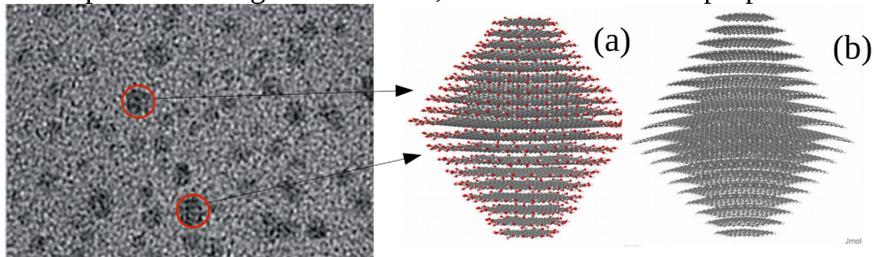


## Análise das Propriedades Estruturais de C-Dots via Simulações de Dinâmica Molecular

Autor: Matheus T. Novôa Orientador: André R. Muniz  
Departamento de Engenharia Química

### Introdução

- Carbon Quantum Dots, ou simplesmente C-dots, são nanopartículas quase esféricas constituídas por fragmentos de grafeno (nanoflakes) empilhados, os quais podem ser de tamanhos variados, e também possuem grupos funcionais agregados à sua estrutura. Tais nanopartículas, vem recebendo destaque, pois possuem propriedades luminescentes que têm diversas aplicações. Porém ainda não se sabe a forma como esses grupos funcionais são dispostos ao longo da estrutura, e como afetam suas propriedades.



Fonte: Zhu et al., J. Mater. Chem. C, 1, 580-586, 2013.

Figura 1: Cdots passivados com grupos funcionais: (a) hidroxila; (b) hidrogênio.

### Objetivos

- Determinar a estabilidade e propriedades dos C-dots passivados com diferentes grupos funcionais agregados tanto nas bordas quanto no interior da sua estrutura.
- Avaliar sua estabilidade térmica.
- Avaliar a dependência do gap eletrônico na presença dos grupos funcionais

### Metodologia

- Para determinar a estabilidade dos C-dots, calculou-se a energia de adesão entre camadas ( $\Delta E$ ), e foram realizados testes de estabilidade térmica, de modo a verificar se as estruturas propostas são possíveis de descrever amostras reais. Ambas foram conduzidas por simulações de dinâmica molecular, no software LAMMPS.
- As propriedades eletrônicas, foram calculados por DFT (Density Functional Theory), usando o software QUANTUM-ESPRESSO.
- Foram criados C-dots com variados grupos funcionais e diversas formas de distribuições na estrutura

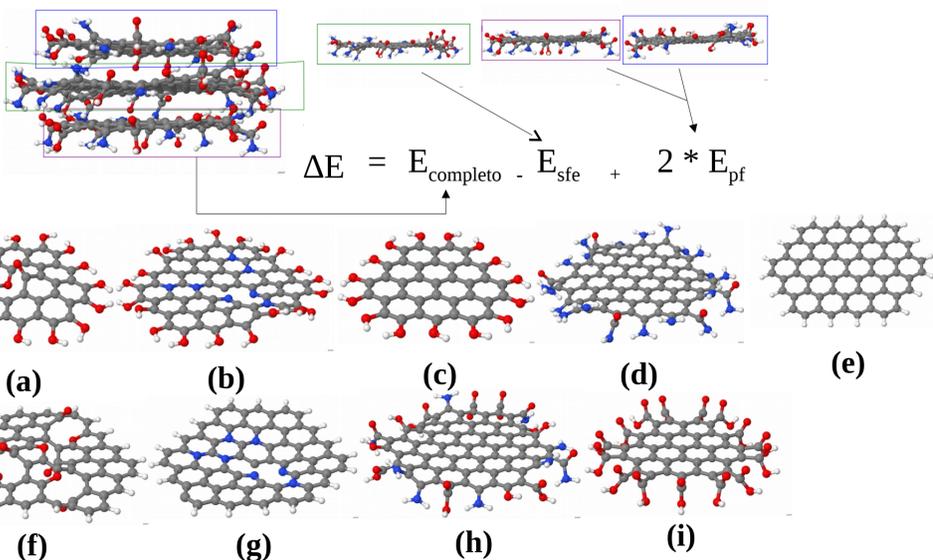


Figura 2: Nanoflakes passivados com os grupos funcionais testados.

