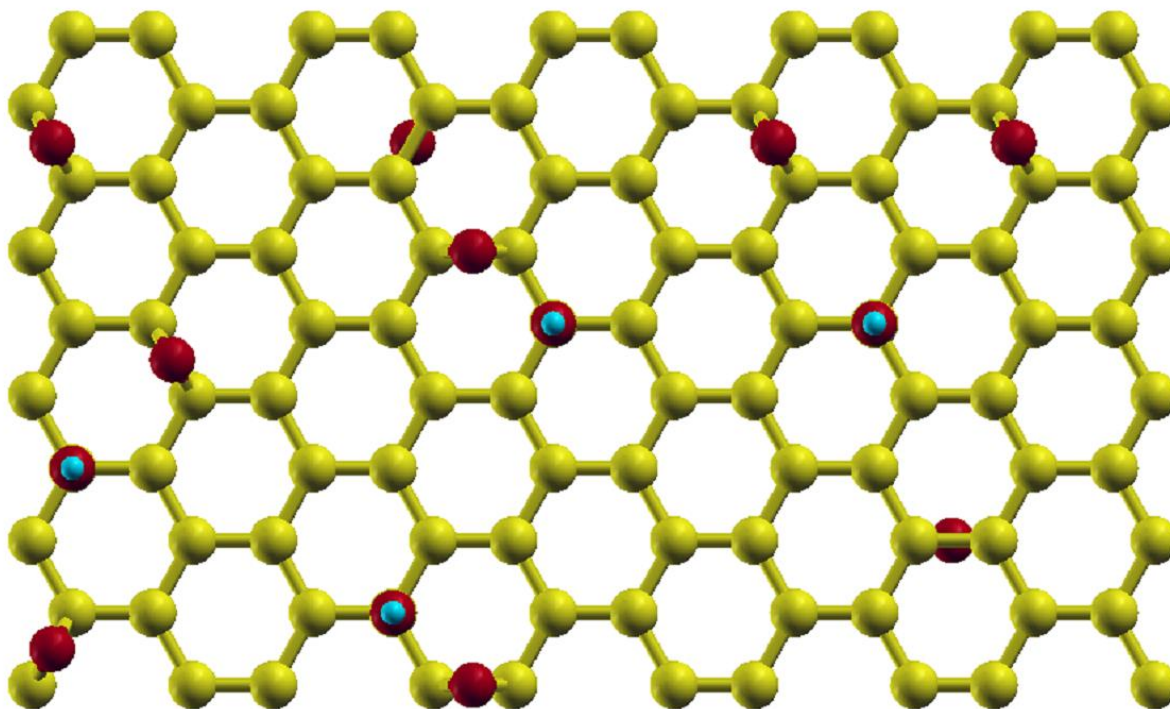




CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Beräkningar av bindningsenergier mellan grafenoxid och vattenföroreningar med Density Functional Theory

En inledande studie för utvärdering av
grafenoxid som vattenrenare

Kandidatarbete inom civilingenjörsprogrammet för Kemiteknik med fysik

DAVID BARKER
ANGELICA FORS
EMELIE LINDGREN
AXEL OLESUND

Beräkningar av bindningsenergier mellan grafenoxid och vattenföroreningar med Density Functional Theory

En inledande studie för utvärdering av grafenoxid
som vattenrenare

MCCX02-15-02

Författare:

BARKER David	badavid@student.chalmers.se
FORS Angelica	afors@student.chalmers.se
LINDGREN Emelie	emelindg@student.chalmers.se
OLESUND Axel	olaxel@student.chalmers.se

Handledare:

SCHRÖDER Elsebeth	elsebeth.schroder@chalmers.se
KUISMA Elena	elena.kuisma@chalmers.se

Examinator:

VASSILEV Vessen	vessen.vassilev@chalmers.se
-----------------	-----------------------------

Institutionen för Mikroteknologi och Nanovetenskap
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Kemiteknik med fysik
Kandidatrapport
GÖTEBORG, 2015

Tillkännagivanden

Vi vill tacka vår handledare Elsebeth Schröder för hennes ovärderliga hjälp och enorma välvilja. Tack för alla timmar och all kunskap vi fått av dig. Vi vill också tacka Elena Kuisma för hjälp med programvaran.

