

KANDIDATARBETE 2025

TEORETISK STUDIE OM KORROSION AV MAGNESIUM I BIOLOGISK MILJÖ

THEORETICAL STUDY OF MAGNESIUMS CORROSION IN A BIOLOGICAL ENVIRONMENT

FÖRFATTARE	Sally Aldhaim	aldhaim@chalmers.se
	Moltas Elliver	moltasel@chalmers.se
	Ludwig Hagby	ludwigha@chalmers.se
	Miranda Naurin	mirandan@chalmers.se
	Didrik Nilsson	didrikni@chalmers.se
HANDLEDARE	Elsebeth Schröder	schröder@chalmers.se
EXAMINATOR	Per Lundgren	per.lundgren@chalmers.se



CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

INSTITUTIONEN FÖR MIKROTEKNOLOGI OCH NANOVETENSKAP
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg 2025

Dedikation

Vi vill ge ett stort tack till Elsebeth Schröder för fantastisk handledning under projektets gång samt till forskningsgruppen i Lund för ett givande studiebesök.

Abstract

Medical treatments of fractures and other related injuries sometimes need an orthopedic implant to stabilize the bone while it heals. This implant is surgically inserted into the damaged area and there is often a need to remove said implant once the bone has healed, this adds an increased cost and risk. A suitable solution for this is the use of implants that, over time as the bone heals, gradually dissolves and is processed by the body. A material that is a suitable candidate for biodegradable implants is magnesium (Mg). It's a lightweight metal with density similar to bone and is found in abundance in the earth, the problem however is that it corrodes too quickly in the body to be used in its pure form. Current studies in the area aims to design a magnesium based material such that the corrosion occurs under a more controlled manner so that the injury heals before the implant is broken down.

To theoretically study the corrosion on a molecular level this paper aims to evaluate the adsorption energy between a Mg surface and its corrosion product magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) in what can be compared to a biological environment. This is done through computer calculations using Quantum Espresso which applies Density Functional Theory to optimize atomic structures.

The results of this paper show that $\text{Mg}(\text{OH})_2$ has a rather weak adsorption energy to a Mg surface and therefore does a poor job of protecting against further corrosion. In a biological environment it does even poorer due to the influence of chloride ions. Further studies to increase the adsorption energy to Mg could improve the corrosion resistance of $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Sammandrag

Vid behandling av frakturer och andra liknande skador används ibland ortopediska implantat för att stabilisera skelettet medan det läker. Implantatet appliceras kirurgiskt i det skadade området och det finns ofta ett behov av att avlägsna implantatet när benet väl har läkt igen. Då extra kirurgiska ingrepp vill undvikas är en lösning att använda implantat som med tiden bryts ned i kroppen i takt med att benet läker. Ett material som är lovande för detta ändamål är magnesium (Mg). Det är en vanlig, lätt metall med densitet som liknar ben, problemet med ren magnesium är dock att det korroderar för fort för att kunna användas i detta syftet. Relevanta studier inom området jobbar mot att designa ett magnesiumbaserat material vilket gör att korrosionen sker under en mer kontrollerad form, så att skadan hinner läka innan implantatet är nedbrutet.

För att studera korrosionen hos magnesium på en molekylär nivå vill denna rapport undersöka bindningsenergier mellan en Mg-yta och dess korrosionsprodukt magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) i vad som kan liknas vid en biologisk miljö. Detta har utförts genom datorsimuleringar med programmet Quantum Espresso som applicerar täthetsfunktionalteori för att optimera atomstrukturer.

Resultatet från denna rapport visar på att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ har en relativt svag bindningsenergi till en Mg-yta och är därför ett dåligt skydd mot vidare korrosion. I en biologisk miljö blir detta skyddet ännu sämre på grund av närvaron av kloridjoner som påverkar ytan. Vidare forskning på att öka denna bindningsenergin skulle kunna bidra till att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ blir ett starkare skydd mot korrosion.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte	2
1.2	Etiska aspekter	2
1.3	AI	2
2	Teori	3
2.1	Kollagen	3
2.2	Korrosion av magnesium	3
2.3	Täthetsfunktionalteori	4
2.4	Quantum Espresso	6
2.5	Avogadro	6
2.6	Kristallstruktur	7
2.7	Modellering av lösningsmedel	8
3	Metod	9
3.1	Informationsinsamling	9
3.2	Beräkningar	9
3.2.1	Enhetscell	10
3.3	Visualisering	11
3.4	Avgränsningar	12
4	Resultat	13
4.1	Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$	13
4.2	Kroppsmiljö	14
4.3	Elektrontäthet	17

5	Diskussion	17
5.1	Magnesiumhydroxid	17
5.2	Kroppsmiljö	18
5.3	Elektrontäthet	19
5.4	Beräkningsproblem och felmeddelanden	20
5.5	Förslag på vidare forskning	20
6	Slutsats	20
7	Appendix	24

1 Inledning

Magnesium är den femte vanligaste metallen i jordskorpan, källor av den finns globalt och ses nästan som obegränsade. Magnesium är även en relativt lätt metall och används mer och mer i ett flertal av dagens industrier [1]. Dess applikationer varierar ifrån fordonsindustrin till batterier till biomedicinska applikationer. På grund av dess vanliga förekomst samt teknologiska möjligheter är det en metall som är aktuell för framtidens teknologiska utveckling. Detta projekt fokuserar på magnesiums applicerbarhet inom ortopediska implantat, specifikt implantat menade för att stabilisera skelettet under tiden en fraktur läker.

Frakturer eller benbrott är i dagens samhälle en stor påfrestning på vården, där de vanligaste orsakerna till skadan är fysiskt trauma eller på grund av benskörhet som förekommer hos äldre patienter. I fall där benet helt tappat sin integritet används implantat för att hålla benskärvorna på plats medan kroppen läker frakturen. År 2018 nådde den globala marknaden för medicinska implantat för benreparation 53 miljarder amerikanska dollar och ungefär 2,8 miljoner operationer utförs varje år [2].

De implantat som används kan vara både temporära eller permanenta och vara skruvar, plattor eller ställningar som opereras in i kroppen vid det skadade området. I de flesta fall är dessa implantat i dagsläget utformade av material som ska klara av att vara i kroppen permanent, men efter att skadan läkt finns det ibland behov av att kirurgiskt ta bort implantatet [3]. Då kirurgiska ingrepp sällan sker utan risk finns det goda skäl till att undersöka metoder för att undvika fler ingrepp än nödvändigt.

På grund av att skelettskador där ortopediska implantat behövs är vanligt förekommande finns det ett medicinskt behov att undersöka bionedbrytbara implantat. Både ur ett patientperspektiv och ett ekonomiskt perspektiv finns det positiva aspekter med implantat som bryts ned i takt med att benet läker, och ett aktuellt material för detta är magnesium. Magnesium som material har en del fördelaktiga egenskaper för att användas som implantat. Med en densitet som liknar mänskligt skelett, densiteten för magnesium är $1,738 \text{ g/cm}^3$ medan densiteten för ben är $1,75\text{--}2,1 \text{ g/cm}^3$, skapar metallen bra förutsättningar för att skelettet ska läka [4]. Är metallen som implantatet består av för styv förhindrar detta att benet läks ordentligt, detta på grund av att implantatet avlastar benet såpass mycket att det inte läker med tillräckligt stark struktur. Specifikt magnesium är den fjärde mest förekommande metallen i kroppen och dess nedbrytning har visat på att stimulera benregeneration [5]. Ett problem som uppstår vid användandet av magnesium är dess snabba korrosion som frigör dels joner men även vätegas vilket kan medföra negativa effekter på kringliggande vävnad. Vätgasen som bildas vid korrosionen kan påverka hur osteoblaster, som är benbildande celler, binder till vävnad och därför negativt påverkar regenerationen av ben [4]. Ett annat större problem vid för snabb korrosion är att integriteten hos implantatet minskar snabbt och risk finns att det bryts ned innan frakturen hunnit läka. Att studera specifikt magnesiums korrosion är därför ett aktuellt första steg för utvecklingen av bionedbrytbara implantat.

1.1 Syfte

Syftet med denna studie är att ge en teoretisk förståelse för hur bindningsenergin mellan magnesium och magnesiumhydroxid påverkas av

- Flera lager av magnesiumhydroxid.
- Förflyttning av magnesiumhydroxid längs magnesiumytan.
- Vanligt förekommande molekyler i en kroppsfluid.
- Elektrontätheten mellan magnesium och magnesiumhydroxid.

då detta ger en inblick i hur bra korrosionsskydd magnesiumhydroxid ger till magnesium.

1.2 Etiska aspekter

Projektet har utförts teoretiskt med hjälp av datorsimuleringar och riskerar därför inte någon direkt skada på människor, djur eller omgivning under projektets utförande.

Risken att resultaten används på ett oetiskt vis är låg på grund av att forskningen bakom användandet av magnesium som material för implantat fortfarande är i ett tidigt skede. Det krävs därför mycket forskning till innan magnesiumbaserade implantat skulle kunna brukas i kroppen och utgöra en risk för hälsan. Etiska aspekter relevanta för vidare forskning kommer att behöva diskuteras och tas hänsyn till vid genomförandet av den forskningen.

1.3 AI

AI i form av chattbottar såsom ChatGPT och Microsoft Copilot användes i begränsad utsträckning. Det användes för att generera kod för dokumentering i $\text{\LaTeX}$ för att utforma rapporten, samt för grammatisk korrektion av redan skrivna stycken av text. Utöver detta har Scopus AI använts som hjälp för att hitta relevanta forskningsartiklar under projektets gång.

