

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

privind implementarea proiectului PN-III-P4-ID-PCE-2020-0770 pentru perioada ianuarie 2021 – 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

Pagina web: <https://www.itim-cj.ro/PNCID/photopolydopa/>

1. Principalele obiective științifice ale proiectului

Proiectul PHOTOPOLYDOPA încearcă să ofere o descriere detaliată a comportamentului fotochimic în cazul complexilor supramoleculari pe bază de PDA, utilizând tehnici avansate de spectroscopie cu rezoluție în timp și metode teoretice de nivel înalt. Considerăm că aceste rezultate pot fi foarte utile, deoarece oferă o interpretare globală a comportamentului fotochimic al nanostructurilor pe bază de PDA, iar aceste informații pot fi folosite pentru a compila noi materiale pe bază de PDA care să exploateze proprietățile fotochimice ale PDA.

2. Etapele de realizare a proiectului, obiectivele prevăzute și realizate

Etapa 1 - Comportamentul fotochimic al dopaminei și ale oligomerilor pe bază de dopamină.

Obiectiv 1. Fotochimia dopaminei și a oligomerilor săi

Activitate 1.1 - Studiu de literatura referitor la progresele obținute în legătură cu performanța noilor metode teoretice în a descrie stările electronice excitate.

Activitate 1.2 - Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate pentru molecula dopamină.

Activitate 1.3 - Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate pentru molecula dopamină.

Activitate 1.4 - Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate pentru diferite oligomeri cu unități de bază de dopamină sau structuri analog al acestuia.

Activitate 1.5 - Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate pentru diferite oligomeri cu unități de bază de dopamină sau structuri analog al acestuia.

Obiectivele realizate: În această etapă au fost realizate studii experimentale utilizând spectroscopie convențională UV-Vis de absorbție și fluorescență, respectiv spectroscopie rezolvată în timp pentru determinarea timpilor caracteristici de viață a stărilor excitate pentru moleculele de dopamină și dopamin-q-quinonă prevăzute în activitățile 1.2 și 1.4. Concomitent au fost demarate o serie de studii teoretice legate de configurația geometrică, proprietățile de absorbție și emisie (fluorescență),

respectiv timpul de viață a primei stări excitate la dopamina normală, a zwitterionului dopaminei, respectivă a stărilor protonate și deprotonate al dopaminei prevăzute în activitățile 1.1, 1.3 și 1.5. Rezultatele au fost publicate în doua articole cotate ISI: i) A.-A. Farcaș, V. Toșa and A. Bende: "Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology - section Nanobiotechnology* (IF 2022 = 5.7; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 9, Art. No 806415 \(2022\)](#) în care au fost testate performanțele unor funcționale de schimb-corelație definite în cadrul teoriei funcționalelor de densitate (DFT), respectiv metodele specifice pentru determinarea geometriilor de intersecție conică; ii) A. Petran, A. Falamaș, A.-M. Hada and A. Bende: "Dopamine photochemical behavior under UV irradiation", *International Journal of Molecular Science* (IF 2022 = 5.6; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 23\(9\), Art. No 5483 \(2022\)](#) în care au fost prezentate rezultatele experimentale și teoretice referitor la configurația geometrică, proprietățile de absorbție și emisie (fluorescență), respectiv timpul de viață a primei stări excitate la dopamina normală, a zwitterionului dopaminei, respectivă a stărilor protonate și deprotonate al dopaminei.

Etapa 2 - Comportamentul fotochimic al dopaminei și ale oligomerilor pe bază de dopamină.

Obiectiv 2. Fotochimia analogilor de polidopamină și a agregatelor sale de tip clustere

Activitate 2.1 - Analiza experimentală prin tehnici de spectroscopie rezolvată în timp a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a polidopaminei agregate în forme complexe.

Activitate 2.2 - Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a polidopaminei agregate în forme complexe.

Activitate 2.3 - 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 polimerice agregate în forme complexe pe baza de structuri analog a polidopaminei.

Activitate 2.4 - Modelări teoretice a proprietăților de absorbție, de fluorescență, respectiv timpii caracteristici de viață a stărilor excitate a unor structuri polimerice agregate în forme complexe pe baza de structuri analog a polidopaminei.

Obiectivele realizate: În această etapă, în special s-a pus un accent important pe influenței efectelor de agregare asupra proprietăților de absorbție și emisie (fluorescență), respectiv timpul de viață a primei stări excitate. Una dintre efectele cele mai importante al agregării este lipsa emisii radiației, adică a fluorescenței în dopamină sau polidopamină în forma agregată datorită relaxării rapide prin canalele neradiative. Din acest punct de vedere s-a demarat studii teoretice și experimentale legată de relaxarea neradiativă în molecule de catechol (sau catechină) și benzen prevăzute în activitățile 2.1 - 2.4. În cazul moleculei de catechol (un analog al dopaminei), care include numai gruparea benzenică și cele două fragmente OH aflată și în formula moleculei de dopamină, s-a constatat că deprotonarea uneia dintre fragmentele OH și transferul de proton de la celălalt fragment OH la cel protonat poate să genereze o geometrie specială numită geometrie de intersecție conică prin care prima stare electronică excitată ajunge foarte rapid (≈ 10 ps) înapoi în starea fundamentală. Totodată, atât în cazul moleculei de catechol cât și pentru benzen s-a identificat structuri dimerice specific geometriei de intersecție conică prin care prima stare electronică excitată ajunge foarte rapid înapoi în starea fundamentală. Aceste rezultate sunt de o importanță deosebită deoarece **au fost demonstrate în premieră** existența unor structuri dimerice (datorată efectelor de agregare) care pot forma configurații geometrice de tipul intersecției conice. Rezultatele au fost publicate în doua

articole cotate ISI: i) A. Bende, A.-A. Farcaș, A. Falamaș, A. Petran: „New insight to the catechol photochemistry: The role of different monomer and dimer configurations in radiationless decay of S1 electronic excited state”, *Physical Chemistry Chemical Physics* (IF 2022 = 3.3; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 24\(47\), 29165 – 29175 \(2022\)](#) în care au fost prezentate rezultate referitoare la relaxarea neradiativă indusă prin transfer de proton în monomerul de catechol, respectiv relaxare neradiativă indusă de agregare în dimerul de catechol, ii) A. Bende, A.-A. Farcaș: "Intermolecular-type conical intersections in benzene dimer", *International Journal of Molecular Science* (IF 2022 = 5.600; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 24, Iss. 3, Art. No 2906, \(2023\)](#).

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

Obiectiv 3. Fotochimia grafenei și a nanostructurilor 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 3.4 - 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.

Obiectivele realizate: În această etapă au fost realizate studii experimentale și teoretice în vederea elucidării comportamentului fotochimic a dopaminei și a polidopaminei adsorbită pe suprafețe de tip grafenă, respectiv dioxid de titan. În prima fază au fost realizate suprafețe de tip nanoparticule de grafenă, respectiv oxizi de grafenă care a fost urmată de procedeul chimic de depunere a moleculei dopamină și a polidopaminei pe aceste suprafețe special preparate. Pentru structurile de nanoparticule de tip grafenă sau oxid de grafenă funcționalizat cu polidopamină au fost studiate proprietățile de absorbție și emisie (fluorescență) prevăzute în activitatea 3.1. În a doua fază au fost realizate prin procese chimice de polimerizare și de depunere pe suprafețe nanoparticule de tip TiO₂ funcționalizate cu polidopamină, respectiv au fost studiate proprietățile de absorbție și emisie (fluorescență) prevăzute în activitatea 3.3. Studiile teoretice s-a axat pe înțelegerea fenomenului de relaxare a stării excitate a moleculei dopamină adsorbită pe suprafață de tip grafenă sau oxid de grafenă (aici s-a considerat legarea în forma epoxy a oxigenului de doi atomi de carbon din grafenă. Au fost descrise fenomene specifice complexului binar, cum ar fi: efectele de transfer de sarcină indusă de radiație, relaxarea stărilor electronice excitate de tipul transfer de sarcină între dopamină și suprafață, respectiv timpul de viață a primei stări excitate ale dopaminei adsorbită pe suprafața

grafenei prevăzute în activitatea 3.2. Realizarea activității prevăzută în activitatea 3.4 a întâmpinat dificultăți din cauza complexității structurii electronice a nanoparticulelor de TiO₂. Inițial s-a considerat un model similar ca și cel prevăzut în cazul grafenei, adică un strat 2D, dar structura electronică a acestui model 2D are diferențe semnificative față de cel cunoscut pentru forma tridimensională de tip solid a TiO₂-ului. Pe de altă parte, pentru un sistem de tip solid, aplicarea teoriei de tip TDDFT standard pe baza răspunsului linear pentru a determina stările electronice excitate este imposibil din cauza structurii electronice de tip bandă specific sistemelor cu proprietăți structurale periodice și ca atare a fost necesar o reexaminare a modelului teoretic. Soluția finală este aplicarea metodei TDDFT în timp real (Real time TDDFT sau RT-TDDFT) implementat în programul Octopus, dar care necesită timp și capacitate de calcul foarte ridicat cu care din păcate nu s-a putut încadra în termeni de timp prevăzut în etapa a 3-a de implementare. Aceste calcule vor fi continuate în anul 2024. Rezultatele au fost trimise spre publicare în două articole cotate ISI: i) A.-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) în care sunt studiate performanțele unor funcționale de schimb-corelație în cazul special al interacției intermoleculare între o moleculă și un substrat molecular (în cazul concret inelul de porfirină), ii) 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) în care sunt studiate comportamentul fotochimic a dopaminei pe substratul de tip grafenă.

3. Impactul estimat al rezultatelor obținute

Rezultatele obținute în cadrul proiectului au adus numeroase elemente de originalitate și inovație în raport cu stadiul actual al cunoașterii din domeniul fotochimiei în general și din domeniul specific fotochimiei dopaminei, respectiv polidopaminei. A fost caracterizat într-o manieră unică și detaliată comportamentul fotochimic a dopaminei în funcție de starea protonată, adică forma naturală, zwitterionică, grupare amină protonată, respectiv gruparea hidroxil deprotonată cât și în funcție de pH-ul mediului înconjurător folosind tehnici spectroscopice experimentale și modele teoretice de înaltă precizie. Prin aceste studii teoretice au fost reproduse spectrele de absorbție și de emisie (sau fluorescență) obținute prin tehnici experimentale, respectiv au fost determinate timpii de viață a stării electronice excitate pentru cele patru specii protonate. Rezultatele au fost publicate în revista *International Journal of Molecular Science* (IF 2022 = 5.6; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 23\(9\), Art. No 5483 \(2022\)](#) care a acumulat deja un număr de 5 citări în cursul anului 2023. Considerăm că rezultatele publicate vor fi date de referință pentru cercetători care vor studia diferite proprietăți fotochimice a dopaminei prin tehnici de spectroscopie UV-Vis.

Un alt rezultat pe care o considerăm ca fiind foarte importantă din domeniu este interpretarea științifică oferită pentru relaxarea neradiativă a moleculei de catechol (un sistem molecular analog cu dopamina) prin procesul de transfer de proton între grupările hidroxil, canal de relaxare care până în prezent nu au fost propusă în literatura științifică de specialitate. Le fel de importante sunt rezultatele referitoare la existența unor structuri dimerice cu geometrii speciale corespunzător intersecțiilor conice prin care starea electronică excitată se relaxează neradiativ ajungând în starea electronică fundamentală. Acest fenomen a fost exploatat mult mai profund în cazul unor structuri dimerice ale benzenului prin care a fost demonstrat în premieră faptul că relaxarea neradiativă a stărilor electronice excitate sunt mult mai favorabile energetic decât prin acele configurații unde numai unul dintre monomeri suferă deformări structurale. Tot în premieră, ele au fost numite

intersecții conice de tip dimer. Rezultatele au fost publicate în revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (IF 2022 = 3.3; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 24\(47\), 29165 – 29175 \(2022\)](#), respectiv *International Journal of Molecular Science* (IF 2022 = 5.6; Quartilă JCR: Q1), [Vol. 24, Iss. 3, Art. No 2906, \(2023\)](#).

