

ADSORCIÓN DE DIFERENTES ESPECIES DE DOPAMINA SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO

Domancich Nicolás^{1*}, Meier Lorena¹, Rossi F. Ana², Fuente Silvia¹ y Castellani Norberto¹

¹ Instituto de Física del Sur (IFISUR), Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina.

² Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. L. N. Alem 1253, B8000CPB - Bahía Blanca, Argentina.

* Contacto: syn811@hotmail.com



Introducción Actualmente uno de los métodos más utilizados para producir láminas de grafeno con fines tecnológicos se basa en la reducción de óxido de grafeno (GO) mediante métodos térmicos o químicos. Las láminas de GO presentan en su superficie predominantemente grupos epoxi e hidroxilo y en los bordes se encuentran también grupos carbonilo y carboxilo¹. Entre los reductores químicos, se demostró que la dopamina actúa menos severamente que otros como la hidracina o NaBH₄². En el presente trabajo se estudia teóricamente la adsorción de diferentes formas de la dopamina (DA): dopamina neutra (NDA), dopamina zwitteriónica (ZDA), dopamina protonada (PDA) y dopamina desprotonada (DPDA), sobre una superficie modelo de GO con un grupo epoxi o un grupo hidroxilo ubicado en el plano basal de este material.

Metodología Los presentes cálculos se basan en la teoría DFT y fueron implementados con el código VASP^{3,4} utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas. Para representar al GO se empleó un slab formado por 50 átomos de carbono, agregando 1 o varios grupos epoxi o hidroxilo, dependiendo del caso en estudio. Se emplearon los pseudopotenciales PAW y la aproximación del gradiente generalizado, con el funcional PBE. Se incluyeron efectos dispersivos mediante el método DFT-D2 de S. Grimme⁵. La energía de adsorción fue calculada como: $E_{ads} = E_{ato/sto} - E_{sto} - E_{ato}$, donde $E_{ato/sto}$, E_{sto} y E_{ato} son las energías totales para el sistema adsorbato/substrato, el substrato y el adsorbato en fase gas, respectivamente. Las cargas atómicas se calcularon según el método DDEC6⁶.

Resultados y Discusión En la Fig. 1 (α-δ) se esquematizan las especies de dopamina estudiadas (NDA, ZDA, PDA y DPDA), mientras que las geometrías optimizadas de la adsorción de dichas especies sobre las distintas superficies de GO modeladas, se representan en la Fig. 2 (1-4). En todos los casos, el acercamiento inicial de la molécula de DA al GO se realizó con su anillo aromático en forma paralela a la superficie del substrato, considerando los siguientes cambios en su posición: en las estructuras GO1a y GOH1a, el anillo aromático se ubicó sobre el grupo epoxi o hidroxilo, según corresponda, dejando ambos grupos en el centro del mismo. En las estructuras GO1b y GOH1b, se colocó el grupo hidroxilo de la molécula adsorbida próximo al grupo funcional del GO, mientras que en GO1c y GOH1c se colocó al grupo amino cercano al grupo epoxi o hidroxilo del substrato.