2 Teori

I detta avsnitt ges förklaringar kring viktiga begrepp och teorier som behövs för att kunna förstå de resultat och den diskussion som presenteras. De biomolekyler som är relevanta och en grundläggande förklaring till den kvantfysik som varit essentiell för projektet presenteras. Dessutom ges en introduktion till kemin bakom korrosionen av magnesium, de program som använts under projektets gång och även en introduktion till kristallstrukturer och vad dessa har haft för roll i detta projekt.

2.1 Kollagen

En av de vanligast förekommande biomolekylerna i kroppen är typ-1 kollagen, som spelar en stor roll i uppbyggnaden av kroppens vävnad på grund av dess stabila trippelhelix-struktur. Strukturen är en upprepning av aminosyrorna G-X-Y där G är glycin och X, Y är två andra varierande aminosyror men oftast prolin och hydroxyprolin [6]. Kollagen är den molekyl som utgör kroppens extracellulära matris och den spelar en stor roll i kroppens process att regenerera ben. Den extracellulära matrisen är den substans som befinner sig mellan celler i kroppen och bidrar till ett flertal av kroppens biologiska funktioner. Mer aktuellt för detta projekt är att studier har visat att magnesiumjoner binder kollagen för att främja differentieringen av osteoblaster genom biologiska signalvägar [7]. Osteoblaster är den typ av benceller som stimulerar produktionen av ny benvävnad och är därför viktiga i regenerationen efter en fraktur. Kollagen bidrar till uppbyggnaden samt strukturen hos brosk och ben, vilket är egenskaper som gör det relevant att undersöka hur denna biomolekylen binder och interagerar med ett eventuellt implantat [8].

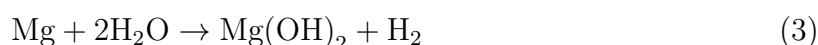
2.2 Korrosion av magnesium

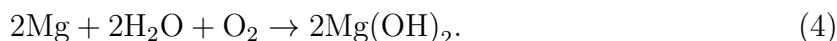
Som nämnts tidigare, är en stor utmaning med att använda magnesium som implantat att den korroderar snabbt. En viktig del i arbetet kring att motverka korrosion av magnesium är att förstå vad som sker när magnesium reagerar med bland annat vatten.

När magnesium reagerar med vatten och korroderar sker en redoxreaktion [9]. Magnesium är det ämne som oxideras vilket syns i reaktion (1), och vatten reduceras i Reaktion (2)



När dessa reaktioner sätts ihop bildas två olika typer av redoxreaktioner, där den primära reaktionen är Reaktion (3) och den sekundära reaktionen är Reaktion (4)





Då forskningen kring den sekundära reaktionen (Reaktion 4) är relativt ny finns det en del osäkerhet kring hur denna reaktion kan påverka människokroppen. Denna reaktion kräver nämligen syre, vilket kan orsaka syrebrist i närliggande vävnader och i värsta fall leda till vävnadsdöd. I den primära reaktionen avges vätgas, detta kan bli ett problem om magnesium korroderar för fort så att kroppen inte hinner ta hand om all vätgas [10]. Vätgasen kan störa bindningen mellan benet och implantatet. När vätgas frigörs i kroppen bildas dessutom gasbubblor, dessa gasbubblor tar plats och kan skapa ett inre mekaniskt tryck samt en påverkan på kroppens pH, vilket stör den initiala läkningsprocessen i den yttre delen av skelettbenet. En tidigare studie som utförde undersökningar på råttor kom fram till att detta inte ska påverka allt för mycket, att benet kunde läkas helt och hållet trots höga nedbrytningshastigheter och att en stor mängd vätgas frigjordes.

Korrosion av magnesium kan se olika ut beroende på i vilken miljö magnesium befinner sig i [11]. Att försöka skapa en lösning som ska kunna representera hela kroppens miljö är svårt, detta då det finns stora variationer i en biologisk miljö [9]. Kloridjoner är speciellt intressanta att undersöka då dessa är extra tuffa mot magnesium. Tack vare NaCl-lösningens aggressivitet så kan extra information erhållas kring själva magnesiumet. I en miljö med kloridjoner så skapas inte $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eller MgO i samma utsträckning [12]. Kloridjoner fungerar som en katalysator och reagerar med magnesium i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ för att bilda MgCl_2 , detta gör att det skyddande lager som annars skulle bildas när magnesium korroderar inte bidrar med den skyddande effekt det annars skulle göra [13].

För att värdera hur stabilt systemet är används bindningsenergin med

$$E_b = E_{yta+molekyl} - E_{yta} - E_{molekyl} \quad (5)$$

där E_b är bindningsenergin, $E_{yta+molekyl}$ är energin för hela systemet, E_{yta} är energin för ytan och $E_{molekyl}$ är energin för molekylerna [14]. En negativ bindningsenergi innebär att bindningen är fördelaktig för systemet. En mer negativ bindningsenergi motsvarar då en starkare bindning. På samma sätt är bindningen inte fördelaktig ifall energin är positiv. E_{yta} och $E_{molekyl}$ kan definieras på olika sätt beroende på vad som ska undersökas.

2.3 Täthetsfunktionalteori

Beräkningarna som utförs i detta projekt använder sig av täthetsfunktionalteori (Density Functional Theory, DFT) som bygger på kvantfysik.

En grundläggande princip i kvantfysiken är att all information som finns om systemet finns i dess vågfunktion. Beräknas vågfunktionen så kan, med väldefinierade operatorer, även all information som söks av systemet extraheras.

Många viktiga slutsatser kan dras utifrån ett systems energi. Beräkningen av denna energi utgår ifrån kvantfysikens grunder där Schrödingers ekvation står i centrum. Schrödingers ekvation är mycket användbar men i de flesta fall finns det ingen exakt lösning, speciellt gäller detta i flerpartikel-system med fler än två interagerande partiklar [15]. Approximationer tillämpas då istället varav en metod för systemets energi är täthetsfunktionalteori.

Täthetsfunktionalteori bygger sin grund utifrån Hohenberg-Kohn-satserna [16]:

1. Alla grundtillståndets egenskaper kan erhållas ifrån elektrontäthet.
2. Alla andra elektrontätheter än grundtillståndets ger en högre energi.

Detta innebär att om man lyckas minimera energin så har man hittat rätt elektrontäthet.

DFT-metoden approximerar elektronerna som isolerade i ett potentialfält som resterande elektroner ger upphov till. Att approximerar elektronerna som isolerade innebär att man bortser ifrån att beräkna alla interaktioner som sker mellan elektronerna och istället låter potentialfältet symbolisera den effekt som andra elektroner har på den isolerade. Istället utgår metoden ifrån elektrontätheten som går att direkt korrelera till systemets energi enligt Hohenberg-Kohns första sats.

Att beräkna elektrontätheten och därifrån systemets energi var bara första steget. Därefter utnyttjas Hohenberg-Kohns andra sats som är en motsvarighet till variationsprincipen som säger att det ej är möjligt att underskrida den verkliga grundtillståndsenenergin vid beräkningar. Detta innebär att vid en geometrioptimering så flyttas atomerna runt, elektrontätheten beräknas och därifrån erhålls energin som vi jämför med tidigare geometrins energi. Då ett minimum i energin är funnet så är detta den bästa beskrivningen av systemet. Denna iterativa process kallas för relaxering.

Systemets totala energi formuleras inom täthetsfunktionalteori på följande vis:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})] + J_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + K_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{NN} \quad (6)$$

där

- $T[\rho(\mathbf{r})]$ är elektronernas totala kinetiska energi
- $E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})]$ är kärn-elektron attraktionen
- $J_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ är elektron-elektron repulsionen
- $K_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ är en elektron-elektron utbytesterm som står för kvantmekaniska effekter såsom utbytesenergi och korrelationsenergi
- E_{NN} är kärn-kärn repulsionen

Såsom många andra metoder så är Born-Oppenheimer-approximationen applicerad även på DFT-beräkningar. Born-Oppenheimer approximerar kärnorna till vila då deras trög-

hetsmoment är så mycket större än elektronernas, detta innebär att den kinetiska energin för kärnorna försummas.

$E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})]$ och $J_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ är klassiska Coulomb-interaktionstermer som är väl definierade och kan bestämmas då elektrontätheten är bestämd. Detsamma gäller för $T[\rho(\mathbf{r})]$ om elektronerna är isolerade, vilket de förstås inte är i verkligheten. Vad som görs är då att dela upp den kinetiska energin som summan av den kinetiska energin för isolerade elektroner och en korrektionsterm. Denna korrektionsterm samt utbytestermen $K_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ kan vara knepiga att beräkna och kombineras gärna till utbytes-korrelationsfunktionalen

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = T_{korrektion}[\rho(\mathbf{r})] + K_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7)$$

Ekvation (6) reduceras nu till

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{isolerade}[\rho(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho(\mathbf{r})] + J_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{NN} + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (8)$$

där det endast är $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ som inte är känd. Det finns en mängd sätt att försöka beräkna $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ och det är efter detta tillvägagångssätt som namnger den specifika DFT-metoden, vilka inte kommer att tas upp här.

