

U n i v e r z i t a P a l a c k é h o v O l o m o u c i

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**Využití empirických potenciálů při studiu uhlíkových nano-
alotropů a jejich derivátů**

Diplomová práce

Autor:	Bc. Michal Langer
Školitel:	Mgr. Martin Pykal, Ph.D.
Studijní program:	N1407 Chemie
Studijní obor:	Fyzikální chemie
Forma studia:	Prezenční

Olomouc 2018

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením svého školitele. Veškeré literární prameny použité v této práci jsem uvedl v seznamu použité literatury. Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Michal Langer

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat zejména Mgr. Martinu Pykalovi, Ph.D. za jeho vedení, čas, námahu, cenné rady, odborný náhled a přátelský přístup v průběhu vypracovávání a psaní této diplomové práce.

Také děkuji Mgr. Markétě Paloncýové, Ph.D. za její spolupráci při získávání parametrů pro modelování uhlíkových teček a za možnost působit jako spoluautor při vypracovávání již publikované vědecké práce. Také bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Michalu Otyepkovi, Ph.D. za umožnění mi zabývat se zajímavými projekty. Děkuji také studentskému grantovému projektu IGA_PrF_2017_028, IGA_PrF_2018_015.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mojí rodině, za jejich neutichající víru v mé schopnosti.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Michal Langer
Název práce:	Využití empirických potenciálů při studiu uhlíkových nano-alotropů a jejich derivátů
Typ práce:	Magisterská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP
Vedoucí práce:	Mgr. Martin Pykal, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2018
Abstrakt:	Molekulově dynamické (MD) simulace mohou jako technika poskytující atomové a femtosekundové rozlišení poskytnout důležitý vhled do studovaných uhlíkových nano-alotropů. Pro získávání věrohodných výsledků z klasických MD simulací je zapotřebí používat správné a validované parametry silového pole. Tato diplomová práce se zabývá odvozením parciálních nábojů pro realistické modely různých funkcionalizovaných sférických uhlíkových teček. Získané náboje byly následně použity v MD simulacích uhlíkových teček, jejichž výsledky byly publikovány v časopise <i>Journal of Chemical Theory and Computation</i> . Následně byly testovány dostupné nevazebné parametry aromatických uhlíkových atomů, které se v současné době hojně používají v simulacích uhlíkových nano-alotropů. Vhodnost parametrů byla ověřována na základě experimentálně získaných adsorpčních entalpií.
Klíčová slova:	uhlíkové tečky, grafen, empirický potenciál, adsorpční entalpie, parciální náboje
Počet stran:	96
Jazyk:	Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	Michal Langer
Title:	Application of empirical potentials to the study of carbon nano-allotropes and their derivatives
Type of thesis:	Master
Department:	Department of Physical Chemistry, Faculty of Science UP
Supervisor:	Mgr. Martin Pykal, Ph.D.
The year of presentation:	2018
Abstract:	Molecular dynamics (MD) simulations provide simultaneously atomic and femtosecond resolutions and thus represent a useful tool for studying carbon nano-allotropes. Most essential and critical task is to use correct and validated parameters implemented in force field in order to get credible results from classic MD simulations. This master thesis is focused on deriving partial charges for realistic models of functionalized spherical carbon dots. The derived partial charges were subsequently used in MD simulations of carbon dots, whereby the results were published in Journal of Chemical Theory and Computation. Moreover, different non-bonded parameters of aromatic carbon atoms, which are commonly used in simulations of carbon nano-allotropes, were tested. Suitability of those parameters was verified based on experimentally obtained adsorption enthalpies.
Keywords:	Carbon dots, graphene, empirical potential, adsorption enthalpies, partial charges
Number of pages:	96
Language:	Czech

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Uhlíkové nanoalotropy	2
2.1.	Grafen	5
2.1.1.	Historie	5
2.1.2.	Struktura	6
2.1.3.	Příprava.....	6
2.1.4.	Vlastnosti a využití	8
2.2.	Uhlíkové tečky	9
2.2.1.	Historie	9
2.2.2.	Strukturní dělení	9
2.2.3.	Příprava.....	11
2.2.4.	Vlastnosti	12
2.2.5.	Aplikace.....	15
3.	Metody.....	16
3.1.	Empirický potenciál	16
3.2.	Molekulová dynamika	23
4.	Praktická část	26
4.1	Určování parciálních nábojů pro model uhlíkových teček	26
4.2	Testování různých Lennard-Jonesových parametrů pro aromatické uhlíkové atomy	32
5.	Závěr	48
6.	Summary.....	51
7.	Použitá literatura.....	54
8.	Seznam obrázků.....	63
9.	Přílohy	65

Seznam použitých zkratek

CD	uhlíková tečka
CQD	uhlíková kvantová tečka
CHELPG	CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method
ESP	elektrostatický potenciál
FF	silové pole
GQD	grafenová uhlíková tečka
HF	Hartree-Fock metoda
JCTC	Journal of Chemical Theory and Computation
LCD.....	displeje z tekutých krystalů
LJ	Lennard-Jones
MD	molekulová dynamika
MK	Merz-Kollman
MM	molekulová mechanika
MP2	Møller-Plesset poruchová teorie
MRI	magnetická resonance
OLC.....	slupkovité uhlíkové nanostruktury
OLED	organické světlo emitující diody
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
PME	Particle Mesh Ewald
PPEI-EI	poly(propionylethylenimine-co-ethylenimine)
RESP	Restrained ElectroStatic Potential method
SAPT	Symmetry-Adapted Perturbation Theory
QCD	kationická kvarterní uhlíková tečka
QM	kvantová mechanika
QY.....	kvantový výtěžek
vdW	van der Waals

1. Úvod

Molekulově dynamické (MD) simulace umožňují sledovat fyzikálně-chemické jevy na atomární úrovni a na femtosekundové časové škále a mohou tak poskytnout důležitý vhled do problematiky uhlíkových nano-alotropů. Přestože metody empirického potenciálu, na nichž jsou založeny klasické MD simulace, obsahují řadu aproximací, při pečlivém nastavení parametrů umožňují dosahovat správných výsledků. MD simulace se tak pomalu neodmyslitelně stávají platným nástrojem materiálového výzkumu.

Nejprve jsem se v diplomové práci zabýval uhlíkovými tečkami. Ačkoliv již jsou uhlíkové tečky nějaký čas na scéně, v literatuře jen stěží můžeme nalézt zmínky o MD simulacích sférických uhlíkových teček (CQD), které by mohly poskytnout bližší informace o ne zcela vyjasněném chování uhlíkových teček v roztoku nebo v interakci s biosystémy. Proto bylo mým cílem naparametrizovat parciální náboje uhlíkových teček. Navrhoval jsem parametry a kvantově mechanickými výpočty jsem testoval parciální náboje pro realistické modely sférických uhlíkových teček. Tyto náboje byly následně použity v MD simulacích uhlíkových teček, jejichž výsledky byly publikovány v časopise *Journal of Chemical Theory and Computation* (JCTC).

Mnoho MD simulací uhlíkových alotropů používá parametry, která byla zpravidla původně navržena pro biomakromolekuly. Nicméně, v literatuře lze nalézt několik nezávislých parametrů specificky používaných pro simulace grafenu. Protože však rigorózní forma těchto parametrů není dosud známa, modelování uhlíkových nanomateriálů metodami empirického potenciálu není rutinní záležitostí, jak by se na první pohled mohlo zdát. Cílem další části mé diplomové práce proto bylo otestovat nezávislé Lennard-Jonesovy parametry popisující aromatické uhlíkové atomy za využití metod empirického potenciálu. Tyto parametry jsem testoval na systému grafenu s adsorbovanými malými molekulami na jeho povrch. Jako porovnatelnou veličinu jsem MD simulacemi v programovém balíku Gromacs počítal adsorpční entalpie a porovnával je s experimentálními hodnotami určenými inverzní plynovou chromatografií.

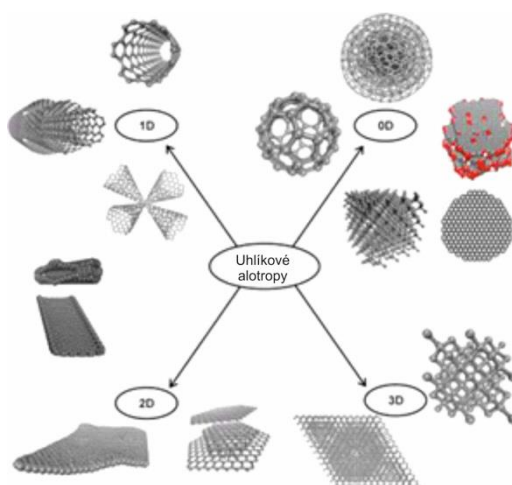
2. Uhlíkové nanoalotropy

Spojovacím prvkem všech uhlíkových alotropů jak makro-, mikro-, tak nanoskopických je uhlík. Uhlík je základním chemickým prvkem našeho života na planetě Zemi. Klíčovou rolí, proč má uhlík výsadní postavení v chemickém systému, je schopnost uhlíku tvořit kovalentní vazby s dalšími uhlíky, navíc s různou vazebnou energií (vazby jednoduché $\sim 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dvojná $\sim 610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, trojná $\sim 840 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ačkoliv i některé další prvky mají podobnou schopnost tvořit dlouhé řetězce skrze vazby sám se sebou, žádný však v takovém rozsahu jako uhlík. Uhlík se také váže ke spoustě elektro pozitivnějších i elektronegativnějších prvků. Výsledkem vazebných schopností uhlíku je pak široká diverzita organických i anorganických molekul doprovázená rozličnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. A právě koncept různých vazebných možností párů uhlík-uhlík umožňuje technologicky syntetizovat různé uhlíkové nanoalotropy střídáním různých periodických motivů sestávajících z sp^3 -, sp^2 - a sp -hybridizovaných uhlíkových atomů^{1,2}.

Uhlíkové nanoalotropy můžeme dělit podle několika kritérií:

a) Na základě jejich dimenzionality (viz Obrázek 1)^{1, 2, 3}:

- **Nuladimenzionální:** uhlíkové tečky, fullereny, slupkovité (onion-like) uhlíkové nanostruktury (OLC), nanodiamanty
- **Jednodimenzionální:** uhlíkové nanotrubičky, nanovlákná (nanofibers)
- **Dvoudimenzionální:** grafen, několikavrstvý (few-layer) grafen, grafenové pásy (nanoribbons)



Obr. 1 Uhlíkové nanoalotropy znázorněné na základě jejich dimenzionality (převzato a upraveno z ref.³).

b) Na základě převládajících typů kovalentních vazeb mezi uhlíky³:**• Grafenické nanostruktury:**

- jsou složeny z sp^2 uhlíkových atomů v hexagonálním uspořádání, sp^3 hybridní uhlíky se mohou vyskytovat na hranách a v místech poruch,
- např.: grafen, uhlíkové nanotrubičky, nanorohy (nanohorns), uhlíkové tečky, OLC.

• Jiné nanostruktury:

- obsahují sp^2 nebo sp^3 hybridizované uhlíky v různých poměrech zastoupení; ve struktuře se střídají grafitické a amorfni oblasti nebo velmi převládají sp^3 uhlíky,
- např.: nanodiamant, uhlíkové pěny.

c) Podle morfologických charakteristik³:**• Alotropy s prázdným vnitřním prostorem:**

- prázdný prostor se dá využít pro umístění cizích molekul, kovů apod. nebo jako omezený prostor pro chemické reakce,
- např.: fulleren, uhlíkové nanotrubičky, nanorohy.

• Nanoalotropy bez prázdného vnitřního prostoru:

- nanodiamant, grafen, uhlíkové tečky.

Pro přehled jsou v Tabulce 1 uvedeny základní charakteristiky jednotlivých alotropů.

Tabulka 1 Přehled uhlíkových alotropů a jejich stručná charakteristika².

Alotrop	Vybrané charakteristiky	Dostupnost	Potenciální využití
Karbyn	Stále málo probádané, malá stabilita	Malá stabilita	Založené na různě pospojovaných oligomerech
Diamant	Tvrlost, vodič tepla, elektrický izolant	Přírodní výskyt, umělá produkce	Abrasiva, šperkařství
Grafit	Elektrický vodič	Přírodní výskyt, umělá produkce	Lubrikant, tužka, moderátor
Nanotrubičky	Elektronické vlastnosti, ohebnost	Laboratorní příprava	Výztuha, nanoelektronika filament pro 3D tisk ⁴
OLC	Stále málo probádané	Laboratorní příprava	Ochranné slupky, nanoreaktory
Uhlíková vlákna	Elektrická a tepelná vodivost, vysoká pevnost	Průmyslová výroba	Strukturní výztuha
Uhlíková pěna	Relativně velký povrch, výjimečné magnetické chování	Laboratorní příprava	Ve fázi studia
Amorfni uhlíky (s převahou sp^2)	Velký povrch (přibližně 500–3000 m^2/g)	Průmyslová výroba	Adsorbenty, katalýza, elektrody v bateriích
Amorfni uhlíky (s převahou sp^3)	Vysoká tvrdost, elektrický izolant	In situ pro specifický účel	Elektronika

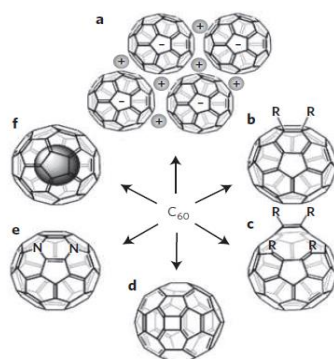
Fulleren (historie, příprava, vlastnosti a zajímavosti, aplikace)

Článek, který má k datu psaní této práce přes 10 700 citací, započal intenzivní studium uhlíkových nanoalotropů⁵. V této relativně stále mladé publikaci (publikované před dvaatřiceti lety) byl zveřejněn objev nula dimenzionálního fullerenu C_{60} . Ačkoliv od té doby bylo objeveno několik dalších fullerenu (C_{20} , C_{70} , C_{84} ...), nejznámějším a nejstudovanějším zástupcem rodiny fullerenu zůstává C_{60} . Ten je tvořen 60 „pseudo sp^2 atomy“ pospojovaných do pěti- a šestiúhelníků tvořících sférický útvar s poloměrem 0,71 nm (Obrázek 2). Obecně můžeme popsat struktury fullerenu jako uzavřené sférické klece s dutým vnitřním prostorem, poskládané v případě ideální struktury vždy z 12 pětiúhelníků a z dopočitatelného množství šestiúhelníků.

Jednou z možných příprav fullerenu je jejich odpařování a následná kondenzace grafitického prekurzoru za použití elektrického oblouku nebo laserové ablace grafitického prekurzoru^{3, 6, 7}.

Obecně jsou fullereny využívány pro jejich elektronické a optické vlastnosti (mj. supravodivost po dopování struktury) například jako hybridní solární články² v nanoelektronickém odvětví. Nebo jsou také pro vysokou tvrdost využívány v kompozitech, kde vyztužují jiné struktury².

Zmiňovaný zástupce C_{60} je nerozpustný v polárních rozpouštědlech a slabě rozpustný v benzenu, toluenu a sirouhlíku, což způsobuje obtíže při snaze využít jeho fyzikálně-chemických vlastností pro další aplikace. Tento problém lze vyřešit vhodnou funkcionalizací struktury fullerenu, např. zvýšení rozpustnosti fullerenu v daném médiu, což umožňuje jejich případnou aplikaci v biomedicíně, např. jako antioxidanty⁷. Příkladem budiž polyhydroxylovaný fulleren — fullerenol, který má výbornou kapacitu pro záchyt radikálů, a protože má fullerenol také hydroxylovaný povrch, je používán jako ve vodě rozpustná farmaceutická přísada pro léčbu nemocí spojených s oxidativním stresem⁷. Fullereny mají v takových případech využití jako tzv. „radikálové houby“. Využívané jsou i pro jejich mechanické a lubrikační vlastnosti⁶. Další skupinou jsou metalofullereny⁷, které mají uvnitř samotného fullerenu jeden či více atomů kovu (endoedrické fullereny, např. $Li@C_{60}$). Ty jsou využívány např. jako katalyzátory organických reakcí^{1, 6}.



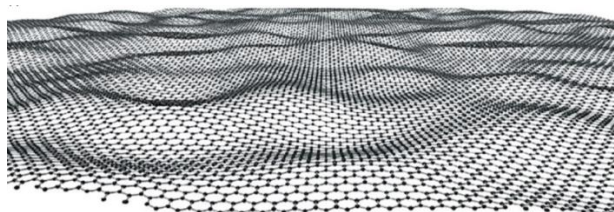
Obr. 2 Sférické fullereny a jejich deriváty, které upraví vlastnosti za účelem aplikovatelnosti fullerenů v různých odvětvích. (a) sůl fullerenů; (b) exohedrální fullereny; (c) otevřené struktury fullerenů; (d) kvazi-fullereny; (e) heterofullereny; (f) endohedrální fullereny (převzato z ref.¹).

Z fullereny můžeme odvodit další nanostruktury — vícevrstevné koncentrické sférické „fullereny“ známé pod anglickým názvem onion-like carbon (OLC)³. Tyto struktury si lze představit jako cibule, kdy větší fullereny obklopují menší.

2.1. Grafen

2.1.1. Historie

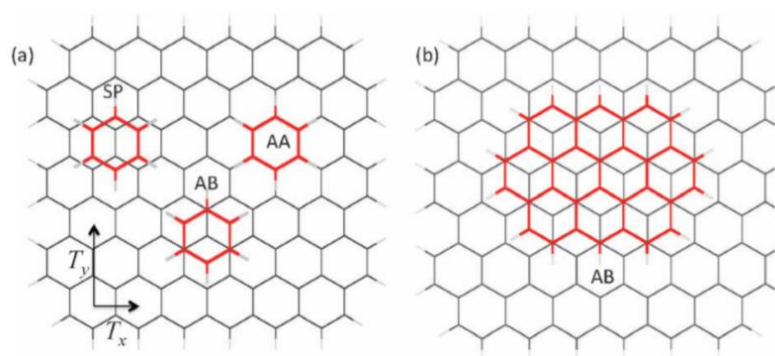
Landau a Peierls před pár desítkami let tvrdili, že striktní 2D materiály nejsou termodynamicky stabilní a nemohou tedy existovat^{8,9}. Ve své teorii zastávali názor, že teplotní fluktuační v nízko-dimenzionálních mřížkách vedou k takovým posunům atomů, které jsou srovnatelné s meziatomovými vzdálenostmi při konečné teplotě. S klesající tloušťkou tzv. tenkých filmů klesá i jejich teplota tání, a proto byly monovrstvy vnímány jen jako myšlenkové součásti větších třídimeznionálních struktur. Tato mylná domněnka byla definitivně vyvrácena roku 2004, kdy byl izolován grafen a další dvoudimenzionální krystaly za využití mechanické exfoliace¹⁰. Samotný grafen byl však předpovězen již v polovině minulého století¹¹ a experimentálně objeven roku 1962¹², ale do uvedeného roku 2004 se jednalo pouze o teoretickou hříčku vědců. Stabilita 2D krystalů se vysvětluje tím, že v třetím rozměru nejsou krystaly ryze planární, ale jsou částečně zdeformované, kdy je jejich povrch zvlňný (Obrázek 3)^{13,14}.



Obr. 3 Zvlňný povrch grafenu (převzato z ref.¹⁴).

2.1.2. Struktura

Struktura grafenu je planární, složená z uhlíkových atomů pospojovaných do šestiúhelníků a celkově připomíná strukturu včelí plástve. V dnešní terminologii se jedná o 2D materiál, který má tloušťku jedné atomární vrstvy; grafen je de facto jednou vrstvou grafitu. Vrstvy grafenu v grafitu jsou vzájemně drženy slabými van der Waalsovými silami ve vzdálenosti 0,3354 nm; v případě šesticenného grafitu (nejčastější krystalografické uspořádání grafitu) jsou uspořádány nad sebou podle vzorce ABAB¹⁵, kdy jednotlivé atomy jedné vrstvy jsou orientovány nad středy aromatických kruhů druhé vrstvy (viz Obrázek 4)².



Obr. 4 Vysoce symetrické pozice stackingu aromatických molekul, AA, AB, SP. Nalevo stacking benzenu, napravo stacking ovalenu (převzato z ref.¹⁶).

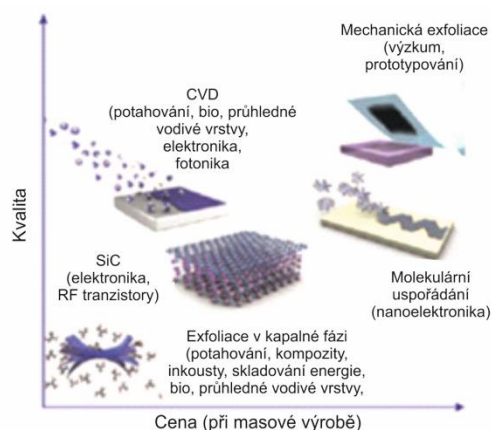
Uhlíky v grafenu jsou vázány sp^2 vazbami o délce 0,142 nm¹⁷. Každý uhlík využívá tři své valenční elektrony na tvorbu σ -vazeb se třemi sousedními uhlíky, přičemž poslední elektron zůstává v π -orbitalu, který je kolmý na rovinu uhlíkové sítě a který přispívá do delokalizované sítě elektronů přes celou strukturu^{2, 18}.

Ve vědeckých člancích se někdy jako grafen označuje také více uhlíkových vrstev než jedna, a proto je vhodné rozlišovat označení „grafen“ podle počtu vrstev. Rozlišujeme jedno- (single-), dvou- (double-) a několika-vrstvý (few-layer) grafen (3–10 vrstev). Toto dělení je užitečné i z toho důvodu, že s počtem vrstev grafenu se podstatně mění jeho elektronická struktura¹³.

2.1.3. Příprava

Pro specifické použití je nesmírně důležité, abychom byli schopni připravit grafen tzv. na míru. Různými metodami připravíme grafen s proměnlivým počtem vrstev, velikostí a s různým stupněm poruch. Neméně důležitým aspektem je také požadavek na cenu a kvalitu pro jednotlivé aplikace. Do dnešní doby bylo vyvinuto několik metod přípravy grafenu (grafické znázornění je uvedeno na Obrázku 5)^{14, 19}.

- **Mechanické štěpení** – jednoduchá, špatně kontrolovatelná příprava; grafen má málo poruch; malý výtěžek přípravy; grafen má rozměry 5 až 100 μm ; aplikace v základním výzkumu (patří sem i slavná „Scotch tape“ metoda (exfoliace pomocí lepicí pásky), využitá v průkopnické práci A. Geima a K. Novoselova¹⁰).
- **Chemická depozice z plynné fáze na kovech** – často používaná kontrolovatelná příprava (počet vrstev grafenu apod.); grafen je uniformní a má vysokou kvalitu; drahá a energeticky náročná metoda (při teplotách přes 1000 °C); grafen má formu tenkého filmu s laterálním rozměrem pod 75 cm; aplikace v dotykových obrazovkách, solárních článcích, OLED diodách, ohybných LCD displejích.
- **Epitaxní růst na SiC** – produkce ve velkém měřítku; struktura bez poruch; drahá příprava při teplotách přes 1500 °C; nízké výtěžky přípravy; grafen má formu tenkého filmu, aplikace v elektronice.
- **Chemická redukce grafen oxidu** – jednoduchá a levná příprava s velkými výtěžky; velké množství poruch ve struktuře; malá čistota produktu; grafen má formu „nanovloček“ nebo prášku (nm až pár μm); aplikace ve vodivých inkoustech, superkapacitorech, senzorech.
- **Exfoliace v kapalně fázi** – levná, jednoduchá, kontrolovatelná příprava s malým výtěžkem; nevýhodou jsou reziduální rozpouštědla; produktem je koloidní disperze grafenu (nm až pár μm); aplikace jako elektrody, plnivo polymerů, senzory, tekuté inkousty.
- **Rozbalování nanotrubiček** – levná ale časově nákladná příprava; dobrá kvalita grafenu; grafen má formu grafenových pásků (několik μm); aplikace jako spojovače v unipolárních transistorech.
- **Elektrický oblouk na grafitu** – produkce ve velkém měřítku; vysoká krystalinita; grafen má strukturu vloček (0,1–10 μm); aplikace jako nové kompozitní materiály.
- **Redukce CO₂** – vysoké výtěžky; časově nákladné; grafen má formu několikvrstvého grafenu; aplikace v nanoelektronice, senzorech.



Obr. 5 Grafické znázornění některých metod přípravy grafenu, umístěné v grafu podle kvality připraveného grafenu a zároveň podle ceny jeho přípravy. V závorkách jsou uvedeny potenciální aplikace grafenu při dané zvolené metodě přípravy (převzato a upraveno z ref.¹⁹).

2.1.4. Vlastnosti a využití

O grafenu se mluví jako o materiálu s mimořádnými vlastnostmi. Ty jsou důsledkem jeho neobvyklé struktury. Grafen má velký specifický povrch $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ²⁰, vysokou mechanickou pevnost s hodnotou Youngova modulu pružnosti 1100 GPa ²¹, propustnost světla $97,7 \%$ ²², tepelnou vodivost $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ²³, nebo schopnost zhaset fluorescenci^{19, 22, 24}. Grafen je extrémně zajímavým materiálem zejména pro své elektronické vlastnosti. V elektronické struktuře ideálního grafenu, zobrazené jako hustota stavů, nalezneme Diracův bod, kde dochází ke styku valenčního a vodivostního pásu. Proto je grafen polovodič s nulovým zakázaným pásem. Elektrony v grafenu se chovají jako bezhmotné relativistické částic, pohybující se efektivní rychlostí světla danou Fermiho rychlostí. Vysoká mobilita elektronů¹³ v rámci grafenu $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (teoretický limit mobility elektronů dosahuje až k hodnotě $200\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁵) slabě závisí na teplotě, a proto si elektrony v grafenu zachovávají výbornou mobilitu i při pokojové teplotě^{18, 24}.

V dnešní době se početné vědecké skupiny zabývají magnetickými vlastnostmi grafenu. Grafen vykazuje diamagnetické chování, ale vhodnou úpravou jeho struktury, například dopováním, sp^3 funkcionalizací povrchu, vhodným oseknutím grafenového povrchu může grafen vykazovat určité magnetické uspořádání^{26, 27}.

Ačkoliv od objevu grafenu uplynulo již pár let, zásadnější aplikační průlom zatím nenastal. Přesto se vzhledem ke svým vlastnostem grafen stále jeví přinejmenším jako zajímavý adept pro různé aplikace. Ukazuje se, že grafen by mohl mít potenciální využití v nanoelektronice, jako kompozitní materiál, jako náplň pro vodivé plasty, v elektrických bateriích, v zářičích (displeje, LCD), ve spintronice, pro skladování energie (uchovávání vodíku), v supervodivých

tranzistorech řízených elektrickým polem, jako senzor jednotlivých molekul v plynném stavu, v elektrochemických biosenzorech, jako elektrody pro superkapacitátory, v OLED, grafenových filtrech a mnohých dalších^{13, 14, 19, 28, 29, 30, 31}.

2.2. Uhlíkové tečky

2.2.1. Historie

První zmínky o uhlíkových tečkách pochází z roku 2004^{32, 33}, kdy autoři chtěli připravit uhlíkové nanotrubičky metodou elektrického oblouku ze sazí. Touto metodou se kromě jednoděnných uhlíkových nanotrubiček tvořili i „nečistoty“ a při následném čištění uhlíkových nanotrubiček za pomoci preparativní gelové elektroforézy autoři překvapivě narazili na fluorescenční materiál na bázi uhlíku — uhlíkové tečky. Protože uhlíkové trubičky ani jiné uhlíkové nanoalotropy nejsou primárně vyzdvihovány jako účinné zářiče (ačkoliv při splnění daných podmínek můžou vykazovat zajímavé optické vlastnosti³⁴) a nemají fluorescenční vlastnosti, tak uhlíkové tečky přilákaly značnou pozornost. Navíc různé frakce tehdejšího meziprojektu po osvětlení zářením o vlnové délce 366 nm fluoreskovaly různou barvou — zeleno-modrou, žlutou a oranžovou (v pořadí od nejmenší frakce po největší)³².

Uhlíkové tečky byly připraveny a zaznamenány i při jiných přípravách uhlíkových nanotrubiček, například roku 2007 byly, tentokrát elektrochemickou cestou, připraveny modře luminiskující uhlíkové tečky³⁵. Autoři je tehdy označili jako „uhlíkový nanokrystal“.

2.2.2. Strukturní dělení

Uhlíková tečka (anglicky Carbon Dot, CD) je společný termín pro několik nanostrukturních uhlíkových materiálů a shromažďuje pod sebou několik odlišných strukturních typů teček. Bohužel, autoři publikací jsou často v terminologii nejednotní a mnohdy musíme až z kontextu určit, o jakém typu uhlíkové tečky se pojednává; autoři mnohdy také nedostatečně charakterizují strukturu a elementární složení jimi připravených materiálů. Nejčastěji se pod pojmem uhlíková tečka myslí kvazisférická nanočástice s velikostí pod 10 nm, která má funkční skupiny na svém povrchu a většina uhlíků je sp^2 charakteru³³. Přítomnost funkčních skupin potvrdil výsledek elementární analýzy 53,93 % C; 2,56 % H; 1,20 % N; 40,33 % O, která byla provedena při prvotním objevu uhlíkové tečky v roce 2004³².

Dále v textu budu rozlišovat jednotlivé strukturní typy tak, jak bylo publikováno v článku z roku 2014³⁶ (Obrázek 6). Podle tohoto schématu dělíme uhlíkové tečky na grafenové

uhlíkové tečky, uhlíkové nanotečky a polymerní tečky (graphene quantum dots, carbon nanodots, polymer dots). Všechny vykazují podobné fotoluminiscenční vlastnosti, vzájemně se však odlišují jejich vnitřní strukturou a funkčními skupinami na povrchu³⁶. Funkčními skupinami rozumíme kyslík obsahující skupiny (hydroxy, karboxy skupiny...), amino skupiny a její deriváty a polymerní řetězce.

1) Grafenové kvantové tečky (GQD)^{36, 37, 38}

Tečky, které jsou tvořeny z jedné vrstvy grafenu (občas také z pár vrstev grafenu) a které mají funkční skupiny na hranách grafenu. Jsou anizotropní, laterální rozměry převyšují výšku tečky. Mají určitý stupeň krystalinity s průměrným mřížkovým parametrem 0,21–0,24 nm.

2) Uhlíkové nanotečky^{36, 39}

a. Uhlíkové kvantové tečky (CQD)

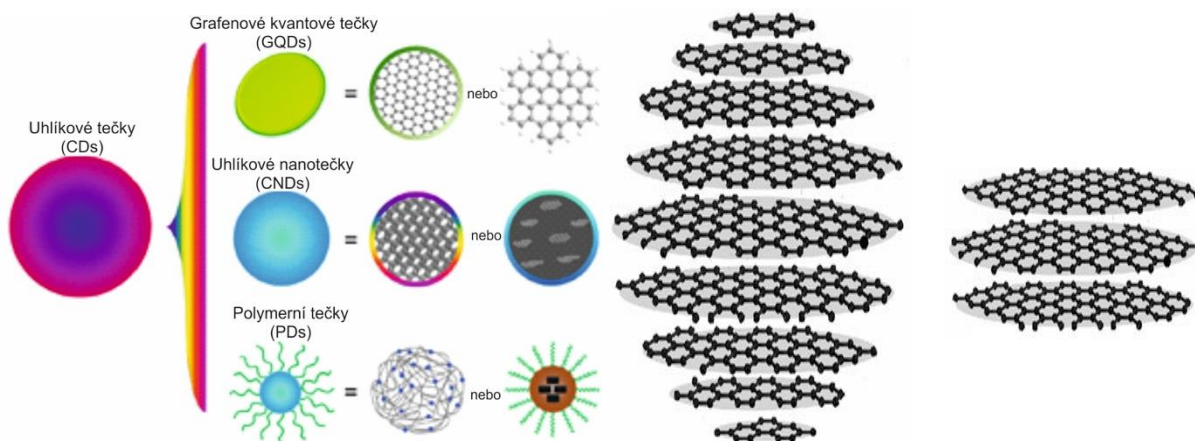
Sférické tečky, které mají jasnou krystalovou mřížku, typická vzdálenost mezi vrstvami je 0,34 nm (podobně jako v grafitu), na povrchu má tečka funkční skupiny. Dále v textu bude obecné označení uhlíková tečka odkazovat na tento strukturní typ.

b. Uhlíkové nanočástice

Sférické tečky, které nemají krystalovou mřížku, jsou spíše amorfního charakteru, na povrchu má tečka funkční skupiny.

3) Polymerní tečky³⁶

Agregované nebo propojené polymery, vzniklé z lineárních polymerů nebo monomerů.



Obr. 6 (nalevo) Pro pojmenování uhlíková tečka rozlišujeme několik strukturně odlišných typů, graphene quantum dots, carbon nanodots a polymer dots (převzato a upraveno z ref.³⁶). (napravo) Schématický rozdíl mezi strukturou CQD a GQD (převzato z ref.⁴⁰).

2.2.3. Příprava

Pro uhlíkové kvantové tečky, stejně jako pro jiné nanomateriály, rozlišujeme dva základní přístupy přípravy. Prvním je top-down přístup, kdy uhlíkové tečky připravujeme „rozbíjením“ většího uhlík obsahujícího prekurzoru. Zde patří metody jako laserová ablace^{41, 42}, příprava za pomoci elektrického oblouku³², elektrochemická oxidace^{33, 35}, aj.