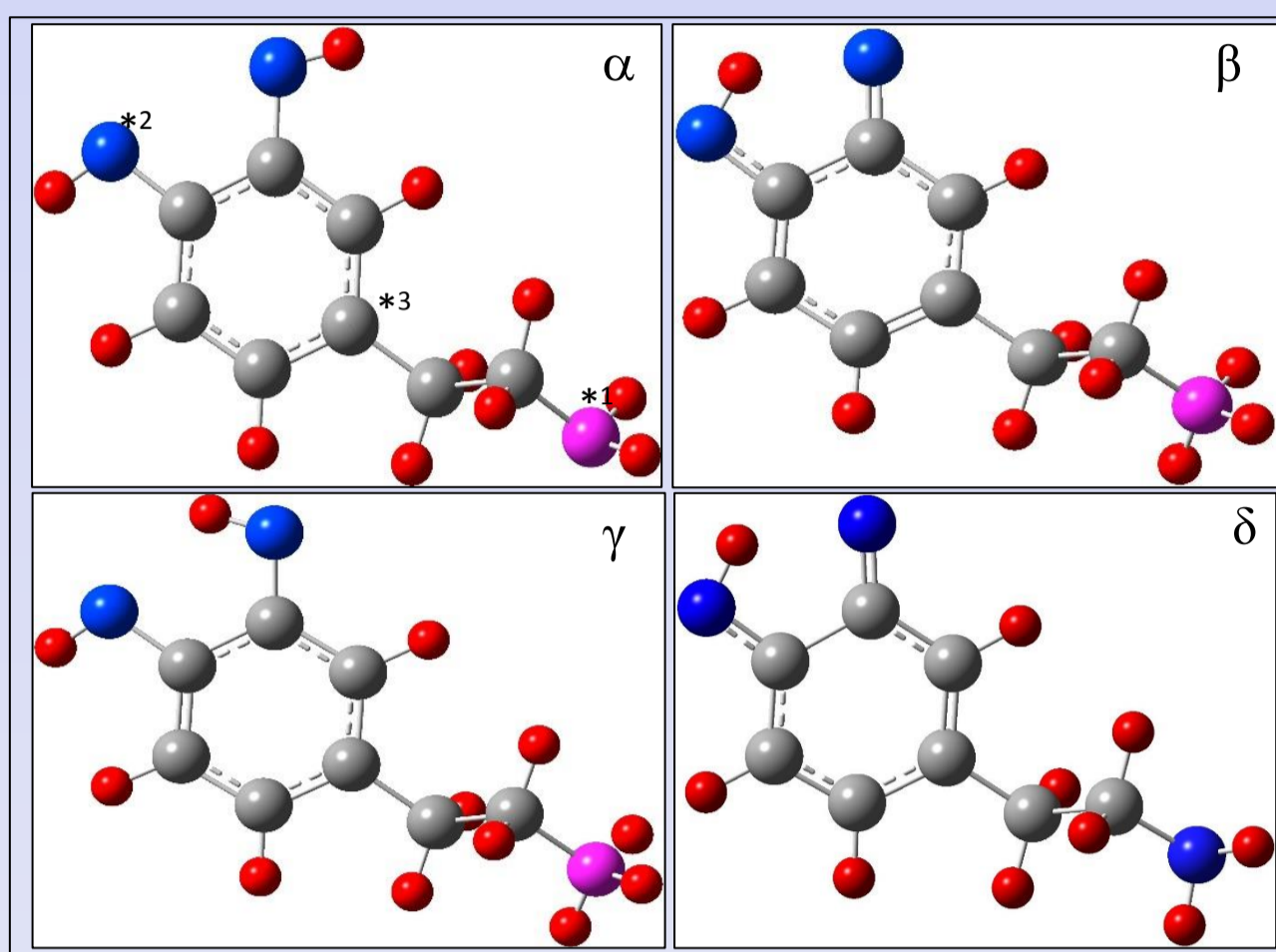


Figura 1. Vista esquemática de las distintas especies de dopamina estudiadas: α) NDA, β) ZDA, γ) PDA y δ) DPDA

Sitio	E _{ads} (eV)			
	NDA	ZDA	PDA	DPDA
GO1a ^{A(*)}	-0.25 (j)	-0.80 (a)	-1.07 (r)	0.77
GO1b ^A	-0.44 (k)	-1.00 (b)	-0.97 (s)	0.24
GO1b ^{D(*)}	-	-1.11 (c)	-1.86 (t)	-
GO1c ^A	-0.42 (l)	-0.67 (d)	-0.66 (u)	-0.34
GO1c ^D	1.07 (m)	-2.79 (e)	-3.73 (v)	1.12
GOH1a ^A	-0.19 (n)	-0.66 (f)	-0.87 (w)	0.62
GOH1b ^A	-0.29 (o)	-1.58 (g)	-0.48 (x)	-0.12
GOH1b ^D	-	-	-3.13 (y)	-
GOH1c ^A	-0.46 (p)	-0.82 (h)	-0.54 (z)	-0.27
GOH1c ^D	0.26 (q)	-3.58 (i)	-4.56 (a')	-0.30

Tabla 1. Valores de E_{ads} de los distintos sistemas.
- A(*) : casos en los que la molécula se adsorbe sin romper su estructura.
- D(*) : casos en los que la molécula se disocia al adsorberse sobre el substrato.