2.4 Quantum Espresso

För de kvantmekaniska beräkningarna används simuleringsprogrammet Quantum Espresso, ett open-source verktyg för beräkningar på nanoskalan [17]. Programmet används främst för att studera elektronstrukturer, kristallstrukturer och dynamiska egenskaper hos ett material. Programmet optimerar materialstrukturer med hjälp av täthetsfunktionalteori, planvågor och pseudopotentialer. Pseudopotentialer är modeller över elektronerna som inte är valenselektroner [18]. Då det endast är valenselektronerna som deltar i kemiska bindningar så är det inte nödvändigt att utföra komplexa beräkningar på elektroner som är hårt bundna till kärnan.

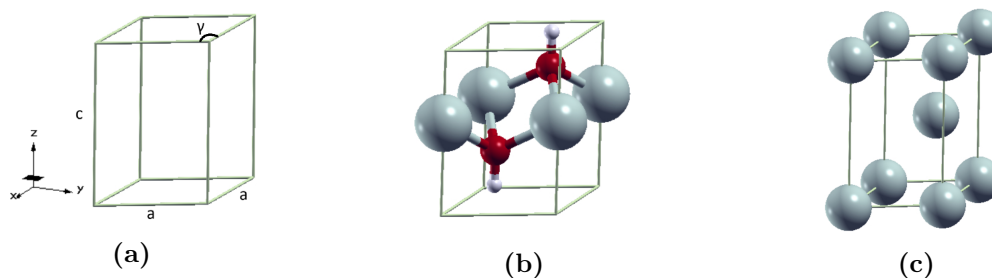
2.5 Avogadro

För att bygga större, mer komplexa molekyler och utföra en grov optimering av dessa strukturer inför användning i Quantum Espresso används programmet Avogadro. Avogadro är ett effektivt program där man manuellt kan placera ut atomer och bindningar för att bygga molekyler och sedan använda programmets optimeringsfunktion för att få en struktur för molekylen. Avogadro är ett open source-baserat program som slår samman flera olika verktyg för att modellera, visualisera samt optimera molekyler [19]. I detta arbete används Avogadro för att få en atomstruktur för de biomolekyler som analyseras

med magnesiumytan för att väldigt enkelt simulera en biologisk miljö innan de får en vidare optimerad struktur med Quantum Espresso.

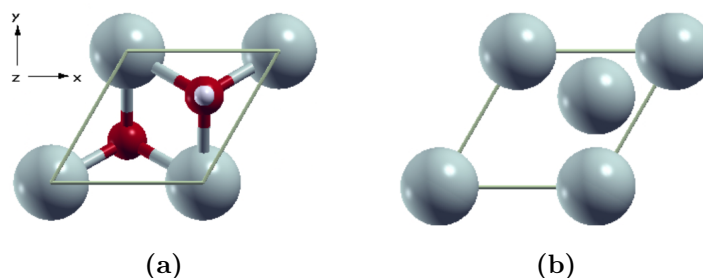
2.6 Kristallstruktur

För att beskriva en kristallstruktur används enhetsceller [20]. En enhetscell kan variera i storlek men är oftast den minsta enheten i ett kristallgitter som, när den upprepas periodiskt i alla riktningar, bildar hela gitterstrukturen. Den innehåller atomernas, jonernas eller molekylernas arrangemang som definierar kristallens struktur [21]. Dessa kristallstrukturer tar olika former där de vanligaste är enkel kubisk (simple cubic), rymdcentrerad kubisk (body centered cubic) och ytcentrerad kubisk (face centered cubic). Magnesium kan anta olika former av kristallstrukturer beroende på tryck och temperatur men den mest förekommande strukturen är hexagonal vid rumstemperatur och atmosfärstryck [22]. Magnesiumhydroxid har också en hexagonal kristallstruktur, liknande den hos rent magnesium [23]. I Figur 1(a) illustreras den hexagonala enhetscellen och de parametrar som gäller för den [24].



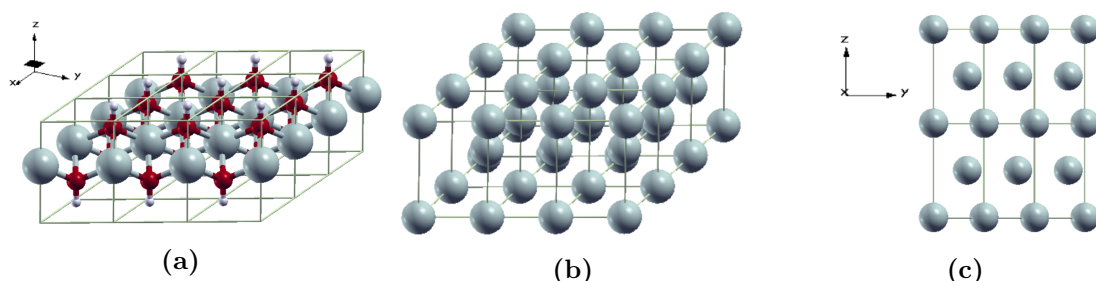
Figur 1: (a) Hexagonal enhetscell med parametrar a och c samt vinkeln $\gamma = 120^\circ$. (b) Hexagonal enhetscell för magnesiumhydroxid. (c) Hexagonal enhetscell för magnesium. Gråa atomer är Mg, röda atomer är O och vita atomer är H.

I Figur 1 visas de minsta enhetscellerna för magnesium och magnesiumhydroxid där även samma enhetsceller visas i Figur 2 fast ovanifrån. Parametrarna för enhetscellerna i Figur 1(b) och 1(c) är $a = 3,14 \text{ \AA}$, $c = 4,62 \text{ \AA}$ för magnesiumhydroxid och $a = 3,17 \text{ \AA}$, $c = 5,14 \text{ \AA}$ för magnesium. Dessa värden är mycket lika vilket gör det enklare att belägga magnesiumytan med magnesiumhydroxid [13].



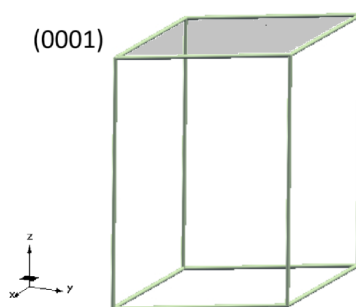
Figur 2: (a) Hexagonal enhetscell sett ovanifrån för (a) magnesiumhydroxid och (b) magnesium.

Som tidigare nämnts upprepas enhetscellen i alla tre riktningar. Detta illustreras i Figur 3. I Figur 3(a) och 3(b) visas upprepningen i x - och y -led, medan Figur 3(c) visar hur magnesium upprepas i y - och z -led. Här ser man att det finns 2 lager som upprepas i z -riktningen.



Figur 3: Hexagonal enhetscell upprepade för (a) magnesiumhydroxid $3 \times 3 \times 1$, (b) magnesium $3 \times 3 \times 1$ och (c) magnesium $1 \times 3 \times 2$.

Magnesium har en kristallstruktur som kan beskäras längs olika plan för att skapa specifika ytor. Dessa ytor utgör grunden för att undersöka bindningsenergies, eftersom olika kristallytor kan ha varierande egenskaper och reaktivitet. Dessa ytor representeras som kristallplan och anges med Miller-index i form av (h, k, l) . Miller-index beskriver hur planet skär kristallens koordinataxlar (det vill säga i x -, y - och z -led) och används för att identifiera riktningen och orienteringen hos respektive yta. För hexagonala kristallstrukturer används en utökad form av Miller-index som kallas Miller–Bravais-index. Denna notation inkluderar fyra värden (h, k, i och l) för att bättre fånga symmetrin i det hexagonala gitterplanet. För detta projekt har Mg(0001)-ytan valts att undersöka då det är den mest stabila ytan [13]. I Figur 4 visas (0001)-ytan för hcp.



Figur 4: (0001)-planet (grå yta) i hcp.

2.7 Modellering av lösningsmedel

Ofta är det av intresse att betrakta system som inte är i vakuum, utan som befinner sig i ett lösningsmedel. Ett explicit sätt att göra det är att placera ut en mängd av lösningsmedlets molekyler runt systemet av intresse och beräkna systemets energi med kvantkemiska metoder (såsom DFT). Med denna metod fås det med explicita interaktioner mellan lösningsmedel och löst ämne, men som förväntat är denna metod också mycket

beräkningstid [25]. Ett alternativ till detta är att implicit modellera lösningsmedlet som ett homogent medium, lösningsmedlet finns alltså överallt i det modellerade systemet, bortsett från i materialen. Detta sätt kortar ner beräkningstiden i utbyte mot förlusten av interaktionerna från lösningsmedlets molekyler.

Det finns en rad olika modeller för att implicit modellera lösningsmedel, en av dem är utvecklad av Fattbert och Gygi [26]. Denna modell beskriver den elektrostatiska effekt som lösningsmedel har genom att modellera det som ett dielektriskt kontinuum. Environ är ett tillägg till Quantum Espresso som erbjuder en utvecklad version av denna modell och det är denna som används under projektets gång.

3 Metod

I detta avsnitt presenteras arbetsmetodiken som användes för att komma fram till de resultat och slutsatser som presenteras längre fram. Dessa metoder har delats upp i sektioner kring hur den insamlade informationen togs fram men även mer konkret hur beräkningarna utfördes och resultatet analyserats.

3.1 Informationsinsamling

För att säkerställa en välgrundad kunskap om ämnet har flera sorters källor använts för att skapa förståelse kring magnesiums egenskaper. Databasen som främst användes för informationssökningen har varit Pubmed för att söka vetenskapliga artiklar om implantat baserade på magnesium och hur dessa reagerar i kroppslignande miljöer. Utöver detta har relevant material hänvisats av Professor E. Schröder som var handledaren i projektet. Detta material var i form av genomgångar som presenterade de bakomliggande teorierna för projektet. Vidare har gruppen haft personlig kommunikation med handledaren genom diskussioner och återkoppling för att vägledas under projektets gång.