Un alt subiect foarte important o constituie înțelegerea cât mai profundă a procesului de relaxare a stărilor excitate a unei molecule adsorbită pe un substrat cum ar fi grafena sau dioxidul de titan. În cazul de față nu cunoaștem exact mecanismul de transfer al energiei sau a sarcinii excitate între moleculă și substrat. Considerăm că rezultatele trimise spre publicare în revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (IF 2022 = 3.3; Quartilă JCR: Q1) vor da explicații detaliate despre acest fenomen și va fi apreciată de comunitatea științifică.

4. Rezultatele științifice

În cadrul raportului vom prezenta rezultatele științifice obținute pentru:

1. Fotochimia dopaminei și a oligomerilor săi

- i. Investigarea experimentală a comportamentului fotochimic a dopaminei, respectiv a dopaminei-q-quinonă: determinarea spectrelor experimentale de absorbție – emisie a dopaminei și a timpilor de viață a fluorescenței;
- ii. Investigarea teoretică a comportamentului fotochimic a dopaminei, respectiv a dopaminei-o-quinonă: determinarea spectrelor teoretice de absorbție – emisie a dopaminei și a timpilor de viață a fluorescenței;

2. Fotochimia analogilor de polidopamină și a agregatelor sale

- i. Efecte de inomogenitate și de agregare: determinarea influenței efectelor de agregare în spectrul de absorbție – emisie a polidopaminei;
- ii. Investigarea structurilor polimerice agregate: determinarea geometriei în forma trimerică și efectele unităților monomere asupra spectrelor de absorbție – emisie;
- iii. Efecte de relaxare neradiativă: Determinarea geometriilor de tip dimer pentru intersecțiile conice în cazul moleculelor de catecol și benzen.

3. Fotochimia grafenei și a nanostructurilor de TiO₂ funcționalizate cu polidopamină.

- i. Prepararea experimentală a complexilor moleculă – suprafață: realizarea experimentală a suprafețelor de tip grafenă, respectiv realizarea complexilor polidopaminei adsorbită pe substratul de tip grafenă și TiO₂;
- ii. Determinarea spectrelor experimentale de absorbție-emisie UV-Vis a polidopaminei adsorbită pe substratul de tip grafenă și TiO₂;
- iii. Determinarea geometriilor de dopamină și dopamin-quinonă adsorbită pe substratul de grafenă;

4.1 Investigarea experimentală a comportamentului fotochimic a dopaminei, respectiv a dopaminei-q-quinonă

Spectrele de emisie și excitare caracteristice unei soluții apoase concentrate de dopamină (10 mg dopamină în 10 ml H₂O) sunt prezentate în Fig. 4a. Spectrele de emisie prezintă un maxim la 317 nm, iar spectrul de excitare prezintă două maxime la 264 și 290 nm.

În continuare am urmărit să investigăm polimerizarea dopaminei în prezența unei cantități mici de NaOH și iradierea probei la 264 nm. Pentru aceasta, din soluția apoasă de dopamină s-au colectat 150 μl peste care s-au adăugat 45 μl NaOH 0.05M și spectrele de emisie au fost înregistrate în aceleași condiții imediat după adăugarea soluției de NaOH. Figura 1b prezintă spectrele de emisie caracteristice, înregistrate la diferite momente de timp după adăugarea soluției de NaOH. Primul

spectru de emisie achiziționat după completarea cu NaOH și iradierea probei timp de 60s prezintă o scădere drastică a benzii de emisie caracteristică dopaminei de la 317 nm, însoțită de o deplasare la roșu de 26 nm. După iradierea la 264 nm timp de încă 60 s, intensitatea acestei benzi continuă să scadă. În același timp, în regiunea vizibilă a spectrului de emisie, apar două benzi suplimentare la 416 și 467 nm. Intensitatea emisieii acestor benzi crește odată cu iradierea și inducerea polimerizării dopaminei. Ultimul spectru (NaOH_3rd din Fig. 4b) a fost achiziționat după o perioadă de timp de aproximativ câteva minute. Se observă scăderea intensității benzii de emisie de la 343 nm și creșterea în continuare a benzilor de emisie din regiunea vizibilă a spectrului.

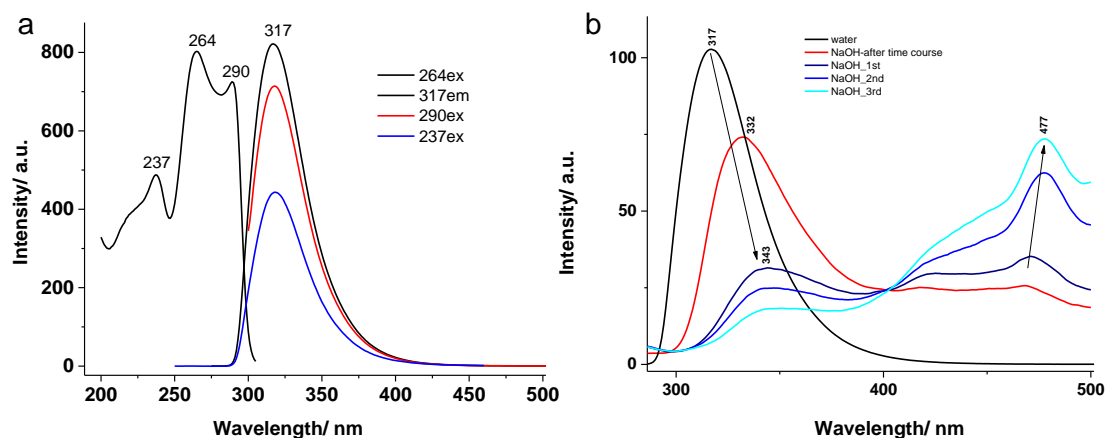


Figura 4. (a) Spectrele de emisie-excitare specifice soluției apoase de dopamine și (b) spectrele de emisie ale dopaminei după adăugarea unei cantități mici de NaOH

În plus, s-a verificat dependența polimerizării dopaminei de iradierea probei, după adăugarea soluției de NaOH. Proba a fost iradiată la 264 nm timp de 2 min cu o intensitate de 3 ori mai mică decât în cazul anterior. Spectrul de emisie înregistrat imediat după iradiere prezintă (NaOH_after time course in Fig. 1b) aspecte intermediare între spectrul de emisie al soluției de dopamină în apă și spectrele obținute în timp după adăugarea soluției de NaOH. Maximul de emisie de la 317 nm indică o deplasare spre roșu cu 15 nm. În plus, apar cele două benzi din domeniul vizibil, având intensitate mult redusă față de cele obținute în timp după adăugarea soluției de NaOH. Acest rezultat indică faptul că polimerizarea poate fi grăbită dacă proba este iradiată cu un fascicul luminos de intensitate mai ridicată.

Figura 5 prezintă măsurătorile în timp efectuate atât pe proba de dopamină în apă, cât și pe cea cu soluția de NaOH, prin excitarea probei la 264 nm și monitorizarea emisieii la 317 nm. Pentru proba în apă se înregistrează o scădere lentă a intensității emisieii, în timp ce la adăugarea unei cantități mici de soluție de NaOH se observă o scădere rapidă. Variația emisieii în timp caracteristice probei de dopamină în apă după adăugarea soluției de NaOH a fost fitată cu o funcție exponențială pentru calcularea duratei de timp în care are loc polimerizarea dopaminei. S-a obținut un timp de 2.7 s pentru concentrațiile utilizate în acest studiu.

În continuare, probele au fost investigate utilizând spectroscopia de fluorescență rezolvată în timp. Pe scurt, metoda de tip „time correlated single photon counting” (TCSPC) presupune excitarea probei cu un impuls laser scurt și emisia unui foton de fluorescență după o perioadă de timp dt . Dacă dt poate fi măsurat de mai multe ori (folosind multe impulsuri laser), valorile obținute vor fi distribuite în funcție de probabilitatea de emisie, rezultând o curbă de dezintegrare a fluorescenței. Laserul Pharos produce impulsuri ultrascurte care sunt direcționate către probă. O fracțiune a luminii

este reflectată de un divizor de fascicul la o fotodiodă rapidă care produce un impuls electronic de sincronizare. Acest impuls trece printr-un discriminator de fracție constantă care îl transformă într-un impuls electronic digital desemnat „pornire”. Pulsul de pornire intră într-un convertor timp-amplitudine (TAC) și îl pornește. Un foton de fluorescență din probă este captat de un fotomultiplicator sensibil la un singur foton (standard Becker&Hickl PMC-100-1). Impulsul indus de un singur foton de la fotomultiplicator trece printr-un alt discriminator pentru a-l transforma într-un impuls digital desemnat „oprire”. Când oprirea ajunge în TAC, generatorul de rampă este oprit și tensiunea de ieșire este fixată la valoarea sa. Această valoare, corespunzătoare intervalului de timp dintre impulsurile de excitație și fluorescență este apoi transmisă unui convertor analog-digital (ADC) și este convertită într-un număr întreg. Acest număr devine o adresă pentru un analizor multicanal (MCA). În acest fel, se înregistrează histograma stingerii fluorescenței: canalele corespunzătoare celor mai des observați timpi de emisie a fluorescenței (față de pulsul de excitație) vor acumula cele mai mari valori (contoarele sunt incrementate des), în timp ce canalele corespunzătoare timpilor care sunt foarte rar observate, abia dacă vor avea numărători.

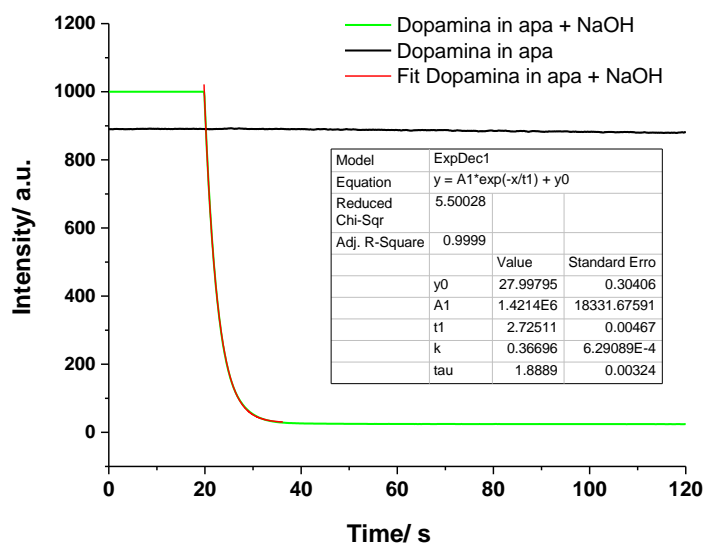


Figura 5. Monitorizarea emisie în timp caracteristice probei de dopamină dizolvată în apă, respectiv dopaminei în apă după adăugarea soluției de NaOH. Excitare 264 nm, emisie 317. Pentru compararea emisiilor, fantele de excitație-emisie în cazul soluției de dopamină în apă au fost de 3 nm, pe când în cazul soluției de dopamină cu NaOH fantele au fost deschise la 10 nm

Pentru aceste măsurători, a fost utilizat un sistem laser în femtosecunde pe bază de Yb:KGW (Pharos, Light Conversion) care emite impulsuri cu o durată de 170 fs la 1030 nm. Frecvența de repetiție a laserului este de 80 kHz și energia per impuls este de 75 μJ. Impulsul de 1030 nm este folosit pentru a pompa un amplificator optic parametric colinar (Orpheus, Light Conversion), care produce o ieșire reglabilă între 620-2600 nm. Unitățile suplimentare de amestecare a frecvenței pot genera a doua și a patra armonică a semnalului și a fasciculelor libere, extinzând domeniul total de emisie până la 210 nm. Impulsurile de 260 nm utilizate pentru excitarea soluțiilor de dopamină au fost generate în unitățile suplimentare de amestecare a frecvenței prin dublarea în frecvență a armonicii secundare de 520 nm a fasciculului inițial de 1040 nm obținut în Orpheus.

