

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

**Studium stability uhlíkových teček metodami molekulové
mechaniky**

Bakalářská práce

Autor:

Michal Langer

Školitel:

Mgr. Mikuláš Kocman, Ph.D.

Studijní program:

B 1407 Chemie

Studijní obor:

Nanomateriálová chemie

Forma studia:

Prezenční

Olomouc 2016

Prohlašuji, že jsem bakalářskou 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

Tímto bych rád poděkoval Mgr. Mikuláši Kocmanovi, Ph.D. za jeho čas, námahu, cenné rady a vedení v průběhu celé naší spolupráce a také za to, že mě zasvětil do tajů výpočetní chemie. Také bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Michalu Otyepkovi, Ph.D. za výběr tématu mé bakalářské práce a také za veškerou pomoc i rady, které mi poskytl.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině za to, že mě vždy neúnavně podporuje ve všem, co dělám.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Michal Langer

Název práce: Studium stability uhlíkových teček metodami molekulové mechaniky

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta UP

Vedoucí práce: Mgr. Mikuláš Kocman, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2016

Abstrakt:

Uhlíkové tečky jsou poměrně novým nula dimenzionálním uhlíkovým materiálem. Nicméně jsou atraktivním nanomateriálem pro studium, protože nabízí celou řadu aplikací. Zejména jejich luminiscenční vlastnosti jsou důvodem, proč jsou v centru pozornosti řady vědeckých center. My jsme v této práci studovali stabilitu multivrstevného modelu jednoho typu uhlíkových teček — grafenových uhlíkových teček. K samotnému uchopení problému jsme použili metod molekulové mechaniky a dynamiky, jako výpočetní program nám posloužil Gromacs. Spočítali jsme interakční energie modelových struktur ve vakuu, také jsme analyzovali preferované konformace, které vrstvy vůči sobě vzájemně zaujímají. Ke kvantifikaci stability modelu uhlíkových teček ve vodě jsme vypočítali potenciál středních sil v závislosti na vzdalování vrstev od sebe.

Klíčová slova: uhlíkové tečky, stabilita, molekulová mechanika a dynamika, Gromacs

Počet stran: 46

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Michal Langer

Title: Study of graphene dots via molecular mechanics method

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of physical chemistry, Faculty of science UP

Supervisor: Mgr. Mikuláš Kocman, Ph.D.

The year of presentation: 2016

Abstract:

Carbon quantum dots are relatively new zero dimensional carbon nanomaterials. However, they are very attractive material for study due to their huge possibility of application. In particular, their luminescent properties are the reason why the carbon dots are in the centre of attention of many scientific centres. In this work we studied the stability of multi-layer model of one type of C-dots — graphene quantum dots. To grasp a problem we used molecular mechanics and dynamic methods and software Gromacs. We calculated interaction energies for our models in vacuum, we also analysed the preferred conformations which layers occupy to one another. To quantify the stability of carbon dots model in water, we calculated the potential of mean forces depending on the interlayer between two layers.

Keywords: carbon dots, stability, molecular mechanics and dynamics, Gromacs

Number of pages: 46

Language: Czech

Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Uhlíkové tečky	2
2.1	Uhlíkové (nano)materiály	2
2.2	Historie	3
2.3	Příprava.....	4
2.4	Struktura	5
2.5	Vlastnosti	7
2.5.1	Toxicita	7
2.5.2	Funkcionalizace	7
2.5.3	Fluorescence	8
2.6	Aplikace	9
2.7	Stabilita uhlíkových teček.....	11
2.7.1	Koloidní stabilita.....	11
2.7.2	Chemická stabilita.....	13
2.7.3	Aromatická stabilita.....	15
2.8	Molekulová mechanika.....	16
2.8.1	Teorie silového pole.....	18
2.9	Molekulová dynamika	20
3.	Metodika	23
3.1	Modelové struktury.....	23
3.2	Simulace pro určení stability všech našich modelů	25
3.2.1	Procedura k získání hodnot interakční energie	26
3.3	PMF	27
4.	Výsledky a diskuze	28
4.1	Interakční energie	28
4.2	Analýza vzájemného otáčení struktur.....	29
4.3	PMF	36
5.	Závěr	38
6.	Summary	39
7.	Použitá literatura	40
8.	Přílohy	45

1. Úvod

Uhlíkové kvantové tečky (angl. C-dots) nebo také jen uhlíkové tečky jsou dalšími členy rodiny uhlíkových nanostruktur, kteří v posledních letech zaznamenávají velký nárůst pozornosti. Uhlíkové kvantové tečky jsou nula dimenzionální nanostruktury, ve kterých se uhlík nachází zejména v sp^2 hybridizaci.

Nárůst pozornosti tohoto nanomateriálu tkví zejména v jeho laditelných luminiscenčních vlastnostech, jak už velikostí, tak množstvím poruch ve struktuře. Fotoluminiscence, netypická pro ostatní uhlíkové struktury, dává totiž uhlíkovým tečkám ohromný aplikační potenciál. Příkladem by mohlo být buněčné značení a bioimaging. Uhlíkové tečky by také mohly v budoucnu najít uplatnění i v medicíně, a to ve fotodynamické terapii a v cíleném transportu léčiv založených právě na uhlíkových tečkách.

Uhlíkové tečky mají z pohledu aplikací další výborné vlastnosti. Jsou levné, netoxické, fluorescenční, funkcionalizovatelné a stabilní ve vodném prostředí. Právě stabilitou uhlíkových teček respektive multi-vrstevného modelu uhlíkových teček jsme se zabývali v této bakalářské práci, a to v závislosti na funkčních skupinách funkcionalizovaných na povrchu uhlíkových teček. Ke studiu této problematiky jsme používali metody výpočetní chemie, přesněji metody molekulové mechaniky, k samotným výpočtům jsme používali programový balík GROMACS.

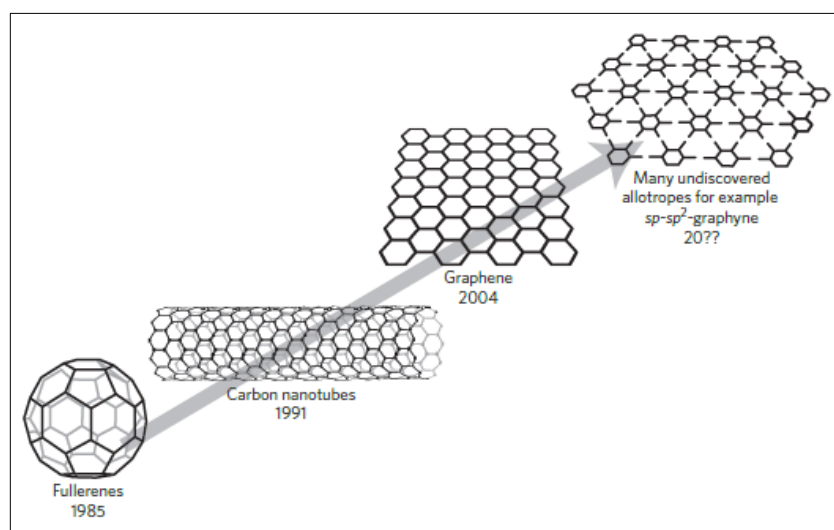
Cílem práce bylo nejprve se seznámit se studovaným systémem, poté pak s problematikou stability uhlíkových teček. Cílem samotné experimentální práce bylo zanalyzovat, jak stabilní je model multi-vrstevných uhlíkových teček a také nalézt nejstabilnější konformace, které uhlíkové tečky zaujímají. Jako modelové struktury jsme používali koronen a pyren, které svými rozměry odpovídají rozměrům námi studovaného nanomateriálu.

2. Uhlíkové tečky

2.1 Uhlíkové (nano)materiály

Uhlík, chemický prvek s protonovým číslem šest, patří do čtvrté hlavní skupiny periodického systému. Tento prvek je základem života na planetě Zemi. Jak živé, tak neživé organismy jsou poskládány z uhlíku. Příčinou tohoto faktu jsou fyzikální a chemické vlastnosti uhlíku, zejména jeho vazebné schopnosti, mj. schopnost vázat se spolu s dalším uhlíkem za tvorby pevné kovalentní vazby. Z vazebných vlastností uhlíku vyplývá také možnost uplatňovat při slučování s jinými atomy různé typy hybridizace, což dává uhlíku velký potenciál vytvářet širokou škálu uhlíkových alotropů majících různé vlastnosti. [1]

Mezi všeobecně dlouho známé uhlíkové alotropy patří diamant (sp^3 hybridizace) a grafit (sp^2 hybridizace). Pak přišla nová vlna objevů uhlíkových alotropů, byl objeven fulleren [2], dále pak vícestěnné uhlíkové nanotrubičky [3] a grafen [4]. Možnost tvořit různé uhlíkové struktury dokládají další uhlíkové alotropy, jmenovitě lonsdaleit, grafyn, skelný uhlík, uhlíková nanopěna a amorfni uhlík, bílý uhlík ... [5] Posledním (nano)alotropem, který se zabýváme v této práci, jsou uhlíkové kvantové tečky. Ty v poslední době vzbudily ve světě velký zájem, a to zejména pro své luminiscenční vlastnosti. [6]

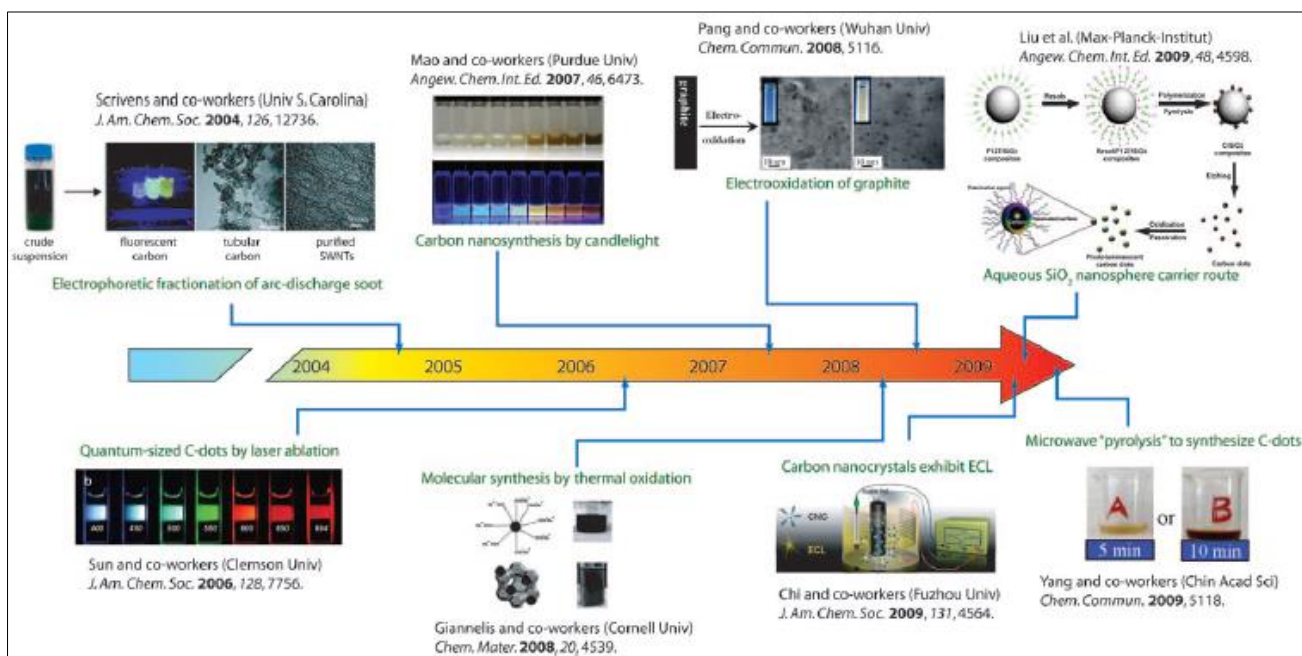


Obr. 1 Vývoj objevu uhlíkových nanoalotropů v čase. [a]

2.2 Historie

Aby mohly být nanometrové uhlíkové kvantové tečky vůbec pozorovány, vědecky doloženy, a tím pádem objeveny, tak muselo být v naší historii sestrojeno zařízení, které bylo schopno rozlišit objekty o velikosti nanometrů. Toho bylo dosaženo roku 1981, kdy se rodina mikroskopů rozrostla o dalšího člena, kterým byl skenovací tunelový mikroskop (STM) [7]. STM zavádí možnost 3D zobrazení s atomárním rozlišením. Právě tento rok je důležitým mezníkem v historii nanomateriálů a potažmo tedy i uhlíkových kvantových teček. Druhým důležitým milníkem historie nanomateriálů, tím filozofickým, je přednáška RICHARDA FEYNMANA s názvem „There’s plenty of room at the bottom” ze dne 29. 12. 1959. Konala se na univerzitě Caltech ve městě Pasadena, v USA [8] a dala podnět ke studiu nanosvěta.

Uhlíkové tečky jsou poměrně mladým materiálem, poprvé byly pozorovány při čištění jednoděnných uhlíkových nanotrubiček (SWNT) pomocí preparativní elektroforézy roku 2004 [9,10]. Tyto SWNT byly čištěny proto, že vědci k jejich přípravě použili metodu elektrického oblouku z uhlíkových sazí. Touto metodou vzniká řada nečistot, mj. fluorescenční uhlíkatý nanomateriál — uhlíkové tečky. Tento objev vzbudil ve vědeckém světě velký zájem o tento nový uhlíkový materiál, zejména pro jejich využití k zobrazování biologických systémů.

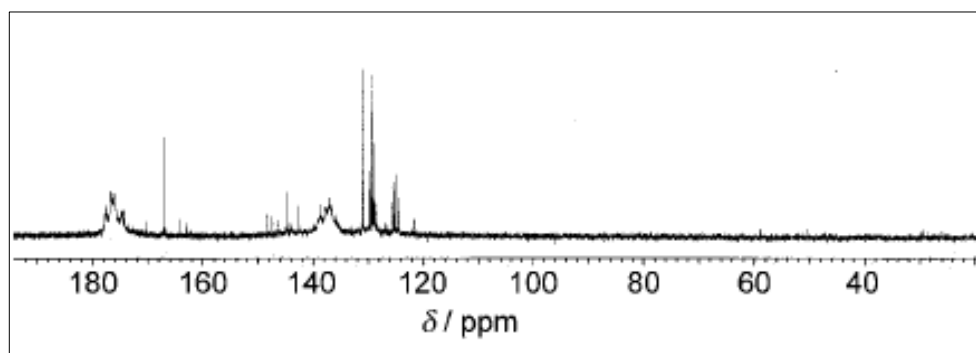


Obr. 2 Časová osa zobrazující pokrok v oblasti přípravy uhlíkových teček. [b]

2.3 Příprava

Všeobecně jsou známy dva základní přístupy přípravy nanomateriálů, *bottom-up* a *top-down*. Metoda *bottom-up* na rozdíl od následující metody značí jakési „skládání puzzle z menších objektů“, často mluvíme o tzv. samouspořádání. Mezi *bottom-up* metody využívané pro přípravu uhlíkových teček patří termální a hydrotermální syntézy, mikrovlnné syntézy, roztokové syntézy, pyrolýza vhodných uhlíkových prekurzorů [12,13]. Tak jak název napovídá, *top-down* metoda značí tvorbu menších struktur „rozbíjením“ struktur větších. Mezi *top-down* metody využívané pro přípravu uhlíkových teček patří například obloukový výboj, laserová ablace a elektrochemická oxidace [12,14]. Tak jako existuje několik možných metod pro přípravu a výrobu samotných nanomateriálů, tak i v oblasti uhlíkových teček je možno k přípravě vybírat z více alternativ.