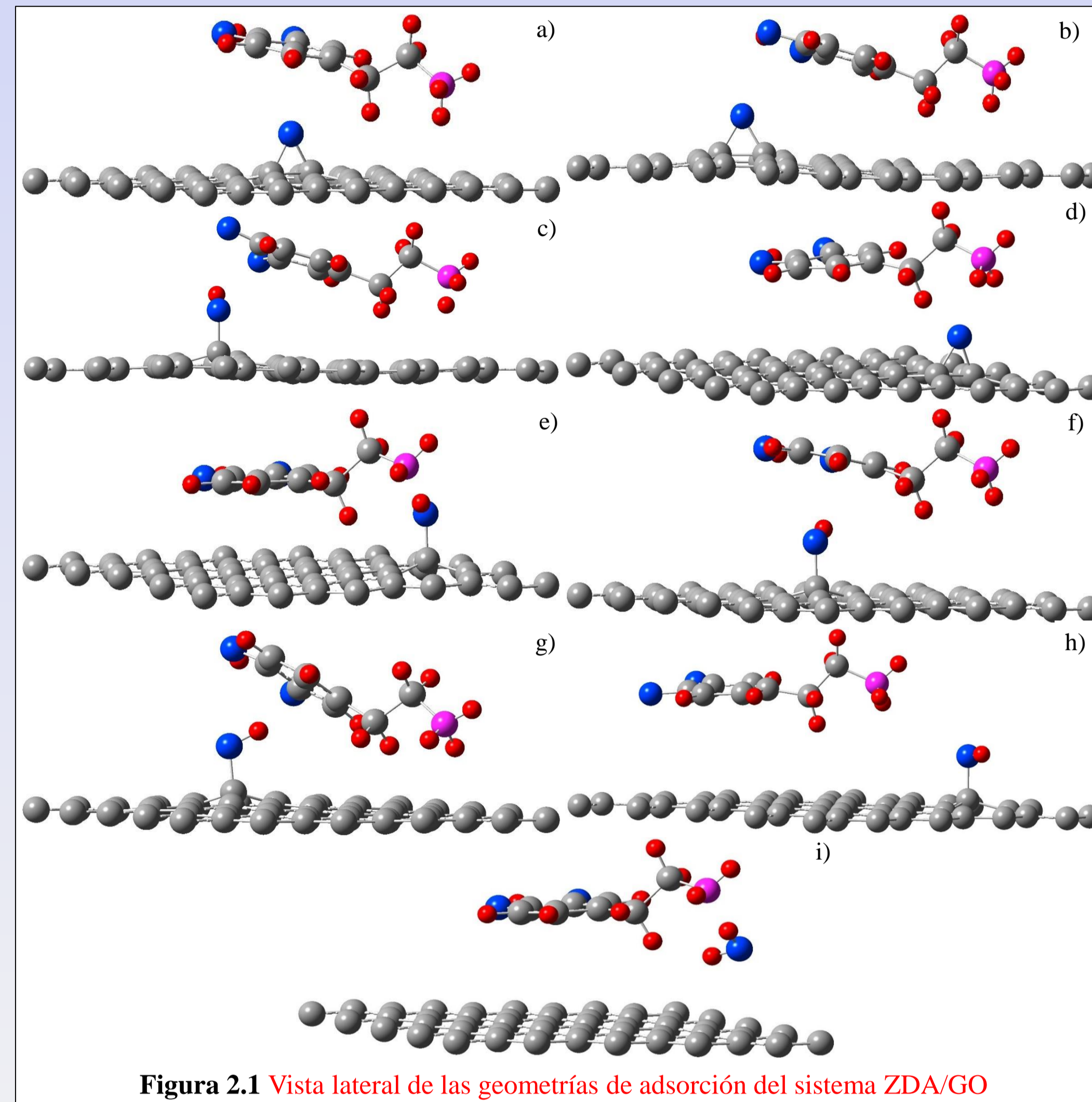


Figura 2.1 Vista lateral de las geometrías de adsorción del sistema ZDA/GO

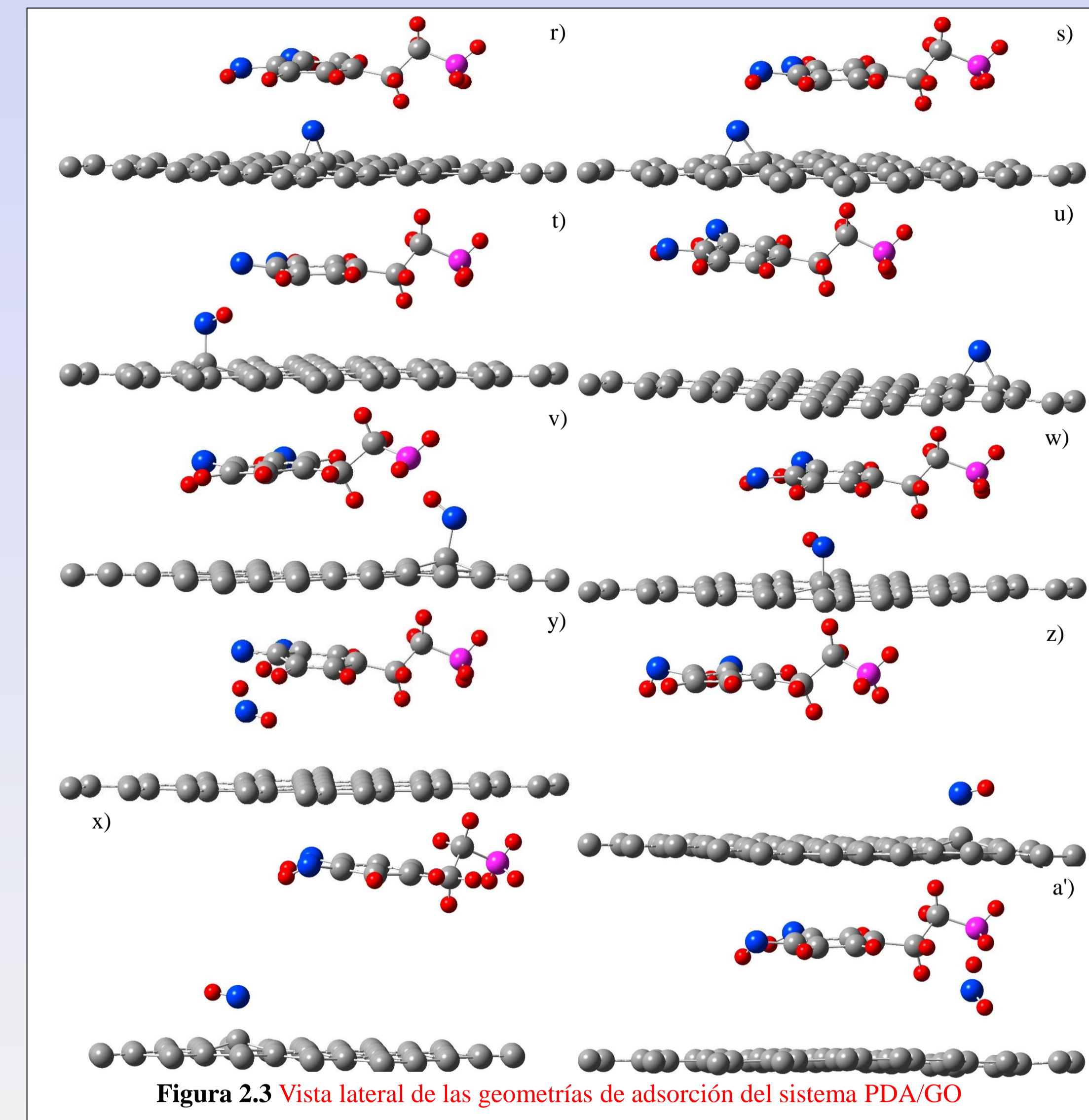


Figura 2.3 Vista lateral de las geometrías de adsorción del sistema PDA/GO

Los valores de las E_{ads} para los distintos sistemas estudiados están resumidos en la **Tabla 1**. Al estudiar los procesos sobre la estructura de GO1, se observa que en los modos de adsorción asociativa, DPDA y NDA en GO1 presentan, en general, energías de adsorción mucho menos favorables que ZDA y PDA, incluso con situaciones endotérmicas para DPDA en GO1-a /A y GO1-b/A. ZDA y DPDA son entre 0.3 y 0.8 eV energéticamente más propicias que NDA, según el sitio. El caso GO1-b/A es el más favorable para NDA y ZDA, mientras para DPDA y PDA, son los casos GO1-c/A y GO1-a/A, respectivamente, según el siguiente orden de estabilidad: PDA > ZDA >> NDA > DPDA. En todos los casos se tienen situaciones exotérmicas. En los modos de adsorción disociativa, las moléculas pierden un átomo de H, que se enlaza al epoxi superficial, dando origen a