Druhým je bottom-up přístup, kdy se CQD utváří z menších molekul a atomů. Zde patří mikrovlnné metody⁴³, teplotně podporovaná syntéza z molekul⁴⁴, spalování uhlíkového prekurzoru⁴⁵, chemická oxidace⁴⁶ a mnohé další. Po samotné přípravě jsou tečky dále čištěny za využití centrifugace, dialýzy, elektroforézy nebo jiných separačních technik³³. Další možnosti přípravy, jak top-down, tak bottom-up, jsou shrnuty v souhrnných člancích^{33, 47}.

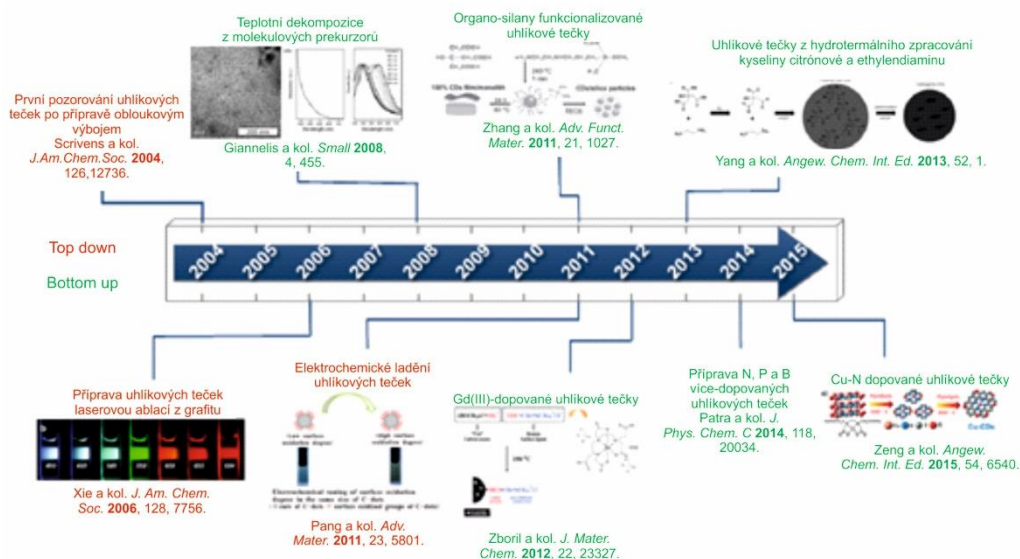
Důležitými body při přípravě uhlíkových teček je zabránit agregaci během karbonizačního kroku, následně kontrolovat velikost a uniformitu uhlíkové tečky (důležité pro výsledné vlastnosti) a konečně, cílit na kýžené povrchové složení (pro ovlivnění rozpustnosti apod.). Připravené CQD mohou podstoupit další post-procesní úpravy jako centrifugaci, gelovou elektroforézu, funkcionalizaci povrchu, čímž ještě ovlivníme jejich konečné složení⁴⁸.

Tabulka 2 Některé výhody a nevýhody různých příprav uhlíkových teček⁴⁸.

Metoda přípravy	Výhody	Nevýhody
Chemická ablace	Nejpřístupnější	Drsné podmínky, více krokové, slabá kontrola nad velikostí
Elektrochemická	Kontrola velikosti, jednokrokové	Malý počet molekulových prekurzorů
Laserová ablace	Rychlé, efektivní, laditelné povrchové stavy	Malý kvantový výtěžek, slabá kontrola nad velikostí
Mikrovlnná	Rychlé, levné, škálovatelné	Slabá kontrola nad velikostí
Hydro/solvotermální	Levné, zelené, netoxické	Slabá kontrola nad velikostí

Velkou výhodou přípravy CQD je široká škála běžně dostupných prekurzorů. Můžeme využít běžné chemické organické sloučeniny a materiály jako toluen, uhlíkové nanotrubičky, kyselinu citrónovou, cukry, grafit, ale i neobvyklé látky jako pomerančový džus, zemní plyn, kávovou sedlinu^{46, 47, 49, 50, 51, 52} aj.

Při přípravách CQD povětšinou sestává pouze z uhlíkatého jádra a funkčních skupin a mluvíme o „nedopované CQD“ (někdy také známé pod pojmem kyslíková uhlíková tečka O-CDs). Jak je znázorněno na časové ose (Obrázek 7), existují i tzv. „dopované CQD“, které se utvářejí z prekurzorů neobsahujících výhradně kyslík ani uhlík^{47, 53}. Poté se používá označení jako S-CDs, Cl-CDs, N-CDs atd., podle prvku, který je dopantem ve struktuře tečky (nebo při více dopovaných prvcích N,S-CDs).

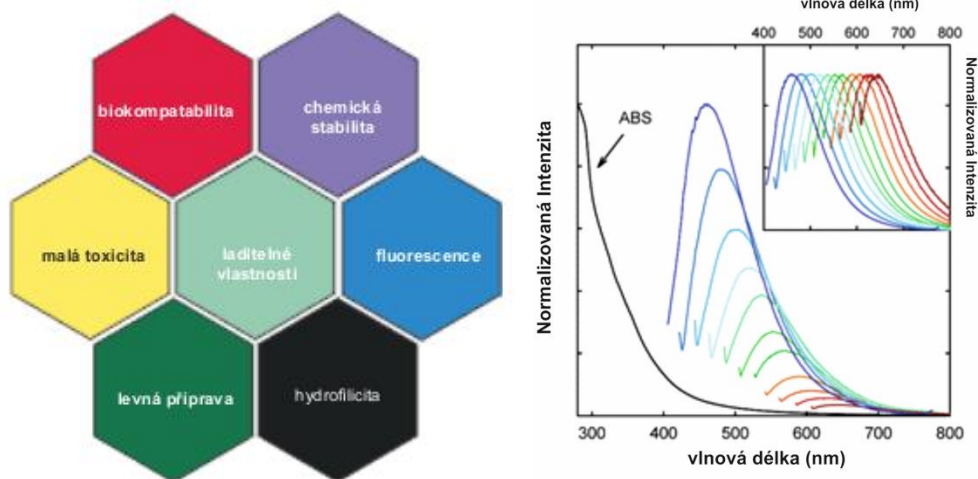


Obr. 7 Časová osa, která znázorňuje některé přípravy uhlíkových teček (převzato a upraveno z ref.⁴⁷).

Důležité je podotknout, že volbou určité přípravy se ovlivní struktura uhlíkové tečky (přítomnost heteroatomů a jiných dopantů, strukturní typ, funkční skupiny...) a tím její výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti.

2.2.4. Vlastnosti

Na výsledné vlastnosti má vliv celkové složení, uspořádání, struktura a především funkcionalizace tečky. Povrchová funkcionalizace⁴⁸ je silným nástrojem, jak specificky a cíleně „ladit“ vlastnosti uhlíkových teček pro dané aplikace. Existuje mnoho známých způsobů, jak upravit povrch CQD. Protože se na povrchu nachází velká spousta zejména kyslík obsahujících skupin, tak tvorba kovalentní vazby je jednou z možností. Například, povrch uhlíkové tečky byl funkcionalizován polyethyleniminem a anhydridem kyseliny izomáselné, čímž bylo docíleno multi-responzivní vlastnosti tohoto nanomateriálu⁵⁴. Dalším způsobem, tentokrát nekovalentní funkcionalizace, je příklad π - π interakce povrchu tečky s jednovláknovou DNA⁵⁵, což bylo doprovázeno zhasením fluorescence. Také koordinace uhlíkové tečky ionty může zapříčinit změnu zejména fluorescenčních vlastností, např. díky přítomnosti karboxylových skupin je možno koordinovat CQD Eu^{3+} kationtem, čímž se zhasí fluorescence. Tu je následně možné obnovit specifickou koordinací s fosfátem (což poskytuje jednoduchou metodu pro detekci fosfátu⁵⁶).



Obr. 8 (nalevo) Přehledové schéma některých vlastností uhlíkových teček. (napravo) Absorpce CQD je obvykle nejsilnější v UV oblasti (převzato a upraveno z ref.⁴¹).

Do centra zájmů studia CQD patří především levná příprava, chemická stabilita, malá toxicita, biokompatibilita, hydrofilicita (rozpuštnost ve vodě), snadná funkcionalizace a pasivace povrchu (různými polymery, biologickými nebo an/organickými molekulami), laditelná fluorescence a také nízké fotobělení^{46,57} (viz Obrázek 8 nalevo). Zaznamenána byla také výborná fotostabilita fluorescence⁵⁸, kdy intenzita fluorescence ztelně neklesala ani po 6 hodinách souvislé excitace xenonovou lampou (8,3 W).

Fluorescence

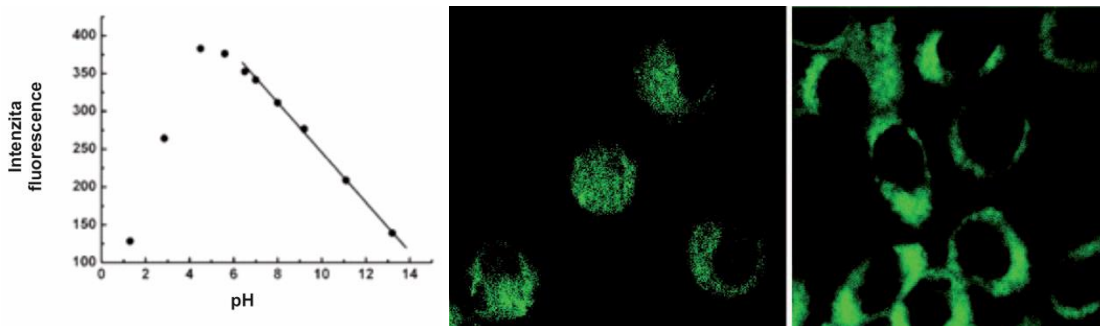
Uhlíkové kvantové tečky absorbují převážně záření v ultrafialové UV oblasti a jen malá část absorpčního píku zasahuje do viditelné (VIS) oblasti spektra (viz Obrázek 8 napravo). Charakteristickou vlastností CQD je závislost vlnové délky a intenzity emise na vlnové délce excitačního záření (λ_{ex})³³. Ačkoliv právě fluorescence přivedla CQD značnou pozornost, původ této λ_{ex} -závislé emise není zcela znám. Byly však publikovány také studie, kdy CQD měly tzv. λ_{ex} -nezávislou emisi⁵⁹. Obecně jsou fluorescenční vlastnosti teček silně ovlivněny přípravou, a proto je obtížné činit obecné závěry o původu a mechanismu fluorescence⁶⁰. Může za ní být zodpovědný efekt kvantového omezení, zářivá rekombinace excitonů na energetických pastech na povrchu, aromatické struktury, kyslík obsahující skupiny, povrchové poruchy, různé povrchové stavy, π -konjugované fluorofory^{33,41,61} aj. Původ fluorescence ovlivňuje také, jak se mění barva emise. Li a kol.⁶² ukázali, že se zvětšováním uhlíkové tečky dochází k červenému posuvu emise, což je jasným příkladem kvantového původu fluorescence pocházející z uhlíkového jádra. Na druhou stranu byly evidovány také

případy⁶³, kdy byla emise s rostoucí velikostí posunuta k modré části spektra. Navíc v některých případech není pozice emisního maxima na velikosti CQD závislá vůbec⁴⁵.

Otázka post-procesní povrchové pasivace pro fluorescenci teček není také zcela vyjasněna. Často je pouze odkazováno na metodu přípravy teček, respektive na vliv chemického složení a struktury. S odkazem na metodu přípravy teček se většinou končí při snaze shrnout údaje o kvantovém výtěžku (QY) uhlíkových teček³³. Pro zajímavost si uvedme některé kvantové výtěžky: v roce 2015 vědci připravili CQD jedнокrokovou hydrotermální metodou z thiosalicilové kyseliny a ethylendiaminu s kvantovým výtěžkem 51,4 %⁶⁴ a označili je jako vysoký (nutno poznamenat, že funkční skupiny na povrchu obsahovaly kromě kyslíku také dusík a síru); v jiné publikaci z roku 2017⁶⁵ autoři připravili CQD s QY až 53 %, podle autorů nejvyšší zaznamenanou hodnotu kvantového výtěžku pro červeně fluoreskující tečky. Nicméně, takové kvantové výtěžky nejsou samozřejmostí a záleží na tom, jak dokonalé CQD připravíme; uvádí se, že QY je nízký, často méně než 10 %^{60,61}. Jako příklad si uvedme uhlíkové tečky nijak nepasivované, výhradně s karboxylovými (COOH) skupinami na povrchu, kde byl naměřen QY 1.2 %⁵⁸ (při excitaci zářením o vlnové délce 330 nm).

V souvislosti s uhlíkovými tečkami se zmiňuje tzv. up-conversion fotoluminiscence⁶⁶. Při tomto jevu je vlnová délka emitovaného záření menší než vlnová délka excitovaného záření, což je zapříčiněno multi-fotonovým aktivačním procesem. Toho je možno využít v různých biotechnologických odvětvích, například pro zobrazování buněk dvou-fotonovou luminiscenční spektroskopií⁴⁸. Bohužel, up-conversion fotoluminiscence není obecnou vlastností uhlíkových teček⁶⁷.

Obecně, optické vlastnosti CQD jsou často velmi citlivé na vlastnosti jejich povrchu, například fluorescenční intenzita je závislá na pH roztoku⁵⁸ a tím na disociaci povrchových skupin (viz Obrázek 9 nalevo).



Obr. 9 (nalevo) Závislost intenzity fluorescence uhlíkové kvantové tečky na pH roztoku (převzato a upraveno z ref.⁵⁸). (napravo) Obrázek dvou-fotonové luminiscence lidských buněk rakoviny prsu se zabudovanými uhlíkovými tečkami (převzato z ref.⁶⁸).

2.2.5. Aplikace

Využití jakéhokoliv materiálu pro reálné aplikace, které přicházejí do kontaktu s živými organismy, je podmíněno jeho malou toxicitou, biokompatibilitou a biodegradabilitou. Právě toxicita je jedním z důvodů, proč uhlíkové tečky nahrazují klasické polovodičové kvantové tečky na bázi gadolinia apod. Uhlíkové tečky obecně začínají být toxické až při dávkách výrazně převyšujících jejich reálnou spotřebu^{58, 61, 69, 70}.

Uhlíkové tečky navíc představují díky svým vlastnostem velice zajímavý nanomateriál pro různá odvětví průmyslu, lékařství^{62, 71, 72, 73, 74} apod., a proto jsou od svého objevu silným hráčem v rodině uhlíkových nanomateriálů. Nejskloňovanější aplikací uhlíkových teček je bioimaging⁷¹, který je založený na výjimečné fluorescenci CQD. Pilotní studií⁶⁸ v oboru bioimagingu se stalo zobrazení MCF-7 buněk rakoviny lidského prsu dvou-fotonovou luminiscenční mikroskopií. Uhlíkové tečky pasivované PPEI-EI (poly(propionylethylenimin-co-ethylenimin)) pronikly do oblasti buněčné membrány a cytoplasmy a zřetelně luminiskoaly (viz Obrázek 9 napravo). Cílenou funkcionalizací tečky (tzv. kationickou kvartérní uhlíkovou tečkou – QCD) lze docílit toho, že tečky mohou proniknout až do buněčného jádra, jehož bioimaging je následně možné provádět⁷⁵.

Uhlíkové tečky disponují potenciálem k fotoredukci kovových prvků, jako například k redukci Ag^+ na elementární Ag ozářením vodného roztoku s obsahem AgNO_3 a uhlíkových teček⁷⁶.

CQD lze využít pro citlivou detekci iontů i jiných molekul^{77, 78, 79}. Jako jedna z možných aplikací se nabízí i využití CQD jako LED⁷². Uhlíkové tečky se také mohou stát lukrativní na trhu fotokatalýzy, například ve formě nanokompozitů $\text{TiO}_2/\text{C-dots}$ ⁶². Jako fotokatalytické systémy totiž mohou těžit z výše zmiňované up-conversion fotoluminiscence. V neposlední řadě se má za to, že v budoucnu by mohly uhlíkové tečky cíleně dopravovat léčiva do různých tkání lidského organismu^{73, 80}. Nanohybridní $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C-dots}$ a GD(iii)-dopované CQD by mohly sloužit pro duální zobrazování živých systémů (MRI a zároveň fluorescenční imaging)^{74, 81}. Mohly by umožnit cílené generování reaktivních radikálů nebo se využívat ve fotodynamické a fototermální terapii nebo ve fotoakustickém zobrazování⁸².

3. Metody

Výpočetní chemie je oblast chemie, která si klade za cíl uchopit základní fyzikálně-chemické jevy, zpracovat je do matematických rovnic a vzorců a následně vše implementovat do počítačových programů za účelem výpočtu různých vlastností molekul, jako například energií, konformačního chování molekul, magnetických charakteristik, vibračních spekter a mnohých dalších. Ve výpočetní chemii můžeme rozlišovat různé přístupy výpočtů, které jsou založeny na odlišných teoriích obsahujících různý stupeň aproximace. Obecně můžeme rozlišovat na metody empirické (využívající molekulovou mechaniku, MM) a metody založené na elektronové struktuře (využívající kvantovou mechaniku, QM).

3.1. Empirický potenciál

Molekulová mechanika^{83, 84, 85}, známá také jako metoda silového pole (z angl. force field, FF), je výpočetní metodou, která modeluje systémy pomocí klasické mechaniky. Pro molekulovou mechaniku známe také synonymum empirický potenciál, který vystihuje empirickou podstatu této výpočetní metody. Molekulová mechanika totiž využívá parametry, které byly získány empiricky buď z experimentálních dat, nebo z QM výpočtů. Získávání těchto parametrů pro MM nazýváme parametrizací.

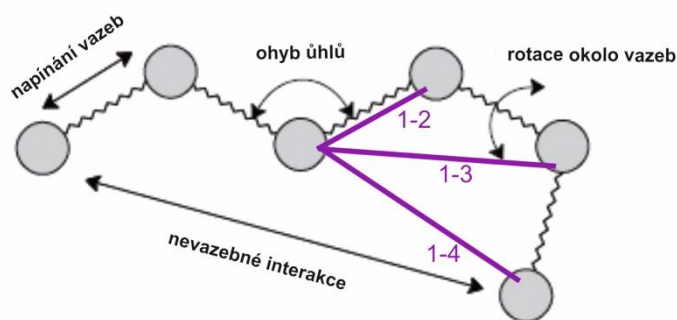
Molekulová mechanika je postavena na základech, že molekuly obvykle sestávají z jednotek, které jsou si strukturně podobné i v odlišných molekulách, to znamená, že například C—H vazba má ve všech molekulách vazebnou vzdálenost 0,106–0,110 nm a vibruje o kmitočtu 2900–3300 cm⁻¹. Mluvíme o principu přenositelnosti (transferability), který je jedním ze základních rysů FF, a který platí i z energetického hlediska. Nicméně, představu molekul poskládaných z menších strukturních jednotek, funkčních skupin, které se chovají podobně v odlišných molekulách, koneckonců využívají i principy organické chemie.

Základními stavebními bloky empirického potenciálu jsou atomy a jejich vzájemné vazebné příspěvky; mluvíme někdy také o modelu „koulí a pružin“. Atom je v klasické MM modelován jako sférická částice o daném poloměru, v jejíž středu je umístěn bodový atomový parciální náboj. Podle chemického prvku jsou atomy klasifikovány do jednotlivých atomových typů, které navíc odlišují chemické prvky podle hybridních stavů a vazebných partnerů (chemického okolí). Vazby jsou v klasickém přístupu modelovány jako harmonické oscilátory, jejichž pohyby a síly jsou vymezeny pomocí silových konstant.

Zmiňované silové pole sestává z potenciálových funkcí a odpovídající sady empirických parametrů. Celková energie silového pole je funkcí vzájemné polohy jader a je sumou jednotlivých párových příspěvků, jejichž forma a počet jsou determinovány stupněm zjednodušení každého konkrétního silového pole. Obecný tvar celkové energie je uveden v následující rovnici

$$E_{FF} = E_{\text{bond}} + E_{\text{ang}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{coul}} + (E_{\text{pol}} + E_{\text{other}}) \quad (1)$$

kde E_{bond} , E_{ang} , E_{tors} (energie napínání vazeb, energie ohybu úhlů, energie rotace okolo vazeb) jsou vazebné příspěvky a E_{vdW} , E_{coul} vyjadřují nevazebné van der Waalsovy příspěvky a elektrostatické párové interakce atom-atom. Jednotlivé příspěvky jsou graficky znázorněny na Obrázku 10.



Obr. 10 Ilustrace znázorňuje základní energetické příspěvky silových polí a znázornění 1–2, 1–3, 1–4 vztahy mezi atomy (převzato a upraveno z ref.⁸⁴).

V závorce v rovnici 1 jsou navíc uvedeny příspěvky, které nejsou přítomny v klasických silových polích, tj. příspěvky pro polarizaci E_{pol} a další termy E_{other} , mezi které patří třeba více-částicové interakce a křížové členy (cross terms, popisující vzájemné ovlivnění dvou příspěvků, např. vazba-úhel) typické pro class II silová pole a mnohá další.

Silová pole tedy můžeme rozdělit do několika tříd⁸³:

- **Class I:** Silová pole, kde pro popis E_{bond} a E_{ang} používáme pouze harmonické funkce, nejsou přítomny žádné křížové členy. Například silová pole GROMOS, AMBER, CHARMM.
- **Class II:** Silová pole vyžadující větší parametrizaci; požadavky na zvýšení přesnosti silových polí zahrnutím úvah o spřaženost vnitřních souřadnic molekul, například změnou vazebného úhlu dojde ke změně přiléhající vazby, tj. obsahují křížové členy. Obsahují také anharmonické členy (skrz Morseho potenciál, kvartické členy...).

S jejich použitím jsme schopni reprodukovat vibrační spektra metodami empirického potenciálu. Patří sem například MMFF94.

- **Class III:** Navrhována jako skupina silových polí, která by počítala s chemickými efekty jako hyperkonjugace, elektronegativita aj.

Stručný popis jednotlivých příspěvků

V textu následuje detailnější popis vazebných a nevazebných členů⁸⁵, znázorněných na silovém poli OPLS – z angl. Optimized Potentials for Liquid Simulations⁸⁶ (v poznámkách jsou pak uvedeny rozdíly se silovým polem Parm99⁸⁷).

$$\begin{aligned}
 E_{\text{tot}} = & \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \\
 & + \sum_{\text{torsions}} F_1 (1 + \cos(\theta)) + F_2 (1 - \cos(2\theta)) + F_3 (1 + \cos(3\theta)) + F_4 (1 - \cos(4\theta)) + \quad (2) \\
 & + f_{\text{coulomb},(1-4)} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} + f_{\text{LJ},(1-4)} \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6
 \end{aligned}$$

Někdy se u vazebných členů můžeme setkat s faktorem $\frac{1}{2}$, ten je v těchto rovnicích již zahrnut do konstant.

Vazebné příspěvky

V silovém poli OPLS i ve většině dalších class I silových polí se pro energie natahování vazeb a ohýbání úhlů používá aproximace harmonického potenciálu, kdy se Taylorův rozvoj osekne po druhém rozvoji. V této aproximaci nám stačí 2 parametry, referenční hodnoty pro rovnovážnou vzdálenost, r_0 , a úhel, θ_0 , a silové konstanty K_r , K_θ . Takovýto popis přesně popisuje energetiku ohýbání úhlů v rovině, ale nestačí pro popis mimo-rovinných pohybů. V takovém případě zahrnujeme další mimo-rovinné termy, obvykle ve formě nepřímých tzv. improper dihedrálů (v OPLS opět v harmonické aproximaci) a přímých (proper) dihedrálních úhlů, které jsou v OPLS silovém poli popsány jako Fourierův rozvoj kosinů ($\cos \theta$), tzv. Ryckaert-Bellemansovým potenciálem (viz rovnice 2). V silovém poli Parm99 se dihedrální členy počítají podle rovnice 3, kde $K_{\omega,n}$ jsou amplitudy, δ_n fáze, n multiplicity ($n = 1, 2, 3$) apod.

$$E_{\text{torsions}} = \sum_n K_{\omega,n} [1 + \cos(n\omega - \delta_n)] \quad (3)$$

Protože se MD simulace často provádějí při pokojové teplotě, tak obvykle nevyvstávají anharmonické efekty a výše uvedený popis je pro spolehlivé výsledky dostačující. Silové pole OPLS (ani Parm99) není na popis anharmonicity parametrizované a ani neobsahuje žádné křížové členy, proto je v této diplomové práci dále nerozvádím.

Nevazebné příspěvky

Nevazebnými příspěvky^{83,84} jsou v silových polích obvykle míněny 2 skupiny interakcí, van der Waalsovy a elektrostatické interakce. Je důležité zmínit, že ve většině silových polí mluvíme o aditivním párovém potenciálu, o funkci, která popisuje potenciál 2 interagujících objektů. To značí, že například celková energie interakce mezi 3 interagujícími částicemi (A, B, C) je sumou párových (A–B, B–C, A–C) příspěvků. Tato suma tak není přímo ovlivněna třetími částicemi. Nicméně, ne všechny nevazebné interakce se počítají. Zpravidla, 1–2 a 1–3 atomové páry se vyřazují z celkové potenciální energie a 1–4 interakce (ať už vdW nebo elektrostatické) se škálují různými faktory (viz rovnice 2). Pro silové pole OPLS jsou $f_{\text{coulomb}}, f_{\text{LJ}} = 0,5^{86}$, pro silové pole Parm99 je $f_{\text{LJ}} = 0,5$ a $f_{\text{coulomb}} = (1/1,2)^{88}$. Tyto faktory přenásobují příslušné rovnice, aby správně reprezentovaly celkovou interakční energii simulačního souboru. V řadě případů se můžeme setkat s termínem efektivní párový potenciál, což odkazuje na skutečnost, že nějaká část více-částicových příspěvků může být nepřímou zahrnuta v modelu párového potenciálu. To znamená, že díky vhodné parametrizaci mohou silová pole implicitně zahrnovat kupříkladu polarizační efekty, a to použitím větších parciálních nábojů molekul, než by měly jako izolované molekuly. Technicky to můžeme provést zahrnutím polarizačních básových funkcí v kvantově mechanickém výpočtu nábojů (například HF/6-31G*; zisk parciálních nábojů je více rozepsán níže v příslušné kapitole).

Prvním nevazebným termem přispívajícím k celkové potenciální energii jsou vdW síly. Ty v sobě zahrnují dohromady repulzi a Londonovu disperzi. Jedním z nejrozšířeněji používaným (pro svou snadnou implementaci) mezimolekulovým potenciálem, který popisuje tuto interakci, je Lennard-Jonesův (LJ) 12–6 potenciál

$$E_{\text{vdw}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

kde ε , σ , r_0 jsou Lennard-Jonesovy parametry a r je meziatomová vzdálenost.

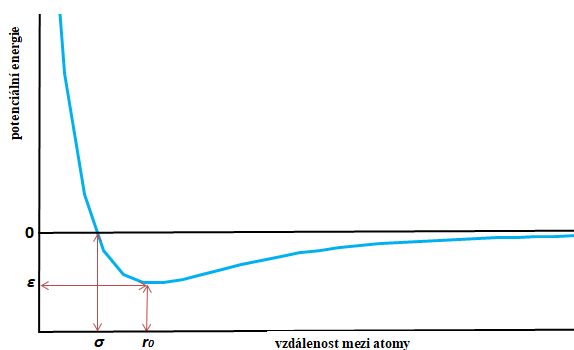
První z rovnic 4 je potenciálová forma, jakou používá silové pole OPLS. Parametr ε specifikuje hloubku minima křivky (viz Obrázek 11) a vyjadřuje tak, jak silně na sebe dvě částice působí. Parametr σ reprezentuje vzdálenost, ve které je potenciál mezi 2 částicemi nulový. Poslední z rovnic 4 je implementována v silovém poli Parm99 a parametr r_0 odpovídá vzdálenosti, ve které je potenciál mezi 2 částicemi minimální (viz Obrázek 11).

Hodnoty parametrů každého atomu ε_i a σ_i jsou obvykle průměrovány mezi atomy i a j , za zisku ε_{ij} a σ_{ij} , čímž je zprostředkována LJ interakce mezi atomy (molekulami). Existují různá kombinační pravidla (mixing rules), jak takovéto průměrování uskutečňovat. Například silové pole OPLS⁸⁶ používá jak pro σ , tak pro ε geometrické průměry (rovnice 5), zatímco silová pole rodiny AMBER⁸⁷ nebo CHARMM⁸⁹ používají Lorentz-Berthelot kombinační pravidla, tj. aritmetický průměr pro σ a geometrický pro ε (rovnice 6).

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \cdot \sigma_j}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (5)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (6)$$

Navzdory slabým stránkám těchto rovnic (repulze je popsána jako inverzní funkce vzdálenosti r^{-12} , zatímco by bylo vhodnější použití exponenciální funkce), je tento aproximativní popis v mnoha případech dostatečný.



Obr. 11 Křivka průběhu Lennard-Jonesova potenciálu s vyznačením významných bodů.

Elektrostatické interakce mezi atomy a molekulami jsou počítány podle Coulombova zákona (viz rovnice 2) mezi všemi páry atomů. Jak napovídá rovnice 2, tak k počítání elektrostatického působení je potřeba znát všechny parciální atomové náboje q . Nicméně, z výpočetních důvodů (elektrostatické interakce dosahují do velkých vzdáleností) se počítají přímo většinou jen do určité hraniční vzdálenosti zvané cutoff. Dalekodosahové elektrostatické interakce (stejně jako vdW interakce) jsou časově a výpočetně nejnáročnější částí MD simulací, proto byly navrženy různé metody výpočtů. Uveďme si alespoň dva nejpoužívanější přístupy:

- **Cut-off metoda**⁹⁰: zanedbává všechny interakce mezi atomy, jejichž mezijaderná vzdálenost je větší než uvedená hodnota cutoffu. Slabinou tohoto přístupu je volba cutoff vzdálenosti, která při nedostatečném poloměru může negativně a zásadně ovlivnit výsledek simulací.
- **Particle Mesh Ewald (PME)**⁹¹: dalekodosahové elektrostatické interakce se počítají přes transformaci ve Fourierově prostoru.

Správně parametrizované a správně zvolené silové pole je nezbytným předpokladem pro dosažení kvalitativně korektních výsledků. Je nutné mít na paměti, že každé silové pole bylo navrženo a parametrizováno pro dané podmínky, s určitou cutoff hodnotou a škálovacími faktory tak, aby vše dohromady vzájemně kompenzovalo chyby, které byly zahrnuty v každé části popisu. To dává dohromady funkční celek a spolehlivé výsledky a každou takovou odchylku od původních parametrů bychom si měli dvakrát promyslet.

Zisk parciálních atomových nábojů

Koncepce parciálních nábojů je v MM široce používána, a proto zde nastíním základní principy, jak jsou tyto náboje získávány⁸³. V nejjednodušších případech lze získat parciální náboje jednoduchou snahou reprodukovat elektrické dipólové momenty při znalosti geometrie a vazebné délky v molekule (HF má dipólový moment 1,82 D, lineární geometrii, vazebnou vzdálenost 0,917 Å, takže umístíme na vodík a fluor náboje 0,413 e opačného znaménka).

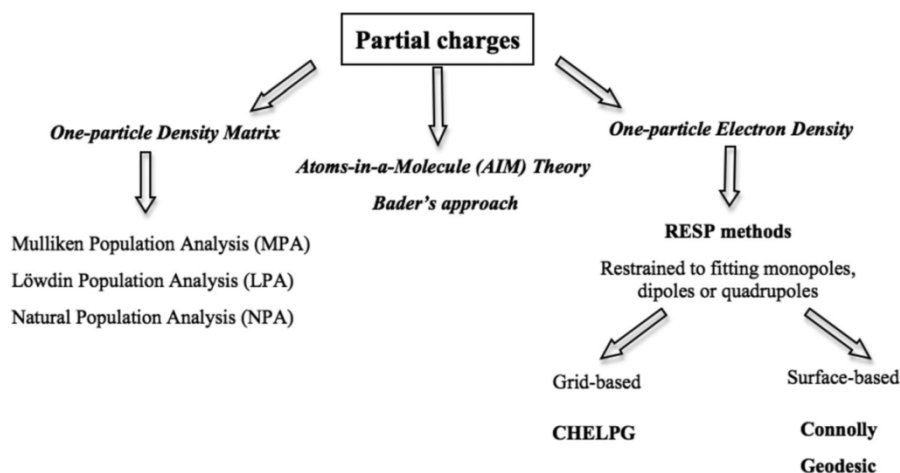
Další možností je vycházet z dostupných experimentálních termodynamických dat. Zde nastává problém, že taková data nemusí být známá, zejména pokud se jedná o nově objevené nanomateriály. Jednou z variant tohoto přístupu je volit parciální atomové náboje na základě termodynamických vlastností počítaných molekulově dynamickými simulacemi. To se provádí spouštěním série simulací a rozložení nábojů je iterativně pozměňováno, dokud nedosáhneme dostatečné shody s experimentálními daty. Avšak takový přístup je vhodný pro malé molekuly, s většími se takovéto „vyladění“ nábojů značně komplikuje.