Covorul de date TCSPC 3-D reprezintă intensitatea fotonilor emiși în funcție de lungimea de undă de emisie și momentul de timp de detecție al fotonilor emiși relativ la pulsul de excitație.

Rezultatele pot fi analizate prin tăierea covorului de date 3-D de-a lungul axei lungimii de undă la un anumit moment de timp după impulsul de excitație, obținându-se un spectru de emisie.

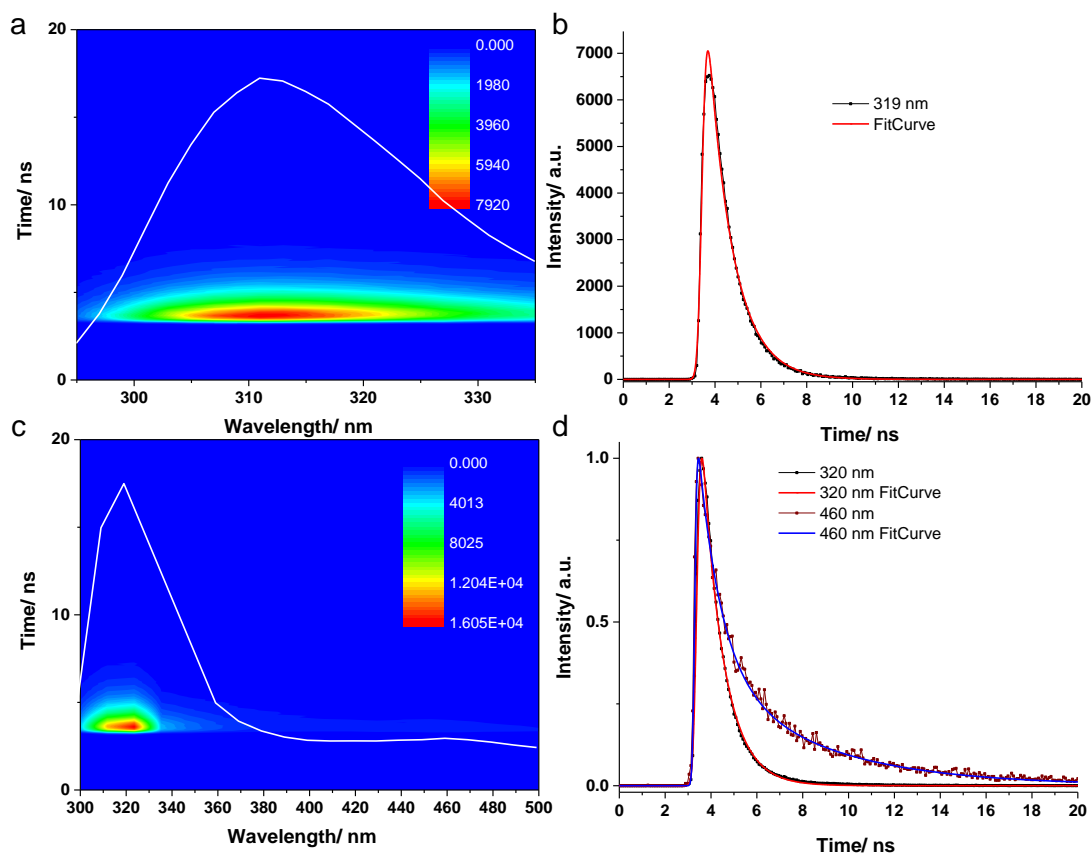


Figura 6. Datele TCSPC 3-d obținute de la soluția de dopamină în apă (a) și după adăugarea unei cantități mici de NaOH (c). Liniile albe suprapuse pe covorul 3-d reprezintă spectrele de emisie de fluorescență integrate în timp. Curbele cinetice normalizate înregistrate la maximele de emisie în soluție apoasă de dopamină (b) și, respectiv, în soluție apoasă de dopamină după adăugarea de NaOH (c) împreună cu curbele de fitare.

O a doua posibilitate este analiza timpului de dezintegrare la o anumită lungime de undă de emisie. Pentru aceasta, covorul de date este tăiat la o lungime de undă aleasă sau un interval spectral de-a lungul momentelor de timp și se obține o curbă cinetică, reprezentând stingerea fluorescenței în timp, la lungime de undă aleasă. Pentru calcularea timpilor de viață ai fluorescenței, curbele cinetice se fitează cu funcții exponențiale. O altă metodă de analiză o reprezintă analiza țintită globală (GTA). Această metodă consideră o schemă de compartimente discrete conectate printr-o cinetică liniară, reprezentând nivelele excitate ale moleculei sau chiar compui intermediari în cazul unor reacții. Pulsul de excitație populează unul sau mai multe compartimente și populația curge, apoi, între acestea, în conformitate cu schema de conectivitate selectată. Populațiile dependente de timp ale compartimentelor, $c_i(t)$, sunt descrise după cum urmează:

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = I(t) - \frac{1}{\tau_1} c_1(t)$$

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_{i-1}} c_{i-1}(t) - \frac{1}{\tau_i} c_i(t), i \neq 1,$$

unde $I(t)$ este impulsul de excitație și τ_i este timpul de viață caracteristic compartimentului i .

Proba de dopamină în soluție apoasă a prezentat un maxim de emisie la 319 nm similar cu rezultatele obținute din investigațiile de fluorescență în undă continuă. Pentru fitarea datelor am folosit metoda GTA cu un singur compartiment, obținându-se o fitare corespunzătoare. Timpul de viață caracteristic dezexcitării populației acestui compartiment a fost calculat la 1.07 ns.

După adăugarea soluției de NaOH, maximul inițial de emisie a prezentat o deplasare către roșu de 10 nm și un al doilea maxim de emisie a apărut la lungimi de undă mai mari (460 nm), prezentând o intensitate mult mai slabă. Cinetica primului maxim de emisie a fost similară celei înregistrate înainte de adăugarea soluției de NaOH, totuși, s-au observat cinetici diferite pentru lungimile de undă de emisie peste 400 nm. Pentru fitarea regiunii spectrale de emisie 400-500 nm am folosit metoda GTA, fiind necesară o schemă cu două compartimente conectate secvențial pentru a obține o fitare adecvată a datelor experimentale. Am presupus că pulsul laser excitator populează un prim compartiment a cărui populație este transferată apoi către cel de-al doilea compartiment cu un timp τ_1 . În continuare, populația celui de-al doilea compartiment se reîntoarce la starea fundamentală cu un timp τ_2 . Cei doi timpi rezultați au avut valori de 0.98 ns și 4.73 ns.

4.2 Investigarea teoretică a comportamentului fotochimic a dopaminei, respectiv a dopaminei-o-quinonă

Pe baza studiului prezentat în secțiunea I am demonstrat că în cazul sistemului test benzen – uracil teoria funcționalelor de densitate, considerând o funcțională de schimb-corelație cel puțin de nivel hibrid-GGA care conține un mixt între interacția de schimb de tip Hartree-Fock și cea de DFT este capabil să reproducă atât nivelele de energie de absorbție cât și spectrele UV-Vis experimentale. Totodată, nivelul de teorie TD- ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP este capabil să reproducă cu foarte bună precizie geometriile de echilibru atât pentru starea fundamentală cât și pentru stările excitate electronice, respectiv frecvențele modurilor normale de vibrație. Singurul caz în care am constatat o neconcordanță este localizarea geometriilor de intersecție conică pe hiper-suprafața energiilor potențiale și pentru care varianta de tipul spin-flip este care poate să ne dea soluția corectă.

Luând în considerare aceste concluzii generale, am efectuat optimizarea geometriilor de echilibru, atât pentru molecula dopamină cât și pentru varianta dopaminei-o-quinonă aplicând teoria DFT cu funcționala de schimb-corelație ω B97X-D3, respectiv setul de bază ma-def2-TZVPP. Configurațiile geometrice sunt prezentate în figura 7.

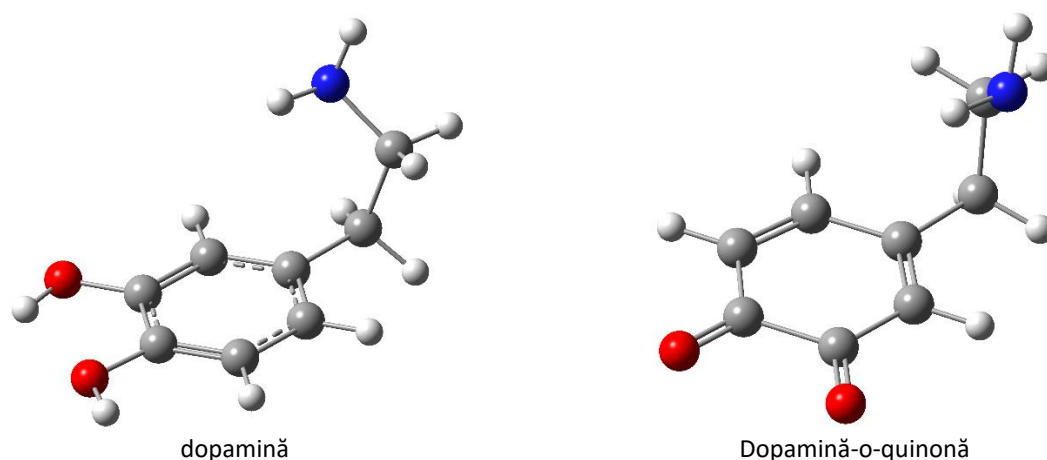


Figura 7. Geometriile de echilibru a stări fundamentale pentru structurile moleculare dopamină, respectiv dopaminei-o-quinonă obținută la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP.

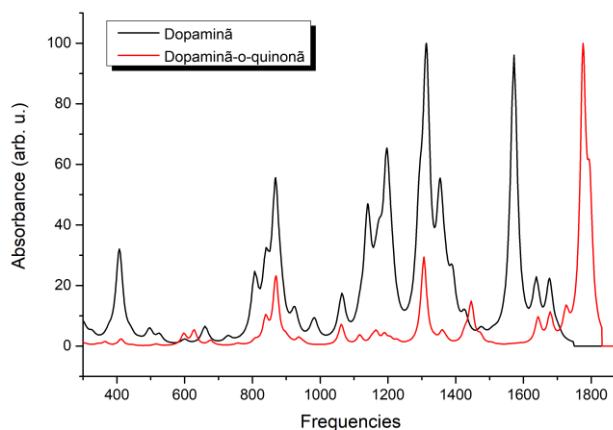


Figura 8. Spectrele teoretice de absorbție IR pentru structurile moleculare dopamină, respectiv dopamină-o-quinonă obținută la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP.

După obținerea geometriilor de echilibru s-a continuat cu determinarea frecvențelor modurilor normale de vibrație și a spectrelor teoretice IR. Spectrele teoretice de absorbție IR suprapuse pentru structurile moleculare dopamină, respectiv dopamină-o-quinonă sunt prezentate în figura 8. După cum se poate observa, picurile caracteristice speciei de dopamină-o-quinonă sunt aproape în totalitate ecranate de cele obținute pentru specia dopamină, numai picul în jurul frecvenței normale de 1775 cm^{-1} ar fi o amprentă clară că specia dopamină-o-quinonă ar fi prezentă în soluție.