un grupo hidroxilo. Este proceso sólo se observa en los casos GO1-b/D y GO1-c/D. Mientras que las moléculas ZDA y PDA se disocian en ambos casos y según procesos exotérmicos, las moléculas DPDA y NDA sólo muestran adsorción disociativa en el caso GO1-c/D y según procesos endotérmicos. En síntesis, ZDA y PDA resultan ser las especies más favorecidas para la reducción de los grupos epoxi del GO.

Haciendo foco en el modelo de G(OH)1, al igual que en GO1 se puede ver que en los modos de adsorción asociativa, DPDA y NDA tienen en general energías de adsorción mucho menos favorables que ZDA y PDA, siendo endotérmica la adsorción de para DPDA en G(OH)1-a /A. ZDA y DPDA son entre 0.2 y 1.28 eV energéticamente más propicias que NDA, según el sitio. El caso G(OH)1-c/A es el más favorable para DPDA y NDA, mientras para ZDA y PDA, son los casos G(OH)1-b/A y G(OH)1-a/A, respectivamente, según el siguiente orden de estabilidad: ZDA >> PDA >> NDA > DPDA. En todos los casos se tienen situaciones exotérmicas. En los modos de adsorción disociativa, el átomo de H de las moléculas deshidrogenadas se combina con el hidroxilo del GO para generar una molécula de agua, dejando prístina la superficie del grafeno. Este proceso sólo se observa en los casos G(OH)1-b/D y G(OH)1-c/D. En efecto, mientras que la molécula PDA se disocia en ambos casos y la molécula ZDA se disocia sólo en G(OH)1-c/D, según procesos exotérmicos, las moléculas DPDA y NDA sólo muestran adsorción disociativa en el caso GO1-c/D: DPDA en forma exotérmica, mientras que NDA endotérmica. Se observa, entonces, que tanto ZDA como PDA resultan ser las especies más favorecidas para la reducción de los grupos hidroxilo del GO.

En la **Tabla 2** se pueden observar las alturas correspondientes a los principales átomos de las moléculas adsorbidas, los cuales están destacados en la Fig. 1-α. Tanto las distintas formas de DA y sus especies deshidrogenadas, como la molécula de agua generada en el proceso, se encuentran orientadas de manera que aparezcan múltiples puentes de hidrógeno intensidad intermedia o débil, llegando incluso a poder identificarse hasta dos o tres puentes de hidrógeno.

