, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 5483, 2022.

tive în intervalul spectral de 200 – 350 nm cauzate de diferitele medii de solvent folosite în preparare. Nu s-au înregistrat spectre de fluorescență fapt care sugerează că acoperirea suprafețelor de tip nanoparticule de TiO₂ sau grafene cu PDA conduce la stingerea semnalului slab de fluorescență caracteristic unor probe de PDA;

- ✓ Prin calcule teoretice de tip DFT și TDDFT s-a obținut geometriile structurilor binare moleculă – suprafață și s-a determinat spectrele de absorbție UV-Vis ale acestora. S-a observat că pe lângă tranzițiile electronice localizate pe molecule sau pe suprafețe apar tranziții de tip transfer de sarcină caracteristic numai structurii binare. S-a pus în evidență faptul că moleculele de dopamină și dopamin-quinonă au comportamente diferite în ceea ce privește fenomenul de transfer de sarcină, în primul caz avem un transfer de la moleculă la suprafață, iar în ultimul caz transferul arată o direcție total opusă. S-a demonstrat că relaxarea stărilor electronice a moleculei pe suprafață reduce intensitatea transferului de sarcină;

Publicații

(Ianuarie – Decembrie 2023)

Articole ISI:

1. A. Bende, A.-A. Farcaș: "*Intermolecular-type conical intersections in benzene dimer*", **International Journal of Molecular Science**, Vol. 24, Iss. 3, Art. № 2906, (2023). [DOI](#) (IF 2020 = 5.600; Quartilă JCR: Q1).
2. A.-A. Farcaș, A. Farcaș, A. Bende: "*Assessment of the performance of DFT functionals in competition between the weakly coordinating metal and halogen bonds*", **Journal of Physical Chemistry A** (IF 2022 = 2.900; Quartilă JCR: Q2), (2023). – trimis spre publicare.
3. A.-A. Farcaș, A. Bende: "*Theoretical insights into dopamine photochemistry on graphene surfaces*", **Physical Chemistry Chemical Physics** (IF 2022 = 3.300; Quartilă JCR: Q1), (2023). – trimis spre publicare.

Conferințe:

1. International Congress of Quantum Chemistry (ICQC2023); 26 June – 1 July 2023 in Bratislava, Slovakia; **Poster presentation:** A. Bende: "*Intermolecular-type conical intersections in benzene and catechol dimers*". ([PDF](#))
2. European Conference on Computational and Theoretical Chemistry (EuChemS CompChem 2023); 27 – 31 August 2023 in Thessaloniki, Greece; **Poster presentation:** A. Bende: "*Intermolecular-type conical intersections in benzene and catechol dimers*". ([PDF](#))
3. 14th International Conference "Processes in Isotopes and Molecules – PIM 2023"; 19 – 22 September 2023 in Cluj-Napoca, Romania; **Oral presentation:** A. Petran, A. Falamaș, A.-A. Farcaș and A. Bende: "*Polydopamine photochemical behavior under UV irradiation*" ([PDF](#))
4. 17th International Conference of Physical Chemistry – ROMPHYS-CHEM-17; 25 – 27 September 2023 in Bucharest, Romania; **Oral presentation:** A. Bende and A.-A. Farcaș: "*Radiationless relaxation pathways in molecular dimers*" ([PDF](#))
5. International Conference on Advanced Scientific Computing – ICASC2023; 18 – 20 October 2023 in Cluj-Napoca, Romania; **Oral presentation:** A. Bende and A.-A. Farcaș: "*Molecular Modelling of Photochemical Properties in Molecules and Supramolecular Assemblies*" ([PDF](#))

Director proiect,

Dr. Attila Bende