3.2 Beräkningar

För att kunna utföra en beräkning med Quantum Espresso så förbereddes input-filer anpassade efter just det system i fokus. I input-filen angavs de inställningar som Quantum Espresso använde sig av när programmet räknade. Detta inkluderade bland annat beräkningstyp, 'relax' var det absolut mest frekvent använda, tröskelvärden (kraft och energi) och antal itereringssteg samt även vilken DFT-funktional som skulle användas (vdW-DF-cx).

Utöver inställningar för beräkningarna så skulle information om systemets uppbyggnad även finnas med. Däribland storlek på enhetscellen, antal atomer, hur många grundämnen

samt även alla atomers positioner från vilka Quantum Espresso använde som startpositioner för iterationen.

Efter en genomförd beräkning genererades en output-fil som innehöll alla atomernas optimerade positioner och den totala energin för systemet för varje iteration.

För de beräkningar där lagret magnesiumhydroxid förflyttades ifrån sitt relaxerade läge ändrades beräkningstypen till 'scf' (Self Consistent Field), vilket är en beräkning av elektrontätheten utan att skifta atomernas positioner. Magnesiumhydroxiden skiftades med steg av 3 Å i både x - och y -led i positiv och negativ riktning vilket resulterade i 24 scf-beräkningar som tillsammans med den relaxerade beräkningen skapade ett 5×5 rutnät över Mg-ytan.

Då olika beräkningar tog olika lång tid för datorn att genomföra samt att det fanns risk för att beräkningarna inte konvergerade till ett säkert resultat, har det funnits ett behov av att planera vilka beräkningar som skulle genomföras. Relevant för projektet har varit att undersöka hur $\text{Mg}(\text{OH})_2$ reagerar med en yta av Mg i en omgivning som kan liknas vid en biologisk miljö. Vid situationer där beräkningar inte konvergerat finns möjlighet att i första hand skapa en ny inputfil med slutpositioner från en tidigare beräkning och starta igen. En annan lösning på konvergensproblem är att analysera outputfilen och se huruvida atomernas position oscillerar och därmed varierar inom ett intervall på den totala energin. Ligger energin inom samma intervall under ett flertal iterationer kan slutenergin antas vara ett medelvärde av intervallet.

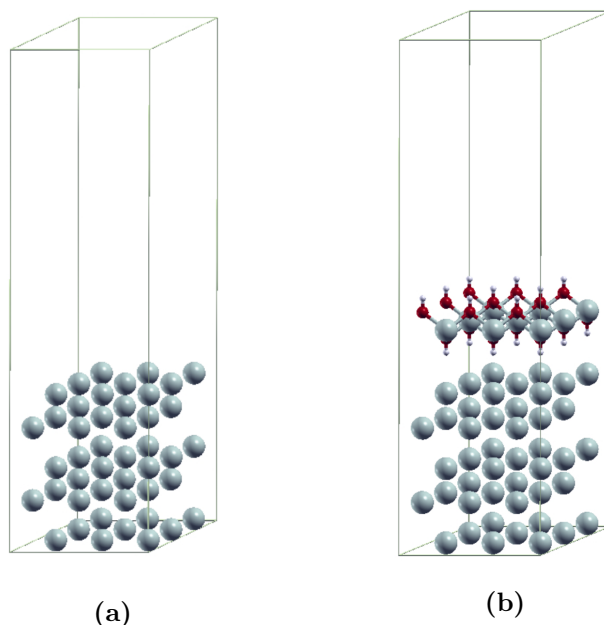
Utöver standardberäkningarna med Quantum Espresso har även beräkningar i en simulerad vattenmiljö utförts med hjälp av Environ. Environberäkningar utförs enligt samma metod som beräkningarna i vakuum via Quantum Espresso men med några tillägg som förändrar omgivningen runt atomerna från vakuum till den elektriska potentialen hos en vattenmiljö.

Det utfördes även beräkningar av elektrontätheten mellan magnesiumytan och lagret med magnesiumhydroxid ovanpå. Quantum Espresso beräknar alltid elektrontätheten då atomerna relaxeras, men dessa filer tas bort mellan iterationerna. Istället sparades dessa filer då en scf-beräkning utfördes på det relaxerade systemet och därefter togs differensen mellan komponenterna (på samma sätt som bindingsenergin definierades i teoriavsnittet). Från detta erhöles en fil som för varje punkt i rummet beskriver hur elektrontätheten ändrades då ett lager magnesiumhydroxid lades på en ren magnesiumyta.

3.2.1 Enhetscell

För beräkningarna, som utförts med Quantum Espresso, användes en större enhetscell än den primitiva som introducerades i teorin. a parametern utökades till $a = 9,575$ Å så att en yta av tre magnesiumatomer i både x - och y -led kunde placeras ut i enhetscellen. I Figur 5 ser man den större enhetscellen med 3×3 atomer i x - och y -led. Anledningen

till att en större yta valdes var för att ge plats åt biomolekyler som placerades ovanpå ytan i beräkningar. I z -led ökades även c parametern till $c = 36$ Å. Detta då ett lager av fem Mg-atomer skulle få plats men även en stor del tomrum. Detta tomrum skapades så att andra molekyler kan placeras i enhetscellen men även så att kristallstrukturen inte ska interagera periodiskt med sig själv i z -led.



Figur 5: Enhetscell som användes för projektet där (a) är Mg(0001)-yta med fem atomlager och (b) är Mg(0001) med ett lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Enhetscellen som visas i Figur 5(b) utgjorde grunden för beräkningarna och har därefter modifierats, till exempel genom att lägga till fler lager av magnesiumhydroxid eller genom att infoga biomolekyler.

3.3 Visualisering

För visualisering av beräkningarnas resultat samt input-filerna har programvaran XCrysDen använts. Visualisering av filerna underlättar analys av systemet avsevärt då output-filerna i sig själva inte ger en bra uppfattning om hur systemet ser ut. Systemet visualiserades i tre dimensioner med färgkodning för att skilja atomer åt. XCrysDen ritade även ut bindningar mellan atomer. Viktigt att notera är att det inte definitivt betyder att det finns en bindning där utan att XCrysDen ritade ut dessa bindningar när programmet anser att två atomer är tillräckligt nära varandra [27]. Där antalet enhetsceller som visualiseras är modifierbart.

3.4 Avgränsningar

För att detta projekt skulle vara genomförbart krävdes en del avgränsningar. I beräkningarna användes enbart 45 magnesiumatomer, en 3×3 -yta med fem atomer i höjd, för att simulera magnesiumytan. Detta kunde göras tack vare att periodiska randvillkor användes. Att minska ytans storlek gjorde att beräkningarna inte krävde lika mycket tid. Eftersom periodiska randvillkor användes så hade rent teoretiskt en 1×1 -yta fungerat, detta hade varit ett bra alternativ om enbart ytan var av intresse. I detta projekt var det dock interaktionerna mellan yta och olika komponenter som undersöktes vilket krävde en större yta.

För att simulera kroppsvätskan så användes olika typer av ämnen. Ett av ämnena är kloridjoner som simulerades både i vakuum och i vatten. Detsamma gjordes för aminosyror, olika aminosyror användes i olika beräkningar och tillsammans skulle dessa representera hur kollagen interagerar med magnesiumytan. Alla ämnen beräknades individuellt då flera ämnen skulle ta programmet för lång tid att beräkna och resultaten hade blivit svåra att tolka.

Organiska materials påverkan på korrosionen av magnesium är starkt beroende av koncentrationen av det organiska ämnet [11]. Därför kan inte de simuleringar som gjorts under projektets gång helt spegla verkligheten.

För att kunna simulera en vattenmiljö användes tillägget Environ till Quantum Espresso. Environ approximerar implicit en vattenmiljö genom att skapa en elektrisk potential som efterliknar vattnets. Detta gör att eventuella interaktioner som skulle ha skett mellan vattenmolekyler och de ämnen som undersöks uteblev.

4 Resultat

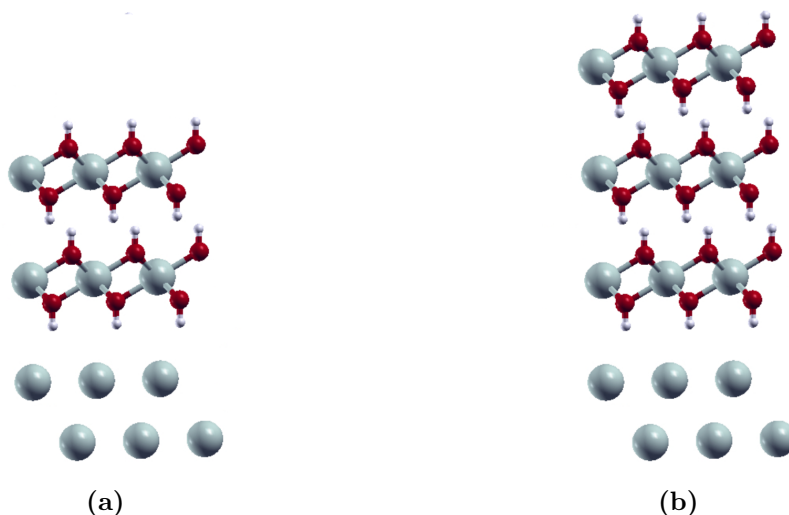
I följande avsnitt presenteras resultat i form av bindningsenergier, avstånd och elektrontäthet som tagits fram under projektets gång. Två typer av beräkningar har utförts under projektet, i vakuum och i en simulerad vattenmiljö.