Zajímavostí je, že jako prekurzor se dá využít celá škála sloučenin a struktur, které obsahují uhlík. Příkladem budiž grafit, uhlíkové nanotrubičky, saze, grafen, ale i monohydrát kyseliny citrónové, cukry, pomerančový džus atd. [11,15]. Uhlíkové tečky jsou po přípravě velikostně i tvarově polydisperzní, mající rozměry mezi 1,2–3,8 nm [16]. Chceme-li získat monodisperzní uhlíkové tečky a kontrolovat tak jejich luminiscenci, musí se provádět další post-úpravy, například dialýza či chromatografie [16].

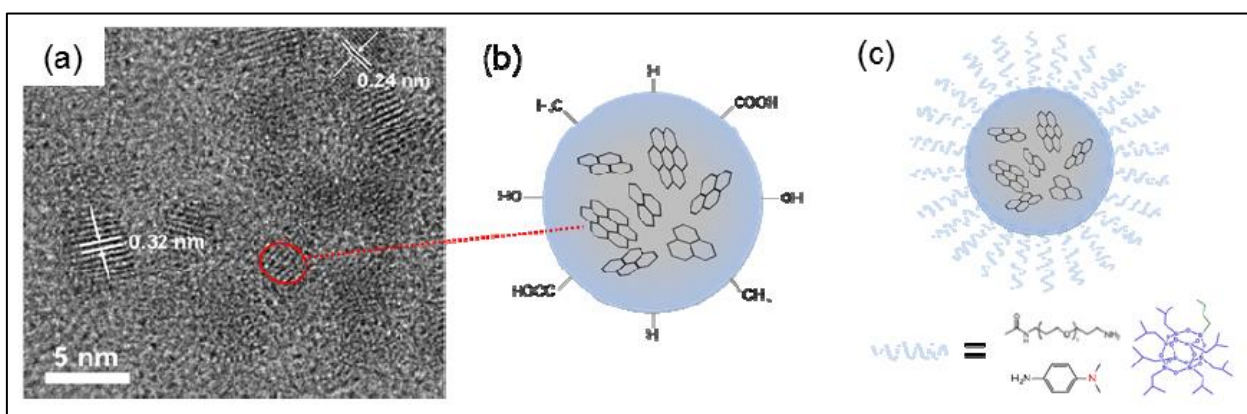


Obr. 3 ^{13}C NMR spektrum C-dots v D_2O , chemický posun mezi 90–180 ppm poukazuje na přítomnost sp^2 hybridizovaných uhlíků, naopak absence píku mezi 8–80 ppm poukazuje na nedostatek detekovatelného sp^3 uhlíku. [b]

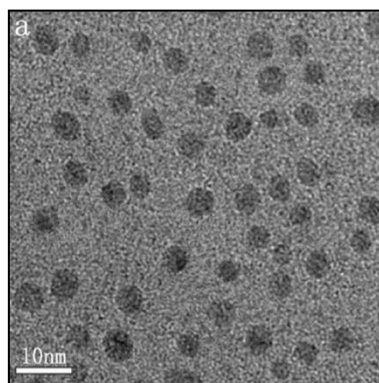
2.4 Struktura

Uhlíkové tečky jsou nováčkem skupiny uhlíkových nanomateriálů. Alespoň jeden rozměr uhlíkových teček se pohybuje v rozsahu do 10 nm. Nukleární magnetickou rezonancí bylo zjištěno, že uhlíky ve struktuře jsou v sp^2 hybridizaci, téměř žádný uhlík v sp^3 hybridizaci nebyl pozorován (viz Obr. 3). Z toho vyplývá, že se jedná o konjugovaný systém [17,18]. Nicméně situace není až tak černobílá, další skupina vědců publikovala uhlíkové tečky sférického tvaru [19].

Ač název uhlíkové tečky napovídá, že jsou tyto nanostruktury složené z uhlíku, není tomu pouze tak. Při původním objevu uhlíkových teček bylo pomocí FTIR analýzy zjištěno, že se ve struktuře nacházela také na okraji struktur karboxylová skupina a elementární složení (vyjádřené v hmotnostních procentech) bylo C 53,93 %; H 2,56 %; N 1,30 %; O, 40,33 % [9,10]. Jiný zdroj uvádí po přečištění jiné složení C 36,8 %; H 5,9 %; N 9,6 %; O 44,7 % [24]. Často se také na hranách teček nachází hydroxy- i amino- skupina. Elementární složení, tvar a velikost uhlíkových teček samozřejmě vyplývají z použité metody přípravy a z použitých prekurzorů [13]. V některých studiích, kde k přípravě použili metodu karbonizace sacharózy, byl také prokázán amorfní charakter uhlíkových teček [20]. Z uvedeného je patrné, že uhlíkové tečky jsou rozmanitou třídou nanomateriálů, kde strukturu podmiňuje způsob přípravy.

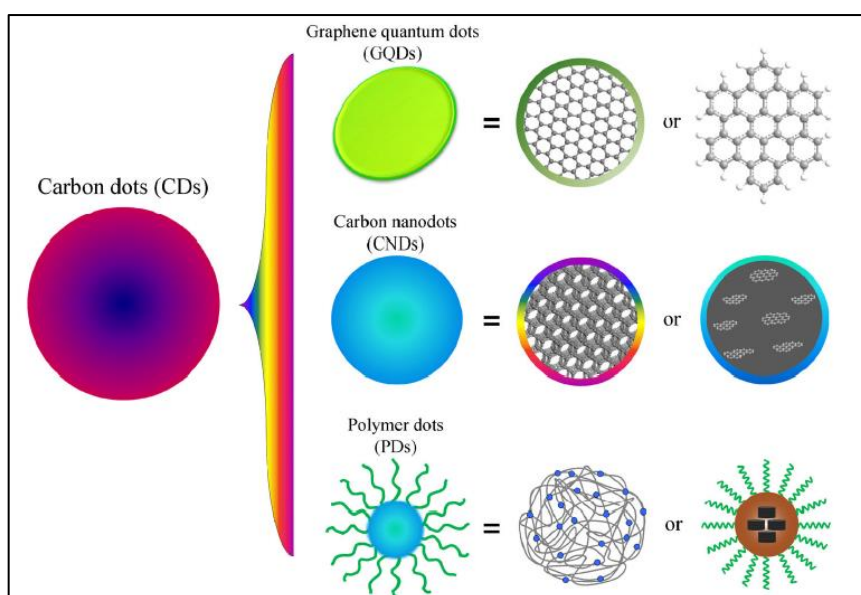


Obr. 4 (a) Obrázky uhlíkových teček získané technikou HRTEM. Rozměr jednotlivé tečky je znázorněn bílým ohraničením. (b) Zoom na uhlíkovou tečku, na jejíchž hranách se nacházejí nejčastější funkční skupiny funkcionalizovaných uhlíkových teček. (c) Uhlíková tečka s funkčními skupinami na povrchu. [c]



Obr. 5 (a) TEM snímek C-dots. [d]

Výše uvedené je zcela obecný popis uhlíkových teček tak jak uvádí řada studií, nicméně existují různé typy uhlíkových teček. Jsou to graphene quantum dots (GQDs), carbon nanodots (CNDs) a polymer dots (PD). GQDs sestává z jedné nebo více vrstev grafenu s funkčními skupinami na jeho hranách, jsou anizotropní a podélná dimenze je delší než jejich výška. CNDs strukturu (typ carbon quantum dots) jsou sférické a mohou i nemusí mít krystalickou. PDs jsou polymery vzniklé agregací nebo zesíťováním monomerů. Všechny typy mají společnou přítomnost chemických funkčních skupin na povrchu. [21]



Obr. 6 Klasifikace uhlíkových teček. [e]

2.5 Vlastnosti

Nejprve vyjmenuji základní vlastnosti uhlíkových teček, některé z nich pak dále detailněji rozeberu. Řada publikací a skript zmiňuje tyto základní vlastnosti: netoxicity, levná cena přípravy ve velkém množství (tzv. large scale), snadná funkcionalizace jejich povrchu, biokompatibilita s biologickými systémy, rozpustnost ve vodném prostředí, zejména pak velikostí laditelné fluorescenční vlastnosti, nenáchylnost k vybělení fotoluminiscence [11]. Tyto vlastnosti vyplývají ze struktury a velikosti uhlíkových teček. Co se týče vlivu struktury, je všeobecně známo, že struktura podmiňuje vlastnosti a naopak, že vlastnosti nám říkají mnohé o struktuře. A co se týče vlivu velikosti, tak to, že se pohybujeme v měřítku jednotek nanometrů, tj. 10^{-9} m, značí, že vlastnosti jsou podmíněné dvěma základními jevy, které se v nanosvětě vyskytují — kvantovými jevy a povrchovými jevy.

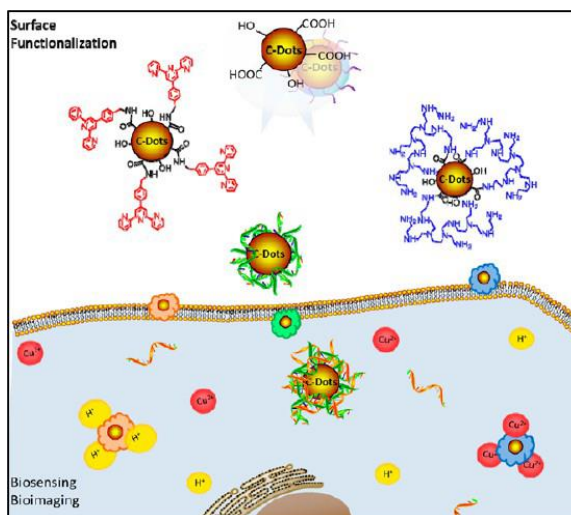
2.5.1 Toxicita

V nanosvětě nelze toxicitu posuzovat jen na základě koncentrace (hmotnosti) a dávky, je nutno uvažovat také velikost a povrchové vlastnosti nanočástic a nanomateriálů, jako jsou povrchový náboj, tvar a chemické složení povrchu, poruchy na povrchu atd. [22,23]. Také hraje roli to, čím je daný nanomateriál funkcionalizován. Stejně jako u kvantových teček i u těch uhlíkových je třeba zmínit, že při studiu toxicity hraje roli samotná syntéza. Nicméně, z řady studií vyplývá, že jsou uhlíkové tečky málo toxické [24,26]. Dávky, které odpovídají dávkám podávaných při zobrazování biologických struktur, nejsou pro organismy toxické. Jako příklad nízké toxicity bych mohl uvést studii [25], kde vědci zkoumali in vitro a také in vivo toxicitu uhlíkových teček, jejichž povrch byl pokryt sloučeninou známou pod zkratkou PEG_{1500N} (poly(ethylenglykol)).

2.5.2 Funkcionalizace

Základním důvodem proč funkcionalizovat povrch uhlíkových teček je možnost kontrolovat velikost nanočástic při samotné přípravě. Sloučenina, která bývá navázána na daný povrch materiálu, bývá zpravidla biokompatibilní s prostředím, ve kterém by měl být nanomateriál používán. Tím činí celý systém biologicky přijatelnější. Také snižuje rozpoznávací dobu imunitního systému daného biologického prostředí [27] a plní úlohu „mostu“ mezi nanomateriálem a biologickým systémem [28].

Funkcionalizace uhlíkových kvantových teček je klíčová pro jejich správnou funkčnost. Právě funkcionalizace různými funkčními skupinami způsobuje vysoké kvantové výtěžky luminiscence, nízkou toxicitu a biokompatibilitu teček. Dále pak zaručuje vysokou selektivitu [29], sensitivitu a přesnost bioimagingu [27].

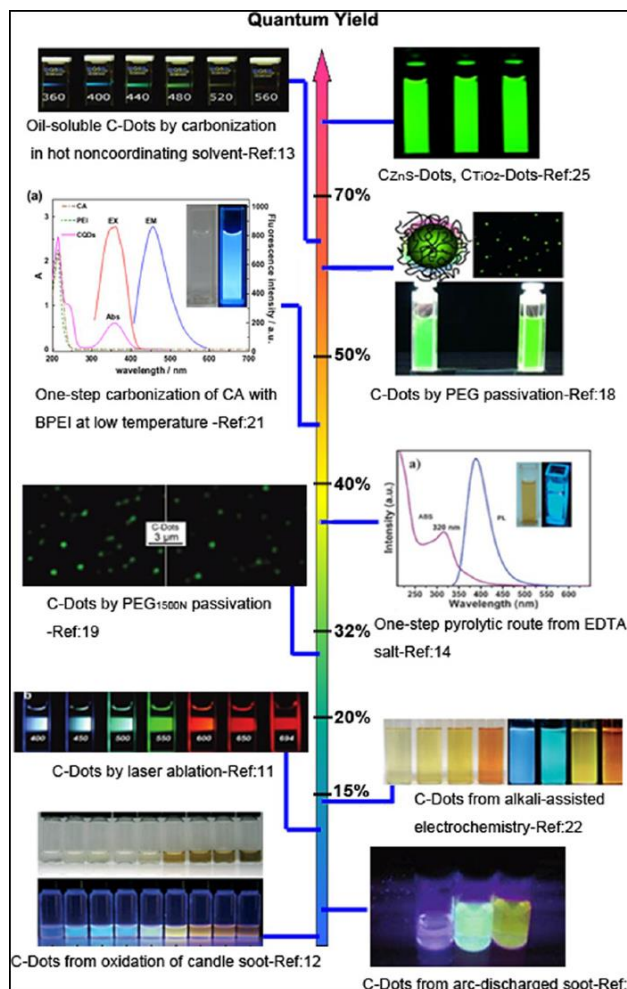


Obr. 7 Uhlíkové tečky povrchově modifikované různými sloučeninami. [f]

2.5.3 Fluorescence

Tato vlastnost uhlíkových kvantových teček je z hlediska aplikačního potenciálu jedna ze stěžejních. Uhlíkové nanotečky vykazují silnou fluorescenci, když jsou excitovány světlem z UV-VIS a z blízké UV oblasti [10]. Fluorescence uhlíkových teček je zajímavá hned z několika důvodů. Nejprve je zajímavostí to, že po přípravě uhlíkové kvantové tečky fluorescenční nejsou. Pro to, aby byly fluorescenční, musí podstoupit další úpravy, například tzv. „coating“ vhodnou sloučeninou [30,31,32].

Také efekt kvantového omezení ovlivňuje fluorescenci uhlíkových teček [16]. Ty, které měly v průměru 30 až 50 nm (se stejnou pasivací povrchu jako menší tečky), byly fluorescenční méně [31]. S tím souvisí také laditelnost barvy emise záření. Na barvu a intenzitu vyslaného záření má vliv mj. velikost nanočástic. Dále, kvantový výtěžek fluorescence C-dots je závislý na použité metodě syntézy (viz Obr. 8).



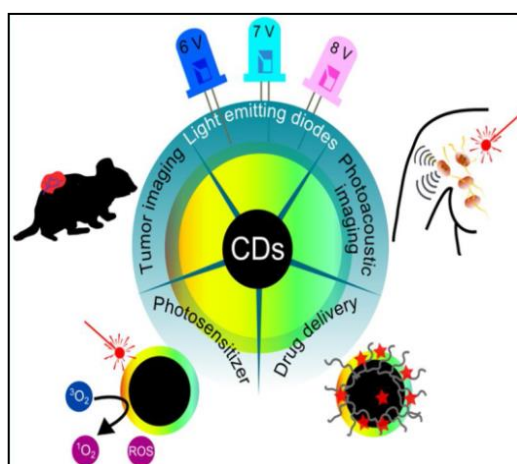
Obr. 8 Znáornění závislosti kvantového výtěžku fluorescence uhlíkových teček na použité metodě syntézy a povrchové pasivaci. [f]

Samotný původ a mechanismus fluorescence uhlíkových teček nejsou zcela jasné, řada vědeckých publikací však nabízí různé možnosti. Může za ni být zodpovědný celý nanomateriál či jen podjednotky, dále poruchy ve struktuře, funkční skupiny na povrchu [32,33] a povrchová pasivace, emisní energetické pasti na uhlíkovém povrchu [31], konjugované π -domény C-dots... [24] Kromě klasické fluorescence a tzv. down-conversion přechodu je pro uhlíkové tečky také typický up-conversion přechod [26,34].