V neposlední řadě, protože elektrostatické vlastnosti molekul jsou důsledkem distribuce elektronů a jader, tak se nabízí možnost získávat parciální atomové náboje z kvantově mechanických výpočtů (pro přehledovou tabulku viz Obrázek 12). Parciální náboje jsou ale pouze teoretický koncept, nejsou to reálně pozorovatelné veličiny a nemohou být jednoznačně určeny z vlnové funkce. Proto bylo v průběhu vývoje metod empirického potenciálu nastíněno mnoho cest určování parciálních atomových nábojů a existuje mnoho diskuzí, která cesta je tou nejlepší:

- **Mullikenova a Löwdinova populační analýza⁹²:**
 - Náboj je distribuován mezi jádra podle okupace atomových orbitalů a tam, kde je jejich překryv, jsou náboje rozděleny rovnoměrně mezi 2 atomy.
 - Nevhodná pro přesné reprezentování interakcí mezi molekulami, a to protože spíše vychází z toho, jak jsou atomy vzájemně vázány, než jaký kolem sebe vytvářejí elektrostatický potenciál.
 - Extrémně citlivá na zvolenou bázi a celkově na úroveň QM výpočtu.
- **Fitování molekulového elektrostatického potenciálu (ESP):**
 - Při správně zvoleném nastavení a při správně zvolené úrovni QM metody poskytuje spolehlivé parciální náboje.
 - Dnes široce používaná metoda.
 - Různé submetody (Merz-Kollman, CHELPG, RESP atd.).
- **Metody zahrnující polarizaci⁹³:**
 - Ekvalizace elektronegativity (metoda fluktuujícího náboje, metoda ekvibrace náboje), metoda indukovaného dipólu, Drudeho metoda.
 - Různými úvahami se snaží explicitně uvažovat efekty polarizace při MD simulacích.
- **Další metody:**
 - Baderova teorie „atomů v molekule“, natural population analysis aj.

Pro získání parciálních nábojů reprodukováním QM elektrostatického potenciálu je prvním krokem právě výpočet ESP v každém ze zvolených bodů, a to ve vakuu. Fitovací procedurou (např. metodou nejmenších čtverců) se získá set parciálních nábojů, který nejlépe reprodukuje elektrostatický potenciál ve zvolených bodech. Posléze se výsledek upravuje tak, aby se suma vyzískaných parciálních nábojů rovnala molekulovému náboji (přitom se také mohou zavést symetrické požadavky, aby z pohledu symetrie ekvivalentní atomy měly stejné parciální náboje). Existují různá schémata, jaké body pro fitování ESP zvolit; kolik, kam a do jaké vzdálenosti od molekuly, jejíž parciální náboje hledáme, je umístit⁹². Body by měly být umístěny do oblastí, kde je nejdůležitější modelovat mezi-atomové interakce. To jsou oblasti těsně za van der Waalovými poloměry (vdW) sledovaných atomů. Například v CHELPG⁹⁴ metodě je používána kubická mřížka pravidelně rozmístěných bodů vzdálených 0,3–0,8 Å; všechny body ležící ve vdW poloměrech některého z atomů jsou z fitování vyřazeny, stejně tak jako ty, které leží dále než 2,8 Å od daného atomu. V RESP metodě^{95,96} je v určitých vzdálenostech utvořeno několik molekulových povrchů (násobky vdW poloměrů atomů), na

kterých jsou umístěny fitovací body. Jako poznámku ještě uvedme, že RESP algoritmus také zavádí hyperbolický restraint na nevodíkové atomy, díky čemuž jsou například takto získané parciální náboje méně závislé na konformačních stavech molekul a tím lépe přenositelné.



Obr. 12 Přehled některých postupů pro získávání parciálních nábojů s vlnové funkce (Connolly je častěji známý pod označením MK schéma, převzato z ref.⁹⁷).

3.2. Molekulová dynamika

Slovo simulace ve výpočetní chemii odkazuje na metody, které jsou zaměřeny na generování reprezentativního vzorkování fázového prostoru systému při konečné teplotě. Molekulová dynamika (MD)^{83, 84} je vedle metody Monte Carlo jednou z nejdůležitějších technik pro generování souboru stavů molekul. Metody molekulové dynamiky generují sérii časově korelovaných bodů ve fázovém prostoru, tzv. trajektorii, a to propagováním souřadnic a rychlostí atomů podle druhého Newtonova zákona (rovnice 7) řadou konečných časových kroků (angl. time steps). Takto získáme představu, jak se námi studovaný systém v čase vyvíjí, jaký je časový vývoj fyzikálních veličin. Tento přístup lze aplikovat jak na malé systémy a využít mj. teorie kvantové mechaniky, tak častěji na systémy v explicitním solventu čítající tisíce i desítky tisíc atomů, kde využíváme metod empirického potenciálu (při dalších zmínkách v textu o molekulové dynamice mám na mysli tu založenou na metodách empirického potenciálu).

Trajektorie se získává řešením diferenciálních rovnic zahrnutých v Newtonově druhém pohybovém zákonu (rovnice 7)

$$-\frac{dE}{dr} = m \frac{d^2r}{dt^2} \quad (7)$$

kde E je potenciální energie v dané pozici r (vektor, který obsahuje souřadnice všech částic), m je hmotnost částice a t je čas.

V MD simulacích se souvislým potenciálem se síla působící na každý atom změní vždy, když atom změní své souřadnice, nebo když se změní pozice atomu, která s tímto atomem interaguje. Z tohoto vyplývá, že při simulacích se souvislým potenciálem jsou všechny pohyby atomů spřaženy, a proto nelze problém pohybových rovnic atomů řešit analyticky, ale pohybové rovnice jsou řešeny různými algoritmy. Například těmi, které byly využívány i v rámci této diplomové práce — tzv. metodami konečného rozdílu. Jen výčtem zmiňme, také jiné metody, například prediktor–korektor integrační metody.

Metody konečného rozdílu jsou postaveny na skutečnosti, že integrace pohybových rovnic je rozložena do mnoha malých úseků, časově vzdálených o konstantní rozdíl δt . Celková síla působící na každou jednotlivou částici v dané konfiguraci v čase t je spočtena z celkové energie interakce s dalšími molekulami. Ze síly se určí zrychlení částic a při znalosti pozic a rychlostí částic v čase t vypočteme pozice a rychlosti v čase $t + \delta t$. Potom opět určíme celkovou sílu působící na každou jednotlivou částici a pokračujeme v tomto pomyslném kruhu.

Matematicky vycházíme z Taylorova rozvoje (rovnice 8):

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\delta \mathbf{r}}{\delta t} \delta t + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \mathbf{r}}{\delta t^2} \delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{\delta^3 \mathbf{r}}{\delta t^3} \delta t^3 + \dots \quad (8)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v} \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a} \delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b} \delta t^3 + \dots \quad (9)$$

Nejčastěji používanou metodou pro integrování pohybových rovnic v MD je Verletův algoritmus (rovnice 12). K nalezení nových pozic všech částic \mathbf{r} v čase $t + \delta t$ používá pozice a zrychlení částic v čase t a pozice z předchozího kroku $\mathbf{r}(t - \delta t)$. Sečtením rovnic 10, 11 pak získáme známý vztah 12.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v} \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a} \delta t^2 + \frac{1}{6} \mathbf{b} \delta t^3 + \dots \quad (10)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v} \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a} \delta t^2 - \frac{1}{6} \mathbf{b} \delta t^3 + \dots \quad (11)$$

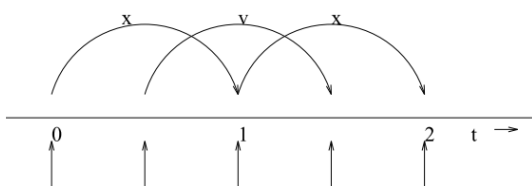
$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a} \delta t^2 \quad (12)$$

Verletův algoritmus je široce známý, ale trpí několika problémy. Za povšimnutí stojí, že v něm nevystupují informace o rychlostech částic, což samozřejmě ztěžuje simulace při konstantní teplotě. Dále, člen δt je malé číslo, zatímco člen $[2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t)]$ je rozdílem dvou velkých čísel, což může vést k numerickým nepřesnostem. Navíc, algoritmus nemůže být spuštěn pouze na základě rovnice 12, neznáme-li polohy z předchozího kroku.

Nevýhody Verletova algoritmu byly překlenuty jinými algoritmy, například leap-frog algoritmemⁱ (rovnice 13 a 14, Obrázek 13), který je numericky přesnější a v jeho rovnicích vystupují rychlosti. Bohužel, pozice a rychlosti atomů neznáme ve stejný časový krok. Dále se můžeme setkat také s rychlostním Verletovým algoritmem, který řeší i „nedostatky“ leap-frog algoritmu.

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\delta t(t + \frac{1}{2}\delta t) \quad (13)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) + \mathbf{a}\delta t(t) \quad (14)$$



Obr. 13 Leap-frog algoritmus. Pozice a rychlosti částic se přeskakují (upraveno z ref.⁹⁸).

MD simulace pro svůj průběh tedy vyžadují znát informace o vstupních souřadnicích, rychlostech, o interakčním potenciálu atomů (energetické funkce, rovnice 2) a algoritmus, podle kterého se mají souřadnice, rychlosti a síly mezi atomy vyhodnocovat. Dále si musíme zvolit, za jakých podmínek chceme děje simulovat: systém můžeme studovat v mikrokanonickém (NVE), kanonickém (NVT), grand-kanonickém (μ VT) nebo izotermicko-izobarickém (NpT) souboruⁱⁱ. Pro udržení teploty a tlaku existují různé algoritmy – termostaty (Berendsen, Andersen, Nose-Hoover atd.) a barostaty (Berendsen, Parrinello-Rahman atd.), které drží tyto fyzikální veličiny v průběhu časového vývoje souboru konstantní.

MD simulace trpí některými limitacemi. Pouze výčtem: aproximativní základ v metodách MM; typický časový krok je 1–2 fs a simulace o milionu krocích proto poskytne celkový simulační čas pouhou nanosekundu; MD simulace mají tendenci vzorkovat oblast fázového prostoru v blízkosti startovní geometrie; omezená schopnost překonávat energetické bariéry na ploše potenciální energie; numerické chyby, generované při vyhodnocování souřadnic, rychlostí i sil v každém časovém kroku se postupem časového vývoje nasčítávají.

ⁱ Pro zajímavost: název algoritmu pochází z oblíbené dětské hry „skákání přes kozu“, kde se děti navzájem přeskakují.

ⁱⁱ Písmena v závorce značí, jaké veličiny se v simulaci udržují konstantní. N je počet částic, V objem, E energie, T teplota, p tlak, μ chemický potenciál.

4. Praktická část

Ve své diplomové práci jsem se zabýval nevázebnými parametry pro popis aromatických uhlíkových atomů. Nejprve byly určeny parciální náboje, které byly použity v MD simulacích sférických uhlíkových teček. V této práci byly pro popis vdW interakce uhlíkových atomů použity obvykle používané Cheng&Steeleho parametry. Následně bylo provedeno porovnání těchto parametrů s dalšími obecně používanými parametry pro popis aromatických uhlíkových atomů v MD simulacích. Tyto parametry byly testovány na chování malých molekul na grafenu.

Praktická část je pro přehlednost rozdělena na 2 části:

- určování parciálních nábojů pro model uhlíkových teček,
- testování různých Lennard-Jonesových parametrů pro aromatické uhlíkové atomy.

4.1 Určování parciálních nábojů pro model uhlíkových teček

Molekulově dynamické simulace umožňují současně pozorovat studované systémy při atomistickém a femtosekundovém rozlišení a na této úrovni nám mohou poskytnout důležitý pohled na studovanou tematiku. Nicméně, v literatuře nejsou žádné zmínky o MD simulacích sférických uhlíkových teček (CQD), které by mohly poskytnout bližší informace o ne zcela vyjasněném chování uhlíkových teček v roztoku nebo v biosystémech. Proto jsme vyvinuli kompletní proceduru od vytvoření struktury CQD až po MD simulace v roztoku, kterou jsme následně publikovali v časopise *Journal of Chemical Theory and Computation* (JCTC) Americké chemické společnosti (ACS)⁹⁹. Já jsem se zabýval kvantovou částí studie, zahrnující vstupní parametry a výpočet nábojové distribuce samotných modelů uhlíkových teček.

Pro počítání parciálních nábojů platí, že neexistují běžné přístupy, jak získávat náboje pro nanomateriály (stejně jako pro jejich parametry). Protože je dostupných málo experimentálních dat, ze kterých by bylo možno náboje odvodit, tak se běžně používají algoritmy kompatibilní s nejběžnějšími silovými poli. Avšak takové algoritmy vycházejí z výpočtů pro malé organické sloučeniny. Proto nelze určit, která metoda je pro odvození parciálních nábojů nanomateriálů nejlepší a kvalita nábojů musí být testována a validována s pozorovatelnými experimentálními daty.

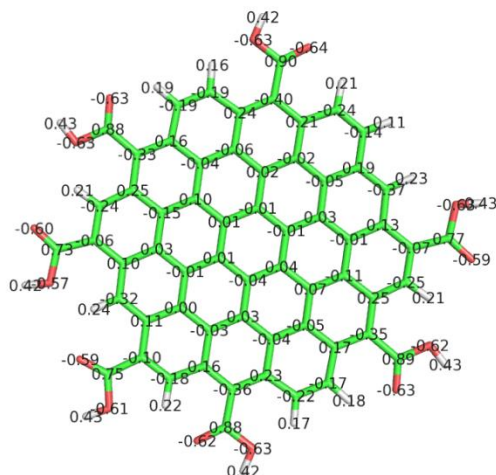
Parciální náboje každého náboje uhlíkových teček byly počítány pro každou vrstvu zvlášť. Jako model vrstvy byly používány aromatické molekuly koronenu a cirkumkoronenu. Tyto molekuly jsou dostatečně malé pro kvantově-mechanické výpočty a zároveň dostatečně velké, aby vystupovaly jako modely pro polycyklické aromatické systémy typu grafenu a jemu podobných^{100, 101}. Nejprve byly všechny modely koronenu a cirkumkoronenu plně optimalizovány použitím metody funkcionalu hustoty Beckeho tříparametrového hybridního funkcionalu B3LYP a 6-31++G(d,p) bazového setu. Přidělení parciálních nábojů jednotlivým atomům bylo založeno na fitování elektrostatického potenciálu vypočteném na různých modelech koronenu (cirkumkoronenu) ve vakuu za použití CHELPG přístupu na HF/aug-cc-pVDZ úrovni teorie (HF/cc-pVDZ pro cirkumkoronenu). Pro kompatibilitu použitého modelu uhlíkových teček s dalšími silovými poli a také pro porovnání nábojů CHELPG metodou byly náboje vypočítány alternativně také na základě elektrostatického fitování elektrostatického potenciálu vypočteném RESP metodou v defaultním nastavení na HF/6-31G* úrovni teorie (při použití stejných geometriích, jak je uvedeno výše). Tato procedura je standardně používána například pro silové pole Parm99.

Pro první simulace uhlíkových teček byly odvozeny parciální náboje neutrálních a záporně nabitých uhlíkových teček. V případě neutrálních teček se na hranách nacházely hydroxy (OH), karbonylové (C=O) a karboxylové (COOH) skupiny, záporně nabitě uhlíkové tečky měly na okraji karboxylové anionty (COO⁻). Pro každou funkční skupinu bylo připraveno několik modelů koronenu a cirkumkoronenu s rozdílnými pozicemi a s rozdílným počtem funkčních skupin na hranách, aby se eliminoval vliv vzájemné pozice funkčních skupin při tvoření většího modelu uhlíkových teček (reálné tečky mívají kolem 3 nm i více). Ty byly dále roztrženy podle jejich pozice lokálního okolí (tj. zig-zag a armchair konformace) a parciální náboje přidělené atomům stejného typu byly zprůměrovány.

Prvně byla distribuce parciálních nábojů počítána na modelech koronenu, následně na modelech cirkumkoronenu, kde lze lépe rozlišit armchair a zig-zag hrany. Obecně, rozdíly v parciálních nábojích modelů koronenu a cirkumkoronenu nebyly významné, jen funkční skupiny v menších systémech (koronenu) byly nepatrně více polarizovány.

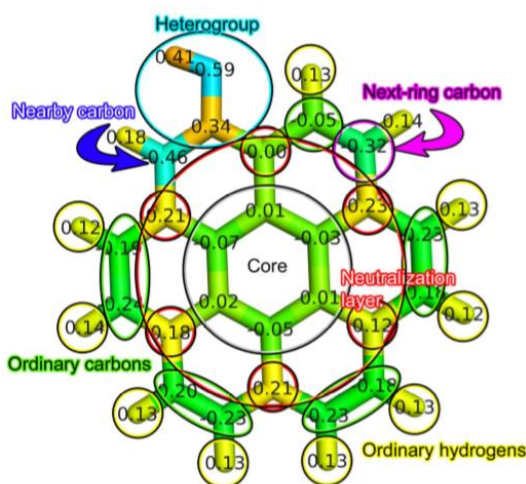
Parciální náboje v jádru/středu vrstev byly zanedbatelné, a proto, vzhledem k homogenitě této oblasti a pro zjednodušení výpočtu elektrostatické interakce, byly náboje nastaveny jako nulové. Byly pozorovány zřetelné rozdíly v parciálních nábojích na zig-zag a armchair hranách jak pro funkční skupiny, tak pro aromatické uhlíky (Obrázek 14). Toto pozorování

není překvapivé, protože tyto hrany mají rozdílné lokální uspořádání, a tedy také jiný elektrostatický potenciál. Ve finálním modelu toto bylo vzato v potaz a zprůměrováno.



Obr. 14 Parciální náboje vypočtené pro model koronenu na optimalizované geometrii v HF/cc-pVDZ metodě (CHELPG metodou), přítomny jsou obě rozdílné hrany, armchair i zig-zag.

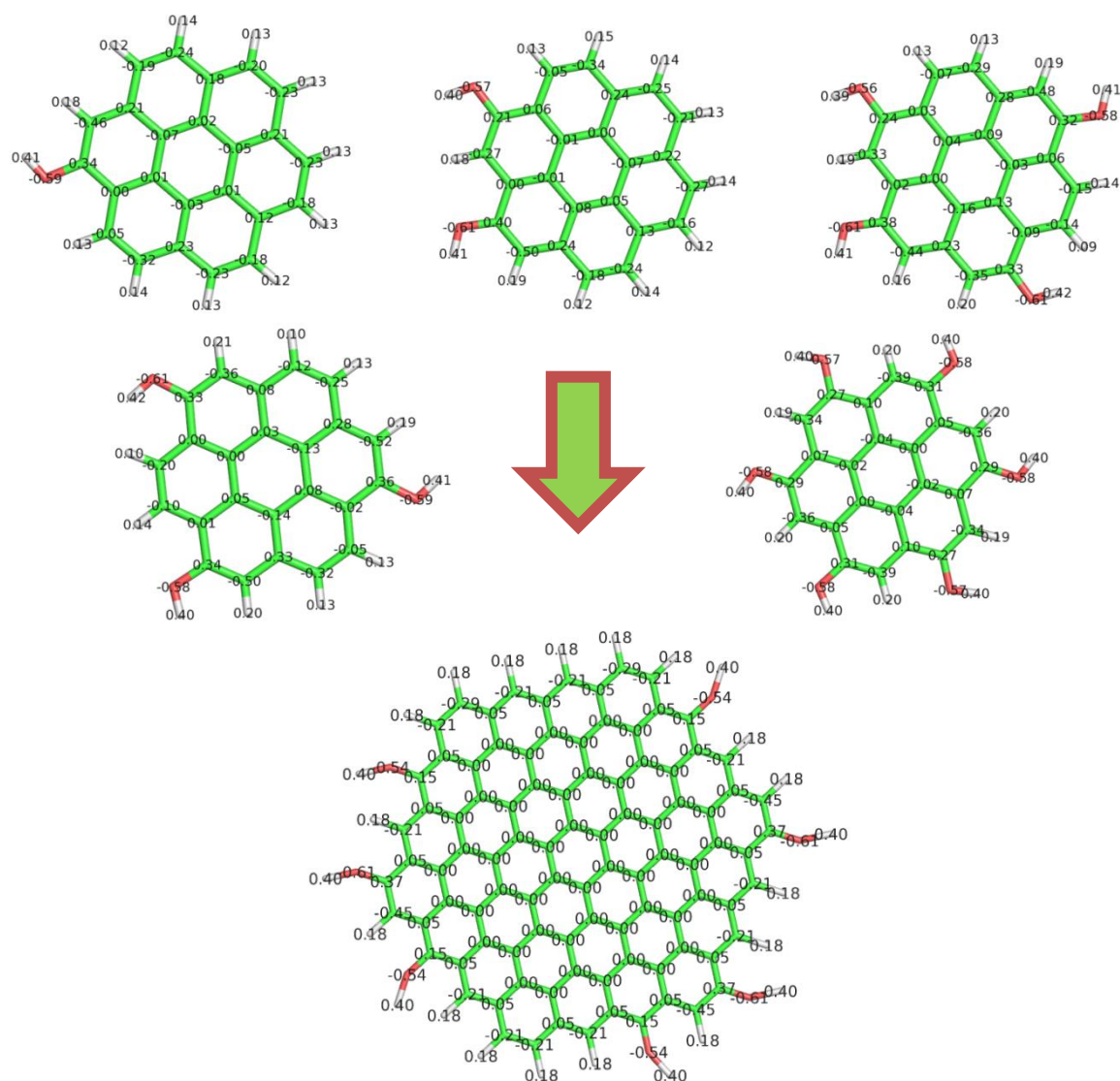
Parciální náboje byly analyzovány také na atomech nevázaných přímo na kyslík obsahující funkční skupiny (například atomy na sousedním kruhu). Byly pozorovány 2 obecné rozdíly, které byly společné pro všechny modely koronenu a cirkumkoronenu. První odlišnou pozicí jsou uhlíky na stejném benzenovém kruhu jako je funkční skupina („nearby carbon“), druhou takovou pozicí jsou uhlíky na sousedním benzenovém kruhu („next-ring carbon“). Obě tyto pozice byly pozorovány na armchair hraně a pro demonstraci jsou znázorněny na Obrázku 15.



Obr. 15 Nomenklatura atomů a pozic ve vrstvách uhlíkových teček (převzato z ref.⁹⁹).

V prezentovaném přístupu byly vypočteny průměrné náboje jednotlivých atomových typů, které byly následně přiděleny každé vrstvě vytvořené uhlíkové tečky (viz Obrázek 16). Pro zajištění nábojové elektroneutrality (vyjma COO^- skupiny) byla použita další slupka uhlíků

(uhlíky nevázané na žádné funkční skupiny), tato vrstva je označena na Obrázku 15 pod označení „neutralization layer“. I přesto byly pozorovány velmi malé reziduální náboje, proto byly přidány velmi malé náboje i do další slupky uhlíků.



Obr. 16 Příklady modelů koronenu, pro které byly získány parciální náboje fitováním QM elektrostatického potenciálu, definovány společné rysy i pozice a zprůměrovány náboje stejných pozic. Na obrázku je také velký model, jehož náboje na každém atomu byly přiděleny na základě těchto definovaných pozic, ne samostatnou procedurou fitování QM elektrostatického potenciálu.

Také byl analyzován vliv počtu funkčních skupin v modelech koronenu na efekt změny parciálních nábojů. Ve většině případů byla pozorována velmi malá závislost parciálních nábojů na celkovém množství funkčních skupin.

Dále byl také počítán elektrostatický potenciál přímo v prostředí o dané hodnotě dielektrické konstanty (v předchozích přístupech byly náboje počítány ve vakuu). Takovýto výpočet jsem provedl na optimalizovaných geometriích (B3LYP/6-31++G(d,p)) modelech koronenu

a cirkumkoronenu na úrovni B3LYP/cc-pVTZ a $\epsilon_r = 4$. Tato úroveň teorie se používá pro silové pole AMBER03. Parciální náboje modelů uhlíkových teček počítané touto metodou byly mírně zmenšené, v případě funkčních skupin výrazně zmenšené oproti HF/aug-cc-pVDZ výpočtům (to neplatilo pro OH funkční skupinu). Například pro záporně nabitě karboxylové skupiny jsem pozoroval na funkčních skupinách až 25% rozdíly.

Následně bylo analyzováno, jak velikost báze ovlivní kvalitu nábojů jednotlivých funkčních skupin (tj. OH, COOH, COO⁻, C=O) na modelu koronenu. Testování jsem prováděl porovnáním nábojů přidáním korelačně konzistentní augmentované báze (1) k polarizační double-zeta bázi (2), v HF úrovni. Pro OH, COOH a C=O byl tento rozdíl zanedbatelný a je možno tvrdit, že větší báze nezlepší kvalitu nábojů. Naopak, v případě přidání augmentované báze (difúzních funkcí) došlo k výrazné změně kvality nábojů. Největší změny byly pozorovány na funkčních skupinách. Rozdíly maximálních a minimálních hodnot nábojů určenými jednou (1) a druhou metodou (2) na COO⁻ skupinách jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3 Vliv přidání augmentované báze na parciální náboje uhlíkových teček s deprotonovanými karboxylovými skupinami.

Počet COO ⁻ skupin na modelu koronenu	[Max(1) – Max(1)] – [Max(2) – Max(2)]				
0	0,04				
1	0,11 (0,13)				
2	0,15	0,11	0,13 (0,14)	0,15 (0,18)	0,13 (0,15)
3	0,18 0,32 0,15 (0,18)				
4	0,23 0,20				
5	0,24				

Z Tabulky 3 je patrné, že přidáním difúzních funkcí do báze sady byly ovlivněny vypočtené parciální náboje atomů uhlíkových teček. Tato změna nábojů byla pozorována pouze na funkčních skupinách, navíc s větším počtem deprotonovaných karboxylových skupin vzrostla odlišnost nábojů vypočtených s a bez difúzních funkcí v báze sady. Obecně, elektronová hustota anionických systémů bývá více rozšířená (difúzní) a doporučuje se přidávat difúzní funkce do báze sady. Z mých výsledků vyplývá, že tento efekt je nutné pro anionické modely teček uvažovat.

Analyzováno bylo také ovlivnění kvality jednotlivých parciálních nábojů použitím výpočetně náročnější metod. Jejich přidání bylo v tomto případě založeno na fitování elektrostatického potenciálu vypočteného na plně optimalizovaných geometriích (B3LYP/6-31++G(d,p)) různých modelů koronenu (modely byly substituovány výlučně OH, nebo COOH skupinami) ve vakuu za použití MP2/aug-cc-pVDZ úrovně teorie (2), CHELPG metodou. Tyto náboje

byly porovnány s náboji vypočtenými na úrovni HF/aug-cc-pVDZ (1). Rozdíly nábojů byly analyzovány obdobně jako při analýze vlivu velikosti báze. Pro modely koronenu s hydroxylovanými skupinami OH byly rozdíly pouze v jednotkách setin a vliv výpočetně dražší metody nebyl znatelný. Naopak, v případě COOH skupiny byly zaznamenány značné rozdíly při použití výpočetně dražší MP2 metody, s průměrným rozdílem $[\text{Max}(1) - \text{Max}(1)] - [\text{Max}(2) - \text{Max}(2)] = 0,21$ (vypočteným pro deset různých modelů koronenu).

Touto cestou parametrizace bylo cíleno na vytvoření dostatečně robustního modelu uhlíkových teček, pro které nemohla být použita adekvátní úroveň teorie kvantově-mechanické metody (vzhledem k velikosti systému). Samozřejmě, tento postup představuje jistou úroveň zjednodušení a pro výpočty parciálních nábojů individuálních atomů by mohly být použity jiné metody. Například pro simulace uhlíkové tečky velikosti koronenu nebo cirkumkoronenu s určitou konfigurací funkčních skupin by bylo vhodnější provést vlastní výpočet parciálních nábojů. Obecně, při simulování velkých komplexních biomolekul je vhodné zvolit nejprve silové pole pro biomolekulu, a až poté cestu parametrizace nábojů kompatibilní s tímto silovým polem; uživatel by měl vždy pečlivě uvážit parametrizaci parciálních nábojů, protože v konjugovaných systémech může malá lokální změna chemického okolí zapříčinit podstatnou změnu elektrostatického potenciálu, potažmo parciálních nábojů.

Molekulově dynamické simulace uhlíkových teček

Většina výše uvedených výsledků byla poté použita pro vytvoření kompletní procedury pro molekulově dynamické simulace uhlíkových teček. Pro popis interakcí modelů ve vodě i v *N,N*-dimethylformamidu bylo zvoleno OPLS-AA silové pole s Cheng&Steele úpravami pro ne vazebné Lennard-Jonesovy interakce aromatických uhlíků, atomové typy funkčních skupin byly zvoleny podle lokálního chemického okolí (standardní použití). Použité atomové typy i parciální náboje parametrizované na koronenech CHELPG metodou na HF/aug-cc-pVDZ úrovni teorie (HF/cc-pVDZ pro cirkumkoroneny) jsou uvedeny v Tabulce 4.

Pro detailnější popis a výsledky viz příloha diplomové práce⁹⁹.

Tabulka 4 Vlastnosti atomů zobrazující pro každou funkční skupinu jména atomů přidělená nástrojem VMD, atomové typy použité v topologii a náboje každého atomu na armchair a zig-zag hraně (převzato z⁹⁹).

Group/Atom	VMD name	Atom type	Atom charge – armchair	Atom charge – zig-zag	Near-by carbon	Next-ring carbon
Edge C	CA	Cheng&Steele	-0,210			
Edge H	HA	OPLS 146	0,179			
Pure CD	CA	Cheng&Steele	-0,180	0,400		
H	HA	OPLS 146	0,120	0,180		
Hydroxyl	CA	OPLS 166	0,374	0,153	-0,452	-0,292
O	OH	OPLS 167	-0,605	-0,536		
H	HO	OPLS 168	0,400	0,400		
Carbonyl	CA	OPLS 320	0,705	0,560	-0,371	-0,27
O	ON	OPLS 340	-0,580	-0,540		
Carboxyl	CA	Cheng&Steele	-0,106	-0,308	-0,223	-0,214
C	CX	OPLS 267	0,766	0,789		
O	OX	OPLS 269	-0,610	-0,595		
O	OC	OPLS 268	-0,610	-0,595		
H	HX	OPLS 270	0,427	0,418		
Carboxyl – charged	CA	Cheng&Steele	-0,150	-0,222	-0,283	-0,231
C	CR	OPLS 271	1,017	1,096		
O	OR	OPLS 272	-0,901	-0,934		
O	OK	OPLS 272	-0,901	-0,934		

CA atomy každé skupiny jsou uhlíkové atomy navázané k funkční skupině

4.2 Testování různých Lennard-Jonesových parametrů pro aromatické uhlíkové atomy

Modelování uhlíkových nanomateriálů metodami empirického potenciálu není rutinní záležitostí, jak by se mohlo na první pohled zdát. V literatuře nalezneme mnoho MD simulací uhlíkových alotropů, přesto v drtivé většině byla používána běžná silová pole, která byla zpravidla originálně parametrizována pro biomakromolekuly. Přehled neznámějších a nejčastěji používaných silových polí je uveden v Tabulce 5 společně s jejich původním úmyslem (odvozením pro určitou skupinu molekul).

V uvedené Tabulce 5 nenalezneme silové pole, které by bylo postaveno a vyvinuto specificky pouze pro nanomateriály. To ale neznamená, že uvedená silová pole nelze použít pro MD simulace; princip přenositelnosti parametrů pro stejné atomové typy by měl platit stejně tak pro přechod z organických molekul (biomolekul) na nanomateriály.

Tabulka 5 Nejznámější silová pole a jejich oblast působnostiⁱⁱⁱ.

Silové pole	Použití
AMBER	DNA, proteiny
OPLS	Simulace v solventu
GROMOS	Biomolekuly, cukry
CHARMM	Malé molekuly i makromolekuly
UFF	Pro celou periodickou tabulku prvků
EVB	Modelování chemických reakcí
EFF	Alkany
MM2, MM3, MM4	Malé molekuly, uhlovodíky

Ačkoliv je přenositelnost parametrů (respektive atomových typů) z jedné molekuly na jinou jedním ze základních předpokladů molekulové mechaniky, tak validita přenosu parametrů z biomolekul na nanomateriály není zcela vyjasněna. V literatuře lze nalézt několik FF parametrů specificky používaných pro simulace grafenu (Tabulka 6). Nicméně, rigorózní forma těchto parametrů není dosud známa. Stejně tak jako jejich vhodnost nebyla dosud pečlivě testována. Tabulka 6 porovnává Lennard-Jonesovy parametry pro aromatické uhlíkové atomy nejznámějších bio-molekulových silových polí s upravenými parametry, které byly specificky vyvinuty různými skupinami pro modelování uhlíkových nanoalotropů.

Tabulka 6 Nevazebné LJ parametry aromatických uhlíkových atomů z různých silových polí, používaných v MD simulacích grafenu a jeho derivátů.