În pasul următor am trecut la determinarea spectrului de excitare electronică și a nivelelor de energie excitată. În acest caz s-a folosit varianta dependentă de timp a metodei DFT. Primele trei stări excitate electronice pentru molecula dopamină calculat la nivelul teoriei TD- ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP combinat cu modelul de solvent de tipul CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) sunt: $S_1 = 240\text{ nm}$, $S_2 = 218\text{ nm}$, respectiv $S_3 = 206\text{ nm}$, iar picurile de absorbție măsurate experimental sunt: 290 nm , 264 nm , 237 nm , respectiv 220 nm . După cum se poate observa, în ceea ce privește picurile de absorbție, există o discrepanță destul de importantă între cele măsurate experimental și calculate teoretic. Drept urmare am trecut la utilizarea unei funcționale mai complicate numită SCS-PBE-QIDH care aparține clasei de funcționale de tipul "double-hybrid", și unde pe lângă forma mixtă a componentei de schimb și cea de corelație este tot un mixt între corelația de tip DFT și cea provenită din teoria perturbațiilor de ordinul doi de tipul MP2. În acest caz primele trei stări excitate electronice arată astfel: $S_1 = 256\text{ nm}$, $S_2 = 224\text{ nm}$, respectiv $S_3 = 208\text{ nm}$. Este o îmbunătățire semnificativă, dar tot insuficient pentru a avea o concordanță relativ bună între valorile frecvențelor măsurate experimental și calculate teoretic. Dacă trecem la un nivel al teoriei mai ridicată cea definită de teoria „coupled-cluster” și aplicăm metoda STEOM-DLPNO-CCSD, putem obține o îmbunătățire și mai semnificativă ($S_1 = 264\text{ nm}$, $S_2 = 226\text{ nm}$, respectiv $S_3 = 204\text{ nm}$). Forma orbitalelor naturali al tranziției pentru primele trei stări electronice excitate obținută la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM sunt prezentate în figura 9.

Însă, toate aceste îmbunătățiri aduse modelului teoretic nu acoperă diferența relativ mare ($\approx 25\text{ nm}$) între valorile frecvențelor măsurate experimental și calculate teoretic. Drept urmare am inițiat studii asemănătoare și pentru structura numită „zwitterion” prin care o grupare OH a dopaminei este deprotonat și apare gruparea $\text{C}=\text{O}^-$, iar gruparea NH_2 devine protonat și devine NH_3^+ . Configurația geometrică a structuri de tip zwitterionice pentru molecula dopamină este prezentată în figura 8. În acest caz pentru nivelele electronice excitate obținem următoarele valori: i) la nivelul teoriei TD- ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM - $S_1 = 265\text{ nm}$, $S_2 = 258\text{ nm}$, $S_3 = 229\text{ nm}$, respectiv $S_4 = 222\text{ nm}$; ii) la nivelul teoriei TD-SCS-PBE-QIDH /ma-def2-TZVPP/CPCM - $S_1 = 283\text{ nm}$, $S_2 = 271\text{ nm}$, $S_3 = 241\text{ nm}$,

respectiv $S_4 = 224$ nm; iii) la nivelul teoriei STEOM-DLPNO-CCSD/ma-def2-TZVPP/CPCM - $S_1 = 279$ nm, $S_2 = 268$ nm, $S_3 = 238$ nm, respectiv $S_4 = 230$ nm. Aceste valori ale frecvențelor de absorbție electronică sunt mult mai apropiate de cele măsurate experimental, ceea ce ne sugerează faptul că atât structura neutră cât și cea de tip zwitterionică sunt prezente în formă de amestec și au o contribuție la spectrul teoretic de absorbție UV-Vis.

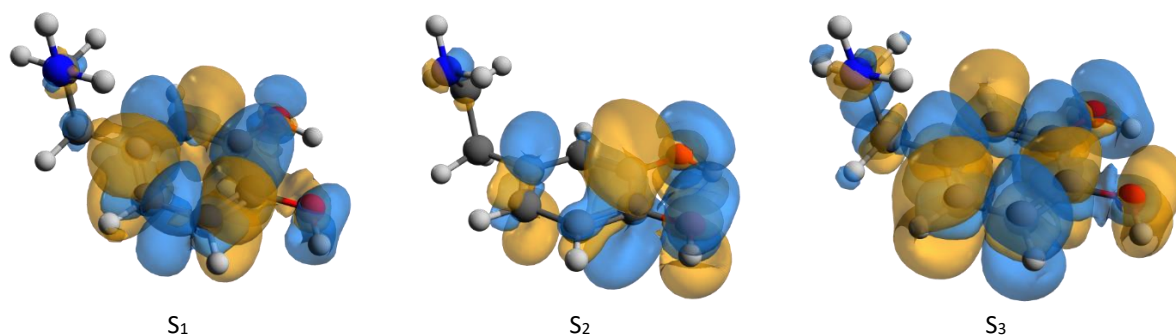


Figura 9. Forma orbitalelor naturali al tranziției pentru primele trei stări electronice excitate al dopaminei obținută la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM.

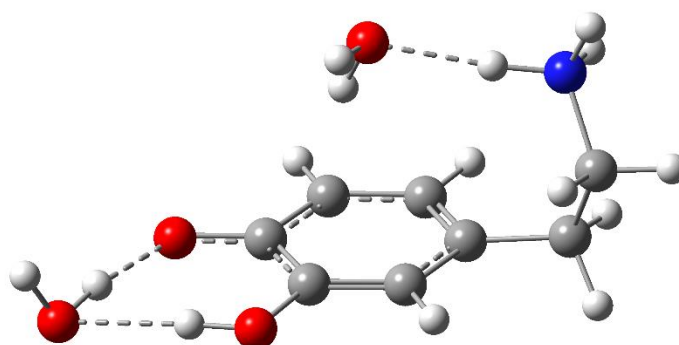


Figura 8. Configurația geometrică a structuri de tip zwitterionică pentru molecula dopamină obținută la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM.

După determinarea spectrelor de absorbție am trecut la calculul spectrelor de fluorescență prin optimizarea geometriei de echilibru a primei stări electronice excitate. Configurația geometrică a structuri de echilibru a primei stări electronice excitate pentru molecula dopamină împreună cu cea obținută pentru starea fundamentală sunt prezentate în figura 9. După cum se poate observa din figura 9, relaxarea dopaminei pe prima stare electronică excitată nu induce diferențe majore în geometria moleculei. Energia de tranziție de fluorescență considerată ca diferența de energie electronică luată în configurația geometrică a structuri de echilibru a primei stări electronice excitate este: 271 nm la nivelul teoriei TD- ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM, 285 nm la nivelul teoriei TD-SCS-PBE-QIDH /ma-def2-TZVPP/CPCM, iar pentru configurație geometrică de forma zwitterionică energia de tranziție de fluorescență este: 324 nm la nivelul teoriei TD- ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM, 336 nm la nivelul teoriei TD-SCS-PBE-QIDH/ma-def2-TZVPP/CPCM. Aceste valori sunt foarte apropiate de cele măsurate experimental, adică 319 nm.

Odată ce am obținut geometriile de echilibru a stării fundamentale și a primei stări electronice excitate, respectiv am făcut analiza modurilor normale de vibrație pentru cele două geometrii s-a trecut la calcularea spectrului de fluorescență cu efectele vibronice incluse, respectiv determinarea constantei de rată de emisie a fluorescenței și implicit a timpului de viață a primei stări electronice

excitate. În cazul moleculei dopamină pentru constanta ratei de emisie a fluorescenței s-a obținut valoarea de $3.17 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ care înseamnă un timp de viață de 3.16 ns calculată la nivelul de teorie $\omega\text{B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM}$. Dacă considerăm conformația zwitterionică atunci pentru constanta ratei de emisie a fluorescenței obținem $1.20 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ care dă un timp de viață de 0.84 ns fiind foarte aproape de valoarea 1.07 ns găsită prin tehnici experimentale. Rata obținută pentru cazul moleculei neutre este compusă în proporție de 81.05% contribuție date de efectele Franck-Condon (sau FC) și în proporție de 18.95% date de efectele Herzberg-Teller (sau HT). În cazul conformației zwitterionice contribuția FC este de 30.37% iar cea de HT de 69.63%.

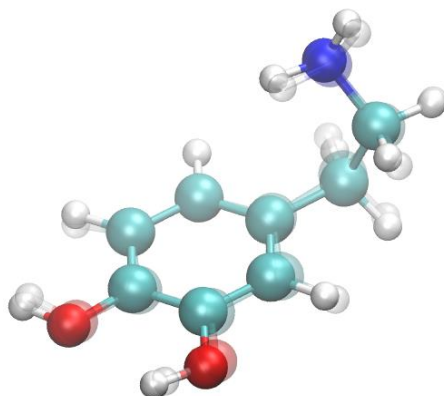


Figura 9. Configurația geometrică a structuri de echilibru a primei stări electronice excitate pentru molecula dopamină împreună cu cea obținută pentru starea fundamentală calculată la nivelul de teorie $\omega\text{B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM}$.

Primele trei stări excitate electronice pentru molecula dopamină-o-quinonă calculat la nivelul teoriei TD- $\omega\text{B97X-D3/ma-def2-TZVPP}$ combinat cu modelul de solvent de tipul CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) sunt: $S_1 = 512 \text{ nm}$, $S_2 = 366 \text{ nm}$, $S_3 = 323 \text{ nm}$, $S_4 = 277 \text{ nm}$, respectiv $S_5 = 214 \text{ nm}$. La nivelul teoriei TD-SCS-PBE-QIDH /ma-def2-TZVPP/CPCM ele sunt: $S_1 = 514 \text{ nm}$, $S_2 = 367 \text{ nm}$, $S_3 = 330 \text{ nm}$, $S_4 = 302 \text{ nm}$, respectiv $S_5 = 218 \text{ nm}$, iar la nivelul teoriei STEOM-DLPNO-CCSD/ma-def2-TZVPP/CPCM - $S_1 = 582 \text{ nm}$, $S_2 = 375 \text{ nm}$, $S_3 = 349 \text{ nm}$, $S_4 = 249 \text{ nm}$, respectiv $S_5 = 214 \text{ nm}$.

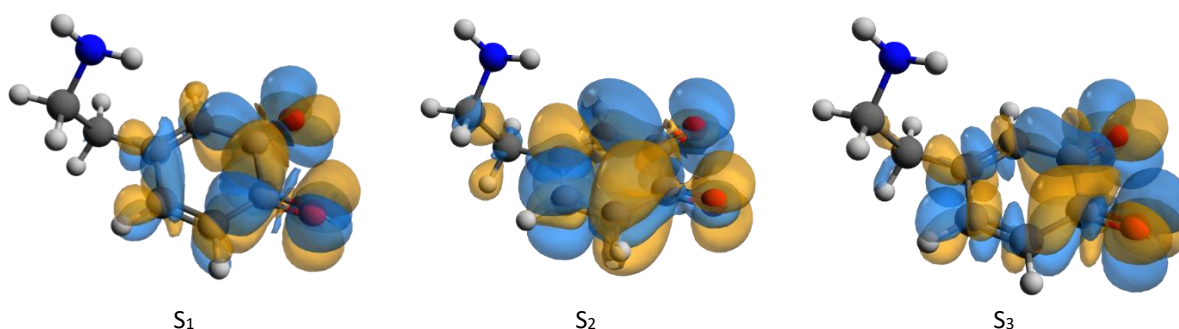


Figura 10. Forma orbitalelor naturali al tranziției pentru primele trei stări electronice excitate al dopaminei-o-quinonă obținută la nivelul de teorie $\omega\text{B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM}$.