2.6 Aplikace

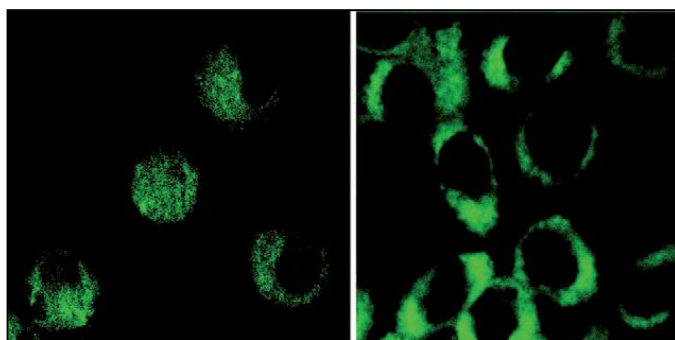
Několikrát jsem již v této práci uváděl obrovský aplikační potenciál uhlíkových teček. Ten bezesporu pramení z výše zmíněných vlastností. Uhlíkové tečky by mohly částečně nahradit klasické kvantové tečky obsahující těžké (toxické) kovy. Na Obr. 9 můžeme vidět hned několik nejen pro vědecký svět zajímavých aplikací. Uhlíkové tečky by se mohly díky schopnosti vystupovat jako donor i jako akceptor elektronu používat ve *fotovoltaických*

zařizích a v zařizích pracujících na podobném principu. [35] Zdají se být dobrými fotokatalyzátory, v této souvislosti je zajímavá tvorba nanokompozitu například $\text{TiO}_2/\text{C-dots}$, která k fotokatalýze efektivně využívá celou část slunečního spektra [16,24,36]. Dále by mohly být použity jako senzory pro proteiny, DNA, PO_4^{3-} , trombin, glukózu, Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} [37,38]. Dalšími možnostmi využití jsou to cílený transport léčiv core-shell systému C-dots + PEG; nanohybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C dots}$ pro duální zobrazení, jak MRI, tak fluorescenční zobrazení; cílené generování reaktivních uhlíkových radikálů. Výhledově v budoucnu fotodynamická a fototermální terapie, fotoakustické zobrazování. [39]



Obr. 9 Schematická ukázka aplikací uhlíkových teček. [g]

Biologické zobrazování, značení a bioimaging živých organismů jsou nerozlučně spjata s využitím uhlíkových teček. Při funkcionalizaci grafen oxidu uhlíkovými tečkami, které byly funkcionalizovány kvarterními amoniiovými solemi, lze zobrazovat jádro, při funkcionalizaci grafen oxidu uhlíkovými kvantovými tečkami lze zobrazovat „pouze“ cytoplazmu. [40]



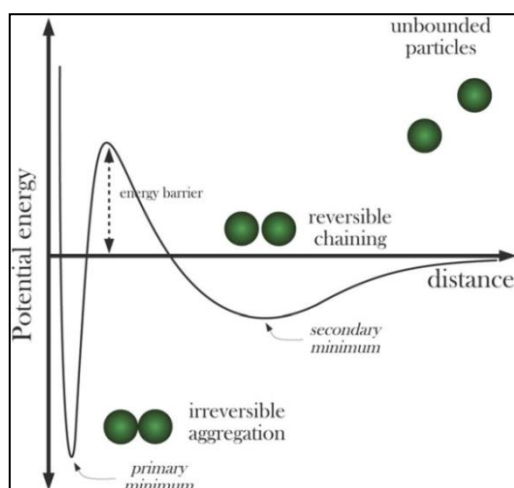
Obr. 10 Obrázek znázorňuje dvoufotonovou luminiscenci uhlíkových teček, které zobrazují lidské buňky rakoviny prsu MCF-7. [b]

2.7 Stabilita uhlíkových teček

Pro to, aby mohly být uhlíkové tečky aplikovány do biologických systémů, je nezbytná jejich stabilita. Jak stabilita koloidní, tak stabilita chemická. Je totiž nežádoucím, aby tečky v živém systému agregovaly, a způsobovaly tak potenciální újmu biologickému systému. Stabilita není jen otázkou medicínskou, ale také ekonomickou. Čím déle uhlíková tečka splňuje svou aplikační funkci, tím déle je použitelná a tím méně uhlíkových teček se musí vyrábět.

2.7.1 Koloidní stabilita

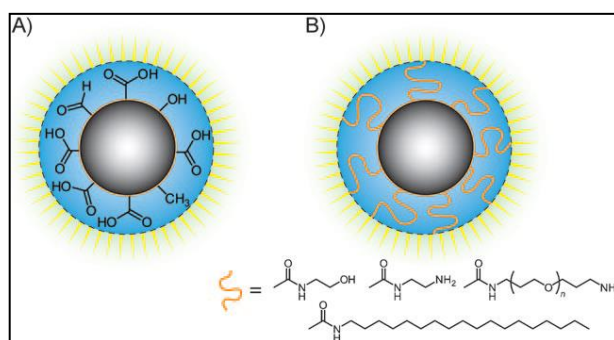
Uhlíkové tečky dispergované ve vodě, obecně v solventu, jsou koloidními systémy. Tedy lze zaprvé rozlišit mezi disperzní a dispergovanou fází. Dispersním prostředím je voda, dispergovanou fází uhlíkové tečky. Zadruhé, uhlíkové tečky spadají svou velikostí do koloidních rozměrů, tj. částice v rozmezí velikostí (d) $10^{-9} \text{ m} < d < 10^{-6} \text{ m}$. [41] Obecně je koloidní soustava stabilní, má-li dostatečně vysokou energetickou bariéru, kterou by musela překonat, aby se změnil její stabilní stav. energii potřebnou k přeskočení bariéry označujeme jako aktivační energii. Energetická bariéra je důsledkem souhry odpudivých a přitažlivých sil, které dávají dohromady křivku interakční energie (Obr. 11). První minimum na křivce zobrazuje koaguláty, které již od sebe nelze rozdělit. V maximu převládají odpudivé síly a soustava je koloidně stabilní. Druhé, tentokrát pouze lokální minimum, zobrazuje tvorbu flokulátů, kdy můžeme spojené částice zpětně od sebe oddělit. Na to, jestli se částice od sebe můžou oddělit či ne, má vliv výsledná síla interakce mezi nimi. [41]



Obr. 11 Křivka interakční energie v závislosti na oddalování dvou částic (zeleně) od sebe, s vyznačenou energetickou bariérou. [h]

Při uvažování koloidní stability je potřeba rozlišit, zda jsou uhlíkové tečky lyofobní nebo lyofilní (potažmo hydrofobní nebo hydrofilní). Rozlišení mezi těmito dvěma případy nám řekne mnohé o koloidní stabilitě, protože –fobní a –filní látky se ve své koloidní stabilitě značně liší, hydrofobní látky jsou termodynamicky nestabilní. Uhlíkové tečky jsou hydrofilní a je známo, že hydrofilní sloučeniny jsou termodynamicky stabilní ve vodném prostředí [41]. Tomuto faktu vděčí zejména funkčním skupinám, které se nacházejí na povrchu uhlíkových teček. Již jsem zmínil, že po přípravě se nachází na povrchu teček také skupiny obsahující kyslík, například karboxylová skupina [24], což způsobuje hydrofilitu celého systému. Karboxylová skupina je navíc schopna disociovat, čímž získá systém náboj. Toto také přispívá k celkové stabilitě systému. Co se týče rozpustnosti ve vodě v číslech, tak ta byla stanovena na 18 mg/dm³ pro systém o elementárním složení C 36,8 %; H 5,9 %; N 9,6 %; O 44,7 % (hmotnostní procenta) [12].

Další možností stabilizace uhlíkových teček je funkcionalizace povrchu teček. Buď elektrostaticky, nebo pomocí lyofilních (ochranných) koloidů. [41] Hydrofilní skupiny vážící se na povrch značně zlepšují dispergovatelnost a stabilitu C-dots [32]. Pro zajištění biostability uhlíkových teček se také využívá organických látek, jakou jsou oligomerní poly(ethylenglykol) (PEG) [27].



Obr. 12 (a) Uhlíkové tečky stabilizované skupinami obsahující kyslík a kyselý vodík. (b) Uhlíkové tečky modifikované lyofilními funkčními skupinami (ochrannými koloidy). [b]

Kdyby uhlíkové tečky na svém povrchu hydrofilní skupiny neobsahovaly, byly by hydrofobní tak jako je tomu u grafenu. To by znamenalo, že by ve vodě byly termodynamicky nestabilní, podléhaly by snadnou koagulaci a nevznikaly by samovolně. [41]

2.7.2 Chemická stabilita

IUPAC Gold Book definuje chemickou stabilitu jako termodynamickou vlastnost, kterou lze kvantitativně stanovit relativní molární standardní Gibbsovou energií $\Delta_r G^0$. [42]

Gibbsova energie, jinak také volná entalpie, je jedním ze čtyř základních termodynamických potenciálů. Vyjadřuje maximální reverzibilní práci, kterou může systém za izobaricko-izotermických podmínek vykonat [43,44].

$$G = H - TS \quad (1),$$

kde G Gibbsova energie

H entalpie

S entropie

T termodynamická teplota

Pro znaménko Gibbsovy energie platí [44]:

- $\Delta G < 0$... děj bude samovolný
- $\Delta G = 0$... systém je v rovnováze
- $\Delta G > 0$... děj nebude samovolný

Stabilní rovnovážný systém je charakterizován minimem potenciální energie, u dějů probíhajících za konstantní teploty a tlaku je to Gibbsova energie. Máme-li tedy více možných stavů jednoho systému, které se liší hodnotou Gibbsovy energie, pak nejstabilnější se jeví ten s nejmenší hodnotou Gibbsovy energie za izobaricko-izotermických podmínek. [44]

Další rovnicí, která umožňuje vyčíslit hodnotu Gibbsovy energie, je vztah mezi rovnovážnou konstantou a Gibbsovou energií (rovnice 2).

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{rovn} \quad (2),$$

kde $\Delta_r G^0$ standardní reakční Gibbsova energie

R univerzální plynová konstanta

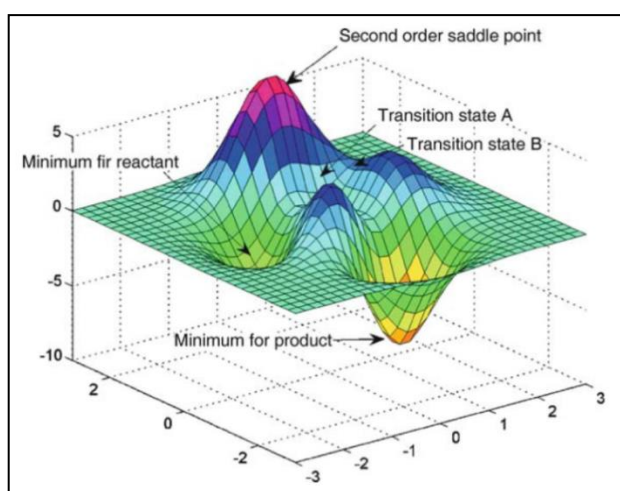
K rovnovážná konstanta

T termodynamická teplota

Čím je rovnovážná konstanta vyšší než 1, tím je systém respektive reakce posunuta na stranu produktů. [44]

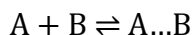
Pro shrnutí, obecně veličinou charakterizující stabilitu určité konformace molekuly (tj. geometrické uspořádání molekuly) je právě potenciální energie. Čím je potenciální energie menší, tím je molekula stabilnější. Gibbsova energie je jednou formou tohoto potenciálu, a to uvažujeme-li děje za konstantní teploty a tlaku.

Grafický průběh potenciální energie (Obr. 13) lze zpracovat plochou potenciální energie (PES). PES zobrazuje závislost energie molekuly jako funkci geometrie systému. Můžeme na ní rozlišit tři významné body, zaprvé minima na křivce, které označují termodynamicky nejstabilnější stavy. Zadruhé maxima na křivce a zatřetí sedlové body, které reprezentují tranzitní stavy. [43]



Obr. 13 Skutečná plocha potenciální energie. [1]

Pro naše účely je vhodné také nadefinovat si interakční energii. Je to energie, která přispívá k celkové energii systému a vyjadřuje jak silná je interakce mezi dvěma objekty. Čím větší interakční energie, tím je daná soustava stabilnější. Výpočet interakční energie je poměrně jednoduchý a vyjadřuje ho rovnice (3).



$$\Delta E_{int} = E(A \dots B) - [E(A) + E(B)] \quad (3),$$

kde ΔE_{int} interakční energie

$E(A \dots B)$ energie soustavy A...B (dimer)

$E(A)$ energie samotného systému A (monomer)

$E(B)$ energie samotného systému B (monomer).

Pro větší systémy platí vztah (4).

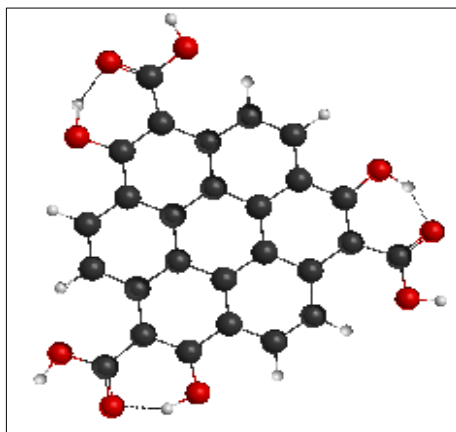
$$\Delta E_{int} = E(A_1, A_2, \dots, A_N) - \sum_{i=1}^N E(A_i) \quad (4)$$

Samotná interakční energie sestává z několika příspěvků, jsou to coulombická, polarizační, disperzní, repulzní interakce (5).

$$E = E_{coul.} + E_{pol.} + E_{disp.} + E_{rep.} \quad (5)$$

2.7.3 Aromatická stabilita

Již jsem zmiňoval, že určitý typ uhlíkových teček strukturně odpovídá konjugovanému systému (Obr. 14). V souvislosti s konjugovanými systémy jsou uvažovány zejména dva hlavní příspěvky, které zvyšují stabilitu chemických individuí. Zaprvé tvar systémů bez vnitřního pnutí a zadruhé mimořádná delokalizační energie. [45]

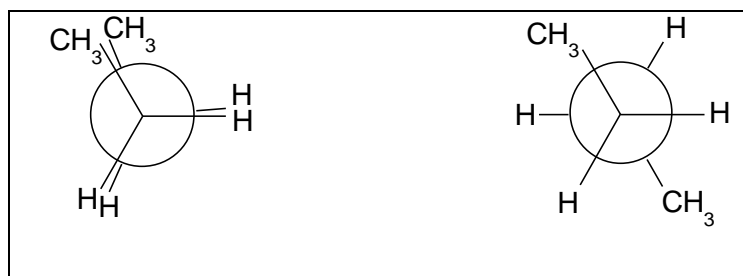


Obr. 14 Struktura uhlíkových teček, konjugovaný systém.