4.1 Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Bindningsenergier har beräknats för system bestående av magnesium tillsammans med ett varierande antal lager magnesiumhydroxid, i syfte att undersöka hur bindningsenergin påverkas av antalet lager. Figur 6 visar de slutliga atompositionerna för systemen med magnesium i kombination med två respektive tre lager magnesiumhydroxid. Bindningsenergierna beräknades med hjälp av Ekvation (6) där ”molekylen” är $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -lagret och presenteras i Tabell 1. I Tabell 2 finns de beräknade energierna mellan magnesiumhydroxid.

Tabell 1: Bindningsenergier mellan magnesium och magnesiumhydroxid bestående av magnesium och ett till tre lager magnesiumhydroxid.

Antal lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Bindningsenergi i vakuum [$\text{meV}/\text{\AA}^2$]	Bindningsenergi i vattenlösning [$\text{meV}/\text{\AA}^2$]
1	-17,9	-16,6
2	-19,2	-18,5
3	-19,9	Konvergerade ej

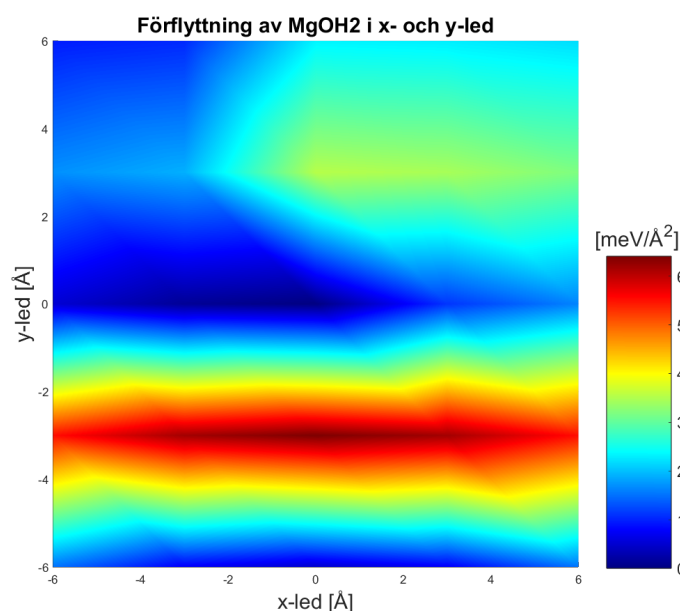


Figur 6: (a) och (b) visar atompositionerna efter relaxationen av två respektive tre lager magnesiumhydroxid nära en magnesiumyta i vakuum.

Tabell 2: Bindningsenergier mellan lagren av magnesiumhydroxid bestående av magnesium och flera lager magnesiumhydroxid.

System	Undersökt bindningsenergi	Bindningsenergi i vakuum [$\text{meV}/\text{\AA}^2$]	Bindningsenergi i vattenlösning [$\text{meV}/\text{\AA}^2$]
Mg och 2 lager	1:a och 2:a lagret	-31,7	-28,9
Mg och 3 lager	1:a och 2:a lagret	-33,5	Konvergerade ej
Mg och 3 lager	2:a och 3:e lagret	-32,2	Konvergerade ej

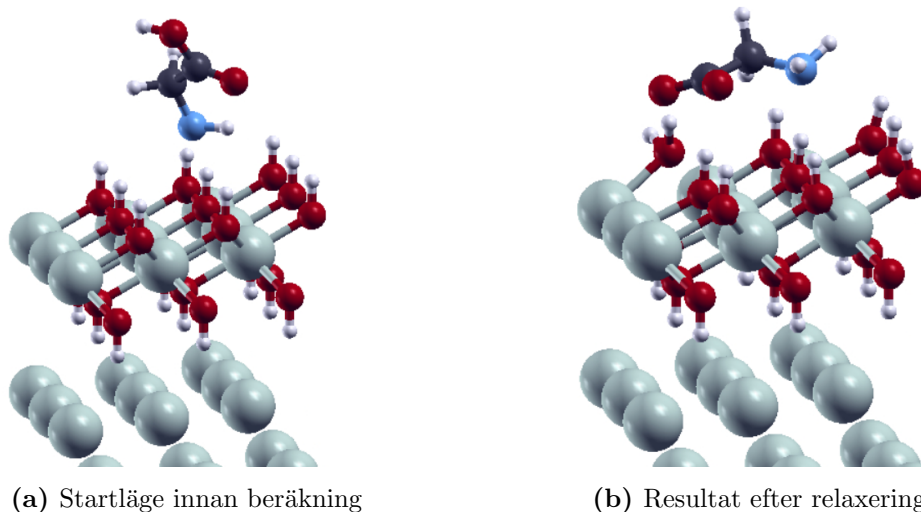
För att undersöka hur stabilt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ligger på magnesiumytan, undersöktes hur systemets energi ändrar sig då magnesiumhydroxiden förskjutits ifrån det relaxerade läget i vakuum, detta visas i Figur 7. Det relaxerade värdet är placerat i origo och dess energi utgör en nollpunkt. Den avlästa energin är därmed skillnaden i energi till energin då $\text{Mg}(\text{OH})_2$ är relaxerad.



Figur 7: Ändringen i bindningsenergin vid förflyttningen av $\text{Mg}(\text{OH})_2$ från det relaxerade värdet.

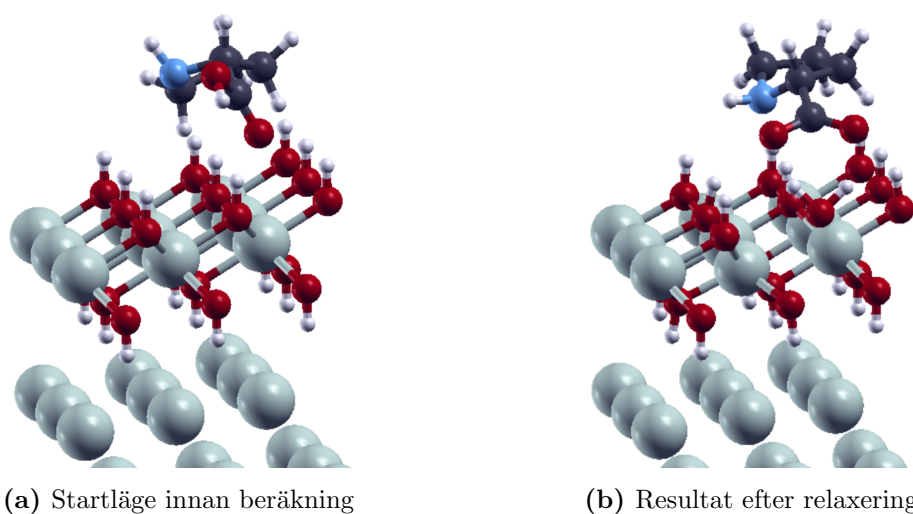
4.2 Kroppsmiljö

Aminosyran glycine introducerades till ett system av en magnesiumyta med ett lager magnesiumhydroxid. Då glycinet interagerade med OH-gruppen på magnesiumhydroxiden lämnade den ifrån sig ett väte. Bindningsenergin mellan glycine och resterande system beräknades till $-12,5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ för en glycinmolekyl per 3×3 enhetscell.



Figur 8: Relaxering av glycine i närheten av en magnesiumyta med ett lager magnesiumhydroxid i vakuum.

Då prolin tilläts relaxera i närheten av magnesiumhydroxid så, likt glycine, lämnades ett väte över till $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ifrån OH-gruppen på prolin. Bindningsenergin av prolin till magnesiumhydroxiden beräknades till $-13,5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$.



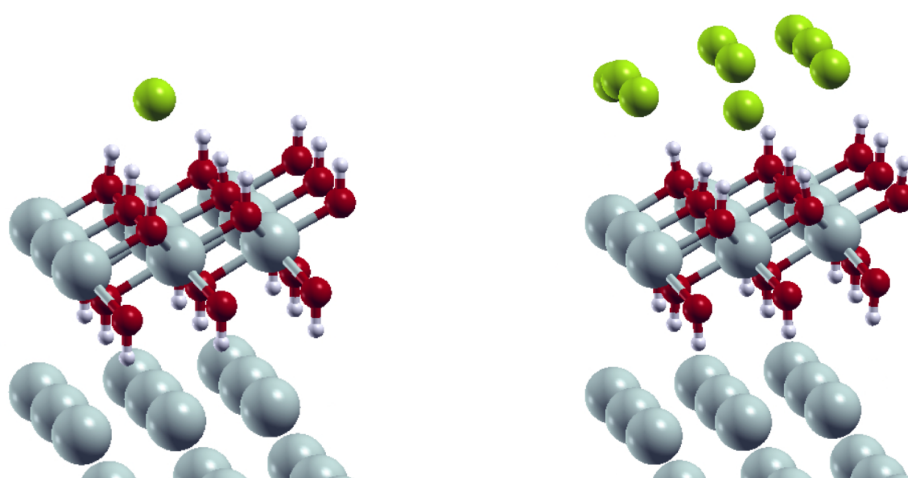
Figur 9: Relaxering av prolin i närheten av en magnesiumyta med ett lager magnesiumhydroxid i vakuum.