Silové pole	σ (Å)	ϵ (kcal·mol ⁻¹)	ϵ (kJ·mol ⁻¹)
Cheng&Steele (zaokrouhlené)	3,40000	0,0550	0,2300000
Girifalco (gra-gra) ¹⁰²	3,41214	0,0551	0,2305384
Cheng&Steele ¹⁰³	3,39967	0,0557	0,2332048
Girifalco C ₆₀ -C ₆₀ ^{104,105,106}	3,46900	0,0661	0,2764000
OPLS-AA ⁸⁶	3,55000	0,0700	0,2928800
Parm99 ⁸⁷	3,39967	0,0860	0,3598240

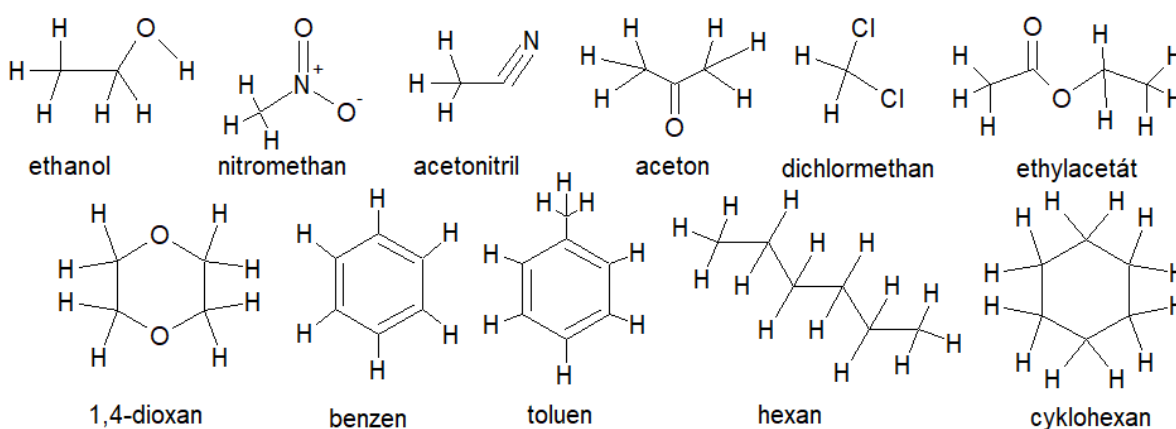
Testování Lennard-Jonesových parametrů pro aromatické uhlíky

Uhlíkové tečky, grafen i další uhlíkové nano-alotropy jsou tvořeny převážně uhlíkovými atomy, a proto uhlíky logicky tvoří největší část interakce s dalšími molekulami. V této části diplomové práce jsem proto porovnával odlišné Lennard-Jonesovy parametry, které se používají pro popis vdW interakce aromatických uhlíkových atomů na systému periodického grafenu.

ⁱⁱⁱInformace získány na příslušných webových stránkách programových balíků či programů, které tato silová pole používají.

Jako fyzikálně-chemickou veličinu jsem k porovnání zvolil experimentálně zjištěnou adsorpční entalpii ΔH^{exp} získanou z měření inverzní plynové chromatografie^{107, 108} a adsorpční entalpii vypočtenou molekulově-dynamickými simulacemi $\Delta\langle H^{\text{FF}} \rangle$. Její hodnotu jsem určoval pro adsorpci vybraných malých molekul (viz Obrázek 17, Tabulka 7) na povrch několikavrstvého grafenu, kdy jsem měnil nevazebné LJ parametry σ a ε uhlíkových atomů grafenu a výsledky vzájemně porovnal — zjišťoval jsem, jaké hodnoty σ a ε poskytují nejlepší shodu s experimentálně stanovenými hodnotami adsorpční entalpie ΔH^{exp} .

- **Zvolená sada molekul:** ethanol, nitromethan, acetonitril, aceton, dichlormethan, ethylacetát, dioxan, benzen, toluen, hexan, cyklohexan



Obr. 17 Sada molekul, který byl vybrán pro výpočet adsorpčních entalpií.

Pro mé simulace jsem se snažil vybrat dostatečně reprezentativní set molekul, které pokrývají široké spektrum vlastností: od nepolárních po polární, od alifatických, přes alicyklické po aromatické až po molekuly obsahující atomy kyslíku, dusíku, chloru.

Tabulka 7 Index polaritý a dipólový moment vybraných molekul.

Molekula	Index polaritý	Dipólový moment μ
Dichlormethan	3,1	1,14
Nitromethan	6,0	3,16
Ethanol	5,2	1,66
Aceton	5,1	2,69
Acetonitril	5,8	3,44
Ethylacetát	4,4	1,88
Hexan	0,1	0,08
Cyklohexan	0,2	0,00
Dioxan	4,8	0,45
Benzen	2,7	0,00
Toluen	2,4	0,31

V simulacích byl použit periodický model grafenu. Grafen byl modelován jako šestivrstvý, každá vrstva obsahovala 3936 atomů, které byly drženy ve fixní pozici (pomocí utility freeze) v planární hexagonální mřížce s vazebnou vzdáleností 0,14 nm, přičemž vrstvy byly umístěny nad sebou. Periodické okrajové podmínky byly aplikovány ve všech třech dimenzích simulačního boxu o rozměrech $\sim 10 \times 10 \times 13$ nm. Newtonovy pohybové rovnice byly integrovány za použití leap-frog algoritmu s časovým krokem 2 fs. Každá molekulově dynamická simulace byla nejprve ekvilibrována po dobu 0,2 ns a energie interakce molekula-grafen $\Delta\langle E^{\text{FF}} \rangle$ byla počítána jako průměr 5000 hodnot z následného 1 ns dlouhého simulačního běhu. Všechny simulace proběhly v NVT souboru při teplotě 323 K, která byla držena konstantní Berendsenovým termostatem. Pro kontrolu konvergence simulace byly některé simulace prodlouženy na celkovou délku 30 ns. Elektrostatické interakce byly počítány cut-off metodou s hodnotou 1,0 nm. Cutoff na počítání vdW interakce byl stanoven na hodnotu 1,5 nm.

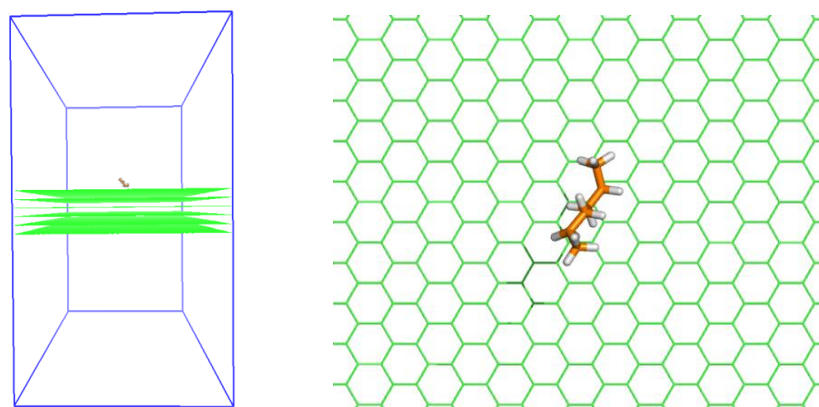
Vazebné a nevazebné parametry molekul byly popsány OPLS-AA silovým polem. Grafen byl také modelován OPLS-AA silovým polem s tím rozdílem, že pro aromatické uhlíky grafenu byly použity Lennard-Jonesovy parametry σ , ϵ z Tabulky 7. Jelikož byl grafen v této práci modelován jako periodický, aproximoval jsem jednotlivé uhlíkové atomy nenabitými LJ koulemi. V tom případě jsou LJ parametry výhradně zodpovědné za interakce, které působí mezi molekulou z testovaného setu a grafenem.

Adsorpční entalpie z molekulově dynamických simulací byly vypočteny podle následující rovnice 15

$$\Delta\langle H^{\text{FF}} \rangle = \Delta\langle E^{\text{FF}} \rangle - RT \quad (15)$$

kde člen $-RT$ odpovídá entalpické korekci.

Vstupní uspořádání znázorňuje Obrázek 18, kdy v každé simulaci byla umístěna jedna studovaná molekula doprostřed těsně ($\sim 0,35$ nm) nad povrch vícevrstvého grafenu. Pro každé takové uspořádání molekula-grafen bylo spuštěno 5 nezávislých simulací, které se lišily vstupními generovanými rychlostmi atomů (odlišná hodnota tzv. seed).



Obr. 18 Vstupní uspořádání simulace, molekula hexanu modro-šedá, grafen žlutý.

Hodnoty adsorpčních entalpií $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ vypočtených podle rovnice 15 pro studované LJ parametry σ a ε a také experimentálně určené ΔH^{exp} jsou zobrazeny v Tabulce 8. Intervaly spolehlivosti byly získány na základě vzorců (rovnice 17) pro statistické zpracování dat výběrů, které mají méně než 7 hodnot (v mém případě 5 hodnot z 5 simulací).

$$L = \bar{X} \mp K_n R \quad (17)$$

kde L je interval spolehlivosti, \bar{X} je aritmetický průměr, R je rozpětí hodnot a K_n je tabelovaná hodnota (pro výběr s 5 prvky, $\alpha = 0,05$, $K_n = 0,51$).

Tabulka 8 Adsorpční entalpie $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ vypočtené různými LJ parametry pro uhlíkové atomy grafenu a ΔH^{exp} (s jejich intervalem spolehlivosti $\alpha = 0,05$) pro adsorpci jedné molekuly na povrch vícevrstvého grafenu. Hodnoty jsou uvedeny v jednotkách $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	Ch&St	Ch&St 2	Zaok	Giri gra	Giri 60-60	OPLS-AA	Parm99	Exp
dichlormethan	-29,5±0,1	-29,6±0,2	-29,4±0,1	-29,5±0,1	-32,8±0,1	-34,8±0,0	-36,6±0,2	-24,7±2,1
nitromethan	-28,2±0,2	-28,7±0,6	-28,0±0,2	-28,1±0,2	-31,5±0,2	-33,3±0,1	-35,1±0,0	-26,4±0,4
ethanol	-23,0±0,2	-23,2±0,2	-22,6±0,4	-22,9±0,4	-25,5±0,2	-27,5±0,1	-28,5±0,2	-30,5±2,9
aceton	-30,5±0,1	-30,9±0,2	-30,5±0,1	-30,6±0,1	-34,0±0,1	-36,0±0,1	-38,0±0,1	-34,3±1,3
acetonitril	-22,2±0,5	-22,3±0,6	-21,8±0,5	-21,8±0,6	-24,3±0,5	-25,3±0,1	-27,1±0,7	-31,8±1,3
ethylacetát	-44,5±0,1	-44,8±0,3	-44,1±0,2	-44,5±0,2	-49,8±0,1	-52,9±0,2	-55,7±0,2	-48,1±0,8
hexan	-46,2±0,2	-46,5±0,3	-45,7±0,4	-46,1±0,1	-52,1±0,3	-55,4±0,7	-57,8±0,3	-56,5±0,8
cyklohexan	-32,7±0,3	-33,0±0,8	-32,2±0,5	-32,6±0,4	-37,1±0,3	-39,4±0,8	-40,9±0,4	-47,7±1,3
dioxan	-35,6±0,4	-35,8±0,5	-35,3±0,3	-35,5±0,3	-40,2±0,4	-43,2±0,3	-45,5±0,5	-45,2±0,4
benzen	-47,1±0,3	-47,6±0,2	-46,8±0,3	-46,9±0,4	-52,0±0,3	-54,6±0,2	-58,8±0,1	-49,8±1,3
toluen	-49,0±0,5	-49,8±0,3	-48,7±0,2	-49,0±0,2	-54,6±0,4	-57,8±0,3	-61,7±0,3	-57,7±1,7
Průměrná chyba	7,0	6,8	7,3	7,1	4,8	4,5	5,5	0,0
Čtv. rozdílu od exp	709,9	671,7	763,0	723,7	348,5	323,9	459,6	0,0

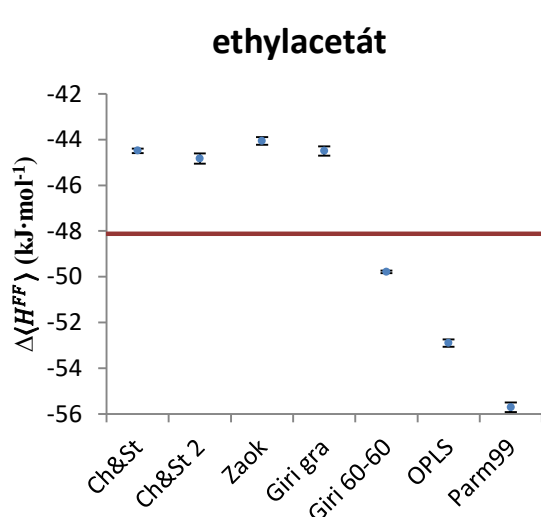
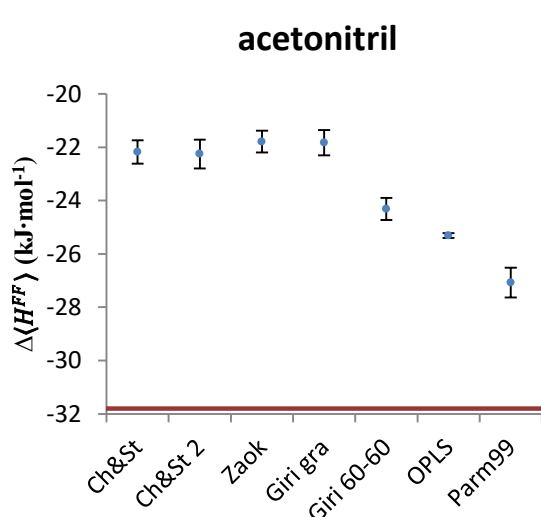
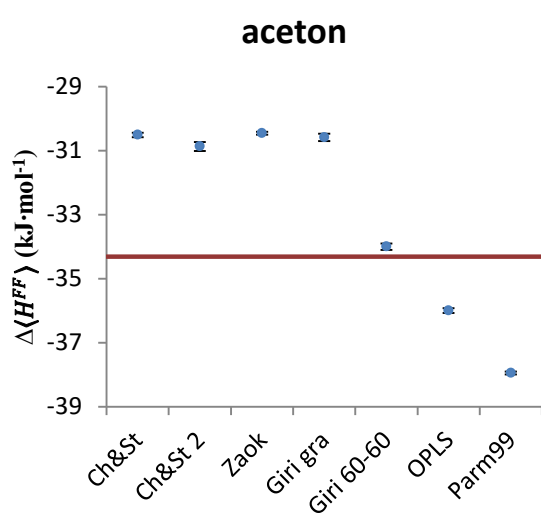
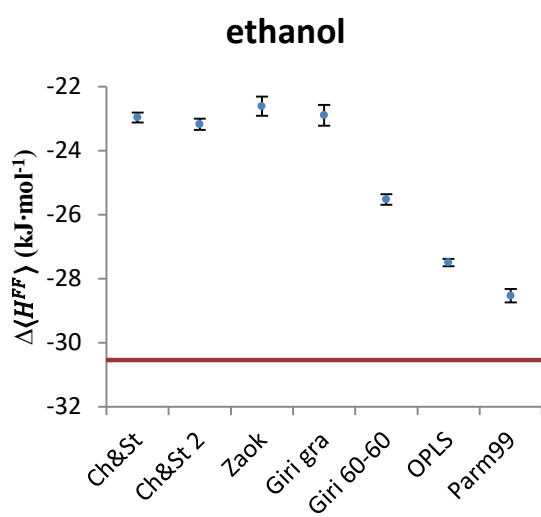
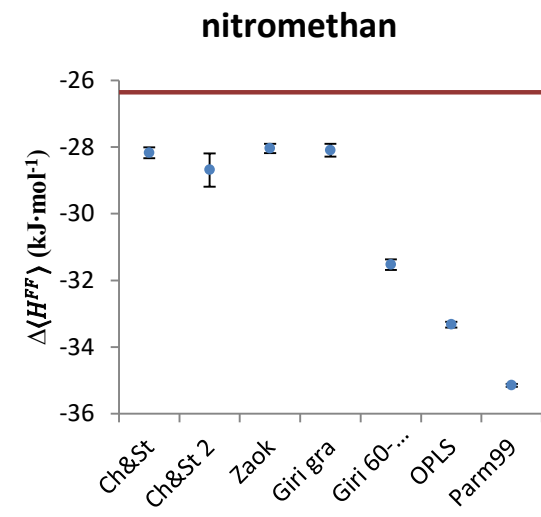
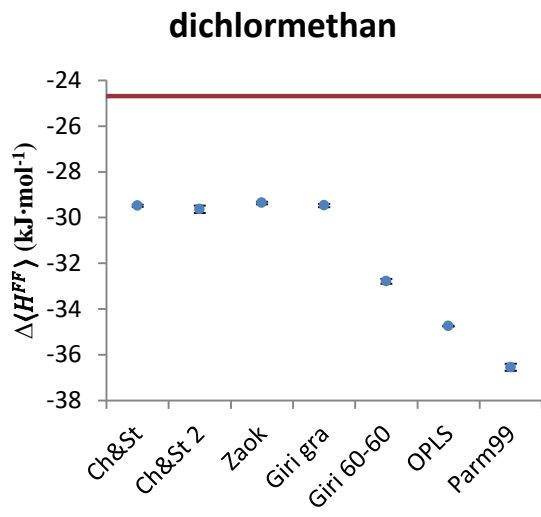
Ch&St 2, Cheng&Steele parametry, pozměněná kombinační pravidla (aritmetický průměr pro σ).
 Parm99, aritmetický průměr pro σ , jak je typické pro silová pole rodiny Amber.

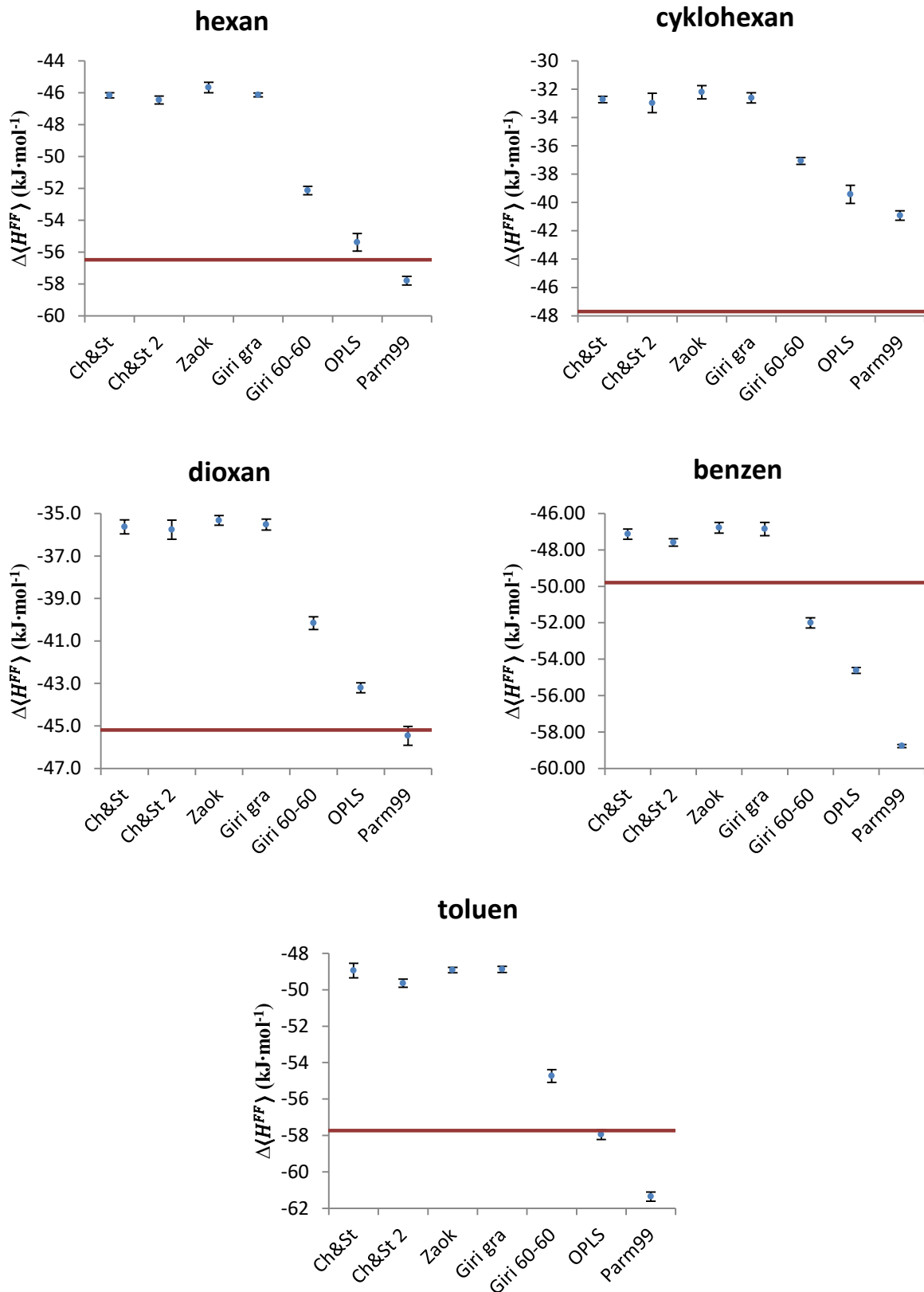
Z Tabulky 8 lze vidět, že v porovnání s experimentem byly adsorpční entalpie $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ pro některé molekuly podceněny, a to pro všechny použité LJ parametry. Takovým příkladem byl ethanol, acetonitril, cyklohexan. Pro některé molekuly byly $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ naopak přeceněny,

například pro dichlormethan, nitromethan. Pro zbylé molekuly byla hodnota $\Delta\langle H^{\text{FF}}\rangle$ vypočtená určitými LJ parametry velmi blízko experimentem stanovené hodnotě ΔH^{exp} . Rozdíly od experimentu mohou být částečně způsobeny například zanedbáním elektrostatické interakce povrchu grafenu s molekulou (nenabitý povrch grafenu) či absencí polarizace v párovém aditivním silovém poli. Absolutní rozdíly $\Delta\langle H^{\text{FF}}\rangle$ molekul vůči ΔH^{exp} je částečně možno přičíst také faktu, že v realitě přispívají i jiné příspěvky k celkové interakci mezi rozhraním grafen-molekula¹⁰⁷.

V tabulce 8 je uvedena také průměrnou chybu jednotlivých použitých LJ parametrů od experimentu, zprůměrovanou přes všechny molekuly. Z číselných hodnot můžeme vidět, že nejlepší průměrnou chybu $\Delta\langle H^{\text{FF}}\rangle$ od experimentálních hodnot poskytnuly OPLS-AA parametry, následované parametry Girifalca a kol. pro systém C₆₀-C₆₀. V tabulce 8 je uvedena také hodnota čtverců rozdílů od experimentu pro každé studované LJ parametry. Lze usuzovat, že v nejlepší shodě s experimentem byly OPLS-AA parametry, následované parametry Girifalco C₆₀-C₆₀.

Na grafech v Obrázku 19 jsou graficky shrnuty vypočtené adsorpční entalpie rozdílných LJ parametrů pro popis aromatických uhlíků grafenu. Lze vidět, že pro celou sadu molekul byl trend stejný a kopíroval parametr ε z rovnice Lennard-Jonesova potenciálu. První čtyři sady parametrů (Cheng&Steele, Cheng&Steele 2, zaokrouhlené Cheng&Steele, Girifalco grafen-grafen) se vzájemně téměř nelišily v hodnotách vypočtených adsorpčních entalpií. Při použití jiných kombinačních pravidel pro Cheng&Steele parametry nebyla pozorována výrazná změna hodnot adsorpčních entalpií, a to ani při zaokrouhlení Cheng&Steele parametrů na desetiny, respektive setiny (pro σ , respektive ε). Pro další tři hodnoty (Girifalco C₆₀-C₆₀, OPLS-AA a Parm99) adsorpční entalpie postupně rostly do záporných čísel. Největší byla tendence přecenění disperzních interakcí u parametrů Parm99, což jen potvrzuje známý fakt vyzorovaný ze simulací biologických systémů¹⁰⁹.





Obr. 19 Adsorpční entalpie $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ při počítání s různými studovanými LJ parametry uhlíkových atomů grafenu pro adsorpci jedné určité molekuly na povrch vícevrstvého grafenu (chybové úsečky znázorňují směrodatnou odchylku vypočtenou z 5 simulací).

V simulacích byla zavedena řada zjednodušení, a proto samotné rozdíly adsorpčních entalpií vypočtených z MD od experimentálně stanovených hodnot nejsou v primárním zájmu. Důležitějším faktorem jednotlivých LJ parametrů je, zdali jsou schopny rozlišit silně a slabě vázané molekuly k povrchu grafenu a zdali jsou schopny správně seřadit molekuly vzhledem k vazebné afinitě k povrchu grafenu. Vzájemné porovnání lze najít v Tabulce 9.

Tabulka 9 Pořadí $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ molekul pro každé studované LJ parametry uhlíkových atomů grafenu, také pořadí ΔH^{exp} .

	Ch&St	Ch&St 2	Zaok	Giri gra	Giri 60-60	OPLS-AA	Parm99	Exp
dichlormethan	8	8	8	8	8	8	8	11
nitromethan	9	9	9	9	9	9	9	10
ethanol	10	10	10	10	10	10	10	9
acetone	7	7	7	7	7	7	7	7
acetonitril	11	11	11	11	11	11	11	8
ethylacetát	4	4	4	4	4	4	4	4
hexan	3	3	3	3	2	2	3	2
cyklohexan	6	6	6	6	6	6	6	5
dioxan	5	5	5	5	5	5	5	6
benzen	2	2	2	2	3	3	2	3
toluen	1	1	1	1	1	1	1	1

Hodnoty v Tabulce 9 jsou zobrazeny sestupně podle svých adsorpčních entalpií na vícevrstvý grafen. Z dat lze vidět, že všechny studované LJ parametry řadily molekuly podle vazebné afinity k povrchu vícevrstvého grafenu stejně. Navíc s relativně dobrou shodou s experimentem. Ke statistickému porovnání korelace studovaných LJ parametrů s experimentem v otázce řazení ΔH_{ads} byl použit Spearmanův koeficient pořadové relace korelace¹¹⁰ (rovnice 16^{iv}), výsledky jsou uvedeny v Tabulce 10.

$$r_{sp} = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2-1)} \quad (16)$$

kde d_i je rozdíl mezi pořadím hodnot x_i a y_i příslušných korelačních dvojic; n ... počet korelačních.

^{iv} Výpočet Spearmanova korelačního koeficientu vychází z pořadových čísel proměnných x_i a y_i (korelačních dvojic) naměřených u n jedinců výběrového souboru. Jsou-li hodnoty proměnných x_i a y_i seřazeny vzestupně do dvou řad a každé hodnotě je přiděleno pořadí, pak koeficient pořadové korelace je dán vztahem (16).

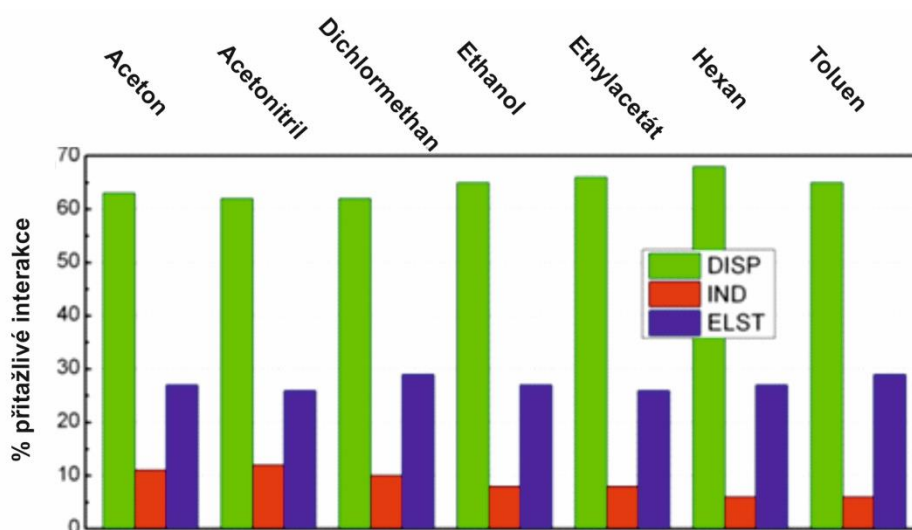
Tabulka 10 Spearmanovy koeficienty pořadové korelace pro korelaci mezi adsorpčními entalpiemi určenými z MD a z experimentu, při adsorpci malých molekul na vícevrstvý grafen.

	Ch&St	Ch&St 2	Zaok	Giri gra	Giri 60-60	OPLS-AA	Parm99
r_{sp}	0,89	0,89	0,89	0,89	0,90	0,90	0,89

Kritická hodnota na mnou zvolené hladině významnosti $\alpha = 0,01$ je 0,709 (11 molekul) a pro všechny studované parametry byl vypočtený Spearmanův korelační koeficient větší než kritická hodnota, což znamená, že existuje silná vzájemná korelace mezi pořadím adsorpčních entalpií $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ a ΔH^{exp} při adsorpci malých molekul na vícevrstvý grafen.

Z toho vyplývá, že v konečném důsledku byly dosaženy obdobné semikvantitativní hodnoty $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ bez ohledu na použité parametry, tj. žádné studované parametry neposkytnuly skvělou shodu s experimentálními hodnotami, ale poskytnuly dobrou shodu v pořadí afinit. Nicméně lze poznamenat, že publikované studie používající určité, zde testované, parametry pro aromatické uhlíky grafenových materiálů jsou s ohledem na použitou aproximaci rozumné pro účely studia adsorpce molekul na grafen a tomuto podobné jevy.

Největší odchylku od experimentu lze systematicky pozorovat hlavně u molekul dichlormethanu a acetonitrilu, u kterých se mohou na výsledné interakci podílet další elektronické efekty či tvorba klastrů, což již bylo v literatuře doloženo^{107, 111} (viz Obrázek 20). Z dostupné SAPT analýzy (viz Obrázek 20) lze vidět, že v případě acetonu, acetonitrilu a dichlormethanu přispívá indukce a elektrostatika více do celkové přitažlivé interakce, než tomu je u dalších molekul. To částečně může zapříčinit odchylku pořadí vazebných afinit ke grafenu pro uvedenou dvojici molekul.



Obr. 20 Dekompozice přitažlivých příspěvků (disperze, indukce a elektrostatika) k celkové adsorpční energii ze SAPT analýzy (převzato a upraveno z ref.¹⁰⁷).

Tato SAPT dekompoziční analýza dokresluje také podcenění mnou vypočtených adsorpčních entalpií $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ vůči experimentu a závěr, že OPLS-AA parametry dávaly nejlepší shodu s experimentem. Zavedením přitažlivých elektrostatických a indukčních příspěvků do metodiky by totiž posunulo $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ k zápornějším hodnotám a velmi pravděpodobně by mohla jiná skupina Lennard-Jonesových parametrů poskytovat lepší shodu s experimentem.

Mé výsledky byly dále porovnány s Hansenovými parametry rozpustnosti¹¹². Ty jsou založeny na myšlence, že „podobné rozpouští podobné“, a proto se používají k určování vzájemné mísitelnosti/afinity. Pro každou molekulu existují 3 Hansenovy parametry:

- δ_d – pro disperzní interakce mezi molekulami
- δ_p – pro interakce permanentních dipólů mezi molekulami
- δ_h – pro interakce vodíkovými vazbami mezi molekulami

Hansenovy parametry jsou odvozeny z Hildebrandových, které byly odvozeny z hustoty kohezní energie¹¹². Pro Hansenovy parametry kromě rozpustnosti také platí, že čím více jsou molekuly/materiály k sobě blíže v Hansenově prostoru (čím více se všechny tři Hansenovy parametry jedné molekuly podobají třem Hansenovým parametrům druhé molekuly), tím větší k sobě mají afinitu. V Tabulce 11 je uvedena jednak relativní polarita jednotlivých molekul, jejich průměrná adsorpční entalpie při adsorpci na vícevrstvý grafen (určené z experimentu a z MD s použitím Cheng&Steele parametrů), jejich Hansenovy parametry, vzdálenost (R_a) mezi Hansenovými parametry v Hansenově prostoru a molární objem molekul.

Tabulka 11 Hansenovy parametry molekul a grafenu (převzaty z¹¹²) a další pozorovatelné veličiny.

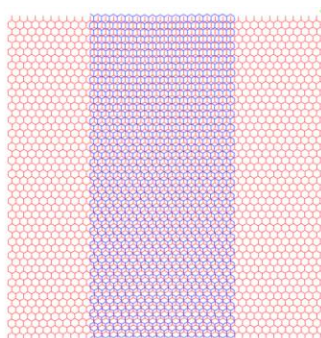
molekula	rel. polar.	ΔH^{exp} (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta\langle H^{FF} \rangle$ (kJ·mol ⁻¹)	δ_d (Mpa ^{0.5})	δ_p (Mpa ^{0.5})	δ_h (Mpa ^{0.5})	R_a	V_m (cm ³ ·mol ⁻¹)
dichlormethan	0,309	-24,7	-29,5	18,2	6,3	6,1	6,8	63,9
nitromethan	0,481	-26,4	-28,2	15,8	18,8	5,1	20,2	54,3
ethanol	0,654	-30,5	-23,0	15,8	8,8	19,4	23,8	58,5
aceton	0,355	-34,3	-30,5	15,5	10,4	7,0	5,6	74,0
acetonitril	0,460	-31,8	-22,2	15,3	18,0	6,1	18,5	52,6
ethylacetát	0,228	-48,1	-44,5	15,8	5,3	7,2	9,2	98,5
hexan	0,009	-56,5	-46,2	14,9	0,0	0,0	24,9	131,6
cyklohexan	0,006	-47,7	-32,7	16,8	0,0	0,2	24,0	108,7
dioxan	0,164	-45,2	-35,6	19,0	1,8	7,4	15,1	85,7
benzen	0,111	-49,8	-47,1	18,4	0,0	2,0	21,8	89,4
toluen	0,099	-57,7	-49,0	18,0	1,4	2,0	19,5	106,8
grafen ¹¹³				18,0	9,3	7,7		

Jak lze vidět z Tabulky 11 korelace $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ s Hansenovými parametry nebyla významná a Hansenovy disperzní parametry v tomto ohledu nejsou nápomocné, podobně jako hodnota R_a , čímž se nepotvrdil uvedený předpoklad, že „podobné se rozpouští v podobném“, respektive „podobné se přitahuje k podobnému“. Naopak lze vidět souvislost vypočtené adsorpční entalpie s molárním objemem molekul, V_m , kdy se větší molekuly silněji vázaly k povrchu grafenu.