Mesomerním stavem označujeme stav molekuly, kdy vazba mezi dvěma atomy je tvořena σ vazbou a elektronovým π oblakem, který vznikl překryvem všech tří sousedních p orbitalů. Je to energeticky nejvýhodnější vztah molekuly. Poté dále definujeme mesomerní (také rezonanční, případně delokalizační) energii jako energii, kterou je nutno dodat, abychom přerušili současný překryv p orbitalů (zrušili mesomerní stav). Velikost delokalizační energie je pak míra konjugace systému. Čím je tato energie vyšší, tím je systém stabilnější. Koncept elektronové delokalizace tedy zvyšuje termodynamickou stabilitu a tendenci zachovat si strukturní tvar. [45]

Mimořádnou delokalizační energii si můžeme vyjasnit na molekule benzenu, na němž se nejčastěji vysvětluje problematika elektronové delokalizace. V benzenu se šest atomových orbitalů uhlíků C sp^2 vzájemně překrývá tak, že vzniká šest π -molekulových orbitalů rozprostřených přes celý cyklický skelet molekuly. Zde delokalizační energie vyjadřuje hodnotu energie o kterou je benzen stabilnější než hypotetický cyklohexatrien. Jinými slovy je to dodatečná stabilizace konjugovaného systému ve srovnání se sadou lokalizovaných π -vazeb [43,45].

Pnutí cyklických struktur také hraje roli ve stabilitě systémů. V zásadě uvažujeme Baeyerovo a Pitzerovo pnutí. Baeyerovo pnutí udává rozdíl mezi přirozeným valenčním úhlem sp^3 hybridizace u nasycených sloučenin a úhlem vynuceným geometrií daného cyklu. Pitzerovo pnutí souvisí s méně výhodnou konformací, která je vynucena cyklickou strukturou a opět souvisí spíše s nasycenými sloučeninami. Souvisí s nedostatkem volné otáčivosti atomů kolem vazeb, které zabraňuje přechodu na výhodnější konformaci. Maximální pnutí bývá u synperiplanární konformace, naopak antiperiplanární konformace bývá nejvýhodnější (Obr. 15). [45]



Obr. 15 Nalevo synperiplanární konformace alifatických uhlovodíků, napravo konformace antiperiplanární.

Stabilita z pohledu reaktivity je spojená s přítomností povrchových skupin. Častá je tvorba kovalentních vazeb skrze karboxy-skupinu [24].

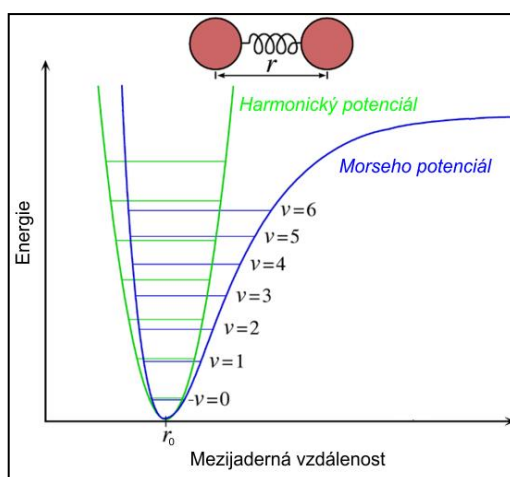
2.8 Molekulová mechanika

Existují dva základní přístupy, jak popsat chemické systémy. Tím prvním je kvantová chemie, která využívá řešení Schrödingerovy rovnice. Je to přístup výpočetně náročný, použitelný často jen pro systémy obsahující do stovky atomů. Molekulová mechanika (MM) je druhým základním přístupem, který je založen na řešení newtonovských rovnic. Tento přístup popisu systému uvažuje řadu zjednodušení, například neuvažování elektronické struktury.

Nicméně její výhodou je použitelnost pro velké biosystémy čítající až na tisíce atomů a studování chování systémů v rozpouštědle.

Molekulová mechanika je známá také jako „ball and springs theory“, v překladu „teorie koulí a pružin“. Vyplývá to ze zjednodušení, že atom je při výpočtech modelován jako samostatná kulička, která je charakterizovaná jejím poloměrem a nábojem umístěným v centru kuličky. Teorie pružin proto, že vazby jsou modelovány jako harmonické pružiny; sílu vazby nahrazujeme tuhostí pružiny. Tento přístup je aplikován proto, že je matematicky snadno aplikovatelný. Vše se realizuje tak, že se při výpočtech určitý atom popíše pomocí ATOMOVÉHO TYPU. Například pro program Gromacs se sp^2 uhlík v benzenu značí písmeny CA, atom kyslíku hydroxylové skupiny zase OH [46]. Z toho mj. vyplývá, že uhlík v karboxylové skupině a uhlík v benzenu nejsou při výpočtu ztotožnitelné, každý atomový typ je popsán různými parametry. Atomový typ se určí podle protonového čísla a typu chemické vazby, kterou je připoután k dalším atomům. Různým kovalentním vazbám se přiřazují vazebné délky r_0 a silová konstanta k . [47]

Z logiky věci vyplývá, že aproximujeme-li vazbu mezi atomy v molekule harmonickým potenciálem, nemůže molekulová mechanika ve své základní formě popsat disociaci ani vznik vazeb apod. (Obr. 16) To by se dalo vyřešit zavedením Morseho potenciálu [48] a průběh křivky potenciální energie by již neměl kvadratický průběh.



Obr. 16 Průběh harmonického a Morseho potenciálu. Aproximace MM harmonickým potenciálem je vhodná proto, že dobře popisuje energie v minimu. Zavedením Morseho potenciálu namísto potenciálu harmonického potenciálu lze popsat disociaci vazeb. [h]

2.8.1 Teorie silového pole

V molekulové mechanice se často setkáváme s pojmem force field, do češtiny přeloženým jako silové pole. Silové pole vyjadřuje kompletní popis interakcí, ke kterým mezi atomy a molekulami dochází. Silové pole dávají dohromady jednak potenciálové funkce (vazebné a nevazebné) a jednak sada parametrů. Parametry se získávají buď z experimentů (RTG difrakce, NMR, ...) nebo z kvantových výpočtů. Například náboje se získávají ab-initio výpočty. Název silové pole patrně vychází z toho, že derivací energie získáme sílu (6).

$$F = - \frac{\partial E(r)}{\partial(r)} \quad (6)$$

Správně zvolené silové pole je klíčové pro dosažení reálných a přesných výsledků. Různá silová pole jsou navržena pro různé účely, a čím jsou systémy větší, tím jsou silová pole jednodušší. Příkladem budiž silové pole MM2, které se používá pro konformační analýzu cukrů, OPLS pro simulace v solventu, CHARMM pro malé molekuly apod. (viz Tabulka 1). [47,49]

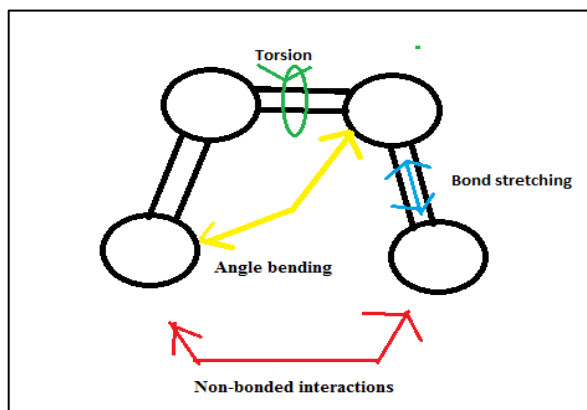
Tabulka 1: Nejznámější silová pole a jejich oblast působnosti¹

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

Molekulová mechanika tedy charakterizuje molekuly pomocí potenciální energie. Potenciální energie při výpočtech metodami molekulové mechaniky je funkcí vzájemné polohy jader. Při výpočtech je potenciální energie sestavena jako rozvoj vazebných a nevazebných interakcí molekuly (Obr. 17), mluvíme o aditivním modelu (rovnice 7, 8, 9). Mezi vazebné interakce patří energie pnutí vazby (10a), energie deformace úhlu (10b) a energie rotace vazeb neboli

¹ Informace získány na příslušných webových stránkách programových balíků či programů, které tato silová pole používají.

torzního úhlu (11). Mezi ne vazebné členy patří Coulombova elektrostatická interakce (12) a van der Waalsova interakce a sterická repulze (13). [47]



Obr. 17 Interakce uvažované v teorii silového pole.

$$E = f(R) = E_{covalent} + E_{noncovalent} \quad (7)$$

$$E_{covalent} = E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion} \quad (8)$$

$$E_{noncovalent} = E_{wdw} + E_{coulomb} \quad (9)$$

$$E_b = \frac{k_r}{2}(r - r_0)^2 \quad E_a = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2 \quad (10a,b),$$

k_r a k_θ jsou konstanty udávající tuhost pružiny, r je vazebná vzdálenost, θ je vazebný úhel.

$$E_t = \frac{k_t}{2}[1 + \cos(n\theta - \theta_0)] \quad (11),$$

k_t je konstanta udávající torzi, θ je fázový posun a n je perioda.

$$E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (12),$$

ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r je relativní permitivita, q_i a q_j jsou náboje a r_{ij} udává vzdálenost atomů.

$$E_{vdw} = -2\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 + \epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} \quad (13),$$

ϵ_{ij} udává nejmenší energii, kterou může daná dvojice atomů na sebe působit, σ_{ij} je vzdálenost, v níž na sebe atomy začínají silově působit.

Rovnice se liší v závislosti na tom, jaké silové pole používáme. [47]

2.9 Molekulová dynamika

Molekulová dynamika je dalším přístupem, který nám posloužil k zodpovězení naší otázky stability uhlíkových teček. Jak název napovídá, molekulová dynamika (MD) sleduje pohyb molekul a zaznamenává vývoj fyzikálních veličin v čase. Jinými slovy molekulová dynamika simuluje klasický pohyb atomů v daném silovém poli. Klasická molekulová dynamika (dále jen molekulová dynamika) je metoda, kde se numericky řeší diferenciální pohybové rovnice za účelem popisu vývoje studovaného souboru částic v čase, dochází k integraci Newtonovských pohybových. Je tedy založena na MOLEKULOVÉ MECHANICE. [47,49,50]

Průběh dynamiky spočívá ve zjišťování potenciálů a počítání jejich první derivace, tedy sil (rovnice 14) v jednom kroku. Potom je nutné potenciální energii systému znovu vypočítat vzhledem k nové geometrii molekuly a umožnit tak, aby systém postoupil na své trajektorii o další krok. Toto činí asi 95 % výpočetního času.

$$m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = - \frac{\partial E}{\partial r} \quad (14),$$

kde E ... potenciální energie

r ... souřadnice všech částic

t ... čas

m ... hmotnost.

Ted' by bylo vhodné vyjasnit si základní pojmy a parametry. Při simulacích metodou molekulové dynamiky se nejprve nastaví počáteční konfigurace (souřadnice). Dále jsou generovány rychlosti všech částic na základě Maxwell-Boltzmannova rozdělení tak, aby korespondovaly s rozložením teploty ve studované soustavě. Toto je důležité, chceme-li jednoduše zajistit konstantní teplotu při výpočtech. Častým případem pro molekulově dynamické výpočty je zavedení PERIODICKÝCH OKRAJOVÝCH PODMÍNEK, které výrazně přiblíží výpočty reálnému prostředí. Realizuje se to umístováním studovaných systémů do symetrických boxů, které jsou donekonečna obklopeny ve všech souřadnicích translací vytvořenými obrazy samy sebe. Když tedy atom opustí box, vrátí se z opačné strany do stejného boxu. Využíváme přitom tzv. konvenci nejbližšího obrazu a počítáme vždy interakce mezi nejbližšími neekvivalentními sousedy. Tato aproximace umožňuje uchopit problémy čítající desítky tisíc atomů. Co také umožní zjednodušit výsledky je zanedbání krátkodosahových interakcí mezi částicemi vzdálenými od sebe více než určitá hranice. Tomuto se říká CUT-OFF. [49]

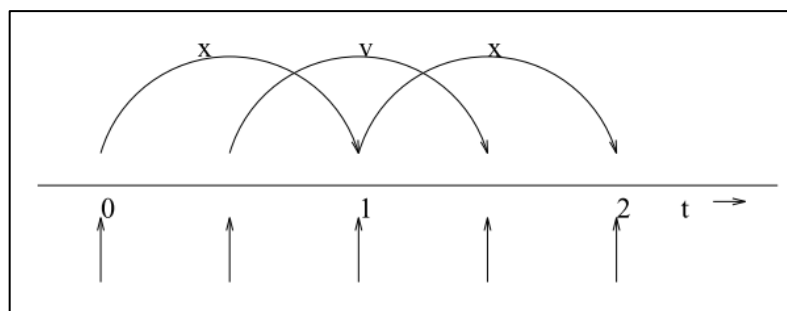
V neposlední řadě si člověk musí před spuštěním dynamik rozmyslet, za jakých podmínek chce děje zkoumat. Jestli chce studovat mikrokanonický (NVE^2), kanonický (NVT), nebo grand-kanonický soubor (μVT). Konstantní počet částic si nastavím ručně, konstantní objem zavedením boxu. Pro udržení konstantního tlaku a teploty se používají barostat, respektive termostat. Pro udržení konstantní teploty je typický BERENDSENŮV TERMOSTAT. Je to algoritmus, který škáluje rychlosti částic, aby teplota zůstala při simulacích konstantní. Udrží teplotu tak, že teplotní odchylka klesá s konstantou τ (rovnice 15). Dále je znám také tzv. V-RESCALE TERMOSTAT, který je v podstatě Berendsenův termostat s úpravami, které zajišťují správnou distribuci kinetické energie. Tím na rozdíl od Berendsenova termostatu získáváme skutečně kanonický soubor. Pro udržení konstantního tlaku volíme často Berendsenův barostat. Souřadnice i velikost boxu se udržuje v každém kroku, jinak je algoritmus podobný tomu jako při udržování konstantní teploty. [47]

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (15),$$

Při molekulově dynamických simulacích je také nutno nastavit integrační čas, délku simulace a také algoritmus, kterým se integrují Newtonovy pohybové rovnice. INTEGRAČNÍ ČAS je doba, za kterou je vyhodnocena změna potenciálu, typicky bývá nastaven na 1 až 2 fs. Volba doby integračního kroku je taková, že musí být kratší než čas nejrychlejších pohybů molekuly, typicky 1/10 nejrychlejšího vibračního pohybu. DÉLKA SIMULACE by měla být nastavena tak, aby pokryla studovaný proces, s čímž bývá někdy problém. Naopak je třeba si uvědomit, že s rostoucí délkou simulace se akumulují chyby. Volba INTEGRAČNÍHO ALGORITMU taktéž ovlivňuje chod dynamiky, zejména rychlost a přesnost. Defaultně bývá nastaven leap-frog algoritmus, který také využíváme v této bakalářské práci. V překladu je to algoritmus skákající žáby³ (Obr. 18). Jinak je to modifikace Verletova algoritmu a typ přeskokového algoritmu. Rychlosti zde přeskakují jednotlivé kroky a jsou známy až v času $t+\Delta t$. Jeho výhodou je, že neobsahuje rozdíl dvou velkých čísel. [49,50]

² V závorkách jsou uvedeny veličiny, které jsou v průběhu dynamik konstantní.

³ Pro zajímavost je to také název pro oblíbenou dětskou hru, kde se děti navzájem přeskakují přes sebe.



