

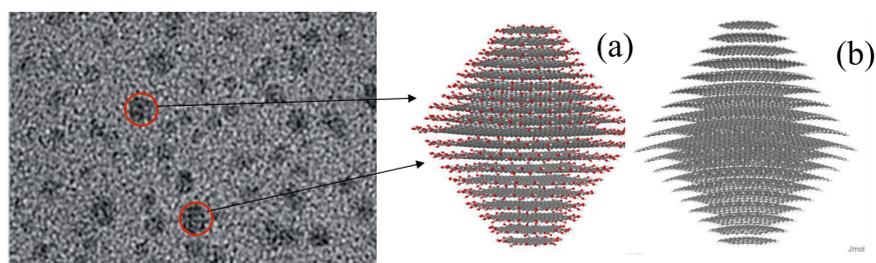


ANÁLISE COMPUTACIONAL DA MORFOLOGIA E ESTRUTURA DE CARBON QUANTUM DOTS POR SIMULAÇÃO MOLECULAR

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

Introdução

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



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

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

Objetivos

- Calcular as energias de formação das estruturas propostas.
- Obter as propriedades eletrônicas dos dois modelos e compará-las.
- Comparar qualitativamente os espectros de infravermelho dos *c-dots* simulados com espectros experimentais.
- Comparar os modelos quanto a suas respectivas estabilidades térmicas.

Metodologia

Inicialmente, partimos de modelos mais simples (figura 1) e a partir deles foram inseridos diferentes arranjos de carbono e hidrogênio entre as camadas gráficas, dessa forma criando diferentes estruturas. Na figura 2, é mostrado um exemplo de umas das estruturas construídas.

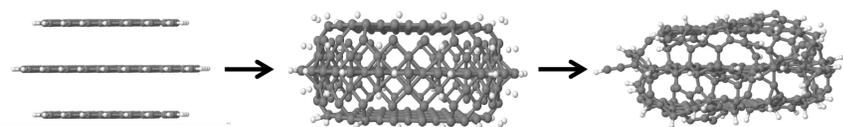


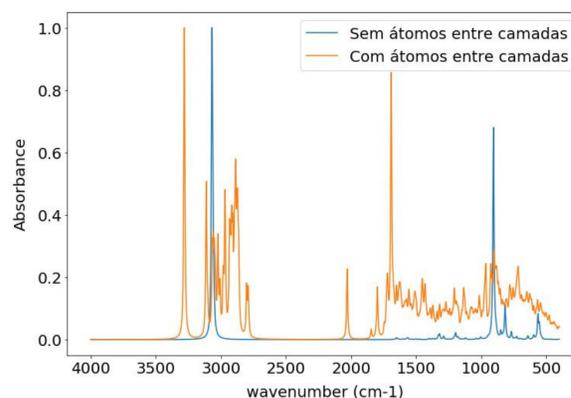
Figura 2: Processo de construção dos diferentes modelos de *C-dots* propostos.

As energias de formação foram calculadas a partir da energia residual resultante da diferença entre a energia potencial dos *c-dots* e das suas moléculas formadoras (grafeno e hidrogênio) ponderadas pelas quantidades de átomos de hidrogênio e carbono presentes nas nanoestruturas.

$$E_{\text{formação}} = E_{\text{str}} - \frac{N_H^{\text{str}}}{2} E_{\text{H}_2} - N_C^{\text{str}} E_C$$

- Para obter as energias, foram realizados cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) com o pacote QUANTUM-ESPRESSO. Com esses mesmos cálculos, foram obtidos também os *band-gaps* dos *C-dots* e com cálculos de pós-processamento, foram plotadas as respectivas densidades eletrônicas.
- Também foram calculados os espectros de infravermelho das estruturas modeladas, com o pacote ASE (*Atomic Simulation Environment*, fonte: LARSEN, Ask Hjorth et al. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 29, n. 27, p. 273002, 2017). Esses foram comparados com espectros experimentais como forma de validação das estruturas propostas.
- Para comparar as estabilidades térmicas dos modelos, realizaram-se simulações de aquecimento em rampa de 0 à até por volta de 3500 K. Ao longo do aquecimento registrou-se as temperaturas em que os eventos ocorriam para cada estrutura.