Závěrem této části lze shrnout, že všechny studované parametry při porovnání s experimentem poskytují dobrou shodu v určení slabě a silně vázaných molekul k povrchu grafenu, a z tohoto pohledu jsou dostatečně robustní s ohledem na úroveň aproximace, kterou aplikujeme. Lze také poznamenat, že Cheng&Steeleho parametry, které byly v minulosti často úspěšně použity v simulacích grafenu^{107, 114, 115}, je možné doporučit i pro simulace uhlíkových teček.

Kolektivní chování ethanolu a hexanu na povrchu grafenu

Dále bylo zkoumáno kolektivní chování molekul na povrchu grafenu. Pro další simulace byly vybrány molekuly ethanolu a hexanu, jakožto zástupci polárních či nepolárních molekul. Uspořádání bylo studováno na systému grafenu s vysokoenergetickými místy, která zde byla reprezentována grafenovým pásem (nanoribbonem), viz Obrázek 21. Primárně bylo studováno, jak se molekuly ethanolu respektive hexanu adsorbují při různém stupni pokrytí na popsany systém. Také bylo zkoumáno, jak úvodní uspořádání ethanolu a hexanu může ovlivnit průběh a výsledek simulace.



Obr. 21 Modelový systém grafen, nad ním vertikálně ve vzdálenosti 0,34 nm umístěný grafenový pásek. Grafen je znázorněn červenou barvou, grafenový pásek modře.

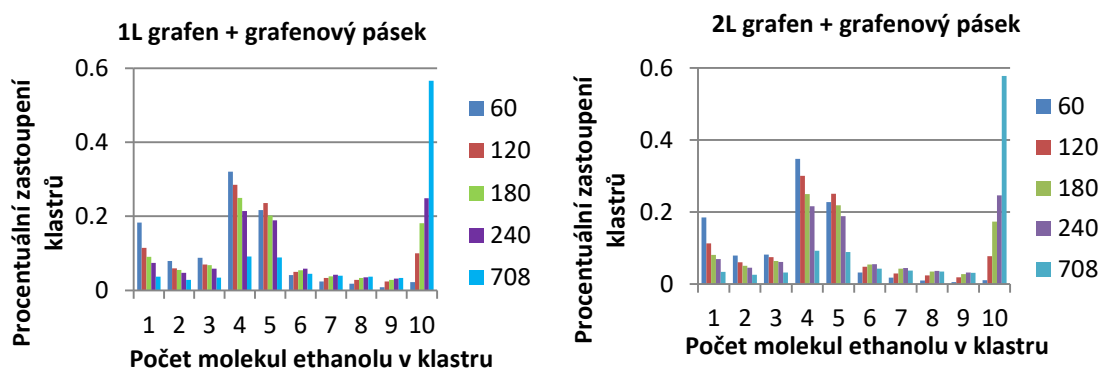
Model nekonečného grafenu byl simulován v periodických okrajových podmínkách v boxu o rozměrech $10 \times 10 \times 20$ nm, grafen čítal na 3936 atomů uhlíku. Grafenový pás obsahoval 1824 atomů, byl umístěn na střed grafenu a posunut o 0,34 nm nad povrch grafenu, jeho šířka byla 4,5 nm. Celkem byly provedeny 3 sady výpočtů: na jednovrstvém, dvouvrstvém

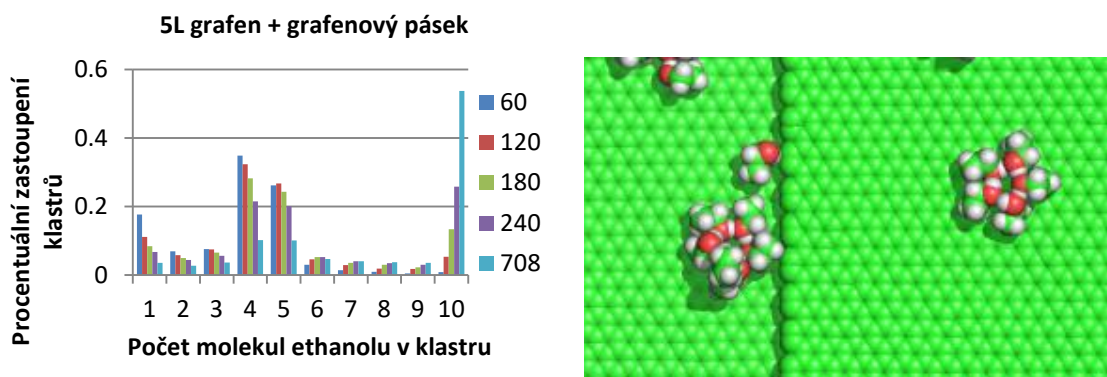
a pětivrstevném systému, nad kterým byl vždy umístěn grafenový pás. V jednotlivých simulacích byl následně zvyšován stupeň pokrytí povrchu molekulami ethanolu (hexanu); do bezprostřední blízkosti povrchu bylo postupně umístěno 60, 120, 180, 240 a 708 molekul.

Simulace byly počítány v simulačním programu Gromacs 5.0.1.⁹⁸ Nevazebné členy byly popsány silovým polem Parm99⁸⁷. Povrch grafenu i grafenového pásu byl modelován jako nenabitý. Grafen i nanoribbon byly drženy na své pozici v boxu pomocí pozičního restrainu.

Před samotnými produkčními běhy byla spuštěna minimalizace; následné produkční běhy trvaly celkově 30 ns (přičemž prvních 5 ns bylo uvažováno jako ekvilibrace a vynecháno z konečných analýz); pro kontrolu byly některé simulace prodlouženy na 50 ns. Simulace byly prováděny ve vakuu v NVT souboru, teplota byla držena na 300 K pomocí v-rescale termostatu¹¹⁶ (tato teplota byla nastavena na počátku simulace). Vazby obsahující vodíkové atomy byly drženy pomocí LINCS algoritmu¹¹⁷, integrační čas simulací byl nastaven na 2 fs. Pokud není řečeno jinak, elektrostatika byla počítána PME algoritmem⁹¹, s cutoff vzdáleností 1,0 nm pro přímý prostor; vdW interakce byly počítány do 1,0 nm.

Bylo sledováno, jaké uspořádání molekuly ethanolu (hexanu) zaujímají jednak vzájemně, a jednak vůči grafenu při různém stupni pokrytí povrchu. Analýza vzájemného uspořádání molekul ethanolu na povrchu grafenu byla provedena metodou hierarchického klastrování, single linkage metodou, pomocí programu R. Kritérium vzdálenosti mezi ethanolu, při které už jsem považoval molekuly ethanolu za klastr, bylo stanoveno na 0,36 nm.





Obr. 22 Grafy znázorňující tvorbu klastrů molekul ethanolu v závislosti na stupni pokrytí povrchu grafenu. Výsledky jsou uvedeny pro jednovrstvý, dvouvrstevný a pětivrstvý grafen. Na obrázku vpravo dole je snímek z MD simulace ukazující strukturu klastrů ethanolu, s preferencí zejména čtyři a pět molekul ethanolu.

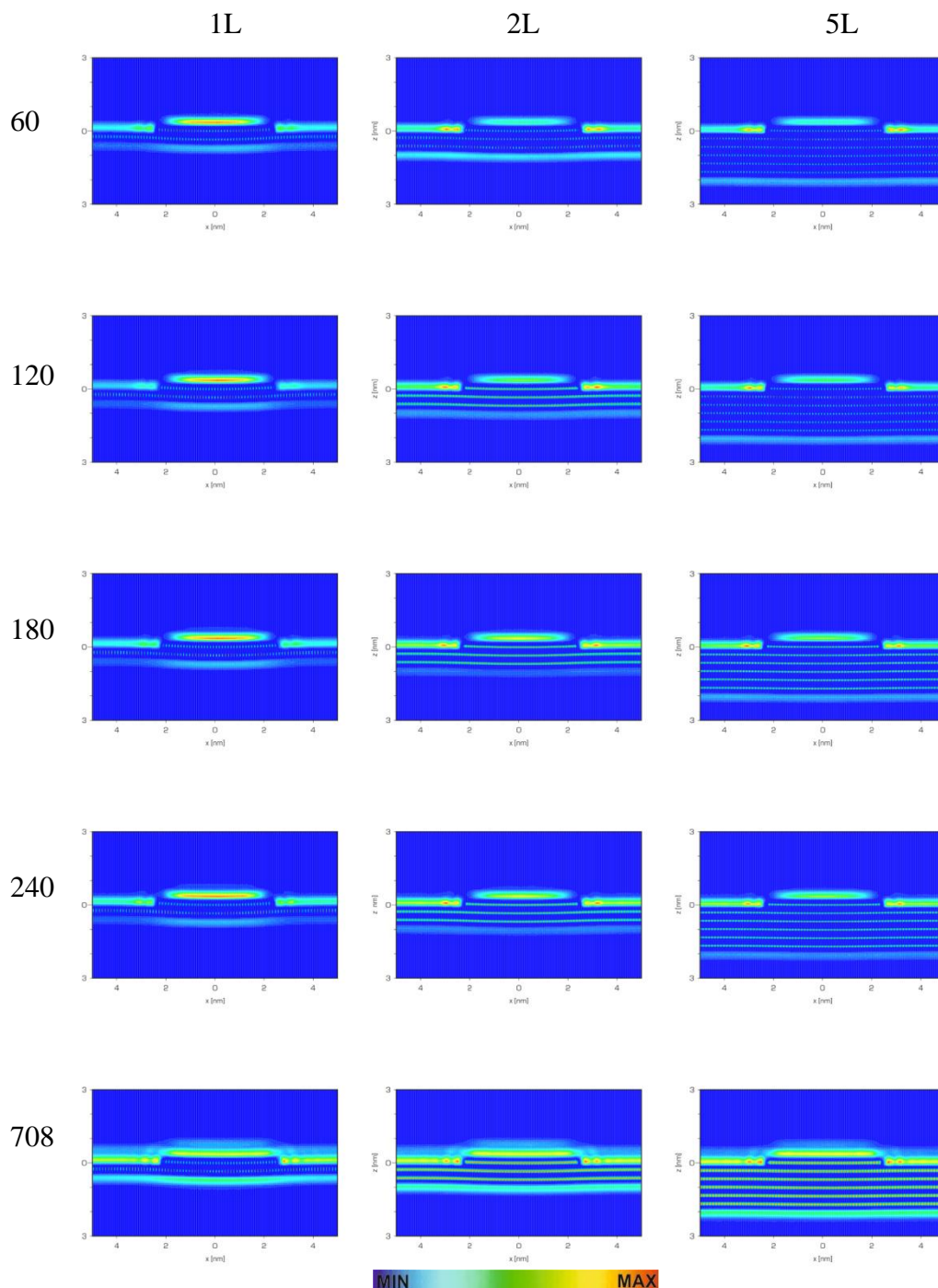
Z grafů znázorněných na Obrázku 22 lze vidět, že molekuly ethanolu preferovaly tvorbu klastrů na povrchu grafenu. Nejvíce populovány byly klastry obsahující 4 nebo 5 molekul ethanolu, kdy jednotlivé molekuly jsou paralelně uspořádány s povrchem grafenu a jejich polární části směřovaly do středu klastru (strukturní ukázka klastrů je znázorněna na Obrázku 22). Tvorbu takovýchto klastrů je možno vysvětlit termodynamickou preferencí, která byla podpořena také kvantově-mechanickými výpočty na jednovrstvém systému bez míst se zvýšenou energií¹¹⁸, a také tvorbou vodíkových vazeb právě mezi těmito typy klastrů, kdy tvorba vodíkových vazeb byla v případě molekulové dynamiky zjednodušeně reprezentována elektrostatickou interakcí. Ačkoliv se systémy lišily počtem vrstev grafenu, trend výsledků to neovlivnilo. Také rozdílné počáteční uspořádání molekul (kdy byly molekuly uspořádány buď nahodile do celého prostoru boxu či do jeho přilehající poloviny) nemělo na výsledné pozorování zásadní vliv.

V případě molekul hexanu šlo již ze samotné vizualizace simulace vidět, že hexany klastry netvořily. Proto klastrová analýza nebyla provedena. Daná skutečnost se dá vysvětlit tím, že nekovalentní interakce mezi molekulami hexanu nepodporují tvorbu klastrů.

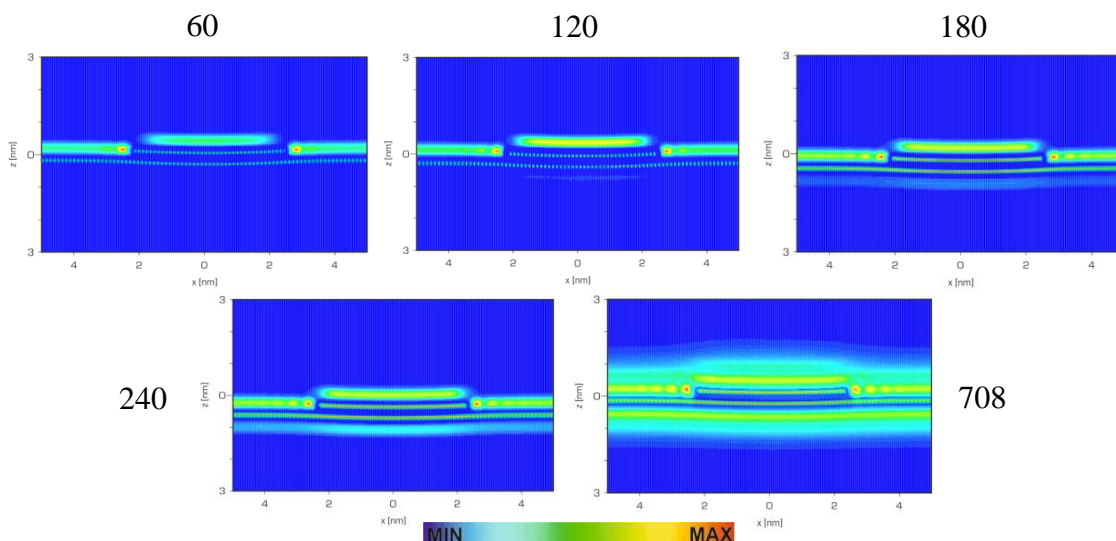
Následně bylo studováno uspořádání molekul vůči samotnému grafenu. Uspořádání molekul ethanolu na povrchu grafenu s nanoribbonem bylo znázorněno pomocí hustotních map, které reprezentují boční průřez boxem.

Hustotní mapy na Obrázku 23 naznačují, že počet vrstev grafenu ovlivnil preferenční oblasti adsorpce molekul ethanolu. Při jednovrstvém grafenu se molekuly ethanolu preferenčně vázaly na povrch grafenového pásu důsledkem silnější disperzní interakce mezi grafenem a ethanolu v místech na grafenovém pásu (v místech dvouvrstvy). Situace se změnila

v případě více vrstev. Již u dvouvrstvého systému (dvě vrstvy grafenu by měly zahrnovat již většinu disperzní interakce)¹¹⁹ se rozdíly v disperzním příspěvku vyrovnaly a molekuly se tak preferenčně adsorbovaly do vysokoenergetických míst (okraje grafenových pásků).



Obr. 23 Hustotní mapy znázorňující místo preference adsorpce klastrů ethanolu na systém grafen a grafenový pásek v závislosti na počtu vrstev grafenu a jeho pokrytí. (Škála jde vzestupně od modré po červenou ve směru vzrůstajícího počtu molekul hexanu.)



Obr. 24 Hustotní mapy znázorňující místo preference adsorpce klastrů hexanu na systém jednovrstvý grafen a grafenový pásek v závislosti na počtu vrstev grafenu a jeho pokrytí. (Škála jde vzestupně od modré po červenou ve směru vzrůstajícího počtu molekul hexanu.)

Hustotní mapy adsorpce molekul hexanu na systém jednovrstvý grafen/nanoribbon jsou znázorněny na Obrázku 24, ve všech simulacích byly molekuly hexanu na počátku simulace umístěny do bezprostřední blízkosti povrchu (nejmenší kontaktní vzdálenost se pohybovala okolo 0,35 nm). Hustotní mapy znázorňují preferenci jednoduchých alifatických uhlovodíků (hexanu) adsorbovat se do vysoce energetických míst, často souběžně s okrajem pásu. U simulací s vysokým pokrytím molekulami hexanu lze vidět ještě další místa v okolí hrany se zvýšenou hustotou molekul. To svědčí o zvýšené orientaci kolem těchto míst.

Hustotní mapy pro vícevrstvý grafen nejsou uvedeny jednak proto, že jelikož hexany netvořily klastry, je nepravděpodobné, že by se změnila klastrovací charakteristika při přechodu na vícevrstvý grafen. Zadruhé nelze předpokládat, že by se hexany preferenčně adsorbovaly na jiná místa při přechodu na vícevrstvý grafen.

S použitím výše uvedeného simulačního protokolu bylo analyzováno, jak se malé molekuly ethanolu a hexanu při různém pokrytí chovaly na systému grafen/hrana, který modeloval systém s vysokoenergetickými místy. Zvolený protokol byl dostatečně robustní pro simulace molekul na povrchu nenabitého grafenu. Bylo ukázáno, že molekuly ethanolu se shlukují na povrchu systému grafenu s hranou podobně jako v případě jednovrstevnatého grafenu. Navíc se u ethanolu měnila preference adsorpce na povrch grafenu v závislosti na počtu vrstev. U jednovrstevnatého systému (monovrstva grafenu s ribbonem) se ethanol vázal na povrch pásu, přičemž u dvou a více vrstev docházelo k preferenční adsorpci do vysokoenergetických míst. V případě molekul hexanu se ve všech případech přednostně vázaly do míst s vysokou energií, navíc s vysokou mírou organizace.

5. Závěr

Cílem mé diplomové práce byla parametrizace parciálních nábojů uhlíkových teček a testování ne vazebných Lennard-Jonesových parametrů popisujících aromatické uhlíkové atomy.

Nejprve tedy byly odvozeny parciální náboje neutrálních a záporně nabitých uhlíkových teček. Parciální náboje byly určovány pro každou vrstvu zvlášť, a to fitováním elektrostatického potenciálu vypočteném na různých modelech koronenu (cirkumkoronenu) ve vakuu za použití CHELPG přístupu na HF/aug-cc-pVDZ úrovni teorie (HF/cc-pVDZ pro cirkumkoronenu). Pro zajištění potenciální kompatibility s dalšími silovými byly náboje vypočítány také RESP metodou na HF/6-31G* úrovni teorie (pro silové pole Parm99). Byl také vypočítán elektrostatický potenciál přímo v prostředí o dané hodnotě dielektrické konstanty ($\epsilon_r = 4$) na úrovni B3LYP/cc-pVTZ; parciální náboje získané touto metodou byly mírně zmenšené, v případě funkčních skupin výrazně zmenšené oproti HF/aug-cc-pVDZ výpočtům (neplatilo pro OH funkční skupinu), v případě COO⁻ skupiny se jednalo až o 25% rozdíl. To lze přičíst odclonění elektrostatického potenciálu uhlíkové tečky okolním implicitním solventem.

Obecně nebyly pozorovány podstatné rozdíly v parciálních nábojích vypočtených na modelech koronenu oproti modelům cirkumkoronenu; funkční skupiny v menších systémech byly jen nepatrně více polarizovány (navíc byla pozorována velmi malá závislost parciálních nábojů na celkovém množství funkčních skupin). Byly pozorovány rozdíly v parciálních nábojích na zig-zag a armchair hranách jak pro funkční skupiny, tak pro aromatické uhlíky. Výsledný model byl vytvořen jako kompromis zprůměrováním získaných hodnot.

Byl také studován vliv zvolených bazových sad a náročnějších kvantově mechanických přístupů na výslednou podobu parciálních nábojů. Bylo zjištěno, že přidání korelačně konzistentní augmentované báze k polarizační double-zeta bázi v HF úrovni neovlivnilo náboje modelů s OH, COOH a C=O, naopak u teček s COO⁻ skupinami došlo k výrazné změně kvality nábojů, zejména právě na funkčních skupinách. Použitím výpočetně dražší metody MP2/aug-cc-pVDZ nebyl pozorován znatelný vliv na kvalitu jednotlivých parciálních nábojů pro modely teček s OH skupinou. V případě COOH skupiny byly zaznamenány značné rozdíly při použití výpočetně dražší MP2 metody.

Další část práce byla věnována ne vazebným Lennard-Jonesovým parametrům popisujícím aromatické uhlíkové atomy. Za tímto účelem jsem s využitím vypočtených adsorpčních entalpií otestoval několik LJ parametrů, které se v literatuře obvykle používají pro uhlíkové nano-alotropy.

Odlišnost hodnoty adsorpčních entalpií $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ od experimentálních hodnot ΔH^{exp} byly přes celou sadu molekul variabilní, obecně největší odchylky vykazovaly polární molekuly dichlormethanu a acetonitrilu. Tuto chybu lze přičíst částečně použité aproximaci (uplatnění elektronických efektů) a částečně možnosti těchto molekul tvořit klastry na povrchu. Z číselných hodnot lze vidět, že nejlepší průměrnou chybu $\langle H^{FF} \rangle$ a také hodnotu čtverců rozdílů od experimentu $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ poskytnuly OPLS-AA parametry, následované parametry odvozené Girifalco a kol. pro model C₆₀-C₆₀. Při grafickém znázornění odlišnosti určení $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ odlišnými Lennard-Jonesovy parametry bylo zřejmé, že pro celou sadu molekul byl trend $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ stejný, a sice že první čtyři sady parametrů (Cheng&Steele, Cheng&Steele 2, zaokrouhlené Cheng&Steele, Girifalco grafen-grafen) se vzájemně téměř nelišily v hodnotách vypočtených adsorpčních entalpií. Pro další tři hodnoty (Girifalco C₆₀-C₆₀, OPLS-AA a Parm99) adsorpční entalpie postupně rostly do záporných čísel. Navíc, všechny studované sady LJ parametrů řadily molekuly podle vazebné afinity k povrchu vícevrstvého grafenu obdobně, což bylo také doloženo Spearmanovým koeficientem pořadové korelace.

Závěrem lze shrnout, že relativní shoda (pořadí vazebných afinit) všech studovaných parametrů ve srovnání s experimentem je dostatečná s ohledem na úroveň aproximace, která je aplikována; použití Cheng&Steeleho parametrů, jak bylo v minulosti často úspěšně použito v simulacích uhlíkových nano-alotropů, je vyhovující i pro simulace uhlíkových teček.

Dále bylo zkoumáno kolektivní chování molekul ethanolu a hexanu na systému grafenu s vysokoenergetickými místy (která byla modelována systémem obsahující grafenový pás). Na rozdíl od hexanu molekuly ethanolu preferovaly tvorbu klastrů na povrchu grafenu (nebo pásku), nejvíce byly populovány klastry obsahující 4 nebo 5 molekul ethanolu. Tvorbu takovýchto shluků lze vysvětlit termodynamickou preferencí a tvorbou vodíkových vazeb právě mezi těmito typy klastrů. Zvětšování počtu vrstev grafenu tento trend neovlivnilo. Také bylo studováno uspořádání molekul vůči samotnému grafenu. Počet vrstev grafenu ovlivnil preferenční oblast adsorpce molekul ethanolu. Při jednovrstvém grafenu se molekuly ethanolu preferenčně vázaly na povrch grafenového pásku důsledkem silnější disperzní interakce mezi grafenem a ethanolu v místech nad grafenovým pásem, v případě více vrstev se rozdíl

v disperzním příspěvku vyrovnaly a molekuly se tak preferenčně adsorbovaly do míst s vysokou energií. Molekuly hexanu vykazovaly v obou případech preferenci adsorbovat se do vysoce energetických míst, často souběžně s okrajem pásu.

6. Summary

The goal of this master thesis was to parameterize partial charges for simulations of carbon dots and to test non-bonded Lennard-Jones parameters describing aromatic carbon atoms.

At first partial charges of neutral and negatively charged carbon dots were derived. The partial charges were determined separately for each layer, based on the fitting of electrostatic potential calculated for different models of coronene (circumcoronene) in vacuum with CHELPG approach at the HF/aug-cc-pVDZ level of theory (HF/cc-pVDZ for circumcoronenes). To ensure potential biocompatibility with other force fields, partial charges were alternatively calculated using RESP approach at the HF/6-31G* level of theory (i. e. compatible with Parm99). The electrostatic potential was also calculated in an implicit solvent of dielectric constant $\epsilon_r = 4.0$ at the B3LYP/cc-pVTZ level on coronenes; obtained partial charges were slightly decreased, in case of functional groups the changes were more significant, in comparison with the HF/aug-cc-pVDZ level (except for OH functional groups), in case of COO⁻ the difference was up to 25 %. It can be accounted to shielding of electrostatic potential of carbon dots by surrounding implicit solvent.

Generally, there were no differences in the partial charges calculated for coronene vs circumcoronene models, functional groups were only slightly more polarized in smaller systems (moreover, very little dependency of the partial charges on the total number of functional groups was observed). Zig-zag and armchairs edges provided slightly different partial charges for functional groups as well as for aromatic carbons. The final model was created as a trade-off of averaged values.

Moreover, an influence of chosen basis set and more demanding quantum mechanical approaches on the final partial charges was studied. It was found out that addition of augmented correlation consistent basis to the polarized double zeta basis at the HF level of theory did not affect quality of partial charges of models with OH, COOH and C=O functional group, nonetheless in case of COO⁻ functional groups a quality of partial charges was affected, particularly on the functional groups.

Using computationally more demanding MP2/aug-cc-pVDZ level did not significantly change quality of partial charges for models of OH functionalized dots. Nevertheless, derived charges significantly changed for models with COOH groups when using more demanding MP2 methods.

In the following part of this thesis I focused on generally used non-bonded Lennard-Jones parameters describing aromatic carbon atoms. Several LJ parameters, which had been used for MD simulations of carbon nano-allotropes, were tested on the basis of experimentally obtained adsorption enthalpies.

Generally, polar molecules dichloromethane and acetonitrile displayed the biggest deviations from experiments. This can be partly explained by the level of approximation which was used (electronic effects etc.) and partly by the possibility of these molecules to form clusters on the surface.

From standard deviation of $\Delta\langle H^{FF} \rangle$ compared to experiment and also from squares of differences from experiments it was found out that OPLS-AA parameters gave the best agreement with experimental determined adsorption enthalpies, followed by parameters by Girifalco et al. derived for model of C₆₀-C₆₀. Graphical representation of adsorption enthalpies calculated using different Lennard-Jones parameters suggested that all molecules followed the same trend of $\Delta\langle H^{FF} \rangle$. Cheng&Steele, Cheng&Steele 2, rounded Cheng&Steele and Girifalco grafen-grafen gave almost equal values of $\Delta\langle H^{FF} \rangle$. The calculated adsorption enthalpies gradually decreased when using Girifalco C₆₀-C₆₀, OPLS-AA and Parm99 parameters, respectively. More importantly, all LJ parameters ordered molecules in the same manner according to the bounding affinity to the graphene surface, which was confirmed by Spearman's rank correlation coefficient.

It can be concluded that relative agreement (the order of bounding affinities) of all the studied parameters was good enough in comparison with experiments, with respect to the level of approximation that was applied. Cheng&Steele parameters, which were successfully used in simulations of carbon dots in the past, can be applied in MD simulations of spherical carbon dots as well.

Finally, the collective behaviour of ethanoles and hexanes on the system of graphene with high energy sites (modelled with system of graphene and graphene nanoribbon) was studied. Hexanes did not form any clusters on the surfaces. In contrast, ethanoles preferred to form clusters on the graphene (or nanoribbon) surface each containing four or five molecules of ethanole. This could be explained by thermodynamical preference to form hydrogen bonds between these types of clusters. With increasing number of graphene layers, the overall features of ethanole clustering did not change. However, the number of graphene layers influenced the preferential adsorption sites of ethanole molecules. For single-layer graphene

ethanols preferred to adsorb on the nanoribbon surface because of strong dispersion interaction. On the other hand for few-layer graphene ethanols preferentially adsorbed into high energy sites (i.e. edges of nanoribbon). Hexane preferentially adsorbed to high energy sites parallelly oriented to the nanoribbon edges both for single-layer graphene and few-layer graphene.

7. Použitá literatura

- ¹ Hirsch, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* **2010**, 9 (11), 868–871.
- ² Falcao, E. H.; Wudl, F. Carbon Allotropes: Beyond Graphite and Diamond. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82 (6), 524–531.
- ³ Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tuček, J.; Zbořil, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (11), 4744–4822.
- ⁴ Gnanasekaran, K.; Heijmans, T.; van Bennekom, S.; Woldhuis, H.; Wijnia, S.; de With, G.; Friedrich, H. 3D Printing of CNT- and Graphene-Based Conductive Polymer Nanocomposites by Fused Deposition Modeling. *Appl. Mater. Today* **2017**, 9, 21–28.
- ⁵ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, 318 (6042), 162–163.
- ⁶ Willett, G. D.; Fisher, K. J.; Dance, I. A. N. G. Fullerenes Preparation Properties and Carbon Chemistry. *Carbon* **1992**, 30 (4), 675–693.
- ⁷ Acquah, S. F. A.; Penkova, A. V.; Markelov, D. A.; Semisalova, A. S.; Leonhardt, B. E.; Magi, J. M. Review—The Beautiful Molecule: 30 Years of C₆₀ and Its Derivatives. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, 6 (6), M3155–M3162.
- ⁸ Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* **1935**, 5, 177–222.
- ⁹ Landau, L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, 11, 26–35.
- ¹⁰ Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666–669.
- ¹¹ Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, 71 (9), 622–634.
- ¹² Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U. Z. Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Naturforsch* **1962**, 17 (3), 150–153.
- ¹³ Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (3), 183–191.
- ¹⁴ Deng, S.; Berry, V. Wrinkled, Rippled and Crumpled Graphene: An Overview of Formation Mechanism, Electronic Properties, and Applications. *Mater. Today* **2016**, 19 (4), 197–212.

- ¹⁵ <https://goldbook.iupac.org/html/H/H02818.html> (navštíveno dne 8. 1. 2018)
- ¹⁶ Ershova, O. V.; Lillestolen, T. C.; Bichoutskaia, E. Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Graphene Using Density Functional Theory with Empirical Dispersion Correction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (24), 6483–6491.
- ¹⁷ Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemie Prvků*, 1. vydání; Informatorium: Praha, 1993 (přeloženo z anglického originálu).
- ¹⁸ Cooper, D. R.; D’Anjou, B.; Ghattamaneni, N.; Harack, B.; Hilke, M.; Horth, A.; Majlis, N.; Massicotte, M.; Vandsburger, L.; Whiteway, E.; Yu, V. Experimental Review of Graphene. *J. Phys. Condens. Matter.* **2012**, *2012*, 1–56.
- ¹⁹ Saini, D. Synthesis and Functionalization of Graphene and Application in Electrochemical Biosensing. *Nanotechnol. Rev.* **2016**, *5* (4), 393–416.
- ²⁰ Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3498–3502.
- ²¹ Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385–388.
- ²² Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics* **2010**, *4* (9), 611–622.
- ²³ Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 902–907.
- ²⁴ Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924.
- ²⁵ Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun.* **2008**, *146* (9–10), 351–355.
- ²⁶ Yazyev, O. V. Emergence of Magnetism in Graphene Materials and Nanostructures. *Reports Prog. Phys.* **2010**, *73* (5), 56501.
- ²⁷ Tuček, J.; Holá, K.; Bourlinos, A. B.; Błoński, P.; Bakandritsos, A.; Ugolotti, J.; Dubecký, M.; Karlický, F.; Ranc, V.; Čépe, K.; Otyepka, M.; Zbořil, R. Room Temperature Organic Magnets Derived from sp^3 Functionalized Graphene. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14525.
- ²⁸ Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. Il; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S.

- Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (8), 574–578.
- ²⁹ Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J. Graphene Spintronics. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9* (10), 794–807.
- ³⁰ Wu, J.; Agrawal, M.; Becerril, H. A.; Bao, Z.; Liu, Z.; Chen, Y.; Peumans, P. Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes. *ACS Nano* **2010**, *4* (1), 43–48.
- ³¹ Zhao, M.-Q.; Zhang, Q.; Huang, J.-Q.; Tian, G.-L.; Nie, J.-Q.; Peng, H.-J.; Wei, F. Unstacked Double-Layer Templated Graphene for High-Rate Lithium–sulphur Batteries. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3410.
- ³² X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737.
- ³³ Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6726–6744.
- ³⁴ Kozák, O.; Sudolská, M.; Pramanik, G.; Cígler, P.; Otyepka, M.; Zbořil, R. Photoluminescent Carbon Nanostructures. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (12), 4085–4128.
- ³⁵ Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T-K.; Sun, X.; Ding, Z. An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *229* (4), 744–745.
- ³⁶ Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381.
- ³⁷ Lin, L.; Zhang, S. Creating High Yield Water Soluble Luminescent Graphene Quantum Dots via Exfoliating and Disintegrating Carbon Nanotubes and Graphite Flakes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (82), 10177–10179.
- ³⁸ Shen, J.; Zhu, Y.; Yang, X.; Li, C. Graphene Quantum Dots: Emergent Nanolights for Bioimaging, Sensors, Catalysis and Photovoltaic Devices. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (31), 3686–3699.
- ³⁹ Nie, H.; Li, M.; Li, Q.; Liang, S.; Tan, Y.; Sheng, L.; Shi, W.; Zhang, S. X.-A. Carbon Dots with Continuously Tunable Full-Color Emission and Their Application in Ratiometric pH Sensing. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (10), 3104–3112.