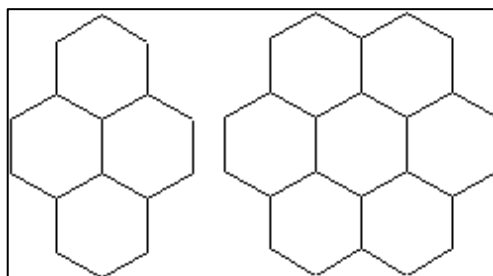
Obr. 18 Leap-frog integrační metoda. Lze vidět typické „přeskakování“ údajů o rychlostech a pozicích atomů. [ch]

Co se týká přesnosti výpočtů, je třeba si uvědomit, že většina molekulově dynamických simulací používá k popisu vazebných interakcí kvadratické potenciály, což neodpovídá skutečnosti. Musíme i vzít v potaz, že mikrosvět je kvantový a molekulová dynamika založená na molekulové mechanice kvantové efekty neuvažuje. Také je problémem délka simulace, protože při časovém kroku 1 až 2 fs je velmi obtížné při počítání velkých systémů udělat více než milion kroků, naštěstí tento problém částečně zvládají tzv. superpočítače. [49]

3. Metodika

3.1 Modelové struktury

V rámci bakalářské práce byly jako modelové struktury reprezentující uhlíkové tečky zvoleny struktury pyrenu a koronenu (viz Obr. 19). Vychází se tedy z těch studií, kde byly uhlíkové tečky připraveny a charakterizovány jako systémy obsahující uhlíky v sp^2 hybridizaci (graphene quantum dots). Dalším důvodem, proč právě tyto struktury je fakt, že jako původ fluorescence řada studií uvádí právě samotné sp^2 nanodomény [51]. Proto je důležité prozkoumat a porozumět jejich stabilitě. A to byl i náš cíl, určit stabilitu uhlíkových teček metodami molekulové mechaniky.

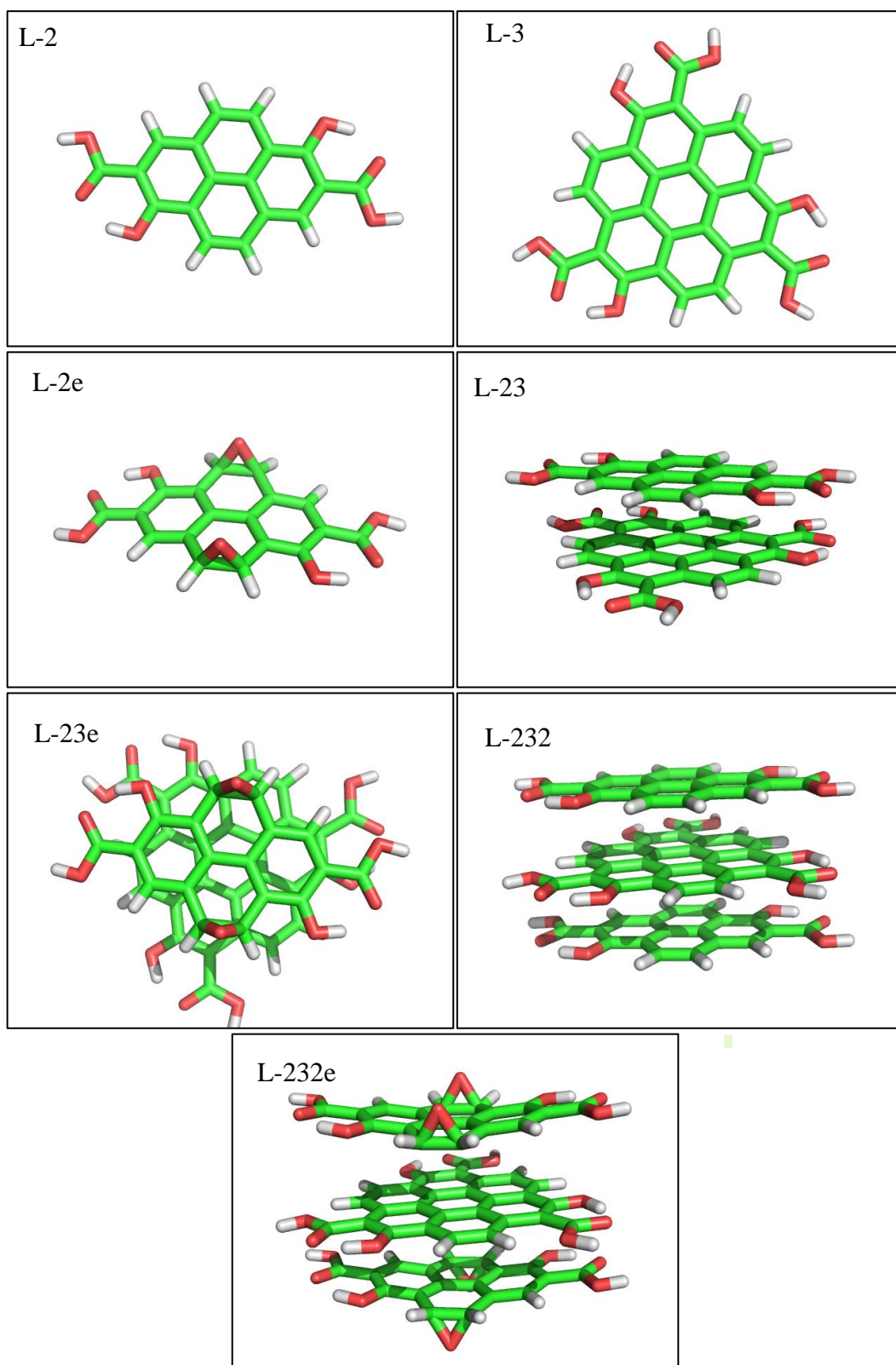


Obr. 19 Základní skelety modelu použitý pro studium stability uhlíkových teček. Nalevo pyren, napravo koronen.

Studovali jsme stabilitu vícevrstevného modelu uhlíkových teček, a to dvojvrstvy a trojvrstvy. Na hrany byly umístěny karboxy-, hydroxy- a epoxy- funkční skupiny, což také vyplývá z experimentálních příprav uhlíkových teček, kde jsou tyto skupiny přítomny. Tabulka 2 uvádí studované struktury, které jsou také uvedeny na Obr. 20.

Tabulka 2: Modelové struktury používané ve výpočtech

Zkratka	Kombinace
L-2	Pyren s OH a COOH skupinami
L-3	Koronen s OH a COOH skupinami
L-2e	Pyren s OH, COOH a epoxy- skupinami
L-23	Dvojvrstevný model; kombinace L-2 a L-3
L-23e	Dvojvrstevný model; kombinace L-2e a L-3
L-232	Trojvrstevný model; kombinace L-2 a L-3 a L-2
L-232e	Trojvrstevný model; kombinace L-2e a L-3 a L-2e



Obr. 20 Modelové struktury používané při výpočtech. Základní skelet je buď koronen nebo pyren. Na okrajích se nachází funkční skupiny (epoxy, karboxy či hydroxy skupiny).

3.2 Simulace pro určení stability všech našich modelů

K řešení naší problematiky jsme použili programový balíku Gromacs⁴ verze 4.5.1. [52], veškeré výpočty založené na molekulové mechanice jsme prováděli právě v něm a v silovém poli OPLS⁵. Silové pole OPLS námi bylo vybráno proto, že jsme prováděli výpočty také ve vodném prostředí. Ke kvantifikaci posloužily hodnoty interakčních energií a analýza vzájemného otáčení a posunu dvoj- a trojvrstev. Výpočty byly prováděny jak ve vakuu, tak ve vodném prostředí. Nicméně společně mají, že jak simulace ve vakuu, tak i ty ve vodním prostředí byly prováděny v kubickém boxu mající rozměry 5×5×5 nanometrů. Jako model vody jsme použili explicitní třibodový model SPCE/E.

Tabulka 3: Parametry třibodových modelů vody a porovnání s jinými modely [53]

Model	σ [Å]	ϵ [kJ/mol]	r (OH) [Å]	q (O)	q (H)	HOH [°]
TIP3P	3,151	0,636	0,9572	+0,4170	-0,8340	104,52
SPC	3,166	0,650	1,0000	+0,4100	-0,8200	109,47
SPC/E	3,166	0,650	1,0000	+0,4238	-0,8476	109,47

ϵ, σ ... Lennard-Jonesovy parametry

Integrační krok pro všechny simulace byl stanoven na 2 fs, k integraci pohybových rovnic byl použit leap-frog algoritmus. Celková délka simulací byla 20 ns pro kratší běhy, provedli jsme také tzv. stability runs, které měly 100 ns. Rychlosti a souřadnice byly vypisovány každých 500 kroků. Simulace byly prováděny v isobaricko-isotermickém souboru (NpT).

Tlak byl škálován isotropicky, udržován na tlaku 1 atm za použití Berendsenova barostatu. K udržení konstantní teploty 300 K byl použit v-rescale termostat.

Studován byl také vliv rozložení náboje na uhlíkových tečkách. Jeho rozložení na modelových strukturách bylo určeno dvěma způsoby. V prvním způsobu jsme nábojové rozložení vypočetli v programu Gaussian single-point výpočtem, metodou Hartree-Focka (HF/6-31G*). Druhým způsobem bylo lokalizování nábojů pouze na funkčních skupinách, kdy se hodnoty nábojů přibližně stanovily vycházejíce z hodnot vypočtených prvním způsobem.

⁴ GROMACS je zkratka pro Groningen Machine for Chemical Simulations. Tento program byl a je vyvíjen skupinou vědců na univerzitě v Groningenu. Je to všestranný programový balík provádějící molekulově dynamické výpočty. [47]

⁵ Název silového pole vychází anglického Optimized Potentials for Liquid Simulations.

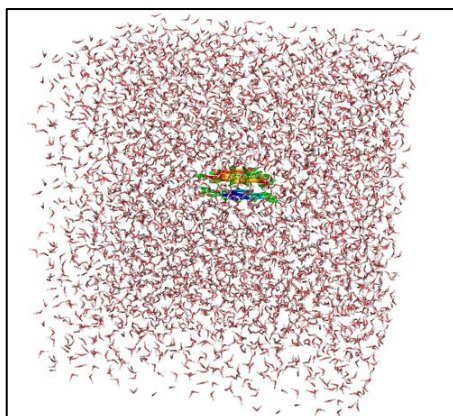
Pro zobrazování simulací jsem poté používal vizualizační program VMD, pro tvorbu obrázků pak PYMOL.

3.2.1 Procedura k získání hodnot interakční energie

Startovní struktury jsme převzali z práce, kde byly použity pro studium absorpčních spekter uhlíkových teček [54], jako soubory typu .xyz. Proto, abychom mohli vytvořit topologii, jsme museli znát rozložení náboje v molekule. To jsme určili jednoduchým single-point výpočtem. K výpočtu jsme použili právě souřadnice struktur, které nám byly poskytnuty. Abychom z výstupu získali náboje nutné pro výpočet a vložili je do topologie, použili jsme nástroj antechamber, kterým jsme efektivně „vytáhli“ z výstupu RESP náboje. Navíc jsme získali konektivitu mezi jednotlivými atomy. Topologii jsme nakonec vytvořili pomocí nástroje pdb2gmx, kterým se také vytvořila vstupní geometrie k výpočtu ve formátu .gro. Modelovou strukturu jsme poté umístili a vycentrovali do kubického boxu o rozměrech 5×5×5 nm.

Po nastavení parametrů jsme spustili jednotlivé 3 typy výpočtů. Prvním byl výpočet s náboji vypočtenými single-point výpočtem a s opsl parametry pro uhlíkový atom skeletu. Zadruhé byly náboje vypočteny také single-point výpočtem, ale pro uhlíkové atomy skeletu byly použity Chang&Steele parametry [55]. Třetí způsob výpočtů byl s náboji lokalizovanými pouze na funkčních skupinách a s Chang&Steele parametry pro uhlíkové atomy skeletu (viz příloha).

Výpočty ve vodném prostředí jsou důležité proto, že lépe vystihují reálné prostředí než výpočty ve vakuu. Při výpočtech ve vodném prostředí jsme k zasolvování boxu s uhlíkovými tečkami vodou, respektive tříbodovým modelem vody SPC/E (viz Obr. 21), použili nástroj genbox.



Obr. 21 Model uhlíkové tečky L-23 umístěn a vycentrován v boxu 5×5×5 nm, který je solvatován molekulami vody.

3.3 PMF

Jinou cestou, kterou jsme určovali stability dvojrstev ve vodném prostředí, byl potenciál středních sil PMF (z anglického potential of mean force). Je to potenciál, který nám dává informace, jak se mění energie systému jako funkce určitého parametru reakční koordináty. V našem případě, jak se mění energie při odtahování struktur (vrstev) od sebe, parametrem je tedy vzdálenost mezi dvěma strukturami. Tento potenciál se získá integrací středních sil z průběhu dynamiky. PMF simulace byly provedeny pouze pro strukturu L-23_solv. [47]

Postup, který jsme použili, vychází z práce, kde byla studována stabilita mezi dvěma vrstvami grafenu [56]. Postupovali jsme tak, že jsme si nejprve připravili vstupní topologie a trajektorie a to tak, že jsme struktury od sebe vzdalovali v z-ové složce postupně o 0,04 nm. Celkem tedy byla vzdálenost mezi strukturami v rozmezí vzdálenosti od 0,3–1,58 nm. Po přípravě byly spuštěny NpT dynamiky (stejný počet částic; konstantní teplota 300 K; tlak 1,0 bar), kde byla hlavním úkolem ekvibrace vody v boxu (opět 5×5×5 nm). To znamená, že vše krom molekul vody bylo zakonstrainováno. Po proběhnutí těchto dynamik byly použity předchozí výstupy s již ekvilibrovanými molekulami vody, byla sjednocena velikost boxu pro všechny vzdálenosti struktur od sebe a spuštěny tentokrát NVT dynamiky (stejný počet částic, stejný objem boxu a konstantní teplota). Při těchto NVT dynamikách byla zakonstrainována spodní struktura pyrenu a jeden atom koronenu. Pro oba typy dynamik platí, že funkční skupiny i SPC/E model molekul vody byly popsány force-field parametry OPLS, uhlíkové atomy skeletu opět Chang and Steele parametry.

Z provedených simulací se vzaly hodnoty síly působící při odtahování struktur od sebe, určila se střední síla. Toto bylo provedeno opět pro vzdálenosti struktur od sebe v rozmezí od 0,3–1,58 nm v z-ovém směru. Sestavil se graf a integrací (trapezoidální metodou) byl určen potenciál středních sil.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Interakční energie

K určení stability uhlíkových teček ve vakuu jsme použili výpočty interakční energie podle rovnice (3).

$$\Delta E_{int} = E(A \dots B) - [E(A) + E(B)] \quad (3),$$

kde interakční energie představuje rozdíl mezi energií dimeru a dvou monomerů pro dvouvrstevný model. Interakční energie byly určeny ze zprůměrovaných energií z průběhu celé dynamiky vyjma úvodních 1000 kroků. Provedli jsme také výpočty stability takového trimeru, kde interakční energie představuje odlepení jedné vrstvy od trimeru.

Interakční energie byly spočítány pro tři typy výpočtů, které se liší v těchto parametrech:

- a) Rozložení náboje ve strukturách tak, jak byly vypočteny single-point výpočtem metodou Hartree-Focka HF/6-31G*, dále pak pomocí balíku RESP, který fituje elektrostatický potenciál na struktury;
VDW parametry pro uhlíkové atomy skeletu: sigma = 0,355 nm, epsilon = 0,293 kJ/mol, které vychází z oplis force-fieldu.
- b) Rozložení náboje ve strukturách tak, jak byly vypočteny single-point výpočtem metodou Hartree-Focka HF/6-31G*, dále pak pomocí balíku RESP, který fituje elektrostatický potenciál na struktury;
VDW parametry pro uhlíkové atomy skeletu: sigma = 0,340 nm, epsilon = 0,230 kJ/mol, Chang&Steele parametry, které jsou vhodnější pro modelování uhlíkových nanostruktur.
- c) Náboje jsou lokalizovány na funkčních skupinách, jejich určení bylo založeno na podobném principu jako a) a b);
VDW parametry pro uhlíkové atomy skeletu: sigma = 0,340 nm, epsilon = 0,230 kJ/mol, Chang&Steele parametry, které jsou vhodnější pro modelování uhlíkových nanostruktur. (VdW parametry Cheng a Steeleho byly parametrizovány na interakci organických molekul s povrchem grafitu a předpokládáme, že jsou vhodnější i pro simulace s grafenem [55].)