I ett system av en magnesiumyta, ett lager magnesiumhydroxid samt kloridjoner i vakuum så observeras att avståndet mellan magnesiumytan och magnesiumhydroxiden ökar. Resultatet redovisas i Tabell 3 och är mätt från magnesiumatom i ytan till ovan magnesiumatom i $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Tabell 3: Avstånd mellan Mg-ytan och ett lager magnesiumhydroxid då olika koncentrationer av kloridjoner är närvarande.

Antal kloridjoner per enhetscell	Avstånd [$\text{\AA}$]
0	4,415
1	4,322
9	4,902

I Figur 10 så observeras att kloridjonerna inte binder till lagret med magnesiumhydroxid särskilt väl. Bindningsenergierna av kloridjonerna till magnesiumhydroxiden beräknades till $+21 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ för systemet med 1 kloridjon per enhetscell och $+254,6 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ för systemet med 9 kloridjoner.



(a) Resultat efter relaxering med 1 kloridjon per enhetscell

(b) Resultat efter relaxering med 9 kloridjoner per enhetscell

Figur 10: Relaxering av kloridjoner i närheten av en magnesiumyta med ett lager magnesiumhydroxid i vakuum.

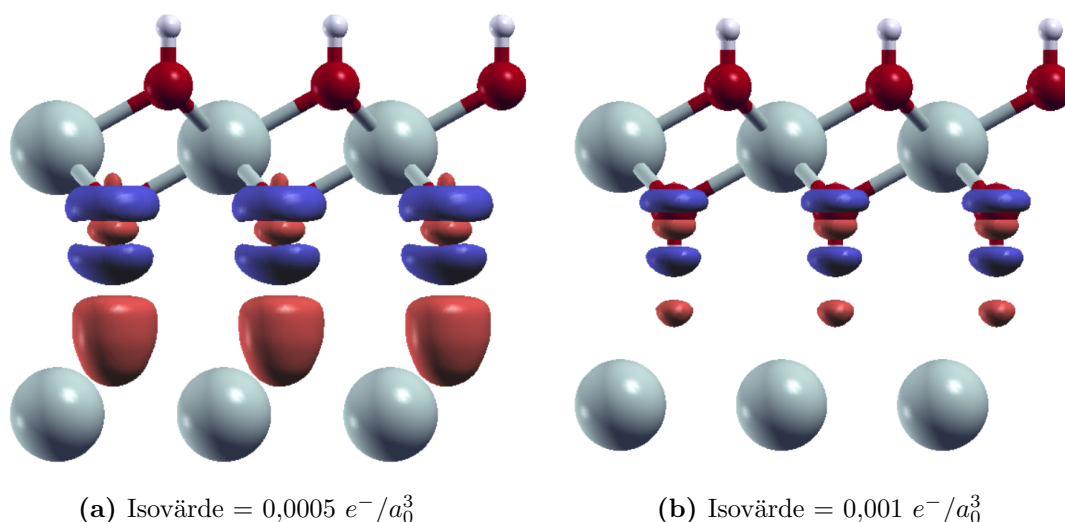
Introduktionen av aminosyrorna och kloridjonerna till systemet påverkade även bindningsenergin mellan Mg-ytan och lagret med $\text{Mg}(\text{OH})_2$, vilket presenteras i Tabell 4.

Tabell 4: Bindningsenergier mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ med glycin, prolin eller kloridjoner närvarande.

Pålagda molekyler/joner	Bindningsenergi i vakuum [$\text{meV}/\text{\AA}^2$]	Bindningsenergi i vattenlösning [$\text{meV}/\text{\AA}^2$]
Glycin	-18	-17,2
Prolin	-18,2	-16,9
1 kloridjon	+1,6	-16,6
3×3 kloridjoner	+181,6	Konvergerade ej

4.3 Elektrontäthet

I Figur 11 visas hur elektrontätheten förändrades då ett lager av magnesiumhydroxid adderades till Mg-ytan i vakuum. Isovärdet är den ändring i elektrontäthet som är på ytan av de volymer som XCrysDen visualiserar med röd och blå färg. Elektrontätheten ökade runt vätet på OH-gruppen, medan den minskade rakt under vätet mot ytan. Även lite omfördelningar av elektronerna skedde inom magnesiumhydroxiden.



Figur 11: Förändring i elektrontäthet då magnesiumhydroxid läggs på magnesiumytan. Röd färg innebär en minskning av elektrontäthet och blå färg en ökning.

5 Diskussion

I detta avsnitt tolkas och analyseras de resultat som presenterats i tidigare avsnitt. Detta för att skapa en förståelse kring vad resultaten visar och vilka slutsatser som kan dras utifrån dem.

5.1 Magnesiumhydroxid

För att kunna dra slutsatser kring styrkan på bindingsenergin mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ måste resultaten jämföras med bindingsenergin mellan andra typer av ämnen. I detta projekt valdes bindingsenergin mellan Fe och FeO som referens.

Rost är ett välkänt fenomen som består av olika järnoxider. Bindningsenergin mellan järn och järnoxid är liten vilket kan illustreras genom att skrapa med nageln på ett rostigt föremål, rosten kommer flagna och falla bort när det skrapas. Fe och FeO, som är ett vanligt förekommande ämne i rost, binder med en energi som brukar ligga mellan 1,12-1,31 J/m², vilket motsvarar 0,07 eV/Å² [28]. Denna energi är större med ungefär en faktor

4 än den bindningsenergi som beräknats mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$, till exempel fås för ett lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bindningsenergin $-17 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, vilket illustreras i Tabell 1. Detta är inte orimligt då magnesium är mycket mer reaktivt än järn, speciellt i vatten. Lämnas en järnbit i vatten kan det ta flera år innan den korroderat helt, lämnas dock en lika stor magnesiumbit i vattnet går korrosionen mycket fortare [13]. Det hade troligtvis inte varit fallet om bindningsenergin mellan magnesium och magnesiumhydroxid varit större, då magnesiumhydroxid hade kunnat fungera som ett skyddande lager. Att bindningsenergin mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ är relativt liten är alltså rimligt.

Den källa som användes till bindningsenergin mellan järn och järnoxid är ett projekt som använt sig av DFT, alltså samma metod som detta projekt. Detta gör att eventuella metodskillnader är försumbara.

Det gjordes även beräkningar på flera lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Bindningsenergin mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ för två lager respektive tre lager återfinns i Tabell 1. Skillnaden i bindningsenergi vid olika många lager kan förklaras av att elektrontätheten mellan första lagret $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ändras när ett extra lager läggs på. Skillnaden är dock väldigt liten, vilket tyder på att magnesiumhydroxiden inte ger mer skydd om fler lager läggs på över magnesiumytan.

Projektet har även undersökt skillnaden i bindningsenergi mellan Mg och det första lagret $\text{Mg}(\text{OH})_2$ och bindningsenergi mellan två lager av $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Bindningsenergin mellan två lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$ är större med en faktor 1,7 jämfört med magnesiumytan, vilket kan fås fram från Tabell 2. Detta är ett tecken på att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ försvinner i en klump och inte lager för lager, vilket stödjer teorin om att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inte är ett bra korrosionsskydd oavsett hur många lager som läggs på.

Det har även gjorts beräkningar kring skillnaden i bindningsenergi om ett lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$ flyttas runt över Mg-ytan. Hade bindningsenergin ändrats vid olika positioner hade detta kunnat tyda på att lagret av $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inte kunnat glida av Mg-ytan. I Figur 7 observeras det att energin inte ändras nämnvärt vid de olika positionerna vilket visar på att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lätt glider av Mg-ytan. Ett sätt att förhindra detta skulle kunna vara att fästa ämnen i magnesiumytan som bättre binder till magnesiumhydroxiden och därmed förankrar den på ytan. Detta hade förhindrat lagret med magnesiumhydroxid från att glida av magnesiumytan. På så sätt skulle det vara möjligt att sakta ner korrosionshastigheten eftersom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kan hålla sig kvar på ytan och utgöra ett bättre korrosionsskydd.

5.2 Kroppsmiljö

För att simulera en biologisk miljö har aminosyror eller joner introducerats i beräkningarna, hur dessa eventuellt påverkar bindningsenergin mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ har sedan undersökts. I fallet där glycin introducerades ses det en lätt ökning i styrkan hos bindningen mellan ämnena vilket återfinns i Tabell 4. Denna ökning av bindningsstyrka är marginell,

men då glycin i en biologisk miljö är en del av en mycket längre kollagenkedja kan den komma att bli betydande.

Resultaten från beräkningarna med prolin ger liknande resultat som för glycin. Det observeras att bindingsstyrkan mellan magnesiumhydroxiden och den underliggande magnesiumytan ökar något jämfört med systemet utan prolin. Detta är fallet både i vakuum och i vattenlösning, däremot kan det noteras små skillnader mellan glycin och prolin då vakuum och vattenlösning jämförs. Resultaten i Tabell 4 visar på att i vakuum så är det prolin som påverkar bindingsstyrkan aningen mer än glycin medan i en vattenlösning så är det det omvända som gäller. Detta tyder på att i en kroppsmiljö så är det framförallt glycin som bidrar till ett ökat korrosionsmotstånd av magnesium och därmed en lägre nedbrytningshastighet av implantat. Ökningen av bindingsenergin är däremot marginell vilket tyder på att detta ökade korrosionsmotstånd kan vara försumbart. Fortsatta studier med mer tid att utföra beräkningar för en större enhetscell med hela kollagenstrukturen skulle behöva göras för att säkert ge ett svar på hur kollagen påverkar korrosionshastigheten.