- ⁴⁰ Jelinek, R. *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*, 1st ed.; Springer: Cham, 2017.
- ⁴¹ Sun, Y. P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. a S.; Pathak, P.; Mezziani, M. J.; Harruff, B.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose M. R.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S. Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756–7757.
- ⁴² Hu, S.-L.; Niu, K.-Y.; Sun, J.; Yang, J.; Zhao, N.-Q.; Du, X.-W. One-Step Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles by Laser Irradiation. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (4), 484–488.
- ⁴³ Zhu, H.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, Z.; Yang, F.; Yang, X. Microwave Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles with Electrochemiluminescence Properties. *Chem. Commun.* **2009**, *0* (34), 5118–5120.
- ⁴⁴ Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, C.; Yan, X.; Wu, M. Observation of pH-, Solvent-, Spin-, and Excitation-Dependent Blue Photoluminescence from Carbon Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (21), 3681–3683.
- ⁴⁵ Liu, H.; Ye, T.; Mao, C. Fluorescent Carbon Nanoparticles Derived from Candle Soot. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (34), 6473–6475.
- ⁴⁶ Peng, H.; Travas-Sejdic, J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (23), 5563–5565.
- ⁴⁷ Reckmeier, C. J.; Schneider, J.; Susha, A. S.; Rogach, A. L. Luminescent Colloidal Carbon Dots: Optical Properties and Effects of Doping [Invited]. *Opt. Express* **2016**, *24* (2), A312–A340.
- ⁴⁸ Wang, Y.; Hu, A. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2014**, *2*, 6921–6939.
- ⁴⁹ Yu, H.; Li, X.; Zeng, X.; Lu, Y. Preparation of Carbon Dots by Non-Focusing Pulsed Laser Irradiation in Toluene. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (4), 819–822.
- ⁵⁰ Sahu, S.; Behera, B.; Maiti, T. K.; Mohapatra, S. Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bio-Imaging Agents. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8835–8837.
- ⁵¹ Tian, L.; Ghosh, D.; Chen, W.; Pradhan, S.; Chang, X.; Chen, S. Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (13), 2803–2809.
- ⁵² Hsu, P.-C.; Shih, Z.-Y.; Lee, C.-H.; Chang, H.-T. Synthesis and Analytical Applications of Photoluminescent Carbon Nanodots. *Green Chem.* **2012**, *14* (4), 917–920.

- ⁵³ Xu, Y.; Wu, M.; Liu, Y.; Feng, X.-Z.; Yin, X.-B.; He, X.-W.; Zhang, Y.-K. Nitrogen-Doped Carbon Dots: A Facile and General Preparation Method, Photoluminescence Investigation, and Imaging Applications. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (7), 2276–2283.
- ⁵⁴ Yin, J.-Y.; Liu, H.-J.; Jiang, S.; Chen, Y.; Yao, Y. Hyperbranched Polymer Functionalized Carbon Dots with Multistimuli-Responsive Property. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (11), 1033–1037.
- ⁵⁵ Li, H.; Zhang, Y.; Wang, L.; Tian, J.; Sun, X. Nucleic Acid Detection Using Carbon Nanoparticles as a Fluorescent Sensing Platform. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (3), 961–963.
- ⁵⁶ Zhao, H. X.; Liu, L. Q.; Liu, Z. De; Wang, Y.; Zhao, X. J.; Huang, C. Z. Highly Selective Detection of Phosphate in Very Complicated Matrixes with an Off–on Fluorescent Probe of Europium-Adjusted Carbon Dots. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (9), 2604–2606.
- ⁵⁷ Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z. Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (1), 362–381.
- ⁵⁸ Zhao, Q.-L.; Zhang, Z.-L.; Huang, B.-H.; Peng, J.; Zhang, M.; Pang, D.-W. Facile Preparation of Low Cytotoxicity Fluorescent Carbon Nanocrystals by Electrooxidation of Graphite. *Chem. Commun.* **2008**, (41), 5116–5118.
- ⁵⁹ Wen, Z.-H.; Yin, X.-B. Excitation-Independent Carbon Dots, from Photoluminescence Mechanism to Single-Color Application. *RSC Adv.* **2016**, *6* (33), 27829–27835.
- ⁶⁰ Ding, H.; Yu, S. B.; Wei, J. S.; Xiong, H. M. Full-Color Light-Emitting Carbon Dots with a Surface-State-Controlled Luminescence Mechanism. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 484–491.
- ⁶¹ Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (46), 24230–24253.
- ⁶² Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.-T. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (26), 4430–4434.
- ⁶³ Lu, J.; Yang, J.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano* **2009**, *3* (8), 2367–2375.
- ⁶⁴ Feng, X. T.; Zhang, F.; Wang, Y. L.; Zhang, Y.; Yang, Y. Z.; Liu, X. G. Luminescent Carbon Quantum Dots with High Quantum Yield as a Single White Converter for White Light Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (21), 213102.

- ⁶⁵ Wang, Z.; Yuan, F.; Li, X.; Li, Y.; Zhong, H.; Fan, L.; Yang, S. 53% Efficient Red Emissive Carbon Quantum Dots for High Color Rendering and Stable Warm White-Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (37), 1702910.
- ⁶⁶ Ke, J.; Li, X.; Zhao, Q.; Liu, B.; Liu, S.; Wang, S. Upconversion Carbon Quantum Dots as Visible Light Responsive Component for Efficient Enhancement of Photocatalytic Performance. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *496*, 425–433.
- ⁶⁷ Wen, X.; Yu, P.; Toh, Y.-R.; Ma, X.; Tang, J. On the Upconversion Fluorescence in Carbon Nanodots and Graphene Quantum Dots. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (36), 4703–4706.
- ⁶⁸ Cao, L.; Wang, X.; Meziani, M. J.; Lu, F. S.; Wang, H. F.; Luo, P. J. G.; Lin, Y.; Harruff B. A.; Veca, L. M.; Murray, D.; Xie S. Y.; Sun, Y. P. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (37), 11318–11319.
- ⁶⁹ Yang, S.-T.; Wang, X.; Wang, H.; Lu, F.; Luo, P. G.; Cao, L.; Meziani, M. J.; Liu, J.-H.; Liu, Y.; Chen, M.; Huang, Y.; Sun, Y.-P. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (42), 18110–18114.
- ⁷⁰ Wang, W.; Cheng, L.; Liu, W. Biological Applications of Carbon Dots. *Sci. China Chem.* **2014**, *57* (4), 522–539.
- ⁷¹ Chen, B.; Li, F.; Li, S.; Weng, W.; Guo, H.; Guo, T.; Zhang, X.; Chen, Y.; Huang, T.; Hong, X.; You, S.; Lin, Y.; Zeng, K.; Chen S. Large Scale Synthesis of Photoluminescent Carbon Nanodots and Their Application for Bioimaging. *Nanoscale* **2013**, *5* (5), 1967–1971.
- ⁷² Guo, X.; Wang, C.-F.; Yu, Z.-Y.; Chen, L.; Chen, S. Facile Access to Versatile Fluorescent Carbon Dots toward Light-Emitting Diodes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (21), 2692–2694.
- ⁷³ Yuan, Y.; Guo, B.; Hao, L.; Liu, N.; Lin, Y.; Guo, W.; Li, X.; Gu, B. Doxorubicin-Loaded Environmentally Friendly Carbon Dots as a Novel Drug Delivery System for Nucleus Targeted Cancer Therapy. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2017**, *159*, 349–359.
- ⁷⁴ Bourlinos, A. B.; Bakandritsos, A.; Kouloumpis, A.; Gournis, D.; Krysmann, M.; Giannelis, E. P.; Poláková, K.; Šafářová, K.; Holá, K.; Zbořil, R. Gd(iii)-Doped Carbon Dots as a Dual Fluorescent-MRI Probe. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (44), 23327–23330.
- ⁷⁵ Datta, K. K.; Kozák, O.; Ranc, V.; Havrdová, M.; Bourlinos, A. B.; Šafářová, K.; Holá, K.; Tománková, K.; Zoppellaro, G.; Otyepka, M.; Zbořil, R. Quaternized Carbon Dot-Modified Graphene Oxide for Selective Cell Labelling – Controlled Nucleus and Cytoplasm Imaging. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (74), 10782–10785.

- ⁷⁶ Wang, X.; Cao, L.; Lu, F.; Mezziani, M. J.; Li, H.; Qi, G.; Zhou, B.; Harruff, B. A.; Kermarrec, F.; Sun, Y.-P. Photoinduced Electron Transfers with Carbon Dots. *Chem. Commun.* **2009**, (25), 3774–3776.
- ⁷⁷ Zhou, L.; Lin, Y.; Huang, Z.; Ren, J.; Qu, X. Carbon Nanodots as Fluorescence Probes for Rapid, Sensitive, and Label-Free Detection of Hg²⁺ and Biothiols in Complex Matrices. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (8), 1147–1149.
- ⁷⁸ Liu, J.-M.; Lin, L.; Wang, X.-X.; Lin, S.-Q.; Cai, W.-L.; Zhang, L.-H.; Zheng, Z.-Y. Highly Selective and Sensitive Detection of Cu²⁺ with Lysine Enhancing Bovine Serum Albumin Modified-Carbon Dots Fluorescent Probe. *Analyst* **2012**, 137 (11), 2637–2642.
- ⁷⁹ Shi, W.; Wang, Q.; Long, Y.; Cheng, Z.; Chen, S.; Zheng, H.; Huang, Y. Carbon Nanodots as Peroxidase Mimetics and Their Applications to Glucose Detection. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (23), 6695–6697.
- ⁸⁰ Zeng, Q.; Shao, D.; He, X.; Ren, Z.; Ji, W.; Shan, C.; Qu, S.; Li, J.; Chen, L.; Li, Q. Carbon Dots as a Trackable Drug Delivery Carrier for Localized Cancer Therapy in Vivo. *J. Mater. Chem. B* **2016**, 4 (30), 5119–5126.
- ⁸¹ Li, B.; Wang, X.; Guo, Y.; Iqbal, A.; Dong, Y.; Li, W.; Liu, W.; Qin, W.; Chen, S.; Zhou, X.; Yang, Y. One-Pot Synthesis of Polyamines Improved Magnetism and Fluorescence Fe₃O₄-carbon Dots Hybrid NPs for Dual Modal Imaging. *Dalt. Trans.* **2016**, 45 (13), 5484–5491.
- ⁸² Ge, J.; Jia, Q.; Liu, W.; Guo, L.; Liu, Q.; Lan, M.; Zhang, H.; Meng, X.; Wang, P. Red-Emissive Carbon Dots for Fluorescent, Photoacoustic, and Thermal Theranostics in Living Mice. *Adv. Mater.* **2015**, 27 (28), 4169–4177.
- ⁸³ Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*, 2nd ed.; Pearson Education Limited: Harlow, 2001.
- ⁸⁴ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, 2007.
- ⁸⁵ Vanommeslaeghe, K.; Guvench, O.; MacKerell, A. D.; Jr. Molecular Mechanics. *Curr. Pharm. Des.* **2014**, 20 (20), 3281–3292.
- ⁸⁶ Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OLPS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (15), 11225–11236.
- ⁸⁷ Wang, J.; Cieplak, P.; Kollman, P. A. How Well Does a Restrained Electrostatic Potential (RESP) Model Perform in Calculating Conformational Energies of Organic and Biological Molecules? *J. Comput. Chem.* **2000**, 21 (12), 1049–1074.

- ⁸⁸ Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Kollmann, P. A. Application of RESP Charges to Calculate Conformational Energies, Hydrogen Bond Energies, and Free Energies of Solvation. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (21), 9620–9631.
- ⁸⁹ Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I.; Mackerell, A. D. CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields. *J. Comput. Chem.* **2009**, *31* (4), 671–690.
- ⁹⁰ van Gunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, *29* (9), 992–1023.
- ⁹¹ Toukmaji, A. Y.; Board, J. A. Ewald Summation Techniques in Perspective: A Survey. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *95* (2–3), 73–92.
- ⁹² Sigfridsson, E.; Ryde, U. Comparison of Methods for Deriving Atomic Charges from the Electrostatic Potential and Moments. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19* (4), 377–395.
- ⁹³ Lopes, P. E. M.; Roux, B.; MacKerell, A. D. Molecular Modeling and Dynamics Studies with Explicit Inclusion of Electronic Polarizability: Theory and Applications. *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *124* (1–2), 11–28.
- ⁹⁴ Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373.
- ⁹⁵ Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: The RESP Model. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (40), 10269–10280.
- ⁹⁶ Besler, B. H.; Merz, K. M.; Kollman, P. A. Atomic Charges Derived from Semiempirical Methods. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (4), 431–439.
- ⁹⁷ Rigby, J.; Izgorodina, E. I. Assessment of Atomic Partial Charge Schemes for Polarisation and Charge Transfer Effects in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (5), 1632–1646.
- ⁹⁸ Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26* (16), 1701–1718.
- ⁹⁹ Palonc'ová, M.; Langer, M.; Otyepka, M. Structural Dynamics of Carbon Dots in Water and *N, N*-Dimethylformamide Probed by All-Atom Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14* (4), 2076–2083.

- ¹⁰⁰ Rieger, R.; Müllen, K. Forever Young: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Model Cases for Structural and Optical Studies. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23* (4), 315–325.
- ¹⁰¹ Fu, M.; Ehrat, F.; Wang, Y.; Milowska, K. Z.; Reckmeier, C.; Rogach, A. L.; Stolarczyk, J. K.; Urban, A. S.; Feldmann, J. Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Lett.* **2015**, *15* (9), 6030–6035.
- ¹⁰² Girifalco, L. A.; Hodak, M.; Lee, R. S. Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62* (19), 13104–13110.
- ¹⁰³ Cheng, A.; Steele, W. a. Computer Simulation of Ammonia on Graphite. I. Low Temperature Structure of Monolayer and Bilayer Films. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (6), 3858–3866.
- ¹⁰⁴ Girifalco, L. A. Interaction Potential for Carbon (C₆₀) Molecules. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (14), 5370–5371.
- ¹⁰⁵ Girifalco, L. A. Molecular Properties of Fullerene in the Gas and Solid Phases. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (2), 858–861.
- ¹⁰⁶ Monticelli, L. On Atomistic and Coarse-Grained Models for C₆₀ Fullerene. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (4), 1370–1378.
- ¹⁰⁷ Lazar, P.; Karlický, F.; Jurečka, P.; Kocman, M.; Otyepková, E.; Šafařová, K.; Otyepka, M. Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (16), 6372–6377.
- ¹⁰⁸ Otyepková, E.; Lazar, P.; Čépe, K.; Tomanec, O.; Otyepka, M. Organic Adsorbates Have Higher Affinities to Fluorographene than to Graphene. *Appl. Mater. Today* **2016**, *5*, 142–149.
- ¹⁰⁹ Banáš, P.; Mládek, A.; Otyepka, M.; Zgarbová, M.; Jurečka, P.; Svozil, D.; Lankaš, F.; Šponer, J. Can We Accurately Describe the Structure of Adenine Tracts in B-DNA? Reference Quantum-Chemical Computations Reveal Overstabilization of Stacking by Molecular Mechanics. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (7), 2448–2460.
- ¹¹⁰ <https://cit.vfu.cz/statpotr/POTR/Teorie/Predn5/nlinear.htm> (navštíveno dne 15. 3. 2018)
- ¹¹¹ Lazar, P.; Otyepková, E.; Pykal, M.; Čépe, K.; Otyepka, M. Role of the Puckered Anisotropic Surface in the Surface and Adsorption Properties of Black Phosphorus. *Nanoscale* **2018**, doi:10.1039/C8NR00329G.
- ¹¹² Hansen, Ch. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press LLC: Boca Roca, 1999.

- ¹¹³ Hernandez, Y.; Lotya, M.; Rickard, D.; Bergin, S. D.; Coleman, J. N. Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery. *Langmuir* **2010**, *26* (5), 3208–3213.
- ¹¹⁴ Ho, T. A.; Striolo, A. Molecular Dynamics Simulation of the Graphene–water Interface: Comparing Water Models. *Mol. Simul.* **2014**, *40* (14), 1190–1200.
- ¹¹⁵ Bo, Z.; Yang, H.; Zhang, S.; Yang, J.; Yan, J.; Cen, K. Molecular Insights into Aqueous NaCl Electrolytes Confined within Vertically-Oriented Graphenes. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 14652.
- ¹¹⁶ Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical Sampling through Velocity Rescaling. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (1), 14101.
- ¹¹⁷ Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18* (12), 1463–1472.
- ¹¹⁸ Karlický, F.; Otyepková, E.; Banáš, P.; Lazar, P.; Kocman, M.; Otyepka, M. Interplay between Ethanol Adsorption to High-Energy Sites and Clustering on Graphene and Graphite Alters the Measured Isothermic Adsorption Enthalpies. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (35), 20535–20543.
- ¹¹⁹ Ambrosetti, A.; Silvestrelli, P. L. Adsorption of Rare-Gas Atoms and Water on Graphite and Graphene by van Der Waals-Corrected Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (9), 3695–3702.

8. Seznam obrázků

- Obr. 1** Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tuček, J.; Zbořil, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4744–4822.
- Obr. 2** Hirsch, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (11), 868–871.
- Obr. 3** Deng, S.; Berry, V. Wrinkled, Rippled and Crumpled Graphene: An Overview of Formation Mechanism, Electronic Properties, and Applications. *Mater. Today* **2016**, *19* (4), 197–212.
- Obr. 4** Ershova, O. V.; Lillestolen, T. C.; Bichoutskaia, E. Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Graphene Using Density Functional Theory with Empirical Dispersion Correction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (24), 6483–6491.

- Obr. 5** Saini, D. Synthesis and Functionalization of Graphene and Application in Electrochemical Biosensing. *Nanotechnol. Rev.* **2016**, *5* (4), 393–416.
- Obr. 6 Nalevo:** Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381.
- Obr. 6 Napravo:** Jelinek, R. *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*, Springer: Switzerland, 2017.
- Obr. 7** Reckmeier, C. J.; Schneider, J.; Susha, A. S.; Rogach, A. L. Luminescent Colloidal Carbon Dots: Optical Properties and Effects of Doping [Invited]. *Opt. Express* **2016**, *24* (2), A312–A340.
- Obr. 8 Napravo:** Sun, Y. P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. a S.; Pathak, P.; Mezirani, M. J.; Harruff, B.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose M. R.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S. Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756–7757.
- Obr. 9 Nalevo:** Zhao, Q.-L.; Zhang, Z.-L.; Huang, B.-H.; Peng, J.; Zhang, M.; Pang, D.-W. Facile Preparation of Low Cytotoxicity Fluorescent Carbon Nanocrystals by Electrooxidation of Graphite. *Chem. Commun.* **2008**, *0* (41), 5116–5118.
- Obr. 9 Napravo** Cao, L.; Wang, X.; Mezirani, M. J.; Lu, F. S.; Wang, H. F.; Luo, P. J. G.; Lin, Y.; Harruff B. A.; Veca, L. M.; Murray, D.; Xie S. Y.; Sun, Y. P. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (37), 11318–11319.
- Obr. 10** Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, 2007.
- Obr. 12** Rigby, J.; Izgorodina, E. I. Assessment of Atomic Partial Charge Schemes for Polarisation and Charge Transfer Effects in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (5), 1632–1646.
- Obr. 13** Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26* (16), 1701–1718.
- Obr. 15** Paloncýová, M.; Langer, M.; Otyepka, M. Structural Dynamics of Carbon Dots in Water and *N, N* -Dimethylformamide Probed by All-Atom Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14* (4), 2076–2083.

9. Přílohy



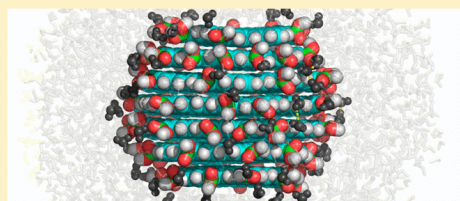
Structural Dynamics of Carbon Dots in Water and *N,N*-Dimethylformamide Probed by All-Atom Molecular Dynamics Simulations

Markéta Paloncýová, Michal Langer, and Michal Otyepka*[✉]

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Supporting Information

ABSTRACT: Carbon dots (CDs), one of the youngest members of the carbon nanostructure family, are now widely experimentally studied for their tunable fluorescence properties, bleaching resistance, and biocompatibility. Their interaction with biomolecular systems has also been explored experimentally. However, many atomistic details still remain unresolved. Molecular dynamics (MD) simulations enabling atomistic and femtosecond resolutions simultaneously are a well-established tool of computational chemistry which can provide useful insights into investigated systems. Here we present a full procedure for performing MD simulations of CDs. We developed a builder for generating CDs of a desired size and with various oxygen-containing surface functional groups. Further, we analyzed the behavior of various CDs differing in size, surface functional groups, and degrees of functionalization by MD simulations. These simulations showed that surface functionalized CDs are stable in a water environment through the formation of an extensive hydrogen bonding network. We also analyzed the internal dynamics of individual layers of CDs and evaluated the role of surface functional groups on CD stability. We observed that carboxyl groups interconnected the neighboring layers and decreased the rate of internal rotations. Further, we monitored changes in the CD shape caused by an excess of charged carboxyl groups or carbonyl groups. In addition to simulations in water, we analyzed the behavior of CDs in the organic solvent DMF, which decreased the stability of pure CDs but increased the level of interlayer hydrogen bonding. We believe that the developed protocol, builder, and parameters will facilitate future studies addressing various aspects of structural features of CDs and nanocomposites containing CDs.



INTRODUCTION

Although carbon dots¹ (CDs) were discovered rather recently, they have become one of the most widely studied classes of nanomaterials. They represent a perspective material for diagnostic and therapeutic applications (theranostics), especially in optical and photoacoustic imaging, drug delivery, and photothermal therapy.^{2,3} CDs have a very low toxicity compared to traditional quantum dots based on metal chalcogenides but possess similar fluorescence advantages, such as low photobleaching.^{2–4} Therefore, the field of CD studies has been growing rapidly over the last four years, boosted by expectations of breakthrough applications even in technological fields, e.g., light emitting diodes, water splitting, etc. CDs are quasi-spherical particles with a multilayer graphene structure and sizes below 10 nm in all dimensions (typically 2–3 nm).^{5,6} A similar system, graphene dots (GDs), consists of few-layer graphene with sizes up to 100 nm.^{5,7,8} Both can be modified either in the core structure by partial substitution of carbon with other elements (i.e., doping by nitrogen, sulfur, or boron) or by surface functionalization. The surface shell contains various functional groups (carbonyl, carboxylic, amine, amide) and can bear significant net charge that is recognizable by enzymes⁴ and modifies significantly the fate of CDs in

organisms. However, the exact mechanism of CD behavior in solution or biosystems is still not well explained and remains to be clarified.

Although other carbon nanostructures have been extensively studied both theoretically and experimentally, no full model of CDs is available for all atom molecular dynamics (MD) simulations. MD simulations may provide useful and very detailed information (reaching femtosecond time and atomic space resolutions simultaneously) on the interaction of CDs or GDs with other systems, such as bioenvironments or other materials. Theoretical calculations in this field were initially a byproduct of searching for a smaller graphene model⁹ to explain the fluorescent properties. Most of the simulations of either CDs or GDs used single-layer graphene flakes (containing ca. 30–50 carbons) studied by quantum-chemical tools.^{4,10–12} However, evaluation of CD and GD behavior in complex systems and on larger scales requires more approximate approaches based on, e.g., molecular mechanics. In several MD studies, the behavior of graphene flakes was investigated by focusing on a few graphene layers^{13–15} or a

Received: November 14, 2017

Published: March 2, 2018

Table 1. Atomic Properties Showing for Each Functional Group the Atom Names Assigned by the VMD Builder, Atom Types Used in the Topology,^a and the Charges on the Atoms in Armchair and Zigzag Conformations

group/atom	VMD name	atom type	atom charge—armchair	atom charge—zigzag	nearby carbon	next-ring carbon
edge C	CA	Cheng and Steele ³²		-0.210		
edge H	HA	OPLS 146		0.179		
pure CD	CA	Cheng and Steele ³²	-0.180	-0.400		
H	HA	OPLS 146	0.120	0.180		
hydroxyl	CA	OPLS 166	0.374	0.153	-0.452	-0.292
O	OH	OPLS 167	-0.605	-0.536		
H	HO	OPLS 168	0.400	0.400		
carbonyl	CA	OPLS 320	0.705	0.560	-0.371	-0.27
O	ON	OPLS 340	-0.580	-0.540		
carboxyl	CA	Cheng and Steele ³²	-0.106	-0.308	-0.223	-0.214
C	CX	OPLS 267	0.766	0.789		
O	OX	OPLS 269	-0.610	-0.595		
O	OC	OPLS 268	-0.610	-0.595		
H	HX	OPLS 270	0.427	0.418		
carboxyl—charged	CA	Cheng and Steele ³²	-0.150	-0.222	-0.283	-0.231
C	CR	OPLS 271	1.017	1.096		
O	OR	OPLS 272	-0.901	-0.934		
O	OK	OPLS 272	-0.901	-0.934		

^aCA atoms in each groups are edge carbon atoms connected to the functional group.

graphene flake in water.¹⁶ Theoretical studies were also extended to interactions of graphene flakes with biological systems, such as DNA¹⁷ or lipid membranes.^{18–22} Recently, an enantioselective pore in a set of hexagonal graphene sheets was investigated by MD.²³ Nevertheless, to the best of our knowledge, no MD studies of a spherical CD have yet been published.

Here, we present a full procedure for performing CD simulations. We prepared a GUI of a builder provided as a plug-in for the widely used VMD software.²⁴ We derived parameters for several surface functional groups, i.e., hydroxyls, carbonyls, and protonated and unprotonated carboxyls. Using various models differing in size and surface functionalization, we analyzed the behavior of CDs in water and *N,N*-dimethylformamide (DMF). We analyzed the geometry and stability of the resulting CDs, identified internal motions of individual layers, and studied differences in the network of interlayer hydrogen bonds in the surrounding solvent. We believe that the provided builder and parameters will aid future MD simulations and atomistic understanding in this novel and rapidly developing area.

METHODS

VMD Builder. Based on experimental observations of CDs,² the builder uses a hexagonal graphene-like sheet as a basic shape, for which the user can set the edge size in units of number of benzene rings. The size of the CD layers gradually decreases to generate a spherical shape. The user can either choose a level of edge coverage by a chosen functional group and the builder places them randomly or the positions of functional groups can be assigned manually. These approaches can be combined, and an automatically generated CD can then be manually edited and groups can be added or deleted. In this way, a CD with a mixture of functional groups can be prepared with any composition. Future development may focus on enabling doping of the CD core. Using the functionalities of Topotools,²⁵ it is also possible to save both the structure and the GROMACS topology, i.e., a “fake” one that requires atom type and charge adjustment (see later). These utilities are

implemented in the CD VMD builder (<http://cd-builder.upol.cz>), which was built upon the graphene and nanotube builder²⁶ already implemented in VMD 1.9.3.²⁴ A detailed description of the builder algorithm can be found in the [Supporting Information](#).

Charges and Force Field. For assigning the partial charges, we used circumcoronene models as they were small enough to allow quantum-chemical calculation and simultaneously large enough to act as polycyclic aromatic systems. First, all (functionalized, see later) circumcoronene molecules were fully optimized using the Becke three-parameter hybrid density functional B3LYP and 6-31++G(d,p) basis set as we used earlier.²⁷ Assignment of the partial charges on individual atoms was based on fitting the electrostatic potential calculated on different circumcoronene models using the CHELPG²⁸ approach at the HF/cc-pVDZ level of theory in a vacuum. For compatibility with available force fields, we calculated the partial charges by HF/6-31G* (for AMBER99SB) and B3LYP/cc-pVTZ at $\epsilon_r = 4$ (for AMBER03) and present the results in the [Supporting Information](#).

For each functional group, we prepared several circumcoronene molecules with various positions and number of functional groups. These were further sorted according to their position (in zigzag or armchair conformation), and the partial charges assigned to the atoms of various types and on atoms close to the functional groups (see, e.g., [Figure S5](#)) were averaged. However, this level of simplification is not generally relevant because, in a conjugated system, a local change of chemistry can cause a very distant change in the electrostatic potential and calculated partial charges. Thus, this issue needs to be considered by the user for each specific case. Indeed, for simulation of a single layer of coronene or circumcoronene size, a separate partial charge calculation would be appropriate. We aimed to make the parametrization usable in large systems that cannot currently be investigated at an adequate level of theory. We encourage the readers to study the [Supporting Information](#), which contains detailed information about the partial charge assignment procedure, differences between the smaller (coronene) and larger (circumcoronene) CD layer models,

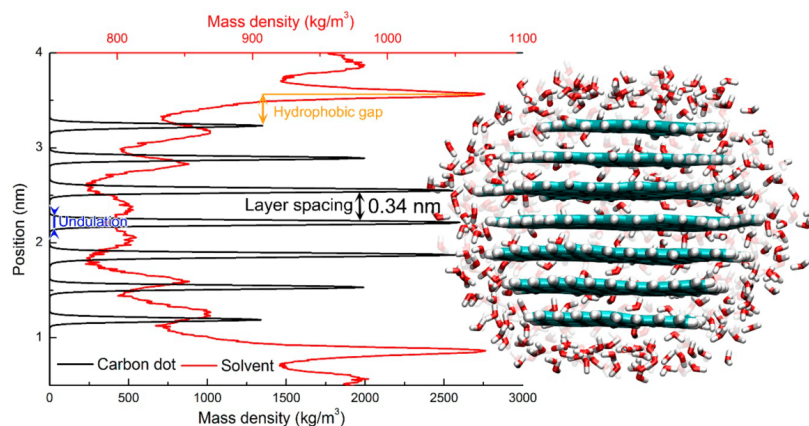


Figure 1. Density plot (left) and side view (right) of a pure CD with diameter of gyration of 2.1 nm (black) in water (red). The layer undulations are reflected in the widths of the density peaks of individual layers. Water molecules surround the CD with a hydrophobic gap above and below the graphene-like planes but do not penetrate inside the CD structure. The structure of the CD is a snapshot from MD simulation displayed as sticks with cyan carbons, white hydrogens, and red oxygens (for clarity only water molecules within 0.5 nm are displayed).

the nomenclature used for the carbons in the layers and the individual molecules with calculated partial charges used for the final charge estimations (Figure S7).

Multiple force field parameters are available for benzene, graphite, or graphene simulations.^{29–32} Here, we utilized the OPLS all-atom force field³³ with refinements on carbon nonbonded Lennard-Jones parameters proposed by Cheng and Steele,³² which have been successfully used to study adsorption of small molecules on graphene.³⁴ Other atom types in functional groups were chosen according to the local chemistry from a regular OPLS all-atom³³ force field (Table 1). The output from VMD provided by TopoTools²⁵ was modified in order to run the simulations—the initial pdb file was sorted to separate each layer and keep the topology ordering. We included proper atom types and charges into the topologies, but dihedral angles were modified to maintain a layer plane (the bash scripts for assigning proper partial charges etc. can be found in the Supporting Information). After such postprocessing, the system consisted of several residues, each of them representing a single CD layer. Our parametrization strategy allows future simulations of complex hybrid systems as we provide the model also in AMBER99SB,³⁵ can be used also in later force fields, and can allow simulations of CDs in bioenvironments.

MD Simulations. Using the CD builder, we prepared dots with 3–10 benzene rings (and one additional CD with 18 benzene rings) on the edges for MD simulations with Gromacs 5.1.³⁶ The CDs were energy minimized in vacuum using the following setup: steepest descent method, cutoff of 1.0 nm for coulomb and van der Waals interactions, Coulombic interactions above the cutoff calculated by the particle mesh Ewald (PME) method,³⁷ and energy minimization until the total energy difference was less than 10 kJ/mol. Afterward, the dots were solvated (for shorter 50 ns simulations, 1.2 nm of water from the CD was added in each direction; we recommend, as used for longer 1 μ s simulations, 2.0 nm of water in each direction; for an impact, see the Results and Discussion section) with the TIP3P water model.³⁸ When we

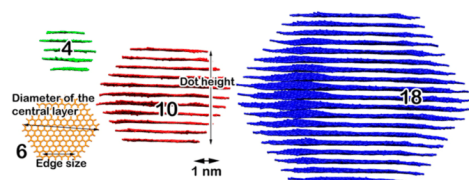
simulated CDs with charged carboxyls, we also added Na⁺ cations³⁹ to neutralize the system and used a physiological concentration of 0.15 M of Na⁺ cations³⁹ and Cl⁻ anions.⁴⁰ We minimized the system with the same setup as in vacuum, and a MD production run was performed (2 fs time step, coulomb and van der Waals interactions calculated explicitly up to 1.0 nm, and further Coulombic interactions calculated by PME;³⁷ for van der Waals interactions we used a cutoff scheme; the temperature was maintained by the V-rescale thermostat⁴¹ to 300 K (CD and solvent coupled separately); the Berendsen barostat⁴² was applied isotropically to 1 bar; and bonds including hydrogens were constrained by LINCS⁴³). The used water and ion model was compatible with the OPLS all-atom force field. We initially chose CDs with 6 benzene rings along the middle edge (2.1 nm gyration diameter) and 30% coverage of individual surface functional groups or a pure dot and simulated these for 1 μ s. The structural features and hydration of the CDs converged after 20 ns (Figure S17), indicating that important trends in the size, shape, number of hydrogen bonds, etc., could be evaluated on a time scale of several tens of nanoseconds. Therefore, we simulated all other systems for only 50 ns each. However, long-term internal motion (layer rotation and, consequently, intraparticle hydrogen bond formation) converged on >100 ns time scale, and though some trends were noted, these need to be taken with care. In addition to simulations in water, we performed simulations of CDs in DMF with the same setup as for water. The list of performed simulations can be found in Table S2, and in the Supporting Information we also provide the mdp file with the simulation protocol.