În toate cele trei cazuri de teorie, tăria oscilatorului și implicit eficiența de absorbție a primei stări electronice excitate este foarte mică. Drept urmare starea S_2 va fi cel de pe care procesele fotochimice pot fi inițiate. Forma orbitalelor naturali al tranziției pentru primele cinci stări electronice excitate pentru molecula dopamină-o-quinonă obținută la nivelul de teorie $\omega\text{B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM}$ sunt prezentate în figura 10. S-a constanta ratei de emisie a fluorescenței s-a obținut valoarea de $3.82 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ care înseamnă un timp de viață foarte lungă, aproximativ 3.6 ms, timp care

nu a fost confirmat experimental. Explicația cea mai plauzibilă ar fi o relaxare masivă prin canale de conversie internă, adică prin intersecțiile conice între stările S_0 și S_1 , iar relaxarea radiativă este aproape inexistentă.

4.3 Efecte de inomogenitate și de agregare

Într-o lucrare anterioară¹ legată de structura polimerică a polidopaminei (PDA), s-a ajuns la concluzia că forma polimerică a polidopaminei nu este una omogenă, ele pot avea diferite structuri chimice așa cum este prezentată în figura 11.

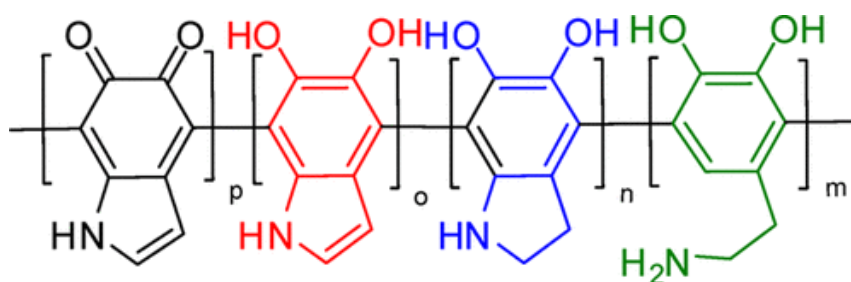


Figura 11. Structurile chimice ale unităților polimerice a polidopaminei.

Structura acestor unități au fost confirmate pe baza unor investigații experimentale prin spectroscopie IR, Raman și RMN. Totodată acest studiu a confirmat și forme de organizări structurale mai complexe dar de data acesta între lanțurile polimerice și ca atare s-a propus diferite forme de agregare între lanțurile polimerice. Astfel, s-a găsit agregări de forma stacking (sau împachetare stratificată) cu orientare paralelă sau antiparalelă, H-bond (legături intermoleculare prin legături de hidrogen), T-shape (sau perpendicular) definite de inelele aromatice ale unităților de dopamină. Toate aceste forme de organizare a lanțului polimeric, respectiv de agregare ale lanțurilor polimerice vor influența semnificativ comportamentul fotochimic a PDA în comparație cu cele observate la unitățile polimerice cum ar fi: dopamină (D), dopamină-o-quinonă (Q), 1H-indole-5,6-diol (I), 5,6-dihydroxy-indoline (H). Este important de menționat că unitatea de dopamină (adică D) este aceea care este cea mai abundentă în lanțul polimeric pentru că nu este urmată de reacții secundare de după polimerizare, dar formă omogenă ale unităților de tip D nu pot fi obținute în urma reacțiilor de polimerizare. Comportamentul fotochimic a unității de dopamină a fost deja investigat și caracterizat în detaliu într-o lucrare anterioară². Drept urmare s-a trecut la investigarea comportamentului de absorbție a PDA-ului. Ea a fost măsurată în diferite medii de solvenți: TRIS, apă (cu două concentrații diferite 1 ml de PDA în 1.5 ml de apă, respectiv 0.5 ml PDA în 2 ml de apă), în PBS și în solvent apă amestecată cu sulfat de cupru. Spectrul de absorbție a PDA este prezentată în figura 12. Așa cum se poate observa din figura 12, PDA-ul aflat în solvent de apă în concentrație mică este cel care diferă semnificativ ceea ce sugerează faptul că primul pas al polimerizării preponderent între inelele aromatice ale dopaminei sunt urmate de reacții secundare. În acest pas următor se produc diferite transferuri de proton și de sarcină de la grupările hidroxil la grupările de tip amină în urma cărora vor apărea alte unități polimerice cu formele semi-quinonă, quinonă sau amină protonată (NH_3^+). Prezența absorbției chiar și în domeniul spectral 500 – 800 nm ne indică faptul că excitările electronice nu sunt localizate pe o singură unitate polimerică, în general pe cele de dopamină, ci ar

¹ J. Liebscher, R. Mrówczyński, H. A. Scheidt, C. Filip, N. D. Hädade, R. Turcu, A. Bende, S. Beck, *Langmuir*, **29**(33), [10539–10548](#) (2013).

²A. Falamaș, A. Petran, A.-M. Hada, A. Bende, *International Journal of Molecular Sciences*, **23**, [5483](#), (2022).

trebui să aibă a formă delocalizată. Pe de altă parte, faptul că în forma cu diluție mică nu vedem absorbție în domeniul spectral specificat mai înainte, ne spune că după primul pas de polimerizare încă nu avem modificări majore ale unităților polimerice, iar aceste modificări sunt generate de diferite transferuri de proton și de sarcină, respectiv de închiderea fragmentului de etilamină și realizarea formei de tip indol cauzată de agregarea ulterioară a lanțurilor polimerice. Drept urmare diferite forme de oligomeri (trimeri și pentameri) au fost generate având diferite forme ale secvenței polimerului PDA și ele au fost studiate considerând metodele DFT pentru determinarea geometriei de echilibru, respectiv TDDFT pentru determinarea spectrelor de absorbție UV-Vis, localizarea geometriei de echilibru în prima stare excitată, respectiv determinarea frecvenței de fluorescență.

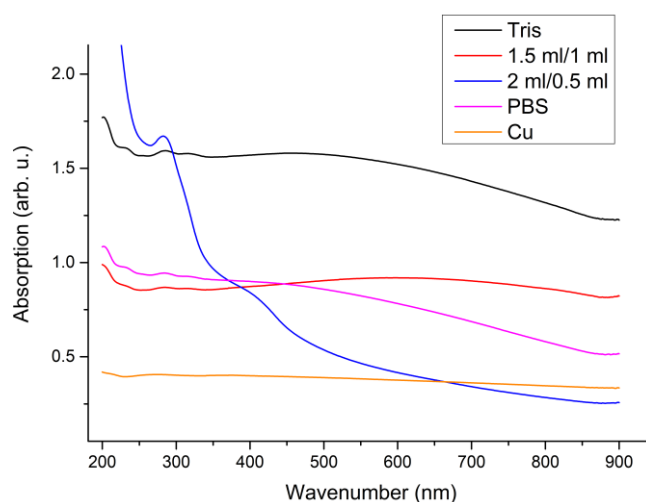


Figura 12. Spectrele de absorbție UV-Vis ale polidopaminei în diferite medii de solvent.

Pentru a studia efectele de agregare ale lanțurilor polimerice asupra relaxării neradiative a stărilor electronice excitate s-a ales modelul dimerului de catecol care conține același inel aromatic și fragmente hidroxilice ca și cea găsită în molecula dopamină. S-a arătat deja că mediile de solvent de acetonitril și ciclohexan pot influența puternic mediul excitat durata de viață a stării excitate chiar și la concentrații mai mari de catecol. Acest lucru poate fi parțial legată de modelele diferite de agregare în mediul două medii de solvenți, unde se crede că ciclohexanul este mai favorabil agregării de tip stivuire a catecolului decât acetonitrilul, ceea ce, la rândul său, poate afecta geometria CI-urilor (conical intersection) și nivelele energetice pe care le generează în mod diferit. În consecință, am investigat modul în care geometriile CI găsite pentru monomeri se schimbă în prezența agregării. Ca o primă etapă, am construit structuri dimerice în care unul dintre monomeri ia forma de geometria CI. Am găsit trei astfel de geometrii în care o configurație CI de tip monomer și un configurație planară a catecolului sunt combinate într-o structură dimerică. Desigur, având în vedere geometriile $CI_M(I, II \text{ sau } III)$, unde M înseamnă *monomer*) și diferite poziții relative ale moleculei planare, mai mult decât trei structuri dimerice pe care le-am găsit. Geometriile CI ale dimerii catecolului au fost calculate utilizând SF-wB97X-D3/madef2-TZVPP/CPCM la nivel teoretic. Sunt prezentate figurile geometrice în primul rând din tabelul 1, în timp ce parametrii de legătură ai acestora pot fi găsiți în rândurile marcate cu etichetele $CI_D(I, II \text{ sau } III)$, unde D înseamnă *dimer*) ale aceluiași Tabelul 1. În cazul primelor două configurații $CI_D(I)$ și $CI_D(II)$, se observă că structura $CI_M(I)$ poate fi observată, dar mai întâi într-o formă de stacking, în al doilea caz este în formă de legătură de hidrogen, în timp ce în cea de-a treia configurație $CI_D(III)$, structura $CI_M(II)$ este observată formând o legătură de hidrogen specială cu un atom de carbon. Din analiza parametrilor de legătură, se poate

concluziona că geometria de tip Cl_M din cadrul dimerului păstrează forma de semicadrilaterie deja observată pentru monomerii izolați, iar celălalt monomer păstrează forma de inel nearomatic care a fost caracteristică catecolului din starea stării fundamentale. Din punct de vedere al bilanțului energetic, configurațiile $Cl_D(I-III)$ dau valori energetice mai mari cu peste 20 kcal/mol față de geometria de echilibru din starea S_1 . configurația de echilibru a dimerului, calculată în mediul solventului acetonitril. Aceste diferențe de energie provin atât din interacțiunea intermoleculară mai slabă dintre monomerii, cât și de energia de deformare constatată pentru geometriile Cl_M ale monomerilor izolați în comparație cu geometria de echilibru din starea S_1 . În studiul nostru anterior, s-a dovedit că nu numai monomerii pot prezenta exclusiv deformări geometrice de tip CI (de exemplu, distorsiunea de tip semi-barcă a inelului benzenic), ci și configurații de tip CI pot fi formate prin implicarea a două molecule. În acest din urmă caz, ambele molecule prezintă distorsiuni geometrice semnificative și se pot forma legături covalente noi, mai slabe, între atomii celor două molecule. În consecință, au fost luate în considerare patru conformații diferite ale dimerului, luând în considerare poziția relativă a celor doi monomeri de catecol și a poziției atomului de carbon de pe inelului benzenic care se ridică din planul molecular atunci când se formează geometria CI semi-barcă. Aceste geometrii au fost notate cu $Cl_D(IV-VII)$ și sunt denumite configurații CI de tip dimer. Geometriile CI finale au fost calculate la același nivel de teorie SF-wB97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM, care a fost utilizat și pentru geometriile CID(I-III) de tip monomer. O analiză mai atentă a distanțelor de legătură arată că ambii monomeri sunt distorsionați, atât în ceea ce privește parametrii inelului benzenic, cât și în ceea ce privește parametrii legăturilor O-H. Ceea ce este diferit, totuși, este faptul că distorsiunea semi-barcă nu este la fel de spectaculoasă ca în cazul geometriilor Cl_M , ceea ce ar putea fi interpretat ca fiind faptul că valoarea distorsiunii este împărțită între cele două molecule de monomer și, prin urmare, necesită o valoare energetică mai mică pentru a obține geometria CI decât în cazul distorsiunilor monomerilor. Cu toate acestea, este, de asemenea, important de remarcat faptul că se formează o legătură mai slabă între un atom de carbon al fiecăruia dintre cei doi monomeri, cu lungimi de legătură variind între 1,5 Å și 1,8 Å. Atunci când se compară în termeni de energie, se poate observa că energia necesară pentru a obține structuri CI de tip dimer este mai mică decât pentru geometriile CI de tip monomer, ceea ce face ca dezactivarea neradiativă prin geometrii CI de tip dimer să fie mai probabilă pentru sistemele agregate. Cel mai eficient canal a fost observat pentru deformarea planurilor hexagonale ale monomerilor de-a lungul axei definite de cei doi atomi de carbon de tip C^β și în cazul în care fragmentele OH ale celor doi monomeri se află în poziții opuse (A se vedea geometria denumită $Cl_D(VI)$). Având în vedere mediul solventului acetonitril, această geometrie se află cu aproximativ 7,38 kcal/mol (0,32 eV) mai mare față de energia de referință a configurației de echilibru a dimerului în starea S_1 . Dacă comparăm $Cl_D(IV)$, $Cl_D(VI)$ și $Cl_D(VII)$, putem observa că legătura C-C dintre inele se formează între atomii de carbon de tip β , dar dacă luăm în considerare orientarea fragmentelor OH sau a inelelor, acestea prezintă rezultate diferite din punct de vedere energetic (10,66 kcal/mol, 7,39 kcal/mol și, respectiv, 13,08 kcal/mol). Pentru geometria $Cl_D(V)$, observăm că legătura C-C dintre inele se formează între atomii de carbon de tip γ , dar dă un randament energetic similar cu cel pentru geometria $Cl_D(IV)$. Totodată o analiză similară a fost făcută și pentru cazul dimerului de benzen, unde s-a constatat că efectele neradiative de tip dimer, depind foarte mult de fragmentele în poziția ecuatorială a inelului benzenic, ceea ce face ca comportamentul fotochimic a dimerului de benzen să fie diferit de cel al catecolului (și implicit a dopaminei). În cazul benzenului intersecția conică de forma $Cl_D(VII)$ este cel mai favorabil din punct de vedere energetic, iar în cazul catecolului această formă geometrică este numai un "avoided crossing" sau intersecție evitată cu o diferență de energie între cele două vârfuri de 0.007 eV.