För att simulera det faktum att kroppsvätska innehåller en viss mängd lösta joner introducerades kloridjoner till systemet. Resultatet i Tabell 3 och 4 visar att med en kloridjon i närheten i vakuum ökar avståndet mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Samt att bindingsenergin istället blir positiv vilket tyder på att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ytan helt släpper från Mg-ytan, detsamma gäller med nio kloridjoner. Vid simulering med hjälp av Environ ger klor inte samma effekt utan bindingsstyrkan minskar enbart marginellt. Tidigare studier av klorids påverkan på $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tyder på att klor reagerar med ytan och minskar korrosionsmotståndet [4]. Detta stämmer överens med resultaten från simuleringarna i vakuum. Med simuleringar i Environ är förändringen i bindingsenergi mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ minimal vilket skulle kunna bero på att den simulerade vattenmiljön blockerar kloridjonens påverkan.

5.3 Elektrontäthet

En överslagsberäkning av antal elektroner som magnesiumhydroxid drar bort ifrån Mg-ytan utfördes för systemet som visas i Figur 11(a). Genom att approximera den röda volymen ovanför Mg-ytan som en cylinder med diameter och höjd på $1,284 a_0^3$, samt med en homogen elektrontäthet (isovärde) på $0,0005 e^-/a_0^3$, så erhålls att magnesiumhydroxiden drar till sig 0,007 elektroner ifrån ytan. En sådan låg mängd elektroner tyder på att bindningen inte är, vare sig jonisk eller kovalent, utan troligen av van der Waals-karaktär. En fullständig van der Waals-bindning hade däremot inte kunnat visualiseras genom beräkningar på elektrontätheten då van der Waals-bindningar uppstår ifrån tillfälliga dipoler och därför inte ger upphov till några stationära skillnader i elektrontäthet. Vad som observeras i Figur 11 är att det finns jonbindningskaraktäristik men att den är så pass svag att dess effekt kan försummas. Detta resultat tyder på att magnesiumhydroxiden är dåligt bunden till magnesiumytan vilket stämmer väl överens med det övriga resultatet.

5.4 Beräkningsproblem och felmeddelanden

Vissa av beräkningarna som inkluderade Environ-modellen konvergerade inte. Felmeddelandet som uppstod var: "Error in routine c_bands (1): too many bands are not converged". Problemet uppstod i systemet med tre lager magnesiumhydroxid och nio kloridatomer. Detta är implementeringsproblem och kunde därför inte åtgärdas. Att dessa beräkningsproblem uppkom relativt ofta under projektets gång kan vara ett tecken på att Environ inte är lämplig för de Mg-tytor som användes.

5.5 Förslag på vidare forskning

Projektet kan tas vidare genom att undersöka fler joner och biomolekyler för att se deras inverkan mellan magnesium och magnesiumhydroxid. Att testa en mer komplex miljö med olika biomolekyler eller joner tillsammans kan även vara intressant för att skapa en bättre förståelse för en miljö som mer liknar kroppens. Att legera magnesium med olika metaller kan testas för att se om dessa förbättrar bindningsenergin mellan magnesium och magnesiumhydroxid, vilket i sin tur potentiellt förbättrar magnesiums egenskaper som bionedbrytbara implantat.

6 Slutsats

Oavsett hur väl $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i sig är som korrosionsskydd, så korroderar Mg ändå på grund av den svaga bindningen mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$. De beräkningar som simulerat en förflyttning av ett lager $\text{Mg}(\text{OH})_2$ över en Mg-yta, i kombination med en jämförelse av bindningsenergin mellan järn och rost samt Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tyder på att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ är svagt bundet till Mg. Den svaga van der Waals-bindningen, som togs fram genom analys av elektrontätheten, bekräftar även detta.

Det finns dock resultat från detta projekt som visar att bindningarna mellan lagren av $\text{Mg}(\text{OH})_2$ är relativt starka. Detta gör att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i teorin hade kunnat vara ett bra korrosionsskydd, men svagheten ligger i att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inte binder sig så väl till Mg. Ett sätt att minska korrosionshastigheten skulle kunna vara att behandla Mg på ett sätt så att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ binder bättre till Mg-ytan.

Beräkningar med flera lager av $\text{Mg}(\text{OH})_2$ och biomolekyler visade inga signifikanta skillnader i bindningsenergin mellan Mg och $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jämfört med när dessa ämnen inte var närvarande. De har därmed enskilt ingen direkt påverkan på interaktionen mellan Mg-ytan och $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Närvaron av kloridjoner i vakuum visar att $\text{Mg}(\text{OH})_2$ släpper helt ifrån Mg vilket stämmer överens med teorin om kloridjoners påverkan. I vattensimuleringen hade dock kloridjonerna ingen större påverkan på adsorptionsenergin.

Referenser

- [1] Jianyue Zhang m. fl. “Magnesium research and applications: Past, present and future”. en. I: *Journal of Magnesium and Alloys* 11.11 (nov. 2023), s. 3867–3895. ISSN: 22139567. DOI: 10.1016/j.jma.2023.11.007.
- [2] Youwen Yang m. fl. “Mg bone implant: Features, developments and perspectives”. en. I: *Materials Design* 185 (jan. 2020), s. 108259. ISSN: 02641275. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108259.
- [3] Tiffany Kim m. fl. “Orthopedic implants and devices for bone fractures and defects: Past, present and perspective”. en. I: *Engineered Regeneration* 1 (2020), s. 6–18. ISSN: 26661381. DOI: 10.1016/j.engreg.2020.05.003.
- [4] Violeta Tsakiris, Christu Tardei och Florentina Marilena Clicinschi. “Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – A review”. I: *Journal of Magnesium and Alloys* 9.6 (nov. 2021), s. 1884–1905. ISSN: 2213-9567. DOI: 10.1016/j.jma.2021.06.024.
- [5] Yifeng Zhang m. fl. “Implant-derived magnesium induces local neuronal production of CGRP to improve bone-fracture healing in rats”. en. I: *Nature Medicine* 22.10 (okt. 2016), s. 1160–1169. ISSN: 1546-170X. DOI: 10.1038/nm.4162.
- [6] Ruth Naomi, Pauzi Muhd Ridzuan och Hasnah Bahari. “Current Insights into Collagen Type I”. I: *Polymers* 13.16 (aug. 2021), s. 2642. ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym13162642.
- [7] Xiaojing Nie m. fl. “Effect of magnesium ions/Type I collagen promote the biological behavior of osteoblasts and its mechanism”. I: *Regenerative Biomaterials* 7.1 (febr. 2020), s. 53–61. ISSN: 2056-3418. DOI: 10.1093/rb/rbz033.
- [8] Achilleas D. Theocharis m. fl. “Extracellular matrix structure”. I: *Advanced Drug Delivery Reviews*. Extracellular Matrix (ECM) and ECM-like materials: Therapeutic Tools and Targets in Cancer Treatment 97 (febr. 2016), s. 4–27. ISSN: 0169-409X. DOI: 10.1016/j.addr.2015.11.001.
- [9] Di Mei m. fl. “Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review”. I: *Corrosion Science* 171 (juli 2020), s. 108722. ISSN: 0010-938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108722. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X20307290>.
- [10] Tanja Kraus m. fl. “Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone”. en. I: *Acta Biomaterialia* 8.3 (mars 2012), s. 1230–1238. ISSN: 17427061. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.008.
- [11] Di Mei m. fl. “The effect of small-molecule bio-relevant organic components at low concentration on the corrosion of commercially pure Mg and Mg-0.8Ca alloy: An overall perspective”. I: *Corrosion Science* 153 (juni 2019), s. 258–271. ISSN: 0010-938X. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.03.039.

- [12] Sannakaisa Virtanen. “Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility”. I: *Materials Science and Engineering: B*. 2nd Symposium on Biodegradable Metals 176.20 (dec. 2011), s. 1600–1608. ISSN: 0921-5107. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.05.028.
- [13] Elsebeth Schröder. *Diskussion om projekt*. Muntlig kommunikation med handledare. 2025.
- [14] Zhe Fang m.fl. “A DFT study of the adsorption of short peptides on Mg and Mg-based alloy surfaces”. en. I: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.5 (2018), s. 3602–3607. DOI: 10.1039/C7CP07431J.
- [15] Andrew R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson, 2001. ISBN: 978-0-582-38210-7.
- [16] Martin Rahm. *Introduction to Density Functional Theory and Basis Sets*. Föreläsning, Teoretisk Kemi, Chalmers Tekniska Högskola. Febr. 2025. URL: <https://chalmers.instructure.com/courses/33186/files/folder/Quantum%20Chemistry%20and%20RCA/F12?preview=3934258>.
- [17] Quantum Espresso. *manifesto*. Febr. 2025. URL: <https://www.quantum-espresso.org/manifesto/> (hämtad 2025-02-25).
- [18] A. Filippetti och G.B. Bachelet. *Pseudopotential Method*. Cited by: 1. 2005, s. 431–440. DOI: 10.1016/B0-12-369401-9/00453-8. URL: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85069151322&doi=10.1016%2fB0-12-369401-9%2f00453-8&partnerID=40&md5=4e78c0b77970135d30d27520954258c1>.
- [19] Marcus D. Hanwell m.fl. “Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform”. I: *Journal of Cheminformatics* 4.1 (aug. 2012), s. 17. ISSN: 1758-2946. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
- [20] Philip Hofmann. *Solid State Physics: An Introduction*. 2. utg. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-40623-7.
- [21] Lawrence C. Andrews och Herbert J. Bernstein. “Measuring lattices”. I: *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* 79.5 (sept. 2023), s. 485–498. ISSN: 2053-2733. DOI: 10.1107/S2053273323004692. URL: <https://journals.iucr.org/paper?S2053273323004692>.
- [22] Materials Project. *Mg Material Page - Materials Project*. 2025. URL: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-153?formula=Mg#crystal_structure (hämtad 2025-03-11).
- [23] Materials Project. *Mg(OH)₂ Material Page - Materials Project*. 2025. URL: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-30247?formula=Mg%28H0%292#how_to_cite (hämtad 2025-03-11).
- [24] Jian-Song Wu, Juan Du och Yi-Min Gao. “Crystal growth morphology of magnesium hydroxide”. I: *TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY* 38 (2014), s. 402–412. ISSN: 13000527, 13036130. DOI: 10.3906/kim-1209-7. URL: <https://journals.tubitak.gov.tr/chem/vol38/iss3/5>.