RESULTS AND DISCUSSION

Behavior of 2.1 nm CDs in Water. First, we investigated the shape of a CD with \sim 2.1 nm diameter of gyration without any surface modification, i.e., terminated only by hydrogen atoms. During the 1 μ s long simulation in water, the CD remained stable in a sphere-like shape (Figure 1), which was

slightly smaller in height than in width (Table 2) with radius of gyration of 1.05 ± 0.01 nm. We used the gyration diameter

Table 2. Geometry of Built CDs^a and Number of Atoms in the Respective Hydrated Systems^b



edge size (no. of benzene rings)	no. of layers		diameter of the central layer (nm)	dot height (nm)	R_{gyr}	no. of atoms, 10^3
	above middle layer	total				
3	2	5	1.6	1.74	0.63	6
4	2	5	2.0	1.74	0.74	7
5	3	7	2.4	2.34	0.87	9
6	3	7	2.9	2.34	1.05	12
7	4	9	3.3	3.04	1.18	14
8	4	9	3.8	3.04	1.35	20
9	5	11	4.2	3.74	1.48	23
10	5	11	4.7	3.74	1.65	29
18	9	19	8.3	6.44	2.87	99

^aDot height was calculated from the density plot; therefore, we added 0.34 nm as twice the carbon van der Waals radius, and R_{gyr} stands for the radius of gyration. ^bSome of the CDs are displayed above the table as licorice structures labeled with their edge sizes.

calculated from the radius of gyration in Table 2 instead of the middle layer diameter as a measure of the CD size as it is a more general descriptor of CD size. The mean interlayer distance calculated as 0.34 nm was in accord with experimentally observed values in graphite⁴⁴ or CDs.^{6,45,46} The individual layers stayed generally flat, and their undulations (calculated as widths of CD density peaks) were lower than 0.15 nm (Figures S5 and S6) and decreased with increasing layer size. We observed that the horizontal positions of individual layers fluctuated and shifted from the middle of the sphere more with decreasing layer size (and increasing distance from the CD center), but all layers remained on average below 0.2 nm from the middle position (Figure S9). We did not observe a strong hydrophobic cage of water molecules around the CD layers (the distance between surface hydrogens and the closest water oxygens was around 0.30 nm without any significant water density increase). On the other hand, we observed a hydrophobic gap and increased water density above the edge layers at approximately the same distance as the layer spacing, i.e., 0.34 nm from the carbon plane (Figure 1).

Synthesized CDs bear surface functional groups that typically contain oxygen atoms. Therefore, we analyzed the behavior of CDs containing hydroxyl, carbonyl, and protonated (neutral) and unprotonated (negatively charged) carboxyl groups. The presence of surface functional groups affected the shape of CDs and individual layers. Layers of the 2.1 nm wide CDs with 30% edge coverage stayed generally flat with slight undulations. The smallest layer undulations were observed for the hydroxyl modified CD (0.07 nm in the middle layer), followed by the uncharged carboxyl and carbonyl modified CDs (0.09 and 0.10 nm, respectively). The largest undulation was observed when

the CD contained charged carboxyls (0.14). It should be noted that, in all cases, the undulations of the middle layer were lower than 0.2 nm (Figure S8). Similarly to the CD without surface modifications, the undulations decreased with increasing layer size in most of the cases. However, in the case of charged carboxyls, the undulations increased while the layer size decreased on one side of the CD. The presence of charged carboxyls and carbonyls also affected the horizontal shifts of individual layers, which fluctuated significantly around their initial position (Figures S8 and S9), increasing their radii of gyration to 1.27 and 1.14 nm, respectively (vs 1.05 nm for the pure CD).

The surface groups also influenced the intramolecular kinetics. The mutual orientation of neighboring layers was able to be evaluated with a periodicity of 60° due to their hexagonal shape. We observed that the middle layers of a pure CD was oriented by $30^\circ \pm k \times 60^\circ$ to each other (Figure 2)

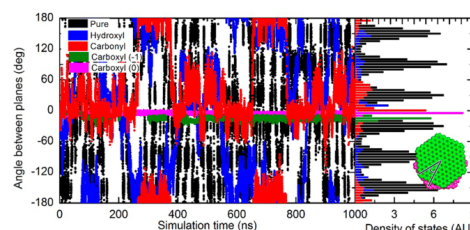


Figure 2. Rotation of the nearest middle layers of CDs (left) and distribution of the positions (right). The inset of two CD layers shows the monitored angle.

and rotated with mean time spent in each individual orientation k lower than 2 ns. When surface groups were added, the rotation rates significantly decreased. The mean time spent in each orientation increased to 6 ns for CDs with hydroxyls and carbonyls, whereas in the case of both charged and uncharged carboxyl groups, we were not able to calculate the rotation rate and the layers stayed mostly $\pm 15^\circ$ from the initial conformation. It should be noted that the smaller, more distant layers rotated more frequently (Figure S10). Because of these rotations, we could not observe stable AB stacking of the layers. However, the distribution of carbon atoms relative to each other (excluding bonded interactions) showed a probable distance between two carbons of 0.37 nm (Figure S11), which corresponds to AB stacking.

Relaxation of the structure, i.e., rotation of the layers, also increased the number of interlayer hydrogen bonds, particularly when carboxyl groups covered the edge (Figure 3). In the case of hydroxyls, their ability to form hydrogen bonds was limited owing to the short length of hydroxyl groups, which did not span the 0.34 nm interlayer distance. The lifetime of interlayer hydrogen bonds differed significantly. For hydroxyl groups, the lifetime was ~ 2 ps compared with ~ 50 ns for carboxyls. Whenever possible, CDs formed hydrogen bonds with water molecules (Figure S12). After relaxation, the average number of hydrogen bonds with water generally remained constant. The lifetimes of hydrogen bonds with water were significantly shorter than the interlayer ones in the case of uncharged carboxyls (173 ps vs 349 ps for charged carboxyls). In the case of hydroxyls and carbonyls, the hydrogen bond lifetimes were 96 and 66 ps, respectively.

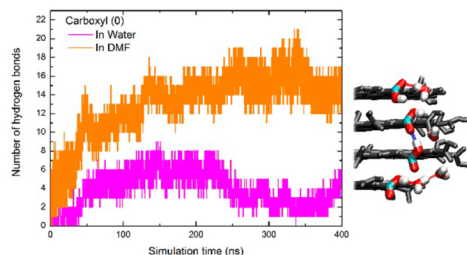


Figure 3. Number of interlayer hydrogen bonds in CDs covered with protonated (uncharged) carboxyls in water (magenta) and dimethylformamide (DMF, orange). The CD structure relaxation lasted for at least 100 ns. In the right panel, we show a snapshot of part of the CD surface with highlighted hydrogen bonds between water molecules (red) and carboxyl groups (blue). The CD is shown as gray licorice, and highlighted atoms are depicted with colors: carbon in cyan, hydrogen in white, and oxygen in red.

Simulations in DMF. Carbon nanoparticles can be prepared from larger carbon structures by, e.g., sonication in DMF.⁴⁷ Therefore, we expected degradation or a generally lower stability of CDs in this and other organic solvents. To analyze the behavior of CDs in such an organic solvent, we performed simulations in DMF representing a polar organic solvent (with relative permittivity of 36.7 under ambient conditions). CDs (2.1 nm, 30% surface coverage of functional groups, and also pure CDs with edge size varying from 3 to 18 benzene rings on the edge, see Table S2) in DMF exhibited a constant interlayer distance of 0.34 nm and adopted a spherical shape, resembling the behavior in water. On the other hand, the smallest dots (1.3 nm in diameter, nonfunctionalized surface) were not stable because we observed significant sliding of individual layers of the CDs on each other, which finally led to dislocation of the outer layer of coronene size. This layer became solvated by DMF and stayed dislocated from its original position on the CD, finally becoming dissolved in DMF (Figure S13). This could explain why CDs prepared in DMF are generally larger than in water.⁴⁸ The larger CDs (>1.5 nm in diameter) were stable, but we observed that the rate of rotations was slightly quicker in DMF than in water (mean times in conformation for 2.1 nm CD were 880 and 344 ps in water and DMF, respectively; see Figure S14). In functionalized CDs, we observed a higher amount of interlayer hydrogen bonds compared to the corresponding simulations in water, especially in the case of uncharged carboxyls (Figure 3). The lack of hydrogen bonds with water in the organic aprotic solvent therefore seemed to be compensated by the larger

number of interlayer hydrogen bonds stabilizing the CD. Therefore, the functionalized CDs with interlayer hydrogen bonds were more stable in DMF than in water, but the pure CDs were less stable in DMF. Another consequence of the absence of hydrogen bonds (with water) in aprotic solvent DMF may be the aggregation of graphene dots observed in DMF experimentally.⁴⁹ These observations are in accord with experiments^{48,49} and show the reliability of the presented model for CDs.

Simulations of CDs with Various Sizes and Surface Coverage with Oxygen-Containing Groups.

To evaluate the role of the amount of oxygen-containing groups on the CD surface, we generated CDs with different levels of surface coverage and diameters of gyration from 1.3 to 5.7 nm and analyzed their behavior during 50 ns simulations. Taking into account the edge functionalization, the dot size limited the possible fraction of oxygen in the CDs. Coverage of ~45% of possible surface groups resulted in up to 27 wt % of oxygen in the smallest CD covered with carboxyl groups, but the possible oxygen fraction decreased rapidly with increasing dot size up to ~7% in the case of the largest simulated dot with 5.7 nm diameter (Figure S15). Carboxyl groups provided the highest fraction of oxygen in the CDs as they possess two oxygens instead of the single oxygen atoms in carbonyl or hydroxyl groups. Experimentally, a significant fraction of oxygen (up to 30 wt % in a set of CDs with 3–15 nm in diameter⁵⁰) has been observed. Therefore, we expected a high fraction of the surface to be covered by functional groups in these dots.

The dot size and edge coverage affected the shape of the resulting nanoparticle. The undulations of individual layers increased with increasing size of the dots. In the case of carbonyl and carboxyls (both charged and uncharged), the undulations also increased with increasing coverage of these functional groups (for detailed data, see Table S3), whereas coverage of the dot with hydroxyl groups decreased the undulations slightly. In the case of carbonyls and charged carboxyls, increasing the coverage also increased the horizontal shift of the layers—in the smallest simulation boxes, carbonyls even formed periodic particles (Figure S16).

Whereas the neutral CDs were stable, the behavior of the negatively charged CDs depended on the charge. CDs bearing 15% of negatively charged carboxyl groups were stable, whereas more charged smaller CDs decomposed in the water phase in some cases. From our simulations, it was shown that CDs can have up to ~35% of edges covered with charged carboxyls and remain stable (except for the smallest 1.3 nm wide CD, Table S3), but a higher degree of surface coverage leads to instability. Smaller CDs (up to 2.4 nm wide) with higher coverage (~50% of edges) appeared to be unstable and exfoliated into individual layers or parts. In some cases, the CDs dissolved to two

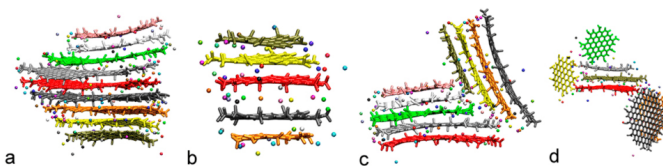


Figure 4. CDs with deprotonated carboxyl groups (sodium counterions shown as dots): (a) large CDs can stay as a deformed dot, (b) layers may move further from each other with ions connecting the edge carboxyl (−1) groups between the layers, (c) dots may become separated into parts that are either fully separated or reconnect, and (d) individual layers (in the case of small layers) may leave the CDs fully and stay solvated in solution.

particles separated by ions and water (Figure 4). In the largest CDs, the layers stayed stable even with a high negative charge but had a slightly deformed shape. Experimentally, a significant negative charge and proportion of carboxyl groups has been observed.⁵¹ Therefore, their presence on CDs is indubitable. The deformation and destabilization of CDs by carboxyls and carbonyls need to be balanced by the hydrophobic effect of the carbon layers or the effects of other functional groups. However, because of the small range of surface coverage used here, we cannot determine the exact ratio between charge and dot size needed to keep the CD stable. However, we can conclude that negatively charged CDs are stabilized by groups forming hydrogen bonds or other interlayer connections, e.g., uncharged carboxyls, hydroxyls on alkyl chains, positively charged amine groups, etc. The network of interlayer covalent or noncovalent bonds affects not only the stability of the CD but also its shape and intraparticle kinetics.

The layer rotation rate decreased with increasing size of the dot and depended on the type of functional group. In very small CDs (1.3 nm diameter), the middle layers rotated usually with a mean time spent in the position (separated by 60°) of the order of hundreds of picoseconds (notice the difference from the pure CD, which rotated with a mean time of the order of tens of picoseconds, Table S3). With increasing dot size, this time increased steeply (Figure S14). In the case of carbonyl covered CDs, pure CDs, or CDs with hydroxyls, we were able to calculate the rotation time up to a diameter of 2.7 or 3.0 nm. In other cases, the rotation rate was too slow to estimate the rotation time. Generally, functionalization slowed down the rotation, but without clear dependence on the degree of functionalization. It should be noted that, for a mean time between rotations of the order of tens of nanoseconds, the results should be interpreted with care owing to the errors and limited total time of simulations of 50 ns. Apart from the middle layers, the other layers in the CDs (further from the middle) also rotated relative to each other at a higher rate (data not shown)—the rotation rate clearly depended on the layer size.

The edge groups of the CDs interacted significantly with the surrounding solvent through a network of hydrogen bonds. The mean lifetime of hydrogen bonds of water with hydroxyl or carbonyl groups fluctuated between 1 and 4 ps. In contrast, uncharged carboxyls formed hydrogen bonds with lifetimes of up to 10 ps and charged carboxyls formed hydrogen bonds with lifetimes of up to 100 ps. Uncharged carboxyls also formed interlayer hydrogen bonds, and during the simulations, the CDs gradually increased their amount by rotating the layers. The lifetime of interlayer hydrogen bonds was significantly longer in DMF than in water (of the order of hundreds of picoseconds up to nanoseconds), which may have slowed down significantly the rotation rate of the CD layers. Addition of protonated carboxyls or insertion of, e.g., a methanoyl group that could reach the nearby layer would decrease the rotation rate significantly. Changing the position of differently composed domains or layer dipole orientation may affect other CD properties, such as fluorescence. The effect of interlayer hydrogen bonds may even be increased in environments unable to support hydrogen bonds between the CD and the solvent, such as DMF, where hydrogen bonds are formed between the layers only. These hydrogen bonds may be crucial for the particle stability.

CONCLUSION

Here, we presented a full procedure for all-atom MD simulations of CDs from structure preparation up to MD simulation. We derived partial charges for carbons and various oxygen-containing groups which are compatible with AMBER or OPLS force fields, allowing future simulations of complex molecular systems containing CDs. We developed an intuitive VMD interface for building CD models and generating inputs for MD simulations. Using MD simulations, we analyzed the behavior of CDs differing in size (from 1.3 to 5.7 nm in diameter), functional groups, and surface coverage. The results demonstrated that the suggested parameters yielded behavior comparable to experiments leading to stable spherical CDs in water, but we also observed a destabilizing effect in the presence of excess carbonyl groups or negatively charged carboxyls. The conducted MD simulations provided a detailed insight into the intraparticle dynamics, whereby individual CD layers rotate with respect to each other. The layer rotation rate decreased with increasing size of the layers and number of functional groups, especially those forming hydrogen bonds. Finally, we examined the stabilization effects of interlayer hydrogen bonds in the aprotic solvent DMF. We found that, in this solvent, the lack of hydrogen bonds formed with the solvent compared to simulations in water was balanced by a surplus of interlayer hydrogen bonds, which also explains the preference for aggregation in DMF. Generally, such interactions can affect other CD properties, such as geometry or fluorescence. Knowledge about CDs is growing, and their applicability as a biocompatible marker or carrier is being intensively studied. We believe that the atomic insight provided by our MD simulations may shed light on some of the fascinating phenomena in the novel field of CD studies.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jctc.7b01149.

Detailed Methods section; Figure S1, schematic of the CD building script; Figure S2, edge vectors; Figure S3, surface functional groups geometry; Figure S4, VMD carbon dot builder GUI; Figure S5, nomenclature of atoms used in the text; Figure S6, partial charges used in the simulations; Figure S7, calculated partial charges on coronene and circumcoronene models; Figure S8, layer undulations; Figure S9, horizontal shift of carbon dot layers; Figure S10, orientation of individual layers in carboxyl (0) system; Figure S11, radial distribution function of carbons; Figure S12, hydrogen bonds; Figure S13, sliding of a coronene layer in DMF; Figure S14, mean time spent in mutual orientation as a function of dot size; Figure S15, maximum mass fraction of oxygen dependent on the dot size; Figure S16, periodic particle created from a carbonyl-covered CD; Figure S17, gyration radii evolution at the beginning of simulations; Table S1, atomic properties; Table S2, performed simulations and their duration; and Table S3, results of 50 ns simulations (PDF)

VMD builder and installation instructions and scripts for partial charges assignment (ZIP)

MDP files for MD simulations (ZIP)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: michal.otyepka@upol.cz.

ORCID

Michal Otyepka: 0000-0002-1066-5677

Funding

Financial support was provided from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Grant LO1305), the ERC (Consolidator Grant 683024 from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme), the Czech Grant Agency (Grant P208/12/G016), and the Student Project IGA_PrF_2017_028.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge Václav Bazgier's help with our web page.

REFERENCES

- Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737.
- Holá, K.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Giannelis, E. P.; Zbořil, R.; Rogach, A. L. Carbon Dots - Emerging Light Emitters for Bioimaging, Cancer Therapy and Optoelectronics. *Nano Today* **2014**, *9* (5), 590–603.
- Wang, Y.; Hu, A. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6921–6939.
- Holá, K.; Bourlinos, A. B.; Kozák, O.; Berka, K.; Šišková, K. M.; Havrdová, M.; Tuček, J.; Šafářová, K.; Otyepka, M.; Giannelis, E. P.; et al. Photoluminescence Effects of Graphitic Core Size and Surface Functional Groups in Carbon Dots: COO- Induced Red-Shift Emission. *Carbon* **2014**, *70*, 279–286.
- Li, L.; Wu, G.; Yang, G.; Peng, J.; Zhao, J.; Zhu, J.-J. Focusing on Luminescent Graphene Quantum Dots: Current Status and Future Perspectives. *Nanoscale* **2013**, *5* (10), 4015–4039.
- Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6726–6744.
- Lu, J.; Yang, J.; Wang, J.; Lim, A.; Wang, S.; Loh, K. P. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano* **2009**, *3* (8), 2367–2375.
- Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15221–15223.
- Voloshina, E.; Usvyat, D.; Schutz, M.; Dedkov, Y.; Paulus, B. On the Physisorption of Water on Graphene: A CCSD(T) Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (25), 12041–12047.
- Colherinhas, G.; Fileti, E. E.; Chaban, V. V. Potential Energy Surface of Excited Semiconductors: Graphene Quantum Dot and BODIPY. *Chem. Phys.* **2016**, *474*, 1–6.
- Long, R. Understanding the Electronic Structures of Graphene Quantum Dot Physisorption and Chemisorption onto the TiO₂ (110) Surface: A First-Principles Calculation. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (3), 579–582.
- Wang, L.; Jakowski, J.; Garashchuk, S. Adsorption of a Hydrogen Atom on a Graphene Flake Examined with Quantum Trajectory/Electronic Structure Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16175–16187.
- Yoon, H. M.; Kondaraju, S.; Lee, J. S. Molecular Dynamics Simulations of the Friction Experienced by Graphene Flakes in Rotational Motion. *Tribol. Int.* **2014**, *70*, 170–178.
- Kang, J. W.; Lee, K. W. Molecular Dynamics Simulation of Square Graphene-Nanoflake Oscillator on Graphene Nanoribbon. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14* (12), 9158–9164.
- Lee, E.; Kang, J. W.; Kim, K.-S.; Kwon, O.-K. Molecular Dynamics Simulation Study on Energy Exchange Between Vibration Modes of a Square Graphene Nanoflake Oscillator. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16* (2), 1596–1602.
- Dalosto, S. D.; Tinte, S. Fluctuation Effects of the Electric Field Induced by Water on a Graphene Dot Band Gap. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (11), 4381–4386.
- Wang, Z.; Fang, H.; Wang, S.; Zhang, F.; Wang, D. Simulating Molecular Interactions of Carbon Nanoparticles with a Double-Stranded DNA Fragment. *J. Chem.* **2015**, *2015*, 531610.
- Chen, J.; Zhou, G.; Chen, L.; Wang, Y.; Wang, X.; Zeng, S. Interaction of Graphene and Its Oxide with Lipid Membrane: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (11), 6225–6231.
- Frost, R.; Svedhem, S.; Langhammer, C.; Kasemo, B. Graphene Oxide and Lipid Membranes: Size-Dependent Interactions. *Langmuir* **2016**, *32* (11), 2708–2717.
- Titov, A. V.; Král, P.; Pearson, R. Sandwiched Graphene-Membrane Superstructures. *ACS Nano* **2010**, *4* (1), 229–234.
- Tu, Y. S.; Lv, M.; Xiu, P.; Huynh, T.; Zhang, M.; Castelli, M.; Liu, Z. R.; Huang, Q.; Fan, C. H.; Fang, H. P.; et al. Destructive Extraction of Phospholipids from Escherichia Coli Membranes by Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (8), 594–601.
- Li, W.; Chung, J. K.; Lee, Y. K.; Groves, J. T. Graphene-Templated Supported Lipid Bilayer Nanochannels. *Nano Lett.* **2016**, *16* (8), 5022–5026.
- Yan, Y.; Li, W.; Král, P. Enantioselective Molecular Transport in Multilayer Graphene Nanopores. *Nano Lett.* **2017**, *17* (11), 6742–6746.
- Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD - Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- Kohlmeyer, A. TopoTools. 2017; DOI: [10.5281/zenodo.545655](https://doi.org/10.5281/zenodo.545655).
- Johnson, R. R.; Kohlmeyer, A. Nanotube Builder 1.0: A Plug-in to Generate Carbon Nanotubes within Visual Molecular Dynamics. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/> (accessed December 1, 2016).
- Sudolská, M.; Dubecký, M.; Sarkar, S.; Reckmeier, C. J.; Zbořil, R.; Rogach, A. L.; Otyepka, M. Nature of Absorption Bands in Oxygen-Functionalized Graphitic Carbon Dots. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (23), 13369–13373.
- Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373.
- Sun, H. COMPASS: An Ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (38), 7338–7364.
- Ulbricht, H.; Moos, G.; Hertel, T. Interaction of C60 with Carbon Nanotubes and Graphite. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (9), 095501.
- Girifalco, L. A.; Hodak, M.; Lee, R. S. Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and a Universal Graphitic Potential. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62* (19), 13104–13110.
- Cheng, A.; Steele, W. A. Computer Simulation of Ammonia on Graphite. I. Low Temperature Structure of Monolayer and Bilayer Films. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (6), 3858.
- Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OLPS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (15), 11225–11236.
- Lazar, P.; Karlický, F.; Jurečka, P.; Kocman, M.; Otyepková, E.; Šafářová, K.; Otyepka, M. Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (16), 6372–6377.
- Hornak, V.; Abel, R.; Okur, A.; Strockbine, B.; Roitberg, A.; Simmerling, C. Comparison of Multiple Amber Force Fields and Development of Improved Protein Backbone Parameters. *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **2006**, *65* (May), 712–725.

- (36) Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26* (16), 1701–1718.
- (37) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. Particle Mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (12), 10089–10092.
- (38) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. A Five-Site Model for Liquid Water and the Reproduction of the Density Anomaly by Rigid, Nonpolarizable Potential Functions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (20), 8910.
- (39) Aqvist, J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8021–8024.
- (40) Chandrasekhar, J.; Spellmeyer, D. C.; Jorgensen, W. L. Energy Component Analysis for Dilute Aqueous Solutions of. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (4), 903–910.
- (41) Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical Sampling Through Velocity Rescaling. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (1), 014101.
- (42) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81* (8), 3684–3690.
- (43) Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.* **1997**, *18* (12), 1463–1472.
- (44) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126.
- (45) Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T.; Sun, X.; Ding, Z. An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 744–745.
- (46) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381.
- (47) Zhu, S.; Zhang, J.; Qiao, C.; Tang, S.; Li, Y.; Yuan, W.; Li, B.; Tian, L.; Liu, F.; Hu, R.; et al. Strongly Green-Photoluminescent Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (47), 6858–6860.
- (48) Tian, Z.; Zhang, X.; Li, D.; Zhou, D.; Jing, P.; Shen, D.; Qu, S.; Zbořil, R.; Rogach, A. L. Full-Color Inorganic Carbon Dot Phosphors for White-Light-Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700416.
- (49) Sarkar, S.; Gandla, D.; Venkatesh, Y.; Bangal, P. R.; Ghosh, S.; Yang, Y.; Misra, S. Graphene Quantum Dots from Graphite by Liquid Exfoliation Showing Excitation-Independent Emission, Fluorescence Upconversion and Delayed Fluorescence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (31), 21278–21287.
- (50) Bourlinos, A. B.; Karakassides, M. A.; Kouloumpis, A.; Gournis, D.; Bakandritsos, A.; Papagiannouli, I.; Aloukos, P.; Couris, S.; Holá, K.; Zbořil, R.; et al. Synthesis, Characterization and Non-Linear Optical Response of Organophilic Carbon Dots. *Carbon* **2013**, *61*, 640–649.
- (51) Lim, C. S.; Holá, K.; Ambrosi, A.; Zbořil, R.; Pumera, M. Graphene and Carbon Quantum Dots Electrochemistry. *Electrochem. Commun.* **2015**, *52*, 75–79.

Structural Dynamics of Carbon Dots in Water and N,N-Dimethylformamide Probed by All-Atom Molecular Dynamics Simulations

*Markéta Paloncýová, Michal Langer, Michal Otyepka**

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical
Chemistry, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46
Olomouc, Czech Republic

Installation Instruction for VMD Carbon Dot Builder:

- Download CD builder on <http://cd-builder.upol.cz>
- Install VMD 1.9.3 or later
- In VMD directory go to `plugins/noarch/tcl`
- Replace `Nanotube1.5` directory with the provided one
- In case of issues see the web page or REAMDE file

VMD Builder

Based on experimental observations of CDs,¹ the builder uses a hexagonal graphene-like sheet as a basic shape, for which the user can set the edge size in units of number of benzene rings (`#BR`). Here, we will first describe the basic pattern and afterwards the handling of the edges. In the description, we used j as the carbon line number (starting from 0, see Figure S1), i as the cell number in a line, a as the bond length and `#BR` as the preset number of benzene rings on the layer edge.

As an unit cell, the builder uses two atoms of a benzene ring (see Figure S1, opaque red and green dot), where each atom is defined by a vector ($r1=[0,0,0]$ and $r2=[a*\sin60^\circ, -a*\cos60^\circ,0]$, respectively) from the cell position. Initially, the cell repeats (`#BR+1+j`) times until the end of line j with the x -repeating distance $Lx=2a*\sin60^\circ$ (cell positions are depicted as transparent red dots in Figure S1). The next line j starts with y -repeating distance

$L_y = a + a \cdot \cos 60^\circ$ and is shifted in x by $-j \cdot a \cdot \sin 60^\circ$. This continues $\#BR$ -times until the middle of a layer and then the number of cells is reduced every line by 1 until $j = \#BR * 2 - 1$. The last cells in the lines, where $j < \#BR$ are represented by just a $r1$ atom. The first cells in lines where $j > \#BR$, are represented by just a $r2$ atom.

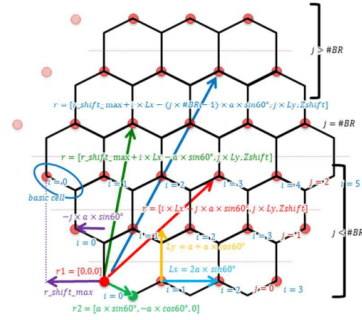


Figure S1: Schematic of the CD building script. The unit cell i is represented by two atoms (full non-transparent red and green circles) defined by vectors from the unit cell positions (red circles). In each line j , the position of an unit cell moves by L_x and the next line is shifted along the y -axis by L_y . Differences originating from the hexagonal shape of a layer are displayed in three classes, $j < \#BR$ (number of benzene rings, here equals 3), $j = \#BR$ and $j > \#BR$ and in each group the positions of basic cells are defined by the r vector.

Surface functional groups of CDs (either hydrogens or oxygen-containing functional groups on the edges) were added according to a vector from a bound atom (Figure S2). Although the builder works initially with vectors starting from the unit cell positions, the edge vectors need to be set from the surface bound atoms in order to properly rotate the functional groups with a larger number of atoms (e.g., carboxyl). Six different edges and correspondingly six different vectors are defined using the already introduced cell number i , line number j and number of benzene rings $\#BR$. A schematic of the edge vectors can be seen in Figure S2. Each of the surface functional groups is defined separately: each of the atoms is described by a bond length and angle with respect to the edge vector and $[0,0,0]$, which is the position of an atom bound to the CD hexagonal sheet. When the group is placed on a desired edge position, it is rotated. Therefore, the first atom outside of the benzene rings lies on the edge vector and the others face the outer environment with internal angles as defined initially for the group. The geometry of the groups is displayed in Figure S3. With this approach, other surface functional groups can be easily added in the future. For the sake of easier manipulation with the structures (see later), we added all groups into the layer plane. The built dot therefore needs to be properly minimized.

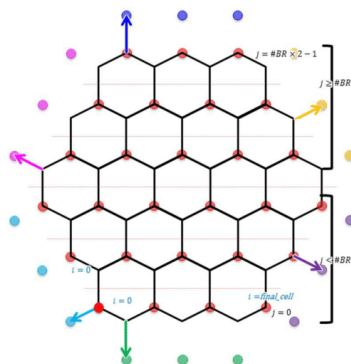


Figure S2: Edge vectors defining the direction of surface groups on each of the six edges (denoted by different colors).

After building a whole layer, another layer is started above it separated by 0.335 nm. The number of benzene rings on each edge stays the same for the second layer but then is reduced by one until the number of layers defined by the user is reached. In principle, instead of a spherical dot, the user can define just a few large layers for a graphene dot. The starting point for layer building is shifted to preserve the spherical geometry and AB stacking. This shift is $[k*3/2*a*\sin60^\circ - 2*a*\sin60^\circ]$ along the x axis and $[k/2*(4*a+a*\cos60^\circ-2*a)]$ along the y axis (where k is the number of layers starting from 0 for the middle layer) for the even layers, whereas the odd layers are shifted by $[(k-1)/2*3*a*\sin60^\circ-a*\sin60^\circ]$ along the x axis and $[-a+a*\cos60^\circ+((k-1)/2)*(4*a+a*\cos60^\circ)]$ along the y axis. The number of layers above the middle layer is specified by the user in the GUI (Figure S4). After the ‘upper part’ of the dot (z axis coordinates ≥ 0) has been completed, the lower part is built in a similar way, decreasing the z coordinate every layer by 0.335 nm, starting from the second layer.

By default, the dangling bonds on the edges of each layer are saturated with hydrogens. However, CDs usually contain significant amounts of, e.g., oxygen or nitrogen bearing functional groups. Therefore, edge functional groups can be added. In the present study, we considered hydroxyl, carbonyl and carboxyl (in both deprotonated/charged and protonated/uncharged forms) groups (see Figure S3). The geometry of hydroxyls and carboxyls had to be slightly modified to allow artificially assigned bonds between close groups (both are a bit stretched from the layer edge). The structure relaxes during the energy minimization. The user can choose whether the groups reside on neighboring benzene rings or not (if not, the surface coverage can only reach $\sim 50\%$). At each position, addition of the group is decided based on a randomly chosen number (0-1) – if it falls within the interval of the fraction of dot coverage, the functional group is added, if not, hydrogen is added. The fraction of surface coverage then corresponds on average to the desired value, but with the same setup, different CDs can be created.

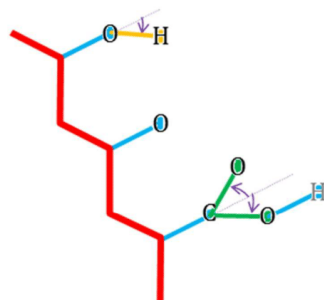


Figure S3: Surface functional group geometry: each atom is defined by vectors and/or an angle. The red line represents the edge of a CD sheet. The blue lines correspond to the edge vector defined for each CD edge (see Figure S2). The violet arrows represent 30° . The orange line is a bond of length 1.4 nm, whereas the green line is a longer bond by 30%. The hydrogen in the carboxyl group can either be present (uncharged carboxyl) or missing (charged carboxyl). The geometry of the functional groups does not ideally reflect the true relaxed geometry (e.g., angles in hydroxyl or carboxyl groups) but allows assignment of proper bonds with the expectation of following structure relaxation.