En la **Tabla 3** se puede ver la carga atómica que adquieren las distintas especies de DA luego de la adsorción. En el caso de la adsorción asociativa, tanto en GO1 como en G(OH)1, la carga de la molécula adsorbida es mucho mayor para ZDA y PDA en comparación con DPDA y NDA. En el caso de la adsorción disociativa, la carga de las especies deshidrogenadas de DPDA, NDA y ZDA en GO1-c/D y G(OH)1-c/D es negativa mientras que la de PDA es positiva. Nótese el déficit de carga electrónica en la molécula adsorbida en los casos de ZDA y PDA en GO1-c/A. En el caso de ZDA, la transferencia al substrato es menor pero se puede observar una gran reorganización interna de la carga en la molécula de ZDA. Por otra parte, en los casos de ZDA adsorbida disociativamente en GO1-c/D y G(OH)1/D, se observa el exceso de carga electrónica en la molécula adsorbida deshidrogenada. De forma general, y como consecuencia de la transferencia de carga entre la molécula adsorbida y el substrato, es de esperar una interacción electrostática entre ambas.

	hN ^o (Å)	hO ^o (Å)	hC ^o (Å)
a	3.20	4.67	3.98
b	3.34	4.50	3.51
c	3.34	4.96	3.55
d	4.11	3.64	3.91
e	3.97	3.15	3.38
f	4.28	4.71	4.31
g	3.12	5.34	3.83
h	4.42	3.86	4.15
i	4.87	3.82	4.08
j	4.12	3.80	3.91
k	4.12	4.03	3.82
l	3.97	3.59	3.93
m	5.03	4.54	4.75
n	4.12	3.89	4.05
o	3.96	3.66	3.64
p	3.96	3.35	3.45
q	5.64	4.83	5.10
r	4.12	3.86	3.93
s	4.11	3.83	3.81
t	4.12	3.88	3.81
u	5.26	5.05	5.01
v	4.12	3.89	3.75
w	4.50	4.31	4.33
x	6.69	6.59	6.43
y	4.50	4.83	4.41
z	6.10	6.11	5.88
a'	4.73	4.26	4.24
b'	4.12	3.68	3.94
c'	4.46	3.96	4.20
d'	4.57	3.97	4.24
e'	4.57	4.10	4.35
f'	4.12	3.93	4.03
g'	4.06	3.96	4.27
h'	4.59	3.98	4.27
i'	4.58	3.98	4.25

Tabla 2. Alturas, respecto al plano, de los principales átomos de las distintas formas de DA adsorbidas sobre diferentes substratos de GO.

Sitio	Q _{DA}			
	NDA	ZDA	PDA	DPDA
GO1a ^A	0.02	0.32	0.74	0.13
GO1b ^A	-0.07	0.28	0.73	0.15
GO1b ^D	-	0.40	0.31	-
GO1c ^A	-0.02	0.24	0.57	-0.06
GO1c ^D	-0.10	-0.11	0.14	-0.13
GOH1a ^A	0.01	0.29	0.75	-0.05
GOH1b ^A	0.05	0.31	0.53	-0.05
GOH1b ^D	-	-	0.18	-
GOH1c ^A	0.07	0.32	0.59	0.07
GOH1c ^D	-0.12	-0.18	0.14	-0.24

Tabla 3. Cargas atómicas de las distintas estructuras estudiadas.