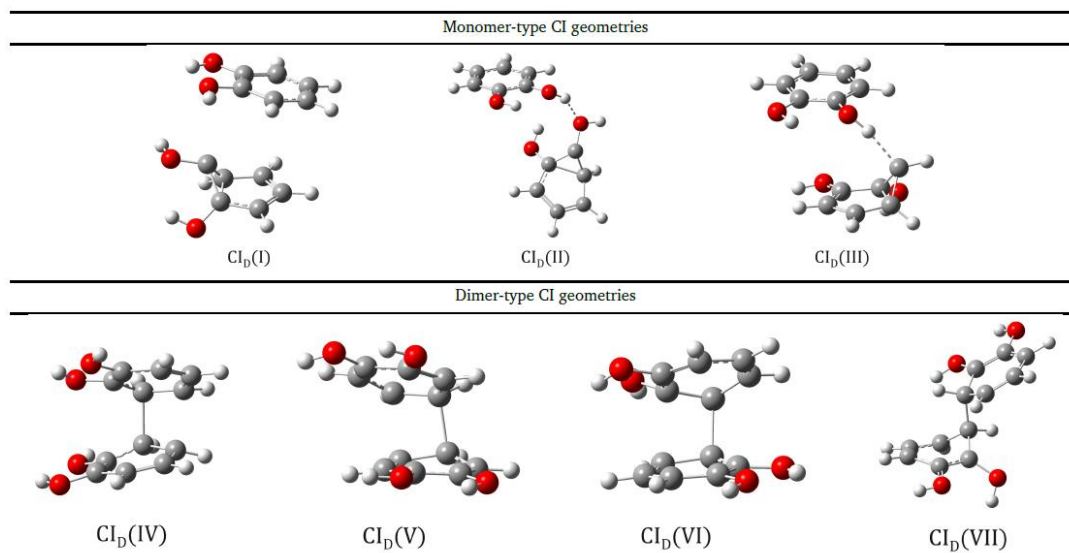


Figura 13. Structurile geometriilor de tip CI de forma monomerică și dimerică obținută cu metoda SF- ω B97X-D3/def2-TZVPP/CPCM(apă).

Geom.	C–O bonds		Benzene C–C bonds						Dimer C(or O)···C
	C ₁ –O ₇	C ₂ –O ₈	C ₁ –C ₂	C ₂ –C ₃	C ₃ –C ₄	C ₄ –C ₅	C ₅ –C ₆	C ₁ –C ₆	
in CH ₃ CN solvent									
CI _D (I)	1.357 1.360	1.368 1.363	1.473 1.397	1.445 1.383	1.385 1.391	1.375 1.385	1.461 1.391	1.462 1.383	3.552
CI _D (II)	1.367 1.358	1.367 1.365	1.474 1.397	1.443 1.384	1.385 1.390	1.374 1.386	1.459 1.391	1.460 1.385	
CI _D (III)	1.325 1.359	1.372 1.363	1.466 1.398	1.468 1.384	1.469 1.390	1.473 1.387	1.366 1.391	1.394 1.385	2.828
CI _D (IV)	1.356 1.363	1.371 1.369	1.371 1.369	1.409 1.436	1.376 1.494	1.413 1.404	1.491 1.370	1.431 1.423	1.836
CI _D (V)	1.339 1.354	1.365 1.384	1.437 1.427	1.351 1.366	1.442 1.454	1.484 1.505	1.397 1.403	1.376 1.370	
CI _D (VI)	1.366 1.345	1.368 1.359	1.365 1.430	1.444 1.358	1.493 1.437	1.397 1.352	1.374 1.452	1.421 1.483	1.787
CI _D (VII)	1.343 1.361	1.376 1.371	1.402 1.357	1.515 1.412	1.468 1.409	1.399 1.359	1.378 1.504	1.426 1.500	
in C ₆ H ₁₂ solvent									
CI _D (II)	1.357 1.359	1.367 1.363	1.473 1.397	1.445 1.382	1.368 1.390	1.375 1.385	1.461 1.390	1.461 1.383	3.524
CI _D (II)	1.361 1.355	1.371 1.365	1.473 1.398	1.444 1.383	1.385 1.389	1.373 1.385	1.481 1.391	1.456 1.385	
CI _D (III)	1.328 1.358	1.371 1.362	1.465 1.398	1.469 1.384	1.470 1.390	1.474 1.386	1.367 1.390	1.394 1.384	2.824
CI _D (IV)	1.364 1.356	1.368 1.367	1.365 1.368	1.439 1.409	1.496 1.377	1.402 1.409	1.369 1.491	1.424 1.434	1.810
CI _D (V)	1.345 1.354	1.363 1.381	1.353 1.367	1.439 1.451	1.486 1.499	1.404 1.399	1.375 1.368	1.436 1.423	
CI _D (VI)	1.365 1.349	1.367 1.357	1.364 1.426	1.445 1.359	1.484 1.436	1.397 1.350	1.372 1.453	1.422 1.482	1.779
AC _D (VII)*	1.343 1.361	1.372 1.370	1.404 1.359	1.509 1.409	1.468 1.410	1.403 1.358	1.379 1.502	1.424 1.496	

*Is an avoided crossing (AC) geometry with an energy gap of 0.00026 a.u.

Tabelul 1. Lungimile legăturilor dintre atomii grei (în Å) și diferențele de energie conformațională (în kcal/mol) pentru geometriile de intersecție conică ale dimerului de catecol calculate la nivelul de teorie ω B97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM (acetonitril sau ciclohexan).

Pe de altă parte, s-a demonstrat că ruperea legăturii O-H afectează în mod semnificativ timpul de relaxare a stării excitate a catecolului, iar catecolul se comportă diferit în această privință în comparație cu alte sisteme, cum ar fi fenolul, resorcinolul sau hidrochinona. Explicația din literatura de specialitate este că atomul de H în cazul catecolului are o viteză diferită de tunelare a protonilor

sub bariera format de o intersecție conică între starea S_1 și starea S_2 (ps*), care se află în apropiere, și care este disociativă de-a lungul O-H coordonata de întindere.

Geom.	C-O bonds		Benzene C-C bonds						Energy	
	C ₁ -O ₇	C ₂ -O ₈	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅	C ₅ -C ₆	C ₁ -C ₆	ref: R _e (S ₀)	ref: R _e (S ₁)
in CH ₃ CN solvent										
R _e ^o (S ₀)	1.360	1.363	1.387	1.384	1.390	1.386	1.390	1.384	0.00	—
R _e ^o (S ₁)	1.360	1.360	1.399	1.386	1.390	1.385	1.390	1.385	1.18	—
R _e ^c (S ₁)	1.341	1.336	1.414	1.430	1.399	1.417	1.401	1.426	115.39	0.00
R _e ^c (S ₁)	1.337	1.333	1.413	1.432	1.399	1.416	1.399	1.430	116.02	0.63
Cl _M (I)	1.365	1.335	1.445	1.401	1.366	1.465	1.439	1.451	131.93	16.54
Cl _M (II)	1.357	1.367	1.474	1.444	1.386	1.375	1.460	1.463	129.03	13.64
Cl _M (III)	1.341	1.354	1.397	1.375	1.446	1.446	1.435	1.453	133.02	17.63
Cl _M (H ₂)	1.259	1.344	1.449	1.425	1.368	1.416	1.375	1.380	126.62	11.22
in C ₆ H ₁₂ solvent										
R _e ^o (S ₀)	1.357	1.366	1.396	1.383	1.389	1.385	1.390	1.383	0.00	—
R _e ^o (S ₁)	1.349	1.339	1.411	1.425	1.403	1.417	1.405	1.424	116.46	0.00
Cl _M (I)	1.365	1.362	1.472	1.463	1.461	1.461	1.374	1.385	132.31	15.86
Cl _M (II)	1.337	1.363	1.446	1.399	1.366	1.465	1.437	1.448	130.07	13.61
Cl _M (III)	1.349	1.352	1.394	1.455	1.432	1.443	1.448	1.448	134.63	18.18
Cl _M (H ₂)	1.256	1.338	1.453	1.424	1.368	1.415	1.376	1.379	124.03	7.58
in vacuum using the CASSCF(12,9)/def2-TZVP method										
Cl _M (H ₂)	1.219	1.367	1.442	1.444	1.368	1.417	1.394	1.374	—	—

c: close; o- open; M: monomer.

Tabel 2. Lungimile legăturilor dintre atomii grei (în Å) și diferențele de energie conformațională luând în considerare diferite geometrii de referință (în kcal/mol) ale catecolului calculate pentru geometrii de echilibru și de intersecție conică la ωB97X-D3/ma-def2-TZVPP/CPCM (acetonitril sau ciclohexan) și la nivelurile teoretice CASSCF/def2-TZVPP.