Another possibility for handling the edge functional groups is by manual addition. The user can use this approach either for a pure CD covered with hydrogens or for a prepared dot by the previously proposed random scheme. The user can change an edge hydrogen to a chosen functional group by clicking on it, or oppositely, the user can delete the atoms of an automatically added group and replace them with either hydrogen or another group. In this way, a CD with a mixture of functional groups can be prepared with any composition. Future development may focus on enabling doping of the CD core. Using the functionalities of Topotools,² it is also possible to save both the structure and GROMACS topology, i.e., a ‘fake’ one that requires atom type and charge adjustment (see later). These utilities were implemented in the CD VMD builder (<http://cd-builder.upol.cz>), which was built upon the graphene and nanotube builder³ already implemented in VMD 1.9.3.⁴

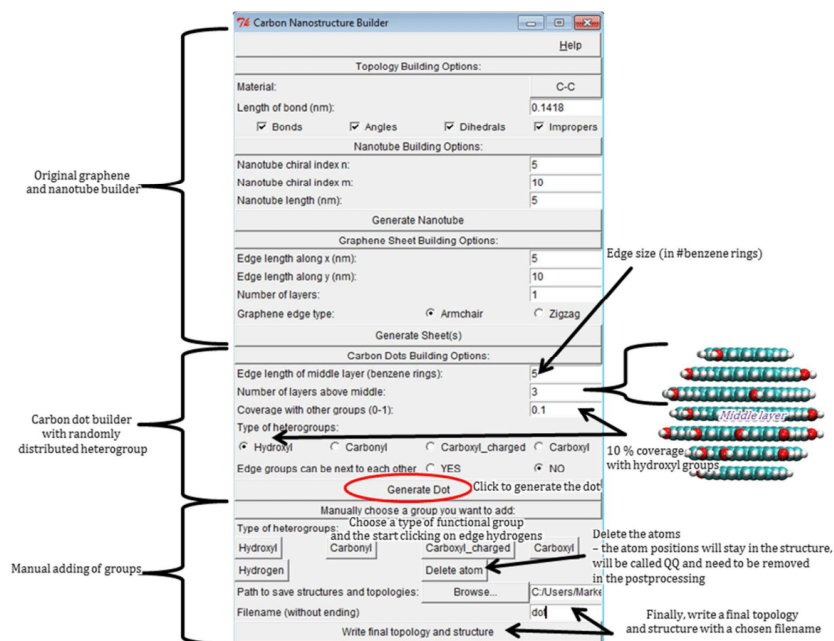


Figure S4: VMD carbon dot builder GUI

Charges and Force Field

For assigning the partial charges, we used circumcoronene and coronene models as they were small enough to allow quantum-chemical calculation and simultaneously large enough to act as polycyclic aromatic systems. First, all (functionalized, see later) circumcoronene molecules were fully optimized using the Becke three-parameter hybrid density functional B3LYP and 6-31++G(d,p) basis set as we used earlier.⁵ Assignment of the partial charges on individual atoms was based on fitting the electrostatic potential calculated on different coronene and circumcoronene models using the CHELPG⁶ approach at the HF/aug-cc-pVDZ and HF/cc-pVDZ levels of theory in vacuum, respectively. Further, we calculated partial charges at the HF/6-31G* level of theory owing to its compatibility with the AMBER99 force field for subsequent simulations of the interaction of carbons dots with biomacromolecules. To obtain parameters compatible with the AMBER03 force field, we also calculated the partial charges in a solvent environment of dielectric constant $\epsilon_r = 4.0$ at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory on coronenes. All obtained sets of partial charges are summarized in Tables 1 and the S1.

The electrostatic potential derived partial charges calculated in the core of the layers were negligible, and hence taking into account the homogeneity of the region and possible simplicity, we considered them to be zero. For each of the functional groups, we prepared several circumcoronene molecules with various positions and amount of functional groups.

These were further sorted according to their position (in zig-zag or armchair conformation) and the partial charges assigned to the atoms of various types (see e.g., Figure S5) were averaged. We observed significant differences on zig-zag and armchair edges in both the surface group atoms and edge aromatic carbons (the smaller coronene model used as a first guess did not contain zig-zag edges, and therefore we switched to using the larger circumcoronene). We also analyzed the atom charges on atoms not connected directly to the oxygen-containing functional groups (e.g., lying on a neighboring ring, etc.) and observed two common differences for a carbon in the same benzene ring as the functional group ('nearby carbon', for atom type assignment, see Figure S5) and a carbon on a neighboring benzene ring ('next-ring carbon'). Both were found already in the coronene models (armchair). The changes in the charge of a nearby carbon in the zig-zag conformation were small, and thus for simplicity, we treated these carbons as 'ordinary carbons'.

Although initially we performed simulations with partial charges calculated on coronene models only (Figure S7, resulting MD simulations not shown), the observed trends in CD behavior did not differ significantly from the results presented here, and therefore the model was deemed robust enough to handle small uncertainties in charges. Generally, the differences in the partial charges calculated on the smaller system (coronene) were not significant; the functional groups were just slightly more polarized. We also analyzed the effect of changing the number of functional groups on coronene based models and observed very little dependency of the partial charge on the total number of functional groups in most of the cases. For hydroxyls, we considered several coronene models with two hydroxyls on the same ring differing in their mutual positions and found that the charge on the carbon atoms binding the hydroxyls was significantly affected by the nearby functional group. In the case of charged carboxyls, the polarity of the functional group increased with the total number of carboxyls on coronene and the individual partial charges differed by up to 0.1 e. The partial charges of CD models immersed in a dielectric with $\epsilon_r = 4.0$ were slightly reduced as expected. In most cases, the differences were small, but in the case of charged carboxyl groups, we observed differences of up to 25 % in the resulting charge. For simulations of more complex systems, we advise that partial charges most compatible with the chosen force field are used for other compartments of the complex system. Generally, we recommend that the usage and parameterization of partial charges should be considered carefully by the user for each specific case because in a conjugated system, a local change of chemistry can cause a distant change in the electrostatic potential and calculated partial charges.

In the presented approach we calculated the average charges of individual atom types and assign them to the structure of each built CD layer (Table S1 and Figure S6). Further, we used the next layer of carbons (not attached to any surface groups, 'neutralization layer' in Figure S7) for charge neutralization of that CD layer (naturally except for the case of charged carboxyl groups where the total charge is negative). Nevertheless, we observed some minor residual charges stemming from the numerical residues in the distribution of charges. Hence, we added these 'tiny' charges into another layer of carbons and the very last part was assigned to the first carbon in the topology. From our experience, this residual artificially assigned charge is so small that it only affects the third decimal place and does not play a significant role in the behavior of the resulting CD. Here in the Supporting Information, we detail the

nomenclature of the carbons in the layers and also the individual molecules with calculated partial charges used for the final charge estimations (Figure S7).

Bibliography

- (1) Holá, K.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Giannelis, E. P.; Zbořil, R.; Rogach, A. L. *Nano Today* **2014**, *9* (5), 590–603.
- (2) Kohlmeyer, A. 2017.
- (3) Robert R. Johnson; Kohlmeyer, A. .
- (4) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Molec. Graph.* **1996**, *14*, 33–38.
- (5) Sudolská, M.; Dubecký, M.; Sarkar, S.; Reckmeier, C. J.; Zbořil, R.; Rogach, A. L.; Otyepka, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (23), 13369–13373.
- (6) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373.
- (7) Cheng, A.; Steele, W. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (6), 3858.

Table S1: Atomic properties showing for each functional group the atom names assigned by the VMD builder, atom types used in the topology (CA atoms in each groups are edge carbon atoms connected to the functional group) and the charges on the atoms calculated initially on coronene models (for hydroxyl groups we had models also with two hydroxyls on a same group, in brackets we provide averages for models with maximum one hydroxyl on ring), in diethylether ($\epsilon = 4$) for AMBER03 and by HF/6-31G* for AMBER99SB on circumcoronene models in armchair and zig-zag conformations.

Group /Atom	VMD name	Atom types		Atom charge				Near-by carbon	Next-ring carbon
		OPLS-AA	AMBER99SB	HF/aug-cc-pVTZ	B3LYP/cc-pVTZ	HF/6-31G*			
				Vacuum	$\epsilon = 4$	Armchair	Zig-zag		
				Armchair (coronene) (circumcoronene)					
Edge C	CA	Cheng&Steele ¹	Cheng&Steele ¹ (CS)	-0.210					
Edge H	HA	OPLS 146	HA	0.179					
Pure CD	CA	Cheng&Steele ¹	Cheng&Steele ¹ (CS)	-0.210	-0.230	-0.180	0.400		
H	HA	OPLS 146	HA	0.130	0.150	0.115	0.180		
Hydroxyl	CA	OPLS 166	Cheng&Steele ¹ (CS)	0.279 (0.354)	0.252	0.337	0.218	-0.452	-0.292
O	OH	OPLS 167	OH	-0.578 (-0.583)	-0.557	-0.647	-0.590		
H	HO	OPLS 168	HO	0.415 (0.405)	0.435	0.443	0.430		
Carbonyl	CA	OPLS 320	C	0.69	0.526	0.705	0.560	-0.371	-0.27
O	ON	OPLS 340	O	-0.57	-0.464	-0.580	-0.540		
Carboxyl (0)	CA	Cheng&Steele ¹	Cheng&Steele ¹ (CS)	-0.131	-0.056	-0.117	-0.378	-0.223	-0.214
C	CX	OPLS 267	C	0.813	0.649	0.773	0.913		
O	OX	OPLS 269	OH	-0.635	-0.553	-0.600	-0.648		
O	OC	OPLS 268	O	-0.629	-0.554	-0.627	-0.655		
H	HX	OPLS 270	HO	0.428	0.425	0.440	0.440		
Carboxyl (-1)	CA	Cheng&Steele ¹	Cheng&Steele ¹ (CS)	-0.152	-0.032	-0.177	-0.323	-0.283	-0.231
C	CR	OPLS 271	C	1.045	0.726	0.980	1.093		
O	OR	OPLS 272	O2	-0.909	-0.778	-0.880	-0.906		
O	OK	OPLS 272	O2	-0.909	-0.778	-0.880	-0.906		

- VIII -

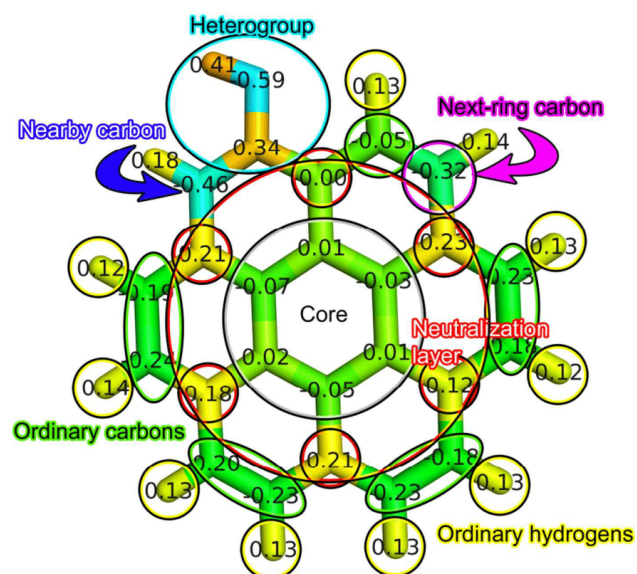


Figure S5: Nomenclature of the atoms in carbon dot layers as used for charge assignment in the text.

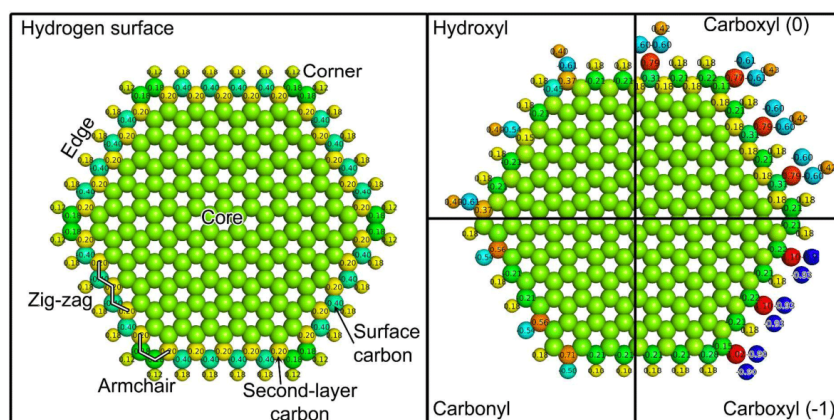


Figure S6: Charges assigned to atoms in CD layer without any surface modification (left, with noted nomenclature) and with hydroxyls, carbonyl, carboxyl, and deprotonated carboxyl on their edges (displayed quarters of individually simulated layers). We noted differences in charges for armchair and zig-zag conformations. Atoms in the layer core are with zero charges, second-layer carbons neutralize the layer.

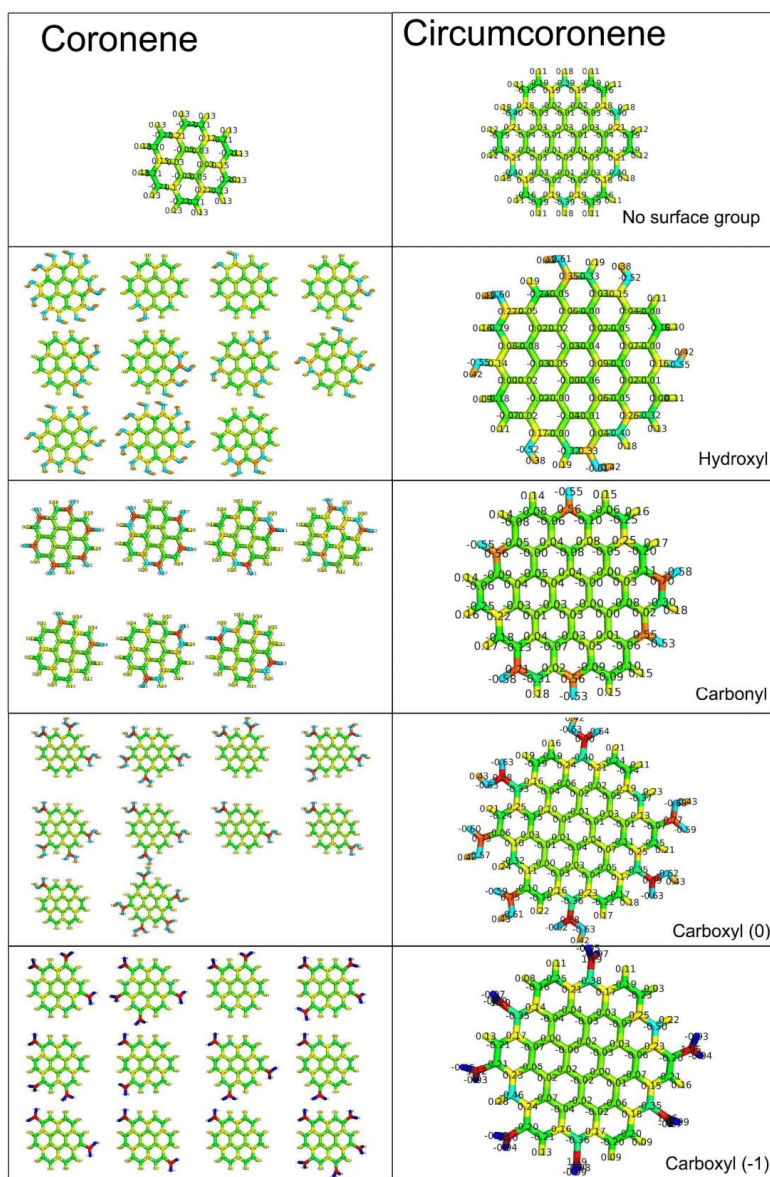


Figure S7: Partial charges calculated on different models of coronenes and circumcoronenes used for the estimation of molecular mechanics partial charges.

- X -

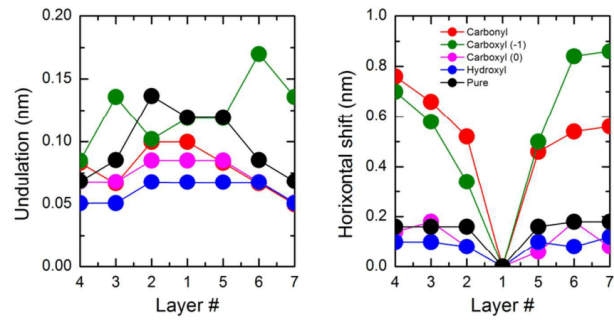
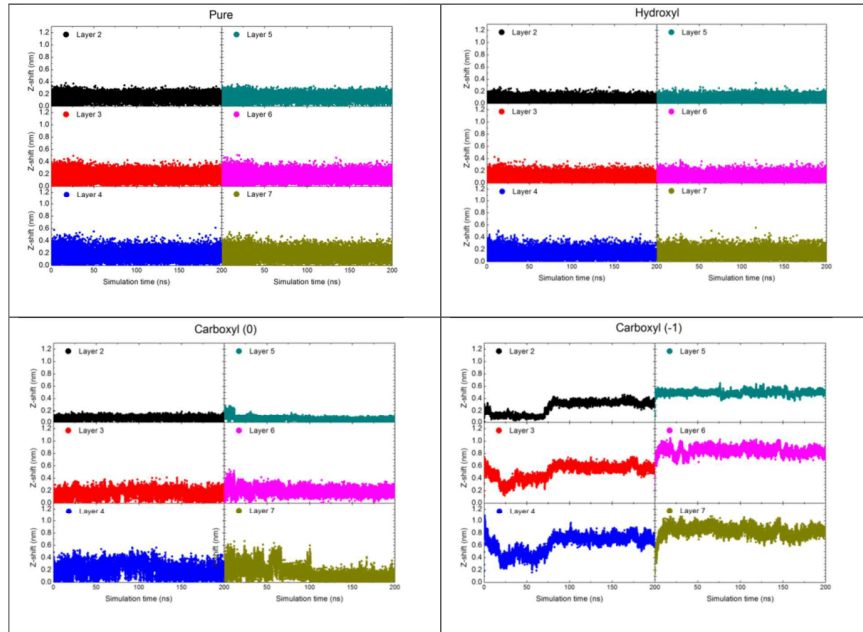


Figure S8: Layer undulation (width of density peak of individual layers) and their horizontal shifts from the middle layer. The middle layer is labeled as Layer 1.



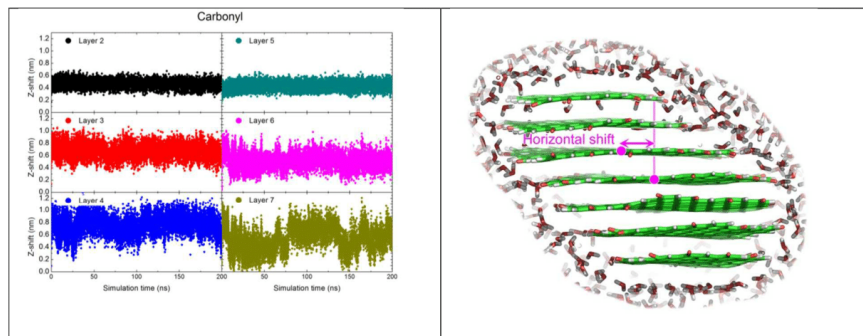


Figure S9: Horizontal shift (z-shift) of the individual layers in carbon dots during first 200 ns of simulations. Left and right columns in plots represent opposite semispheres of CD (Layer 2 and Layer 5 and next to the middle layer, Layers 4 and 7 are the furthest ones).

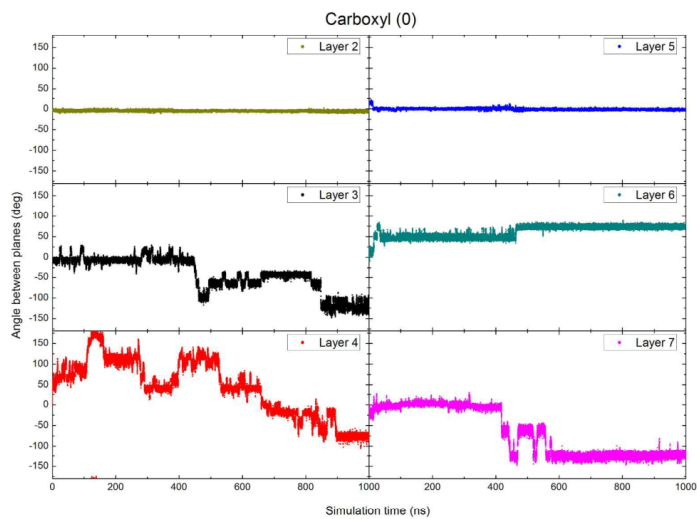


Figure S10: Orientation of the individual layers in respect to the neighboring layer during simulation of CD covered with uncharged carboxyls. The rotation increases with the distance from the middle layer (top to down in the plots).

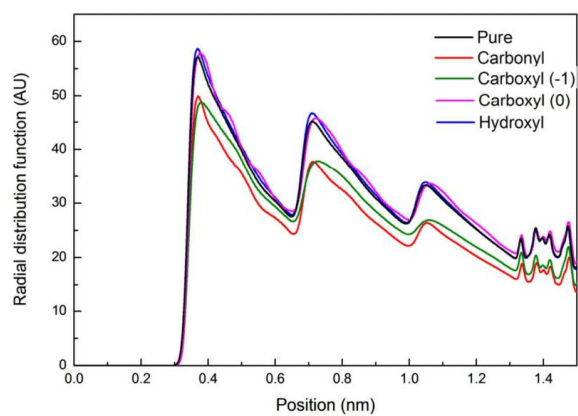


Figure S11: Radial distribution function of carbons around each other with exclusions of close bonded interactions (the small peaks at right side of the plot are caused by very far bonded interactions). The first peak corresponds to the position of carbons in AB stacking, other peaks are separated by 0.34 nm, corresponding to the layer spacing.

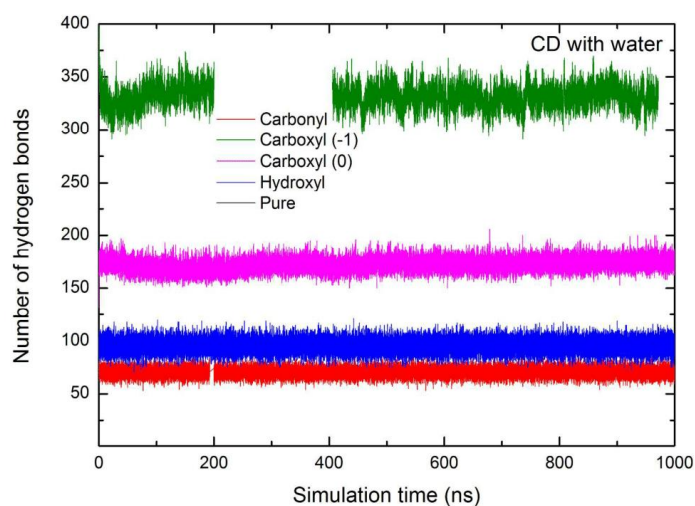


Figure S12: Number of hydrogen bonds between carbon dot and solvent (bottom). In charged carboxyls a period between 200 and 400 ns could not be displayed due to data loss.

- XIII -

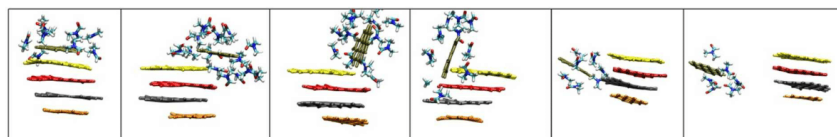


Figure S13: Sliding and separation of a coronene layer in dimethylformamide (DMF). Only DMF within 0.3 nm from the layer are displayed.

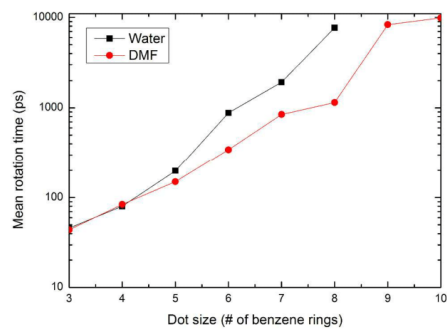


Figure S14: Mean time of two middle layers of a dot of certain size spent in a mutual conformation of $30 \pm 60^\circ$ in the simulation.

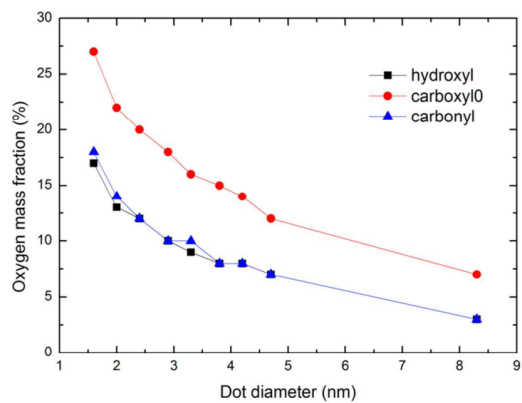


Figure S15: Mass fraction of oxygen in CDs with ~45% edge coverage.

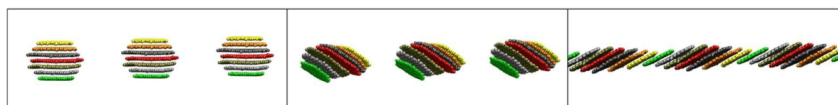


Figure S16: Carbonyl-covered carbon dot creating periodic particle. For clarity, no solvent is displayed. We show here three periodic images.

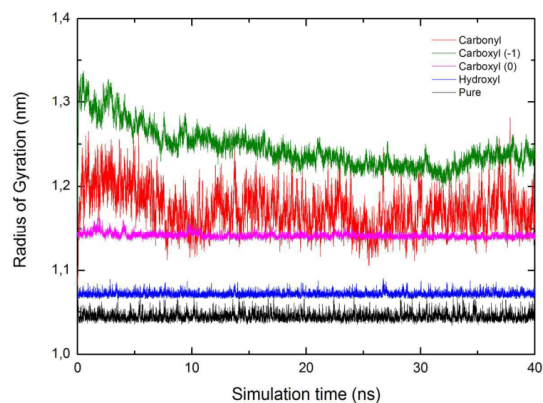


Figure S17: Gyration radii of CDs (six benzene rings on each edge, 30% coverage of functional groups or pure CD) studied during the equilibration stage of the simulations.

Table S2: Performed simulations and their lengths in ns. Yellow fields mean a simulation also in dimethylformamide (DMF).

Side size	Water																DMF		
(# of benzene rings)	Pure				Carbonyl			Hydroxyl			Carboxyl (0)			Carboxyl (1)					
Surface coverage (%)	0	10	30	50	10	30	50	10	30	50	1	2	3	5	10	30	50	0	
3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50	50	50	
4	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50	50	50	
5	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50		50	50	50	50	50	
6	1000	50	1000	50	50	1000	50	50	1000	50	50		50		50	1000	50	200	
7	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50	50	50	
8	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50	50	50	
9	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50	50	50	
10	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50				50	50	50	50	
18	44	50	50	50	50	50	50	50	50	50					50	50	50	50	

Table S3: Calculated properties of individual systems during the 50 ns simulations. The CD size is displayed in number of benzene rings. The data are colored according in a scale green-highest to red-lowest values.

		size	Carboxyl (-1)						Carboxyl (0)			Carbonyl			Hydroxyl			Pure						
		Water																		DMF				
Surface coverage		0.01	0.02	0.03	0.07	0.08	0.15	0.35	0.5	0.15	0.35	0.5	0.15	0.35	0.5	0.15	0.35	0.5	0	0				
Layer rotation time	ps	3						2066	16000	60	368	10158	nan	176	84	188	284	608	570	46	44			
		4						nan	nan	nan	2756	nan	nan	1070	332	422	838	17434	2120	80	84			
		5			366	652			nan	nan	nan	nan	nan	nan	37926	3544	1402	6286	7270	4580	198	150		
		6		662	658		10976			nan	nan	nan	nan	nan	nan	25148	5100	1132	5412	2884	26798	880	344	
		7							nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	4734	nan	6020	nan	9188	1914	846		
		8							nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	5324	29722	nan	nan	7706	1144		
		9							nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	8352	nan	nan	nan	8324		
		10			nan				nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	9862		
		18							nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan	nan		
Radius of gyration	nm	3						0.73	sep	sep	0.66	0.70	0.72	0.63	0.81	0.90	0.64	0.64	0.65	0.63	sep			
		4						0.84	0.91	sep	0.79	0.83	0.86	0.76	0.88	1.03	0.76	0.77	0.77	0.74	0.76			
		5				0.93	0.94				0.96	1.02	1.07	0.93	1.02	1.28	0.93	0.94	0.95	0.87	0.93			
		6		1.06	1.06						1.03	1.13	sep	1.09	1.14	1.20	1.06	1.17	1.51	1.06	1.07	1.08	1.05	1.05
		7									1.13	1.25	sep	1.27	1.32	1.37	1.23	1.32	1.68	1.24	1.25	1.25	1.18	1.18
		8									1.42	1.55	1.62	1.40	1.47	1.49	1.37	1.44	1.99	1.37	1.38	1.39	1.35	1.35
		9									1.59	1.69	1.87	1.56	1.73	1.67	1.53	1.61	2.02	1.50	1.55	1.56	1.48	1.52
		10				1.67					1.71	1.85	2.09	1.70	1.75	1.79	1.67	1.74	2.12	1.67	1.68	1.69	1.65	1.66
		18									2.93	3.08	3.20	2.91	2.97	3.03	2.89	2.94	2.79	2.89	2.90	2.91	2.87	2.77
Layer shift	nm	3						0.32	sep	sep	0.14	0.10	0.04	0.10	0.68	0.62	0.22	0.10	0.10	0.22	sep			
		4						0.30	0.40	sep	0.08	0.02	0.04	0.10	0.42	0.60	0.12	0.08	0.06	0.16	0.28			
		5				0.14	0.22				0.30	0.40	sep	0.08	0.08	0.26	0.12	0.28	0.54	0.12	0.08	0.08	0.16	0.28
		6			0.16	0.22					0.36	0.14	sep	0.04	0.06	0.04	0.10	0.52	0.56	0.14	0.06	0.04	0.18	0.26
		7									0.16	0.42	sep	0.10	0.06	0.20	0.06	0.44	0.54	0.12	0.04	0.04	0.16	0.14
		8									0.32	0.38	0.30	0.06	0.30	0.04	0.06	0.26	0.56	0.08	0.06	0.04	0.16	0.10
		9									0.30	0.52	0.76	0.06	0.60	0.24	0.06	0.26	0.42	0.08	0.06	0.04	0.16	0.08
		10					0.14				0.08	0.48	0.58	0.06	0.06	0.24	0.08	0.28	0.44	0.10	0.06	0.06	0.12	0.06
		18									0.04	0.08	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.10	0.04	0.04	0.02	0.02	0.06
Layer undulation	nm	3						0.15	0.12	0.24	0.07	0.09	0.09	0.19	0.17	0.15	0.10	0.10	0.06	0.07	0.26			
		4						0.11	0.18	0.13	0.10	0.10	0.10	0.08	0.15	0.10	0.15	0.09	0.10	0.10	0.31			
		5					0.18	0.13				0.12	0.14	0.16	0.12	0.10	0.13	0.11	0.11	0.09	0.12	0.32		
		6			0.11	0.11					0.12	0.16	0.23	0.15	0.16	0.14	0.12	0.10	0.16	0.11	0.10	0.10	0.13	0.28
		7									0.13	0.29	0.29	0.12	0.15	0.23	0.11	0.16	0.14	0.13	0.11	0.13	0.11	0.30
		8									0.15	0.23	0.36	0.13	0.32	0.25	0.13	0.15	0.17	0.12	0.11	0.11	0.12	0.21
		9									0.15	0.19	0.36	0.15	0.42	0.33	0.14	0.18	0.20	0.12	0.11	0.10	0.15	0.25
		10									0.15	0.21	0.46	0.17	0.24	0.44	0.15	0.19	0.20	0.15	0.11	0.11	0.15	0.26
		18									0.22	0.60	0.89	0.22	0.71	0.62	0.22	0.59	0.85	0.17	0.15	0.15	0.17	0.26
Hydrogen bonds with solvent	#	3						68.4	121.6	170.4	36.0	61.8	76.5	18.3	33.7	39.1	18.6	37.1	45.3	nan	nan			
		4						91.5	171.8	228.0	50.8	93.1	113.3	24.6	38.8	44.9	26.5	49.1	64.8	nan	nan			
		5						154.6	267.5	313.1	74.7	155.2	181.6	34.1	54.5	71.8	47.0	86.4	97.9	nan	nan			
		6				24.1	36.0				182.1	343.8	386.2	93.1	187.3	235.6	42.9	71.7	71.8	54.2	101.0	133.3	nan	nan
		7									233.9	426.9	588.4	145.7	272.0	328.4	54.0	102.0	122.2	70.7	152.7	183.6	nan	nan
		8									288.8	528.8	606.4	168.1	309.8	381.2	77.1	119.1	135.0	94.6	182.5	230.4	nan	nan
		9									356.7	659.6	818.5	211.5	406.6	521.6	84.1	160.8	188.6	113.0	226.0	290.3	nan	nan
		10									417.7	720.6	929.6	259.3	458.4	578.3	95.8	182.4	224.5	117.5	267.1	359.0	nan	nan
		18									1180.2	2006.3	2540.0	766.4	1417.5	1595.5	315.3	547.1	641.0	381.9	819.1	641.0	nan	nan
Intramolecular hydrogen bonds	#	3						nan	nan	nan	0.7	0.0	0.6	nan	nan	nan	0.0	0.9	0.1	nan	nan			
		4						nan	nan	nan	0.7	3.9	1.4	nan	nan	nan	0.9	1.8	0.1	nan	nan			
		5						nan	nan	nan	0.8	2.4	0.8	nan	nan	nan	1.8	1.9	0.3	nan	nan			
		6						nan	nan	nan	0.3	1.1	1.9	nan	nan	nan	0.1	0.2	0.3	nan	nan			
		7						nan	nan	nan	1.2	1.4	0.6	nan	nan	nan	0.1	2.1	0.6	nan	nan			
		8						nan	nan	nan	0.8	3.6	1.7	nan	nan	nan	1.0	1.4	0.5	nan	nan			
		9						nan	nan	nan	0.8	3.3	2.4	nan	nan	nan	1.0	4.9	0.5	nan	nan			
		10						nan	nan	nan	1.9	0.8	3.0	nan	nan	nan	0.1	3.5	0.7	nan	nan			
		18						nan	nan	nan	3.7	12.2	11.1	nan	nan	nan	2.3	5.4	0.7	nan	nan			
Charge		3						12	23	34											210			
		4						16	36	49											396			
		5																			642			
		6				3	4	6													1140			
		7																			1614			
		8																			2472			
		9																			3246			
		10																			4560			
		18																			23832			