Výsledky interakčních energií jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Interakční energie struktur

SYSTÉM	E_{int} [kJ/mol] a)	E_{int} [kJ/mol] b)	E_{int} [kJ/mol] c)	E_{int} [kJ/mol] QM [54]
L-23	-83,64	-69,03	-72,49	-127,61
L-232	-86,92	-72,66	-76,58	-132,63
L-23e	-85,85	-69,94	-71,84	-124,27
L-232e	-91,37	-74,96	-76,78	-128,45

Z tabulky je zřejmé, že se námi získané výsledky interakčních energií metodami molekulové mechaniky zřetelně liší od těch, které byly vypočteny metodami kvantové chemie. Tento rozdíl přikládáme tomu, že OPLS parametry pro MD simulace jsou parametrizovány na simulace ve solvovaném prostředí. Tudíž nejsou úplně srovnatelné s QM výpočty. Nicméně i tak značný rozdíl v interakčních energiích mezi QM a MM je zajímavý a stojí za další výzkum. Avšak parametrizace force fieldu je komplexní záležitost a je nad rámec této bakalářské práce.

Také lze vyzorovat, že výpočty, kde jsme použili oplis parametry k popisu uhlíkových atomů skeletu se zřetelně liší od těch, kde k popisu uhlíků skeletu byly použity Chang&Steele parametry. Takovéto použití oplis parametrů je tedy nesprávné a zatěžují výsledky značnou chybou.

4.2 Analýza vzájemného otáčení struktur

Dále jsme analyzovali, jak se vzájemně struktury v multivrstevném modelu ovlivňují. Jak se vůči sobě natácejí a posunují. K samotné analýze jsme použili program Microsoft Excel. K uchopení problému vzájemného natáčení uhlíkových teček v multivrstevném modelu jsme pracovali s vektory. Provedli jsme molekulově dynamické výpočty a poté jsme v každé struktuře našli vektor a zjišťovali jsme velikost úhlu dvou vektorů v prostoru a v čase.

Ke zjištění velikosti úhlů v prostoru slouží skalární součin (viz rovnice 17, 18)

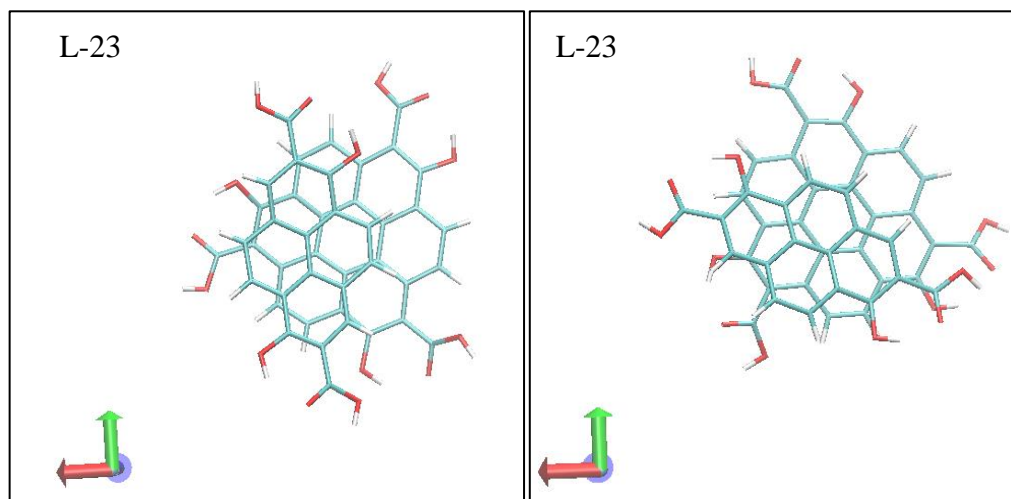
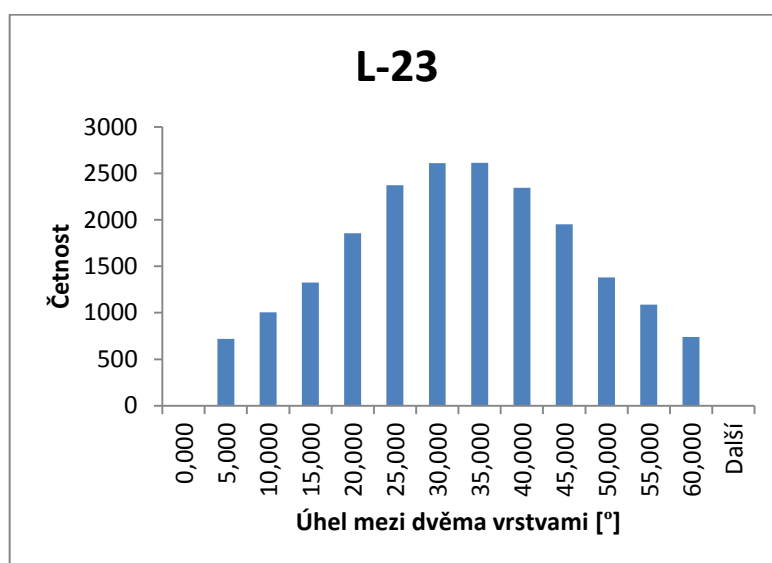
$$\cos \alpha = \frac{u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3}{\sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \cdot \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}} \quad (17),$$

$$\alpha = \arccos \left(\frac{u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3}{\sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \cdot \sqrt{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}} \right) \quad (18),$$

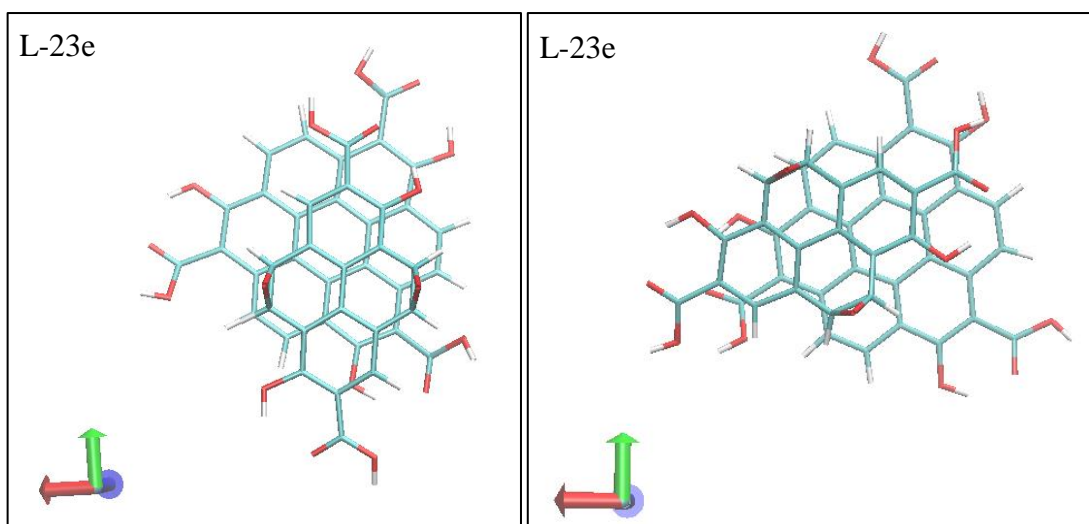
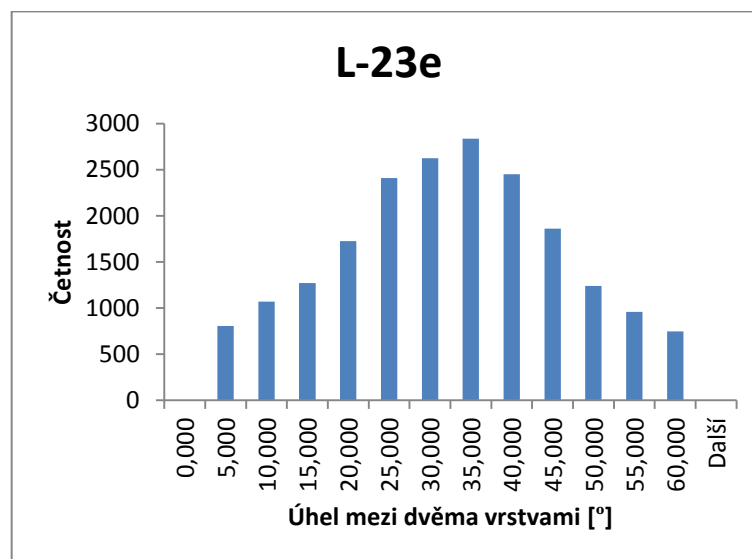
kde α je hledaný úhel, $u_{1,2,3}$ respektive $v_{1,2,3}$ jsou souřadnice vektoru u respektive v .

Vstupní geometrie je uvedena na Obr. 22, uvažované vektory jsou zde také vyznačeny. Takovéto vektory byly uvažovány ve všech našich simulacích. Analýza byla provedena jak pro simulace ve vakuu, tak i v solventu.

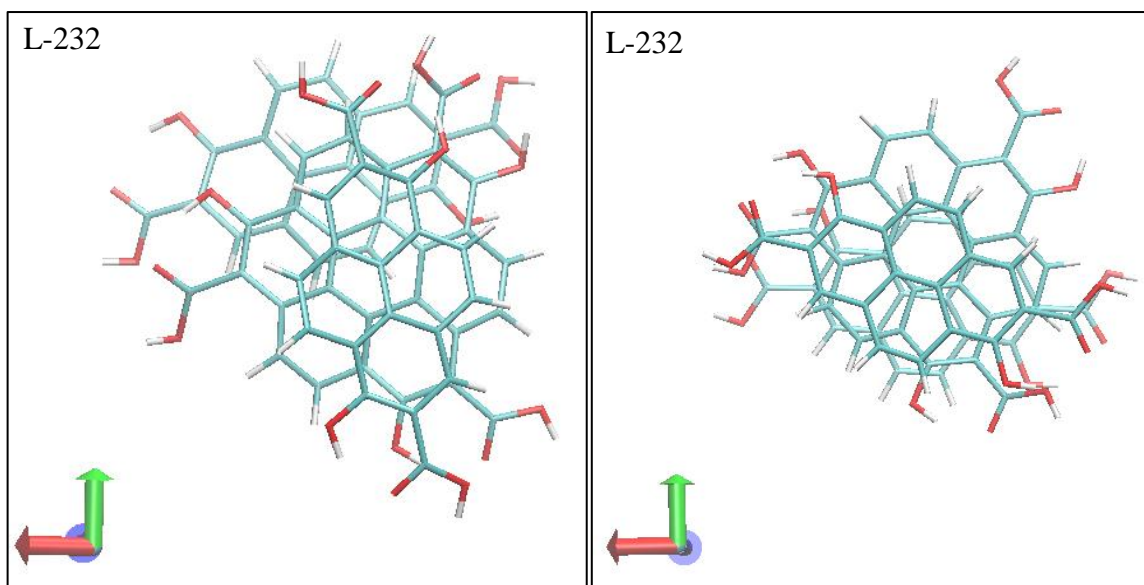
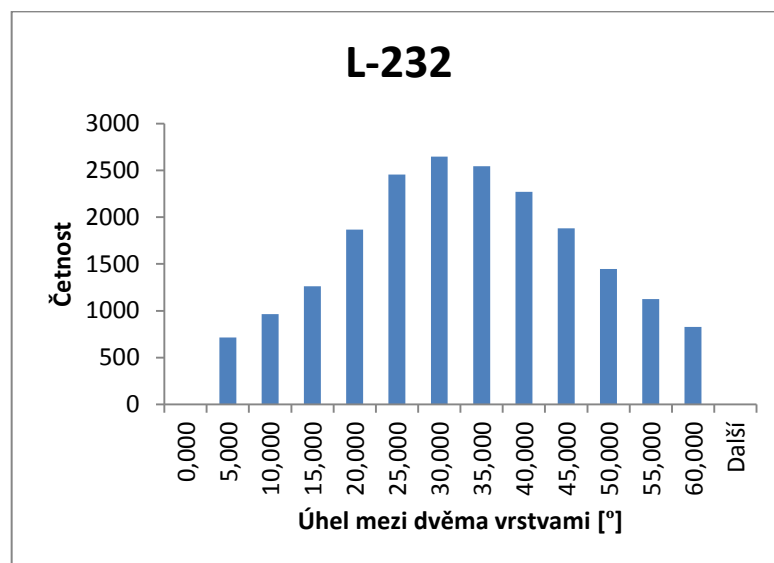
V grafech vykreslujeme pouze interval úhlů 0–60 °. Důvodem je to, že struktury vykazují symetrii. To znamená, že kdybychom v grafech vypisovali úhly 0–180 °, graf by se pouze periodicky opakoval a nedal by nám další informace. Preferované stavy, úhly mezi dvěma vrstvami jeví se jako nejstabilnější, jsou znázorněny na grafech **A, B, C, D**.



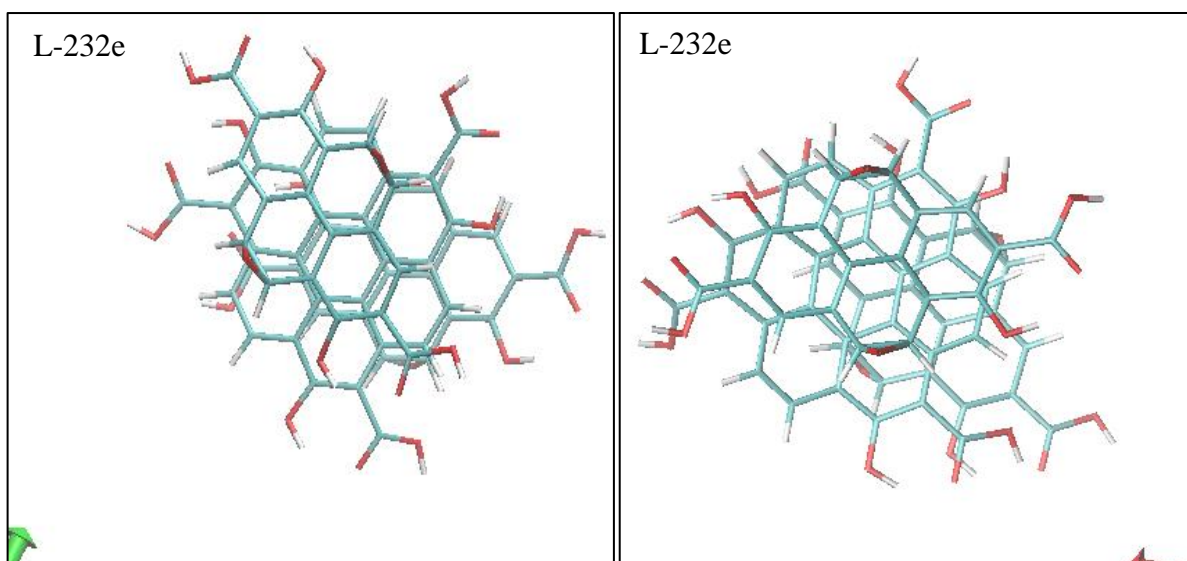
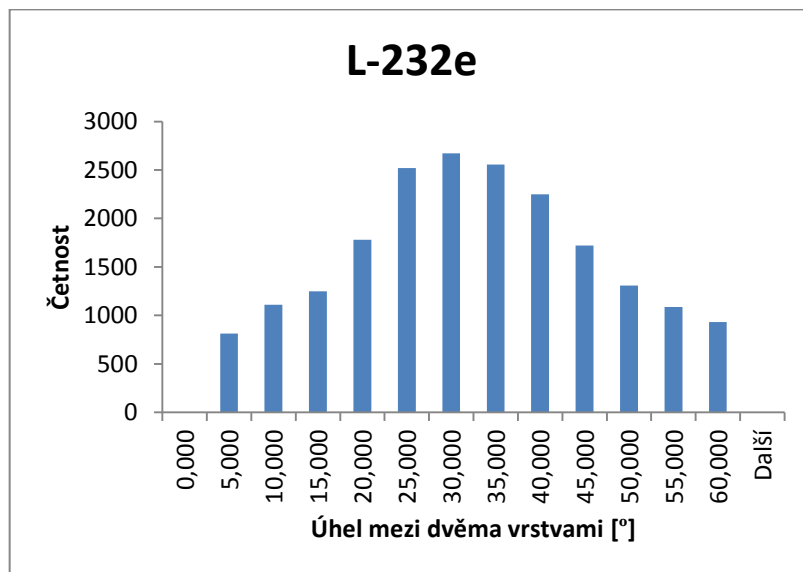
Graf A: Graf četností preferovaných konformací vyjádřený velikostí úhlů mezi dvěma vektory pro výpočty ve vakuu. Pod grafem jsou také obrázky nejvíce četných konfigurací (obrázky nalevo) a nejméně četných konfigurací (obrázky napravo). Model L-23, náboje lokalizovány na funkčních skupinách. Vektory, které byly použity k analýze, jsou vyznačeny na Obr. 22.