În plus, se știe că legătura de hidrogen intermoleculară cu gruparea O-H liberă a catecolului crește durata de viață a stării S_1 cu 2 ordine de mărime (adică între 16-1410 ps), deoarece disocierea legăturii O-H este astfel împiedicată. Considerăm că cele trei geometrii de intersecție conică pe bază de inele aromatice pe care le-am găsit (Cl(I), Cl(II) și Cl(III)) nu pot explica de ce catecholul este capabil să se relaxeze mai rapid pe cale non-radiativă. Cu toate acestea, am găsit o a patra geometrie Cl legată de această dezintegrare rapidă, care prezintă un transfer dublu de protoni de-a lungul celor două legături O-H în comparație cu geometria inițială a stării de bază (a se vedea geometria Cl(H₂) prezentată în Figura 13). Aici, aproape simultan, ar trebui să aibă loc un transfer intramolecular de protoni în stare excitată (ESIPT) între cei doi atomi de O, care în general este în intervalul sutelor de femtosecunde și o rupere a legăturii O-H la protonul care nu se află între cei doi atomi de O. Desigur, acest lucru este posibil numai pentru conformația închisă, dar s-a demonstrat că aceasta este mai probabilă chiar și pentru mediul de solvent polar. În cazul acestei configurații cu geometrie Cl, planaritatea inelului aromatic este păstrată și doar configurația cu distanța perfectă de legătură este distorsionată, prezentând două legături C-C consecutive cu caracter de legătură dublă. Distanțele de legătură dintre atomul de O și cei doi atomi de H sunt de 0,999 Å și, respectiv, 1,364 Å. Din punct de vedere energetic, Cl(H₂) va fi geometria Cl mai favorabilă, deoarece oferă un diferență energetică chiar mai mic decât configurația Cl(II), rămânând cu doar 11,22 kcal/mol peste geometria de echilibru S_1 în mediul solventului acetonitril. În cazul solventului ciclohexan, diferența de energie dintre geometria de echilibru S_1 și geometria Cl(H₂) scade și mai mult, fiind de numai 7,58 kcal/mol, ceea ce face ca relaxarea non-radiativă prin această geometrie să fie mult mai probabilă decât cea găsită pentru mediul solventului acetonitril. Pentru acest caz, distanțele de legătură dintre atomul de O și atomul de doi atomi de H sunt de 1,011 Å și, respectiv, 1,423 Å. Pentru a verifica validitatea acestei geometrii Cl, am analizat și noi efectuat un calcul confirmat utilizând metoda CASSCF, ale cărui

rezultate sunt, de asemenea, prezentate în tabelul 12 în consecință, am ales un spațiu activ de (12-el,9-orb) și am optimizat geometria CI geometria folosind rezultatul SF-TDDFT ca geometrie de pornire, iar în loc de ma-def2-TZVPP doar setul de baze def2-TZVP a fost luat în considerare. Nu putem face o comparație detaliată, deoarece nu am luat în considerare efectul solventului în acest din urmă caz, dar este poate fi observat că cele două (SF-TDDFT și CASSCF) CI geometrii sunt destul de asemănătoare. Diferențele majore sunt în ceea ce privește C-O (1,259 Å față de 1,219 Å și 1,344 Å față de 1,367 Å), și în cele O-H (0,958 Å și 1,293 Å). Acest rezultat relativ bun concordant înseamnă că rezultatele CASSCF confirmă rezultatele CI geometriile obținute cu metoda SF-TDDFT.

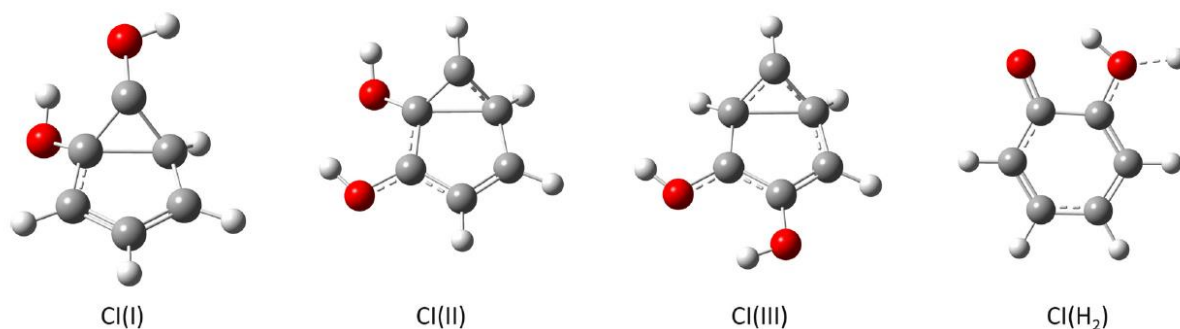


Figura 14. Geometriile de "half-boat" (CI(I), CI(II) și CI(III)) și CI(H₂) de intersecție conică a catecolului.

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

DA și PDA pe suprafețe. Au fost investigate proprietățile optice ale nanoparticulelor de TiO₂ acoperite cu dopamină la diferite interval de timp.

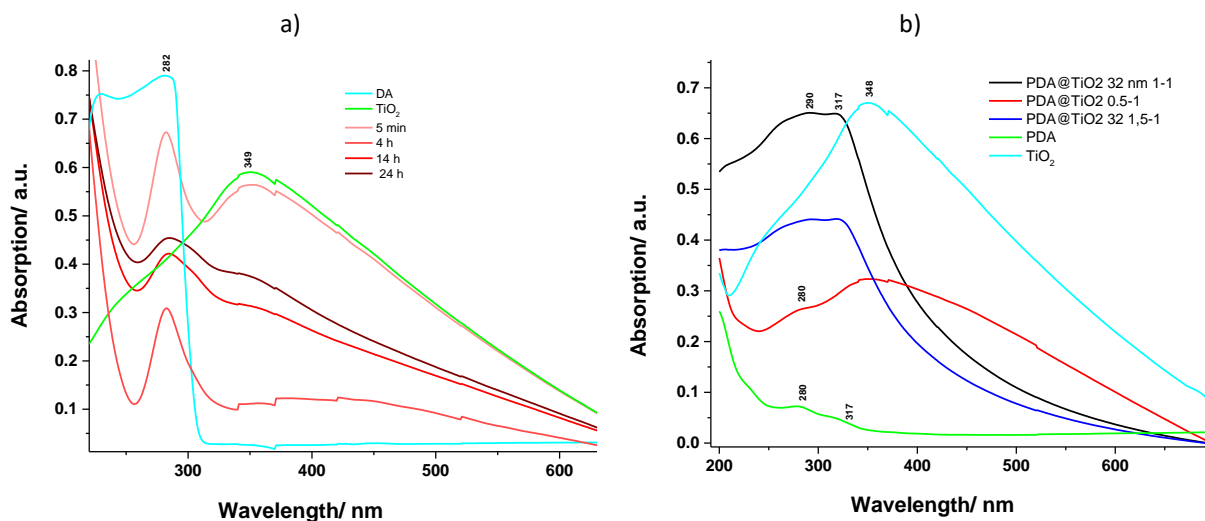


Figura 15. Spectrele de absorbție UV-Vis ale nanoparticulelor de TiO₂ acoperite cu dopamină și înregistrate la diferite momente de timp (a) și caracteristică polidopaminei depuse nanoparticule de TiO₂ (b).

Spectrele obținute sunt prezentate în Figura 28 și arată o descreștere a benzii caracteristică nanoparticulelor de TiO₂ în timp, sugerând acoperirea cu dopamină. În schimb, în cazul acoperirii nanoparticulelor de TiO₂ cu PDA, s-au observat următoarele modificări, în funcție de raportul maselor PDA: nanoparticule de TiO₂. Astfel la un raport de 0,5:1, compusul prezintă banda de absorbție caracteristică nanoparticulelor de TiO₂, 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 de absorbție UV-Vis și sunt prezentate în Fig. 16. Spectrul de absorbție

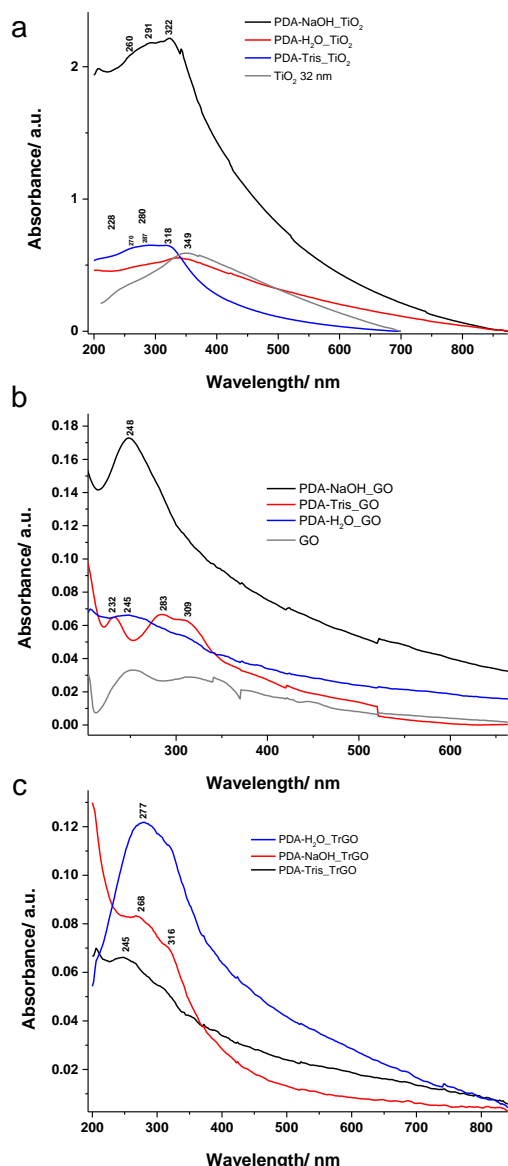


Figura 16. Spectre de absorbție UV-Vis caracteristice polidopaminei obținute prin cele trei metode de polymerizare și depuse pe diferite suprafețe (a) TiO_2 , (b) grafenă și (c) grafenă redusă.

particule 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.

4.5 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^3 cu corecția empirică pentru dispersie în forma D3 a

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 compuşii prezentați 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 nano-

³ J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 084106, 2008.

lui Grimme⁴, utilizând setul de baze def2-TZVPP⁵. S-a luat în considerare aproximația RIJCOSX⁶, concepută pentru a accelera calculele de tip Hartree-Fock și DFT cu funcționale de schimb-corelație hibride, împreună cu setul de baze auxiliare Def2/J⁷ pentru fitarea componentei de tip Coulomb. Metodele teoretice și aproximările numerice menționate sunt implementate în suita de programe ORCA^{8,9,10}.

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 17a și 17b.

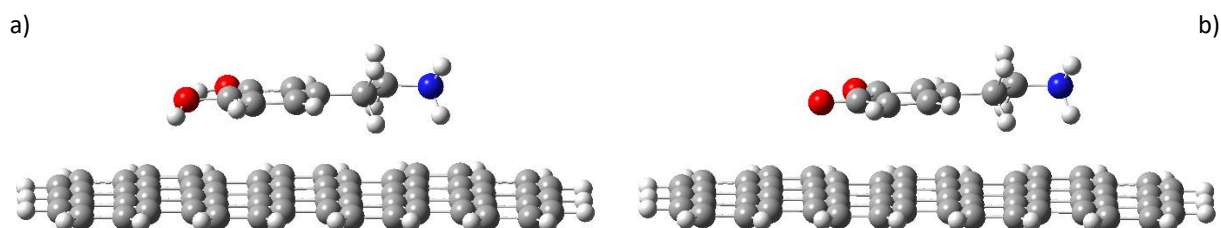


Figura 17. Configurația geometrică a adsorbției dopaminei și dopamin-quinonei pe suprafață de tip grafenă.