- [25] Martin Rahm. *Transition State Theory and Solvation*. Föreläsning, Teoretisk Kemi, Chalmers Tekniska Högskola. Mars 2025. URL: <https://chalmers.instructure.com/courses/33186/files/folder/Quantum%20Chemistry%20and%20RCA/F15?preview=3958155>.
- [26] Environ. *About*. en. URL: <http://www.quantum-environ.org/about.html> (hämtad 2025-03-19).
- [27] XCrySDen Developers. *XCrySDen User Manual: Modifying XCrySDen*. Accessed: 2025-03-11. 2025. URL: <http://www.xcrysden.org/doc/modify.html>.
- [28] T. Ossowski och A. Kiejna. "Structure and energetics of FeO/Fe(001) interfaces". I: *Journal of Physics Condensed Matter* 35.46 (2023). DOI: 10.1088/1361-648X/acede2.

7 Appendix

Exempel på inputfil till Quantum Espresso

```
1 &control
2   calculation = 'relax'
3   restart_mode = 'from_scratch'
4   tprnfor = .true.
5   pseudo_dir = '/cephyr/users/cid/Vera/Pseudopotentials/'
6   prefix = 'mg0001'
7   wf_collect = .false.
8   forc_conv_thr = 1.0d-5
9   etot_conv_thr = 1.0d-6
10  tstress = .false.
11  verbosity = 'low'
12  nstep = 500
13
14 &system
15   ibrav = 4
16   A = 9.575481579500048
17   C = 36.000100000000000
18   nat = 90,
19   ntyp = 3,
20   ecutwfc = 40,
21   ecutrho = 320
22   input_dft='vdW-DF-cx'
23   occupations = 'smearing'
24   degauss = 0.005
25   smearing = 'mp'
26
27 &electrons
28   mixing_beta = 0.7d0
29   conv_thr = 1.0d-6
30   mixing_mode = 'local-TF'
31 /
32
33 &ions
34   ion_dynamics = 'bfgs'
35 /
36
37 K_POINTS automatic
38 6 6 1 0 0 0
39
40 ATOMIC_SPECIES
41 Mg 24.3 Mg_pbesol_paw_3d.UPF
42 H 1 H.pbesol-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
43 O 16 O.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
44
45 ATOMIC_POSITIONS (angstrom)
46 Mg 0.0000000000 0.0000000000 0.8706023480 0 0 0
47 Mg 0.0000000000 1.8428030080 3.4604110100 0 0 0
48 Mg 0.0000000000 0.0000000000 6.0509186820 0 0 0
49 Mg 0.0000000000 1.8428028983 8.6504054687
```

50	Mg	-0.0000000000	-0.0000000000	11.2835650223			
51	Mg	-1.5959135810	2.7642037140	0.8706023480	0	0	0
52	Mg	-1.5959135810	4.6070051260	3.4604110100	0	0	0
53	Mg	-1.5959135810	2.7642037140	6.0509186820	0	0	0
54	Mg	-1.5959136323	4.6070050964	8.6504054468			
55	Mg	-1.5959135676	2.7642036674	11.2835650091			
56	Mg	-3.1918271620	5.5284074280	0.8706023480	0	0	0
57	Mg	-3.1918271620	7.3712088400	3.4604110100	0	0	0
58	Mg	-3.1918271620	5.5284074280	6.0509186820	0	0	0
59	Mg	-3.1918272570	7.3712088948	8.6504054687			
60	Mg	-3.1918271956	5.5284074629	11.2835650091			
61	Mg	3.1918271620	0.0000000000	0.8706023480	0	0	0
62	Mg	3.1918271620	1.8428030080	3.4604110100	0	0	0
63	Mg	3.1918271620	0.0000000000	6.0509186820	0	0	0
64	Mg	3.1918270439	1.8428029398	8.6504054250			
65	Mg	3.1918271150	0.0000000117	11.2835650091			
66	Mg	1.5959135810	2.7642037140	0.8706023480	0	0	0
67	Mg	1.5959135810	4.6070051260	3.4604110100	0	0	0
68	Mg	1.5959135810	2.7642037140	6.0509186820	0	0	0
69	Mg	1.5959136323	4.6070050964	8.6504054468			
70	Mg	1.5959135676	2.7642036674	11.2835650091			
71	Mg	0.0000000000	5.5284074280	0.8706023480	0	0	0
72	Mg	0.0000000000	7.3712088400	3.4604110100	0	0	0
73	Mg	0.0000000000	5.5284074280	6.0509186820	0	0	0
74	Mg	0.0000000000	7.3712088993	8.6504054468			
75	Mg	0.0000000000	5.5284074280	11.2835651372			
76	Mg	6.3836543240	0.0000000000	0.8706023480	0	0	0
77	Mg	6.3836543240	1.8428030080	3.4604110100	0	0	0
78	Mg	6.3836543240	0.0000000000	6.0509186820	0	0	0
79	Mg	6.3836544421	1.8428029398	8.6504054250			
80	Mg	6.3836543710	0.0000000117	11.2835650091			
81	Mg	4.7877407430	2.7642037140	0.8706023480	0	0	0
82	Mg	4.7877407430	4.6070051260	3.4604110100	0	0	0
83	Mg	4.7877407430	2.7642037140	6.0509186820	0	0	0
84	Mg	4.7877407430	4.6070052623	8.6504054250			
85	Mg	4.7877407430	2.7642037140	11.2835648338			
86	Mg	3.1918271620	5.5284074280	0.8706023480	0	0	0
87	Mg	3.1918271620	7.3712088400	3.4604110100	0	0	0
88	Mg	3.1918271620	5.5284074280	6.0509186820	0	0	0
89	Mg	3.1918272570	7.3712088948	8.6504054687			
90	Mg	3.1918271956	5.5284074629	11.2835650091			
91	Mg	0.0000000000	0.0000000000	15.5928737715			
92	H	0.0000000000	1.8428004196	17.6038665092			
93	O	0.0000000000	1.8428009416	16.6241851072			
94	H	1.5959118230	0.9213996553	13.5752096212			
95	O	1.5959113778	0.9213993982	14.5661503017			
96	Mg	3.1918269760	0.0000003163	15.5928740137			
97	H	3.1918270708	1.8428005861	17.6038677594			
98	O	3.1918270133	1.8428005529	16.6241795331			
99	H	4.7877389340	0.9213994357	13.5752096793			
100	O	4.7877389340	0.9213977871	14.5661457149			
101	Mg	6.3836547220	0.0000003163	15.5928740137			
102	H	6.3836546272	1.8428005861	17.6038677594			

103	O	6.3836546847	1.8428005529	16.6241795331
104	H	7.9795670020	0.9213996553	13.5752096212
105	O	7.9795674472	0.9213993982	14.5661503017
106	Mg	-1.5959142414	2.7642030334	15.5928740137
107	H	-1.5959141058	4.6070035340	17.6038656390
108	O	-1.5959140515	4.6070035653	16.6241813493
109	H	-0.0000019150	3.6856039430	13.5752076389
110	O	-0.0000019150	3.6856042502	14.5661475978
111	Mg	1.5959142414	2.7642030334	15.5928740137
112	H	1.5959141058	4.6070035340	17.6038656390
113	O	1.5959140515	4.6070035653	16.6241813493
114	H	3.1918256674	3.6856040296	13.5752096793
115	O	3.1918242396	3.6856048540	14.5661457149
116	Mg	4.7877408490	2.7642031370	15.5928741398
117	H	4.7877408490	4.6070034498	17.6038677594
118	O	4.7877408490	4.6070035162	16.6241795331
119	H	6.3836531576	3.6856040296	13.5752096793
120	O	6.3836545854	3.6856048540	14.5661457149
121	Mg	-3.1918271554	5.5284070183	15.5928740137
122	H	-3.1918269783	7.3712077637	17.6038665092
123	O	-3.1918265262	7.3712075027	16.6241851072
124	H	-1.5959148237	6.4498069600	13.5752076389
125	O	-1.5959145577	6.4498068064	14.5661475978
126	Mg	0.0000000000	5.5284072310	15.5928740872
127	H	0.0000000000	7.3712079220	17.6038656390
128	O	0.0000000000	7.3712078594	16.6241813493
129	H	1.5959119507	6.4498069600	13.5752076389
130	O	1.5959116847	6.4498068064	14.5661475978
131	Mg	3.1918271554	5.5284070183	15.5928740137
132	H	3.1918269783	7.3712077637	17.6038665092
133	O	3.1918265262	7.3712075027	16.6241851072
134	H	4.7877389340	6.4498072275	13.5752096212
135	O	4.7877389340	6.4498077415	14.5661503017