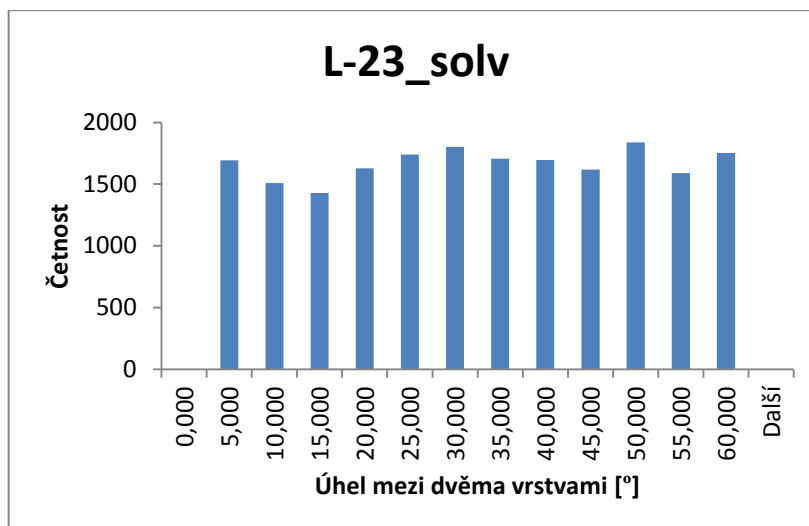
Graf B: Graf četností preferovaných konformací vyjádřený velikostí úhlů mezi dvěma vektory pro výpočty ve vakuu. Pod grafem jsou také obrázky nejvíce četných konfigurací (obrázky nalevo) a nejméně četných konfigurací (obrázky napravo). Model L-23e, náboje lokalizovány na funkčních skupinách. Vektory, které byly použity k analýze, jsou vyznačeny na Obr. 22.



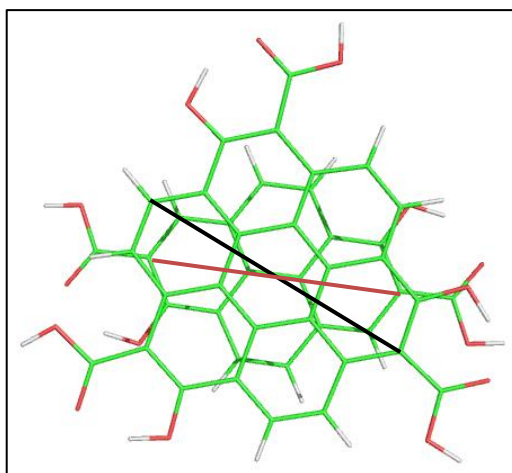
Graf C: Graf četností preferovaných konformací vyjádřený velikostí úhlů mezi dvěma vektory pro výpočty ve vakuu. Pod grafem jsou také obrázky nejvíce četných konfigurací (obrázky nalevo) a nejméně četných konfigurací (obrázky napravo). Model L-232, náboje lokalizovány na funkčních skupinách. Vektory, které byly použity k analýze, jsou vyznačeny na Obr. 22. Vzájemné natáčení vrstev bylo analyzováno mezi první a druhou vrstvou tak, jak lze vidět na obrázku.



Graf D: Graf četností preferovaných konformací vyjádřený velikostí úhlů mezi dvěma vektory pro výpočty ve vakuu. Pod grafem jsou také obrázky nejvíce četných konfigurací (obrázky nalevo) a nejméně četných konfigurací (obrázky napravo). Model L-23, náboje lokalizovány na funkčních skupinách. Vektory, které byly použity k analýze, jsou vyznačeny na Obr. 22. Vzájemné natáčení vrstev bylo analyzováno mezi první a druhou vrstvou tak, jak lze vidět na obrázku.



Graf E: Graf četnosti preferovaných konformací vyjádřený velikostí úhlů mezi dvěma vektory pro výpočet v solventu. Náboje lokalizovány na funkčních skupinách. Vektory jsou vyznačeny na Obr. 22. Lze vidět, že ubývá četnost výhradně preferovaných konformací.



Obr. 22 Vstupní geometrie, ke které je uvažována jak analýza vzájemného otáčení struktur, tak analýza vzájemného posunu struktur. Černě a červeně jsou znázorněny vektory, které byly uvažovány při analýze.

POZNÁMKA: V ideálně prosamplované MD lze rozdíl Gibbsovy energie mezi dvěma stavy určit podle rovnice (19)

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \quad (19),$$

kde ΔG ... rozdíl Gibbsovy energie, R ...univerzální plynová konstanta, $p_{1,2}$...populace nejméně četného a nejčetnějšího stavu.

Jako příklad si uveďme model L-23, další vypočtené Gibbsovy energie nalezneme v tabulce 5.

$$\Delta G = \frac{-8,3144598 \cdot 300 \cdot \ln\left(\frac{719}{2612}\right)}{1000} = 3,22 \text{ kJ/mol}$$

Tabulka 5: Rozdíly Gibbsovy energie pro studované modely, které byly určeny na základě rovnice 19.

SYSTÉM	ΔG [kJ/mol]
L-232e (1. a 2. vrstva)	2,97
L-23	3,22
L-232 (1. a 2. vrstva)	3,27
L-23e	3,32

Z dat jednoznačně vyplývá, že v průběhu dynamiky struktury vzájemně zaujímaly jedny konfigurace častěji, jiné častěji méně, což lze vidět na grafech A–E. Jako příklad si uveďme model dvouvrstevný model L-23. Na grafu vidíme, že s největší četností struktury mezi sebou zaujímají takovou polohu, kdy definované vektory mezi sebou zaujímají úhly 30–40 °. Z tohoto vyplývá, že takováto vzájemná poloha struktur je pro model L-23 je nejstabilnější. Naopak nejméně stabilní jsou ty vzájemné polohy, při kterých definované vektory svírají 5–10 °. Tyto polohy jsou nejméně stabilní. Když se podíváme na další modely, průběhy grafů jsou velmi podobné.

Proč jsou právě konfigurace, kde struktury (vektory) mezi sebou zaujímají natočení 90–95 °, je patrné z obrázků pod dílčími grafy. Nalevo jsou nejstabilnější vidět nejstabilnější polohy, nalevo polohy nejméně stabilní. Lze vyzorovat, že nejstabilnější jsou uhlíkové tečky právě tehdy, když mají takové ideální rozložení, že dochází k minimalizaci kontaktu funkčních skupin, na kterých jsou lokalizovány náboje. Uhlíky jednotlivých vrstev jsou naopak k sobě Van der Waalsovsky přitahovány. Když se naopak podíváme na obrázky napravo, lze si všimnout blízkých kontaktů funkčních skupin jedné a druhé vrstvy. Náboje se odpuzují, přičemž způsobují nestabilitu těchto konformací.

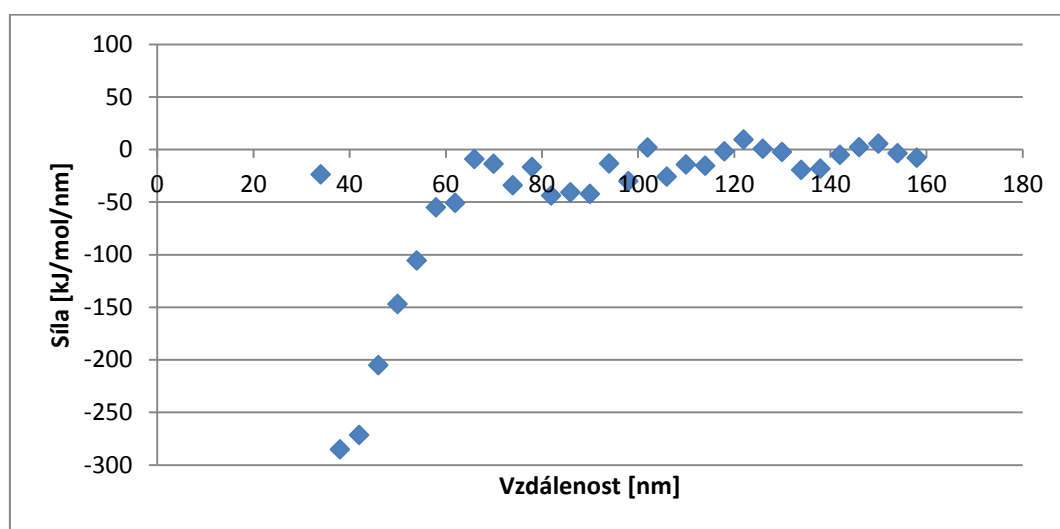
V grafu E lze vidět model L_23_solv, tedy model uhlíkových teček ve vodném prostředí. Při výpočtech ve vodném prostředí podobný trend jako při výpočtech ve vakuu vidět není. Souvisí to s tím, že uhlíkové tečky interagují také s vodným prostředím, které částečně smývá rozdíly mezi nejstabilnějšími konfiguracemi. Podobné závislosti vyšly i pro ostatní modely, četnosti poloh jsou srovnatelné, nejsou pozorovatelná žádná výrazná maxima.

Z hodnot rozdílu Gibbsovy energie uvedených v tabulce 5 můžeme s jistou rezervou určit tendenci vrstev vzájemně rotovat. Čím větší hodnota Gibbsovy energie je, tím větší je bariéra pro přechod mezi dvěma stavy, a tím je menší tendence struktur rotovat mezi stavy. Lze tedy usoudit, že struktury s rostoucím pořadím v tabulce 5 mají menší tendenci vzájemně rotovat.

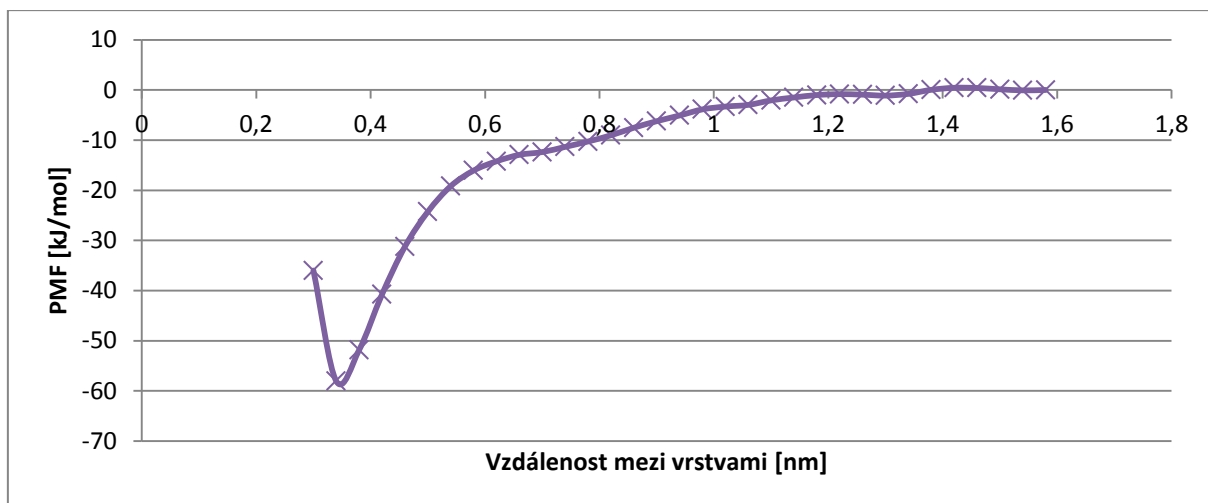
Také byla provedena analýza vzájemného posunu struktur, jejímž úkolem bylo mj. dotvrdit, že se struktury od sebe při průběhu dynamik neodlepovaly. K tomu byl použit nástroj `g_dist`. Z analýzy vyplynulo, že ve více než 90 % se struktury od sebe nevzdalují dále než 0,44 nm.

4.3 PMF

Potenciál středních sil jsme použili pro kvantitativní určení stability uhlíkových teček ve vodném prostředí. Jako modelovou strukturu jsme použili model L-23_solv. Poté jsme také provedli porovnání stabilit vrstev našich uhlíkových teček od toho, jak pevně se drží mezi sebou dvě vrstvy grafenu.



Graf F: Závislost síly působící mezi vrstvami při odtahování dvou vrstev od sebe.



Graf G: Závislost PMF působící mezi vrstvami při trhání dvou vrstev od sebe.

Graf G ukazuje potenciál střední síly, který jsme určovali pro solvovaný model L-23_solv. Tento graf jsme získali integrací středních sil (Graf F). Z grafu G vyplývá, že uhlíkové tečky se mezi sebou nejpevněji poutají při mezivrstevové vzdálenosti 0,34 nm. Energie této interakce je přibližně -60 kJ/mol, což poukazuje na poměrně silnou interakci mezi dvěma vrstvami tohoto modelu uhlíkových teček. Při přepočtu PMF na atom v článku, kde byla studována stabilita dvojvrstvy grafenu, vyšla hodnota 2,5 kJ/mol/atom. Naše hodnota PMF cca 60 kJ/mol při přepočtu na atom (pyren 24 atomů bez vodíků) vychází také 2,5 kJ/mol/atom. Vychází nám, že uhlíkové tečky jsou ve vodě velmi stabilní a PMF je srovnatelná se stabilitou jakou jsou vázány samotné grafenové listy mezi sebou.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat stabilitu uhlíkových teček metodami molekulové mechaniky. Tato práce měla však i jiný hlubší rozměr, a to obecně pochopit a porozumět studování uhlíkových nanomateriálů metodami molekulové mechaniky i dynamiky. V této práci jsme studovali stabilitu multivrstevného modelu uhlíkových teček, které měly na svém povrchu funkční skupiny — karboxy, epoxy a hydroxy. Jako model uhlíkových teček posloužily koronen a pyren, které reprezentují typ uhlíkové tečky graphene quantum dots. Výpočty jsme provedli jak pro výpočty ve vakuu, tak pro výpočty ve vodném prostředí.

Stabilitu uhlíkových teček ve vakuu jsme kvantifikovali interakčními energiemi. Interakční energie byly určeny ze zprůměrovaných energií z průběhu celé dynamiky vyjma úvodních 1000 kroků. Interakční energie všech modelů ve vakuu (L-23; L-23e; L-232; L-232e) měla hodnotu kolem -70 kJ/mol. To se značně liší od kvantově mechanických metod, kde to bylo kolem -130 kJ/mol. Také jsme ověřili, že ke studiu uhlíkových nanostruktur je lepší používat Chang and Steele parametry k popisu uhlíkových teček skeletu, než OPLS parametry.