După cum se poate observa în figura 17, 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 de absorbție sunt prezentate în Figura 18

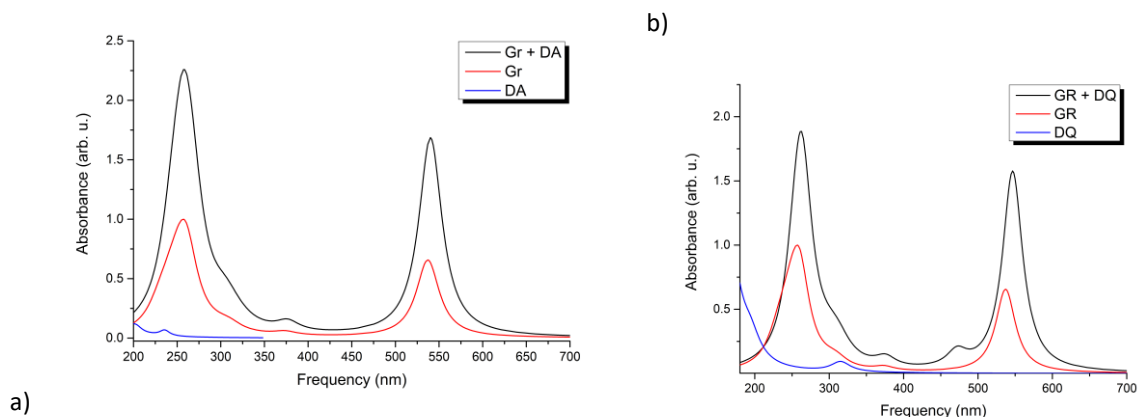


Figura 18. Spectrele de absorbție UV-Vis pentru complexele moleculare: a) Dopamină + grafenă, respectiv b) dopamin-quinonă + grafenă.

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

⁴ 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**.

⁵ F. Weigend and R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 3297–3305, **2005**.

⁶ F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics*, **356**, 98–109, **2009**.

⁷ F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 1057 – 1065, **2006**.

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

⁹ F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *Journal of Chemical Physics*, **152**, 224108, **2020**.

¹⁰ F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science*, **12**, e1606, **2022**.

neomogenității structurilor inelare aromatice a suprafeței, prin care legăturile duble C=C sunt slăbite prin excitare. Ampretele 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 3. 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	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀
0.001	0.026	0.003	0.004	0.014	0.117	0.397	0.006	0.317	0.043
S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆	S ₁₇	S ₁₈	S ₁₉	S ₂₀
0.004	0.003	0.025	0.040	0.084	0.398	0.080	0.028	0.012	0.084
S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	S ₂₄	S ₂₅	S ₂₆	S ₂₇	S ₂₈	S ₂₉	S ₃₀
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 3). Direcția transferului este în fiecare caz de la molecula dopamină spre substratul de grafenă. În același timp, toate aceste stări electronice (S₇, S₉, S₁₆ și S₂₆) 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 S₀ → S₂₉ la valoarea de 240 nm.

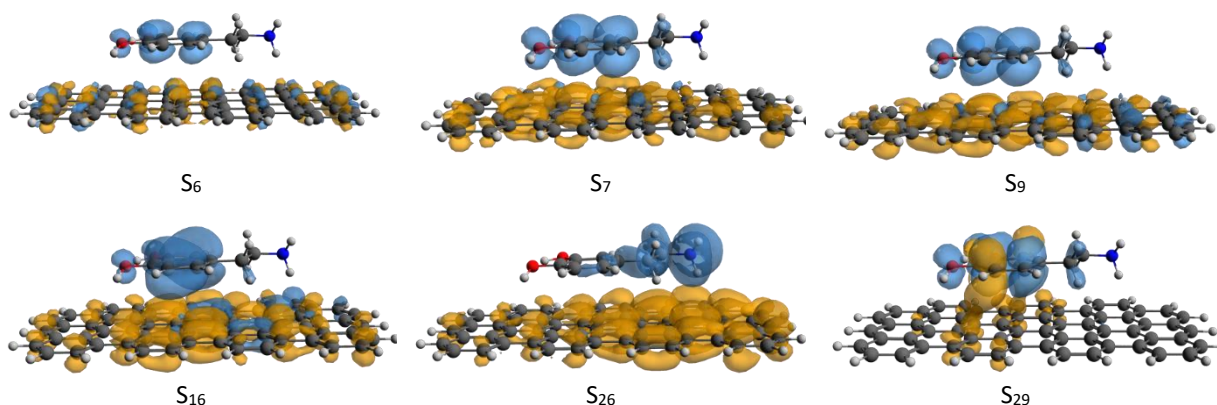
Tabelul 4. Transferul de sarcină de electron între molecula dopamin-quinonă și substrat în urma excitării electronice de la starea fundamentală în starea excitată a complexului dopamină-quinonă + grafenă.

S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀
-0.034	0.050	-0.836	0.023	0.022	0.025	0.028	0.021	-0.024	0.000
S ₁₁	S ₁₂	S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆	S ₁₇	S ₁₈	S ₁₉	S ₂₀
0.050	0.021	0.000	0.000	0.014	-0.698	-0.084	-0.756	-0.048	0.018
S ₂₁	S ₂₂	S ₂₃	S ₂₄	S ₂₅	S ₂₆	S ₂₇	S ₂₈	S ₂₉	S ₃₀
-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 S₀ → S₃ (vezi Tabelul 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: S₃, S₁₆, S₁₈, S₂₁ și S₃₀. 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. 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

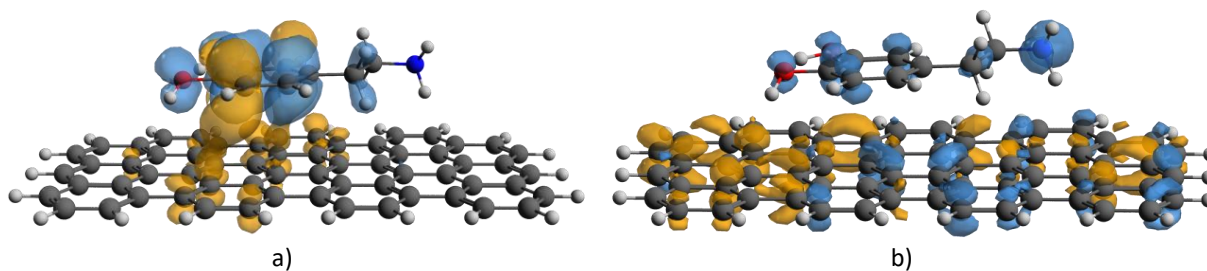
fundamentale. În cazul dopamin-quinonei observăm că starea S_2 ar fi o excitare localizată pe moleculă fără nici o contribuție a substratului și care ar fi a doua stare excitată a moleculei dopamin-quinonă care în cazul complexului binar apare tot ca excitare $S_0 \rightarrow S_2$ dar la valoarea de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

Tabelul 5. Orbitali NDO pentru tranzițiile electronice de tip CT în urma excitării electronice de la starea fundamentală în starea excitată a complexului dopamină + grafenă.



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. 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.

Tabelul 6. Orbitali NDO pentru tranziția electronică S_{29} : a) în cazul excitării verticale și b) după relaxarea pe 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 $3.11 - 3.50 \text{ \AA}$, 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 valoarea 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 – S₂₆: După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S₁₉, 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 – S₂₉: După procesul de relaxare această stare electronică excitată devine S₂₆, 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 S₁ a moleculei de dopamină, dar după relaxare ea devine mai degrabă o stare de tip CT (vezi tabelul 6).

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)¹¹.

5. Diseminarea rezultatelor

Rezultatele primei etape de implementare au fost prezentate în cadrul unei conferințe internaționale: PIM 2021 sub forma unei prezentări orale intitulată "*Low-lying electronic excited states of dopamine*". Totodată în perioada Septembrie – Noiembrie 2021 a fost elaborată o lucrare intitulată "*Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*" și trimisă la revista *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology - section Nanobiotechnology*, în anul 2021 cu factor de impact 5,890. Este în curs de elaborare o altă lucrare intitulată "*Time-resolved spectroscopy investigation of dopamine and dopamine-o-quinone photochemical behaviour under UV irradiation*" și care va fi trimis spre publicare în revista *International Journal of Molecular Science* având factorul de impact de 5,924.

Rezultatele etapei a doua de implementare au fost prezentate în cadrul unei conferințe internaționale: 28th IUPAC Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2022) 17 – 22 Iulie 2022 în Amsterdam, Olanda sub forma unui poster intitulată "*New insight to the catechol photochemistry: The role of dimers*", respective în cadrul unei conferințe naționale cu participare internaționale: 17th National Conference of Biophysics with International Participation (CNB 2022); 23 – 25 Septembrie 2022 în Târgu Mureș, Romania Olanda sub forma unei prezentări orale intitulată "*Theoretical study of light-induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*". Totodată în perioada Ianuarie – Noiembrie 2022 au fost elaborate și publicate trei articole ISI din prima cuartilă JCR (Q1) a bazei de date Web of Science: **i)** A. Bende, A.-A. Farcaș and V. Toșa: "*Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, Vol. 9, Art. № 806415 (2022) având factorul de impact de 6,064. **ii)** A. Falamaș, A. Petran, A.-M. Hada and A. Bende: "*Dopamine photochemical behaviour under UV irradiation*", *International Journal of Molecular Science*, Vol. 23, Art. № 5483, (2022) având factorul de impact de 6,208. **iii)** A. Bende, A.-A. Farcaș, A. Falamaș, A. Petran: "*New insight to the catechol photochemistry: The role of different monomer and dimer configurations in radiationless decay of S₁ electronic excited state*", *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2022) având factorul de impact de 3,945. Un alt articol intitulat "*Intermolecular-type conical intersections in benzene dimer*" a fost trimisă la revista *International Journal of Molecular Science*, o publicație tot din zona Q1 cu factor de impact 6,208 în anul 2022.

Rezultatele etapei a treia de implementare au fost prezentate în cadrul unor conferințe internaționale: **i)** International Congress of Quantum Chemistry (ICQC2023); 26 Iunie – 1 Iulie 2023 în

¹¹A. Falamaș, A. Petran, A.-M. Hada, A. Bende, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, 5483, **2022**.

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, Romania 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, Romania 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. 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.

6. Publicații

6.1 Articole ISI:

1. A.-A. Farcaș, V. Toșa and A. Bende, *Theoretical study of light induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*, **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology - section Nanobiotechnology** (IF 2020 = 6.064; Quartilă JCR: Q1), Vol. 9, Art. № 806415 (2022). ([PDF](#))
2. A. Petran, A. Falamaș, A.-M. Hada and A. Bende, *Dopamine photochemical behavior under UV irradiation*, **International Journal of Molecular Science** (IF 2020 = 6.208; Quartilă JCR: Q1), Vol. 23(9), Art. № 5483 (2022). ([PDF](#))
3. A. Bende, A.-A. Farcaș, A. Falamaș, A. Petran, *New insight to the catechol photochemistry: The role of different monomer and dimer configurations in radiationless decay of S_1 electronic excited state*, **Physical Chemistry Chemical Physics** (IF 2020 = 3.945; Quartilă JCR: Q1), Vol. 24(47), 29165 – 29175 (2022). ([PDF](#))
4. 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).
5. 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.

6. 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.

6.2 Conferințe:

1. 13th International Conference on "Processes in Isotopes and Molecules" (PIM 2021); 22 – 24 September 2021 in Cluj Napoca, Romania; **Oral presentation:** A. Petran, A. Falamaș and A. Bende: "*Low-lying electronic excited states of dopamine*".
2. 28th IUPAC Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2022); 17 – 22 July 2022 in Amsterdam, The Netherlands; **Poster presentation:** A. Bende: "*New insight to the catechol photochemistry: The role of dimers*" ([PDF](#))
3. 17th National Conference of Biophysics with International Participation (CNB 2022); 23 – 25 September 2022 in Târgu Mureș, Romania; **Oral presentation:** A. Bende: "*Theoretical study of light-induced crosslinking reaction between pyrimidine DNA bases and aromatic amino acids*" ([PDF](#))
4. 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](#))
5. 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](#))
6. 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](#))
7. 17th International Conference of Physical Chemistry – ROMPHYSICHEM-17; 25 – 27 September 2023 in Bucharest, Romania; **Oral presentation:** A. Bende and A.-A. Farcaș: "*Radiationless relaxation pathways in molecular dimers*" ([PDF](#))
8. 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,
Bende Attila