### Resultados

Grupo Funcional	Energia de Adesão (J/m <sup>2</sup> )
OH	0,64
COOH	0,53
H	0,51
OH / COOH	0,55
NH2 / CONH2	0,54
Misto	0,57
OH → int O	0,37
OH → int N	0,54
H → int O	0,32
H → int N	0,50

- OH: grupos hidroxila nas bordas (b)
- COOH: grupos ácido carboxílico nas bordas (i)
- H: hidrogênio nas bordas (e)
- OH/COOH: hidroxila e ácido carboxílico nas bordas
- NH2/CONH2: amina e amida nas bordas (d)
- Misto: grupos oxigenados (OH/COOH) e nitrogenados (NH2/CONH2) nas bordas (h)
- OH-int O: grupos hidroxila nas bordas e grupos oxigenados (éter e ácido carboxílico) no interior (a)
- OH-int N: grupos nitrogenados (piridina e pirrol) no interior (b)
- H-int O: hidrogênio nas bordas e grupos oxigenados no interior (f)
- H-int N: hidrogênio nas bordas e grupos nitrogenados no interior (g)

Tabela 1: Energias de adesão de c-dots passivados com diferentes grupos funcionais.

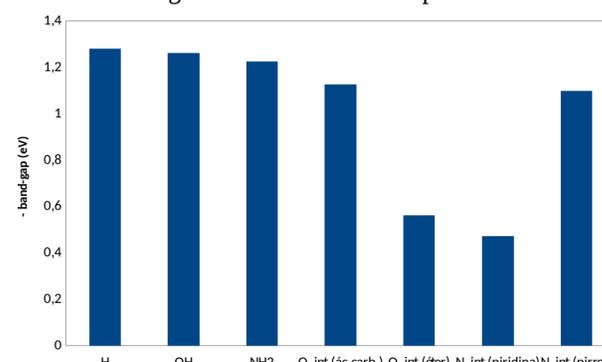
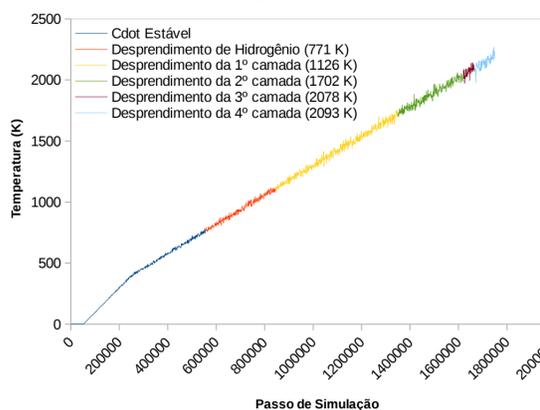


Figura 3: band-gaps dos nanoflakes passivados com diferentes grupos funcionais em diferentes regiões.

É possível observar que todos grupos funcionais, exceto os grupos oxigenados internos, aumentaram a energia de adesão dos c-dots, se comparados com a energia de adesão do grafite que é de **0,48 J/m<sup>2</sup>**. Isso ocorre porque os grupos funcionais promovem ligações de hidrogênio entre as camadas dos nanoflakes.

- A figura 3 mostra a influência de cada grupo funcional na magnitude do band-gap dos nanoflakes corroborando o fato de que os grupos funcionais influenciam significativamente nas propriedades eletrônicas dos C-dots.



- As estruturas propostas para os C-dots, apresentam grande estabilidade, visto a alta energia de adesão mostrada acima e observado que somente em temperaturas elevadas eles se desintegram em fragmentos menores.

Figura 4: Aquecimento de um c-dot passivado com hidroxila na borda. É possível observar que a primeira camada se desprende somente após os 1000 K.

### Conclusões

Os modelos estruturais propostos descrevem bem os C-dots com relação à sua forma e composição (camadas gráficas empilhadas). A presença de grupos funcionais contribui para o aumento de estabilidade, e altera significativamente o gap eletrônico, que afeta suas propriedades de luminescência (responsável pela sua principal aplicação prática). Este estudo mostra que a modelagem computacional de C-dots é mais complexa comparado ao que vem sendo atualmente discutido na literatura.