Resultados



Comparando os espectros dos *c-dots* com e sem átomos entre camadas, é possível observar que os átomos entre camadas são responsáveis pela inserção de picos adicionais em relação aos espectros de *c-dots* sem átomos entre camadas.

Figura 3: Espectro de infravermelho calculado para os modelos sem e com átomos entre camadas.

- A figura 4 mostra a sequência de eventos que ocorre ao longo da curva de aquecimento dos dois diferentes modelos de *C-dots*. O primeiro marcador indica a temperatura em que iniciou-se a liberação de hidrogênio através da degradação dos grupos funcionais presentes. Os dois últimos indicam as temperaturas em que ocorreram os desprendimentos da primeira e segunda camada.
- As simulações de aquecimento mostraram que os *C-dots* com átomos entre camadas não sofreram desprendimento de camadas mesmo com a degradação dos seus grupos funcionais, apontando uma alta estabilidade dessas nanoestruturas.

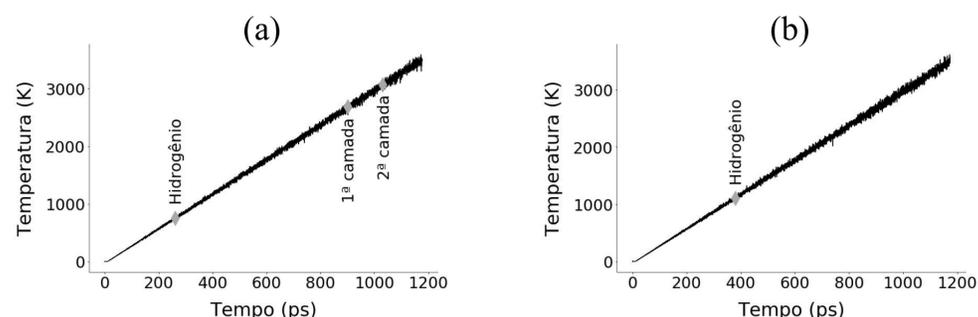
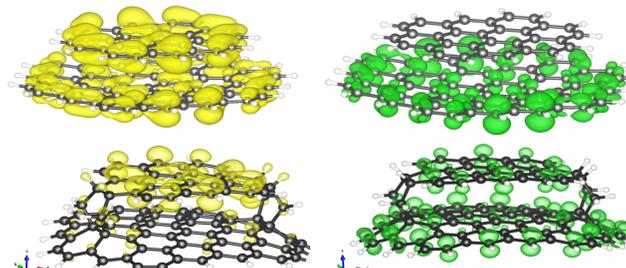


Figura 4: Curvas de aquecimento de *C-dots* (a) sem e (b) com átomos entre camadas.

Modelo	E. Formação (eV)
Com átomos entre camadas	-0,51
Sem átomos entre camadas	-4,67

A tabela ao lado mostra que o modelo tradicional é mais estável energeticamente.

Tabela 1: Comparação entre as energias de formação dos dois modelos.



Na figura ao lado, nota-se que a presença de átomos entre camadas influenciou os *band-gaps* dos *C-dots* e as distribuições das densidades eletrônicas.

Band-Gap (eV) 1,2709 0,4776

Figura 5: Densidades eletrônicas, homo (amarelo) e luma (verde), e *band-gaps* dos modelos propostos.

Conclusão

- O modelo proposto (fragmentos de grafeno ligados através de átomos intersticiais) pode não ter atingido energias mais baixas que os modelos tradicionais (apenas fragmentos unidos por forças intermoleculares), porém, ainda sim apresentou energias na mesma ordem de grandeza, além de grande estabilidade térmica, o que torna plausível a sua existência.
- Além disso, espectros experimentais indicam maiores frações de grupos funcionais e a presença de carbonos desordenados, observações que os modelos comumente sugeridos na literatura não são capazes de satisfazer.