Dále jsme studovali, jaké nejčastější polohy vrstvy uhlíkových teček mezi sebou zaujímají. Toto jsme určovali pro prostředí ve vakuu i ve vodném solventu. Došli jsme k závěru, že uhlíkové tečky ve vakuu se k sobě natácejí tak, aby byl kontakt funkčních skupin jednotlivých vrstev minimální. Při studiu v solventu nebyly vyzorovány žádné preferované stavy.

Ke kvantifikaci stability uhlíkových teček ve vodě byl použit potenciál středního pole. Ten jsme určovali pouze pro model L-23_solv. Zjistili jsme, že uhlíkové tečky jsou nejstabilnější, když vrstvy mezi sebou jsou vzdálené 0,34 nm. Hodnota PMF -60 kJ/mol poukazuje na poměrně slušnou stabilitu. Také jsme porovnali stabilitu našeho modelu C-dots s tou, jak jsou mezi sebou vázány grafenové listy mezi sebou; při přepočtu PMF na atom můžeme usoudit, že stabilita je srovnatelná.

Cíle této bakalářské práce byly splněny. Seznámil jsem se s problematikou modelování uhlíkových nanostruktur metodami molekulové mechaniky a dynamiky, kvalitativně i kvantitativně jsme prozkoumali stabilitu uhlíkových teček.

6. Summary

The aim of this bachelor thesis was to study a stability of carbon dots via molecular mechanics method. However, this work had even deeper dimension, i.e. to understand how to study carbon nanomaterials in general via molecular mechanics and dynamics. In this work, we studied the stability of multi-layer model of carbon dots that had carboxyl-, epoxy- and hydroxy- functional groups on their surface. Coronene and pyrene served as a model of carbon dots that represent graphene quantum dots. Calculations were performed in vacuum as well as in aqueous solvent.

Interaction energies were quantified to quantitatively describe the stability of the carbon dots in the vacuum. Interaction energies were determined from the averaged energy of whole dynamics excluding the initial 1000 steps. Interaction energies of all models in the vacuum (L-23; L-23e; L-232; L-232e) had approximately -70 kJ/mol. It significantly differs from the results that were calculated using quantum mechanics, i.e. approximately -130 kJ/mol. We also confirmed that it is better to use Chang and Steele parameters than OPLS parameters to describe the skeleton of the carbon dots for studies of carbon nanostructures.

Furthermore, we studied the most frequent positions which two layers of C-dots occupy between each other. It was studied in vacuum as well as in water. We found out that the layers in water occupy those positions where a contact between functional groups of individual layers was minimal. While studying this issue in water no preferred conformations were found.

We also applied potential of mean force to quantify the stability of carbon dots in water. This was determined only for model L-23_solv. We found that the carbon dots were the most stable when a distance between two layers were 0,34 nm. PMF value was at about -60 kJ/ mol refers to a fairly decent stability. We compared the stability of our C-dots model with the stability of interaction between two graphene lists; if we calculate PMF per atom of both systems, we can conclude that the stability is comparable.

The objectives of this work were met. I became acquainted with the modelling of carbon nanostructures via molecular mechanics and dynamics. We explored the stability of the carbon dots qualitatively and quantitatively, too.

7. Použitá literatura

- [1] Gažo, J. et al. (1974). Všeobecná a anorganická chémia. Bratislava: Alfa.
- [2] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; et al. C 60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [3] Iijima, S. Helical Microtubules of Graphite Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [4] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- [5] Falcao, E.; Wudl, F. Carbon Allotropes: Beyond Graphite and Diamond, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524–531.
- [6] Hirsch, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (11), 868–871.
- [7] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49* (1), 57–61.
- [8] Feynman, R.: There's Plenty of Room at The Bottom, (přednáška) (1959).
- [9] Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737.
- [10] Esteves da Silva, J. C. G.; Gonçalves, H. M. R. Analytical and Bioanalytical Applications of Carbon Dots. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2011**, *30* (8), 1327–1336.
- [11] Peng, H.; Travas-Sejdic, J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (23), 5563–5565.
- [12] Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6726–6744.
- [13] Mehta, V. N.; Jha, S.; Basu, H.; et al. One-Step Hydrothermal Approach to Fabricate Carbon Dots from Apple Juice for Imaging of Mycobacterium and Fungal Cells. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2015**, *213*, 434–443.
- [14] Dong, Y.; Chen, C.; Zheng, X.; et al. One-Step and High Yield Simultaneous Preparation of Single- and Multi-Layer Graphene Quantum Dots from CX-72 Carbon Black. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (18), 8764–8766.

- [15] Sahu, S.; Behera, B.; Maiti, T. K.; et al. Simple One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots from Orange Juice: Application as Excellent Bio-Imaging Agents. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8835–8837.
- [16] Li, H.; He, X.; Kang, Z.; et al. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (26), 4430–4434.
- [17] Wang, Q.; Zheng, H.; Long, Y.; et al. Microwave–hydrothermal Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2011**, *49* (9), 3134–3140.
- [18] Roy, P.; Chen, P.-C.; Periasamy, A. P.; et al. Photoluminescent Carbon Nanodots: Synthesis, Physicochemical Properties and Analytical Applications. *Mater. Today* **2015**, *18* (8), 447–458.
- [19] Wen, X.; Shi, L.; Wen, G.; et al. Green Synthesis of Carbon Nanodots from Cotton for Multicolor Imaging, Patterning, and Sensing. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *221*, 769–776.
- [20] Zhang, J.; Shen, W.; Pan, D.; et al. Controlled Synthesis of Green and Blue Luminescent Carbon Nanoparticles with High Yields by the Carbonization of Sucrose. *New J. Chem.* **2010**, *34* (4), 591–593.
- [21] Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; et al. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Research* **2015**, *8* (2), 355–381.
- [22] Sharifi, S.; Behzadi, S.; Laurent, S.; et al. Toxicity of Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2323–2343.
- [23] Maynard, A. D.; Aitken, R. J.; Butz, T.; et al. Safe Handling of Nanotechnology. *Nature* **2006**, *444* (November), 267–269.
- [24] Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; et al. Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (46), 24230–24253.
- [25] Yang, S. T.; Wang, X.; Wang, H.; et al. Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (42), 18110–18114.
- [26] Wang, W.; Cheng, L.; Liu, W. Biological Applications of Carbon Dots. *Sci. China Chem.* **2014**, *57* (4), 522–539.
- [27] Hola, K.; Markova, Z.; Zoppellaro, G.; et al. Tailored Functionalization of Iron Oxide Nanoparticles for MRI, Drug Delivery, Magnetic Separation and Immobilization of Biosubstances. *Biotechnol. Adv.* **2015**, *33* (6), 1–15.

- [28] Ding, C.; Zhu, A.; Tian, Y. Functional Surface Engineering of C-Dots for Fluorescent Biosensing and in Vivo Bioimaging. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (1), 20–30.
- [29] Li, Q.; Ohulchanskyy, T. Y.; Liu, R.; et al. Photoluminescent Carbon Dots as Biocompatible Nanoprobes for Targeting Cancer Cells in Vitro. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (28), 12062–12068.
- [30] Bourlinos, A. B.; Stassinopoulos, A.; Anglos, D.; et al. Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots. *Small* **2008**, *4* (4), 455–458.
- [31] Sun, Y. P.; Zhou, B.; Lin, Y.; et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756–7757.
- [32] Li, X.; Wang, H.; Shimizu, Y.; et al. Preparation of Carbon Quantum Dots with Tunable Photoluminescence by Rapid Laser Passivation in Ordinary Organic Solvents. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (July), 932–934.
- [33] Hu, S.-L.; Niu, K.-Y.; Sun, J.; et al. One-Step Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles by Laser Irradiation. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (4), 484–488.
- [34] Jia, X.; Li, J.; Wang, E. One-Pot Green Synthesis of Optically pH-Sensitive Carbon Dots with Upconversion Luminescence. *Nanoscale* **2012**, *4* (18), 5572–5575.
- [35] Wang, X.; Cao, L.; Lu, F.; et al. Photoinduced Electron Transfers with Carbon Dots. *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, No. 25, 3774–3776.
- [36] Tang, D.; Zhang, H.; Huang, H.; et al. Carbon Quantum Dots Enhance the Photocatalytic Performance of BiVO₄ with Different Exposed Facets. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (18), 6285–6289.
- [37] Shi, W.; Wang, Q.; Long, Y.; et al. Carbon Nanodots as Peroxidase Mimetics and Their Applications to Glucose Detection. *Chem Commun* **2011**, *47* (23), 6695–6697.
- [38] Liu, J.-M.; Lin, L.; Wang, X.-X.; et al. Highly Selective and Sensitive Detection of Cu²⁺ with Lysine Enhancing Bovine Serum Albumin Modified-Carbon Dots Fluorescent Probe. *Analyst* **2012**, *137* (11), 2637–2642.
- [39] Ge, J.; Jia, Q.; Liu, W.; et al. Red-Emissive Carbon Dots for Fluorescent, Photoacoustic, and Thermal Theranostics in Living Mice. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (28), 4169–4177.
- [40] Datta, K. K. R.; Kozák, O.; Ranc, V.; et al. Quaternized Carbon Dot-Modified Graphene Oxide for Selective Cell Labelling – Controlled Nucleus and Cytoplasm Imaging. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (74), 10782–10785.

- [41] Kvítek, L. & Panáček, A. (2007). *Základy Koloidní Chemie*. Olomouc.
- [42] <http://goldbook.iupac.org/S05900.html>, navštíveno dne 20. 12. 2015
- [43] Atkins, P. W. & Paula, J. (2013). *Fyzikální Chemie*. CVUT Praha: CVUT Praha.
- [44] Vacík, J. (1986). *Obecná Chemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství.
- [45] Slouka, J.; Fryšová, I. & Cankař, P. (2010). *Průvodce Něktými Úvodními Kapitoly Organické Chemie*. Olomouc.
- [46] Knihovna programu Gromacs, verze 4.5.1.
- [47] Gromacs User Manual, Version 4.6.1.
- [48] Morse, P. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* **1929**, *34* (1), 57–64.
- [49] Jungwirth, P. (2006). *Klasická a kvantová molekulová mechanika*. Praha.
- [50] http://www.molecular.cz/files/ss06/MM_MO.pdf, navštíveno dne 20. 4. 2015
- [51] Fu, M.; Ehrat, F.; Wang, Y.; et al. Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **2015**, *Nano Lett.* *15*, str. 6030–6035.
- [52] Van Der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; et al. GROMACS: Fast, Flexible, and Free. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26* (16), 1701–1718.
- [53] http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html, navštíveno dne 10. 3. 2016
- [54] Sudolská, M.; Dubecký, M.; Sarkar, S.; et al. Nature of Absorption Bands in Oxygen-Functionalized Graphitic Carbon Dots. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (23), 13369–13373.
- [55] 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*, 3858–3866.
- [56] Georgakilas, V.; Demeslis, A.; Kocman, M.; et al. Hydrophilic Nanotube Supported Graphene-Water Dispersible Carbon Superstructure with Excellent Conductivity. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (10), 1481–1487.

Obrázky:

- [a] Hirsch, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (11), 868–871.
- [b] Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6726–6744.

- [c] Reckmeier, C. J.; Schneider, J.; Susha, A. S.; et al. Luminescent Colloidal Carbon Dots : Optical Properties and Effects of Doping [Invited]. *Opt. Express* **2016**, *24* (2), 312–340.
- [d] Wen, X.; Shi, L.; Wen, G.; et al. Green Synthesis of Carbon Nanodots from Cotton for Multicolor Imaging, Patterning, and Sensing. *Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *221*, 769–776.
- [e] Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; et al. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots , Carbon Nanodots , and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Research* **2015**, *8* (2), 355–381.
- [f] Ding, C.; Zhu, A.; Tian, Y. Functional Surface Engineering of C-Dots for Fluorescent Biosensing and in Vivo Bioimaging. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (1), 20–30.
- [g] Zbořil, R.: Prezentace k přednášce, Olomouc **2015**.
- [h] Faraudo, J.; Andreu, J. S.; Camacho, J. Understanding Diluted Dispersions of Superparamagnetic Particles under Strong Magnetic Fields: A Review of Concepts, Theory and Simulations. *Soft Matter* **2013**, *9* (29), 6654–6664.
- [i] <http://fch.upol.cz/wp-content/uploads/2015/07/PES.pdf>, navštíveno dne 21. 12. 2015
- [h] <http://marge.uochb.cas.cz/~rezac/fch3/2015/03.pdf>, navštíveno dne 20. 11. 2015
- [ch] Gromacs User Manual, Version 4.6.1.

8. Přílohy

Příloha 1: Parametry atomů

Prvek-skupina	Typ	Parametry	Poznámka
Uhlík-skelet	Opls	Sigma 3.55000e-01 Epsilon 2.92880e-01	CA
Uhlík-skelet	Cheng&Steele	Sigma 3.40000e-01 Epsilon 2.30000e-01	CA
Vodík-konec	Opls	Sigma 2.42000e-01 Epsilon 1.25520e-01	HA
Uhlík-COOH	Opls	Sigma 3.75000e-01 Epsilon 4.39320e-01	C
Kyslík-konec-COOH	Opls	Sigma 2.96000e-01 Epsilon 8.78640e-01	O_3
Kyslík-COOH	Opls	Sigma 3.00000e-01 Epsilon 7.11280e-01	OH
Vodík-COOH	Opls	Sigma 0.00000e+00 Epsilon 0.00000e+00	HO
Uhlík-OH	Opls	Sigma 3.55000e-01 Epsilon 2.92880e-01	CA
Kyslík-OH	Opls	Sigma 3.07000e-01 Epsilon 7.11280e-01	OH
Vodík-OH	Opls	Sigma 0.00000e+00 Epsilon 0.00000e+00	HO
Kyslík-COC	Opls	Sigma 2.90000e-01 Epsilon 5.85760e-01	OS

Příloha 2: Vazebné interakce: Vazba

INTERAKCE	VAZBA	
	DÉLKA [nm]	SÍLA [kJ/mol]
CA-HA	0.10800	307105.6
C-CA	0.14900	334720.0
C-O_3	0.12290	476976.0
C-OH	0.13640	376560.0
HO-OH	0.09450	462750.4
CA-OH	0.13640	376560.0
CA-OS	0.13640	376560.0

Příloha 3: Vazebné interakce: Úhel

INTERAKCE	ÚHEL	
	ÚHEL [°]	SÍLA [kJ/mol]
CA-CA-CA	120.000	527.184
CA-CA-HA	120.000	292.880
C-HO-OH	113.000	292.880
CA-C-CA	120.000	711.280
C-HO-OH	113.000	292.880
CA-C-OH	120.000	585.760
CA-C-O_3	120.400	669.440
CA-CA-OH	120.000	585.760
CA-CA-OS	120.000	585.760
CA-OS-CA	111.000	627.600
OS-CA-HA	114.200	292.880

Příloha 3: Vazebné interakce: Dihedrál

INTERAKCE	DIHEDRÁL [°]					
CA-C-OH- HO	29.28800	-8.36800	-20.92000	0.00000	0.00000	0.00000
CA-CA-C-OH	8.78640	0.00000	-8.78640	0.00000	0.00000	0.00000
CA-CA-C- O_3	8.78640	0.00000	-8.78640	0.00000	0.00000	0.00000
CA-CA-OH- HO	7.03749	0.00000	-7.03749	0.00000	0.00000	0.00000
X-CA-CA-X	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000

Příloha 4: Vazebné interakce: Improper

INTERAKCE	IMPROPER	
	ÚHEL [°]	SÍLA [kJ/mol]
Z-C-X-Y	180.0	4.60240