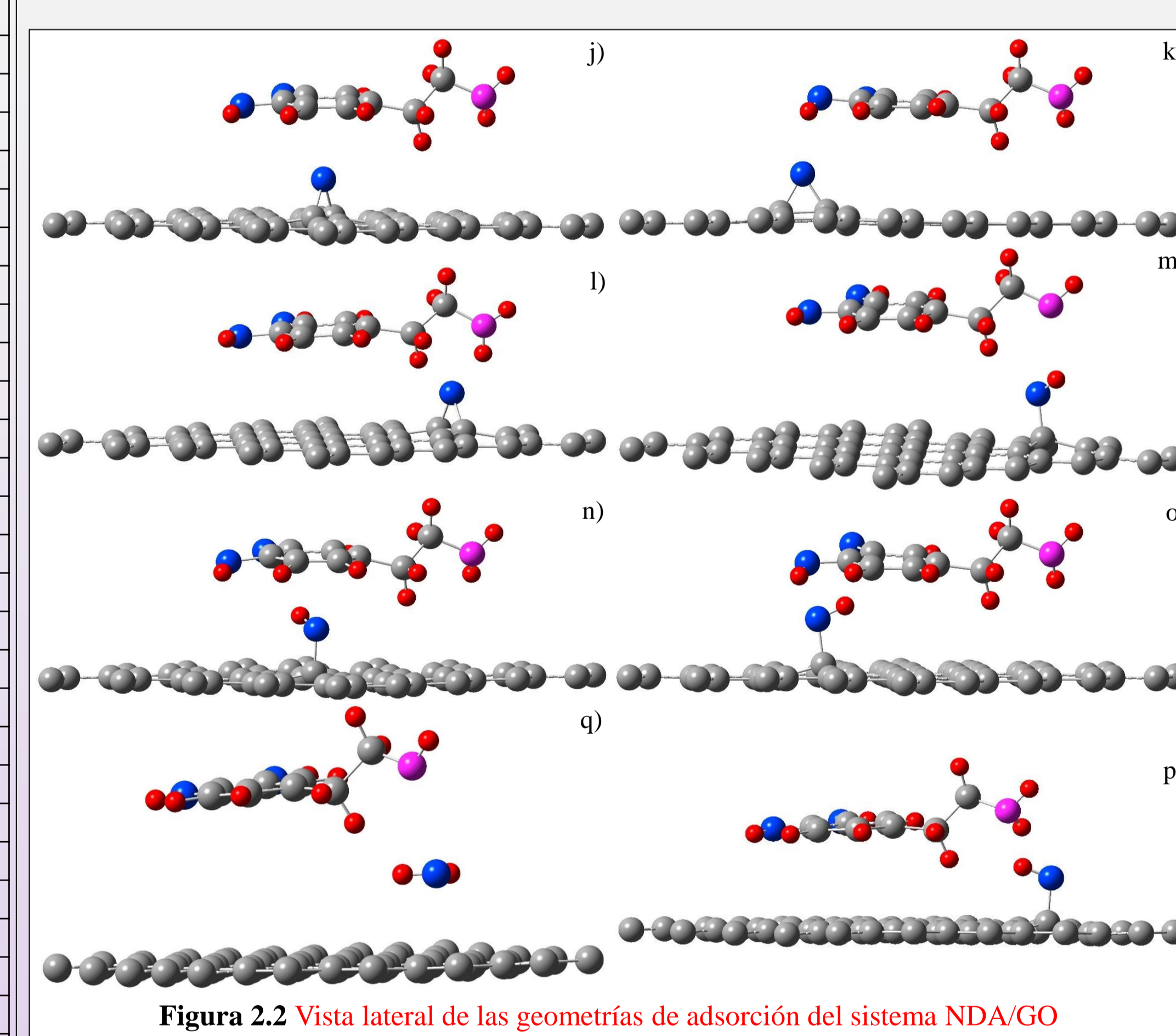


Figura 2.2 Vista lateral de las geometrías de adsorción del sistema NDA/GO

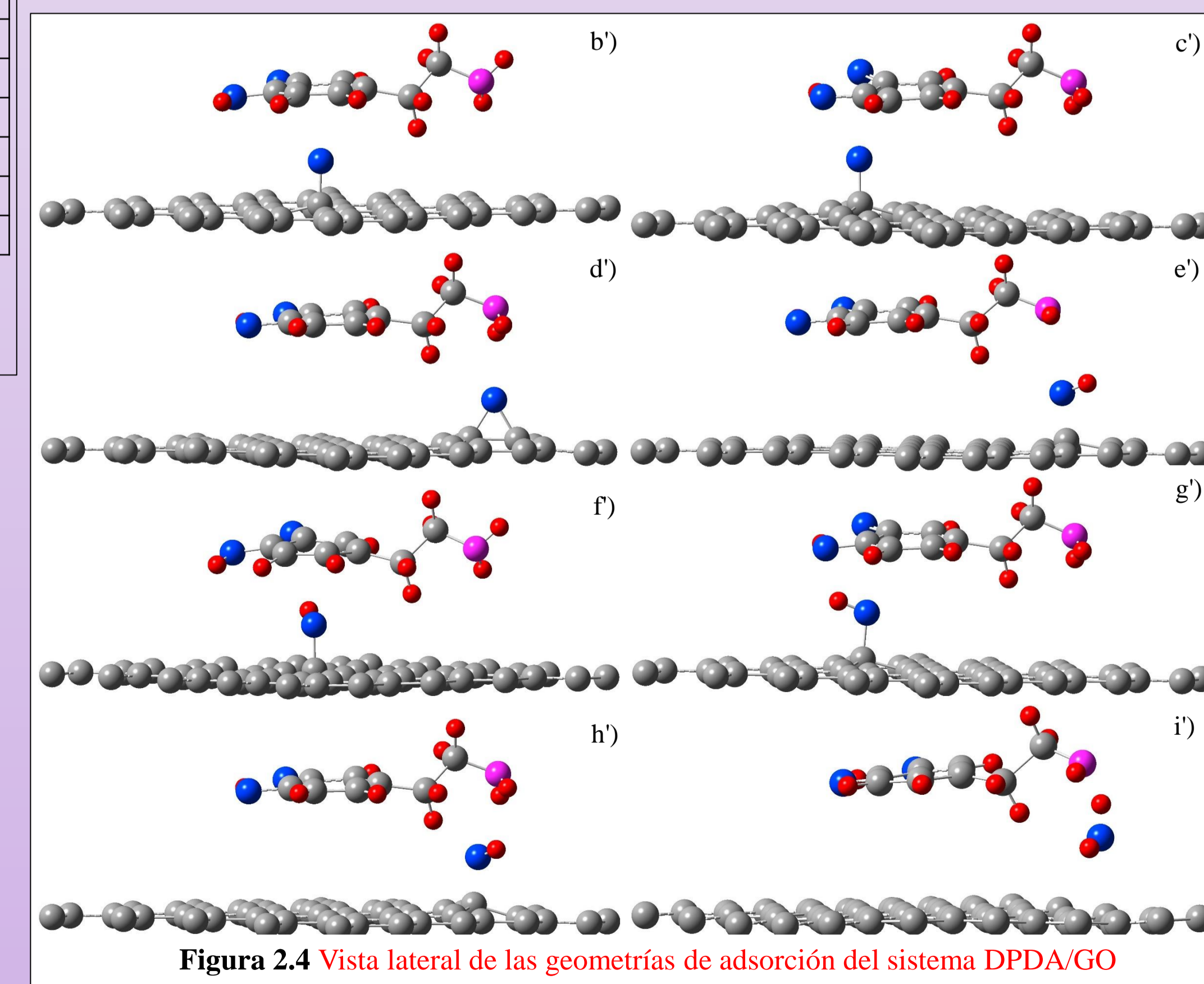


Figura 2.4 Vista lateral de las geometrías de adsorción del sistema DPDA/GO

- Conclusiones**
- * Se observan adsorciones tanto asociativas como disociativas para DPDA, NDA, ZDA y PDA sobre GO1 y G(OH)1.
 - * La adsorción disociativa sobre GO1 implica la formación de un grupo hidroxilo, mientras que aquella sobre G(OH)1 implica la eliminación del grupo hidroxilo.
 - * Las moléculas de ZDA y PDA, tanto en forma asociativa como disociativa, poseen más actividad adsorptiva que las de DPDA y NDA.
 - * La mayor actividad adsorptiva de ZDA y PDA en comparación con aquella de DPDA y NDA, se puede relacionar con una mayor transferencia de carga hacia el substrato.

Referencias

1. Pei, S., Cheng, H. M. Carbon, Vol. 50, 3210-3228, 2012.
2. Hu, X. y col. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 131, 39754, 9 pp, 2014.
3. G. Kresse, J. Furthmüller; Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15.
4. G. Kresse, J. Furthmüller; Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
5. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg; J. Chem. Phys. 132 (2010) 1.
6. Manz, T. A.; Limas, N. G.; RSC Advances, Vol. 6, 47771-47801, 2016.