Calculations of Binding Energies between Graphene Oxide and Water Contaminants Using Density Functional Theory

A preliminary examination for evaluation of graphene oxide as a water purifier

DAVID BARKER, ANGELICA FORS, EMELIE LINDGREN, AXEL OLESUND

Department of Microtechnology and Nanoscience

Chalmers University of Technology

ABSTRACT

Access to clean water is a necessity for humans, but despite today's advanced treatment of drinking water there are still many harmful molecules left when the water is to be used. Current water purifying methods are insufficient and thus, there is need for more research in the area. This study therefore examines if graphene oxide could be used to remove perfluorinated substances and trihalomethanes from drinking water. The study has been carried out using quantum mechanical calculations to examine the binding energies between the harmful molecules and graphene oxide. The calculations are based on Density Functional Theory which numerically calculates the energy of an atomic scale system. The study's results are entirely based on calculations done by software designed for that purpose and could be the basis for further research in the area. The results indicate that the absolute value of the binding energies between graphene oxide and the investigated molecules are in the range of 400-1200 meV. These binding energies are similar to the binding energies from other studies where adsorption onto graphene oxide has been investigated, indicating that graphene oxide has the potential to separate the molecules of interest from the water. Significant contribution to the binding energies comes from hydrogen bonding which occurs between the graphene oxide's functional groups and the hydrogen and fluorine atoms of the molecules. To verify that graphene oxide can actually be used as a water purifier it is necessary to perform calculations that include a water environment and to carry out experimental measurements.

The report is written in Swedish.

Beräkningar av bindningsenergier mellan grafenoxid och vattenföreningar med
Density Functional Theory
En inledande studie för utvärdering av grafenoxid som vattenrenare
DAVID BARKER, ANGELICA FORS, EMELIE LINDGREN, AXEL OLESUND
Institutionen för Mikroteknologi och Nanovetenskap
Chalmers Tekniska Högskola

SAMMANDRAG

Tillgången till rent vatten är en nödvändighet för alla människor, trots dagens avancerade rening av dricksvatten finns fortfarande många hälsofarliga molekyler kvar då vattnet skall användas. Metoderna som används för att rena vatten från dessa skadliga ämnen är idag ofullständiga, varför mer forskning på området behövs. Som ett led i detta undersöker denna om grafenoxid skulle kunna användas för att avlägsna perfluorerade ämnen och trihalometaner från dricksvatten. Detta har gjorts genom att via kvantmekaniska beräkningar undersöka bindningsenergierna mellan de hälsofarliga molekylerna och grafenoxid. Beräkningarna bygger på Density Functional Theory som numeriskt beräknar energin för ett atomskaligt system. Studiens resultat är helt baserade på de beräkningar som utförts av programvara designad för ändamålet och skall kunna ligga till grund för vidare forskning inom området. Studien visar att absolutbeloppet av bindningsenergierna mellan grafenoxid och de undersökta molekylerna ligger mellan 400-1200 meV. De resulterande bindningsenergierna liknar bindningsenergier från andra studier där adsorption till grafenoxid undersökts, vilket indikerar att grafenoxid har potential att rena vatten från de aktuella molekylerna. Betydande bidrag till bindningsenergierna kommer från vätebindningar vilka uppstår mellan grafenoxidens funktionella grupper och molekylernas väte- respektive fluoratomer. För att verifiera att grafenoxid verkligen kan användas som vattenrenare behövs även beräkningar som inkluderar vattenomgivningen samt laborativa undersökningar utföras.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Grafen	2
1.2	Syfte	2
1.3	Problemformulering	3
2	Teori	5
2.1	Grafenoxid: framställning och struktur	5
2.2	Density Functional Theory	7
2.2.1	Approximation av Exchange Correlation Energy	8
2.2.2	van der Waals Density Functional	9
3	Metod	11
3.1	Modellering av system	11
3.2	Visualisering	12
3.3	Bindningsenergier	13
4	Resultat	14
4.1	Bindningsenergier mellan grafenoxid och undersökta molekyler	16
4.2	Elektrontäthet i system med grafenoxid och bromdiklormetan	19
5	Diskussion	20
5.1	Modelldesign och parameterinställningar	20
5.2	Tolkning av resultat	21
5.3	Grafenoxid för vattenrening	23
6	Slutsats	24
	Appendix A Härledning av Kohn-Sham-ekvationerna	29
	Appendix B Beskrivning av kernelfunktionen	32
	Appendix C Exempel på indatafil till Quantum ESPRESSO	33

Förkortningslista

THM - Trihalometaner

PFC - Perfluorinated compounds, på svenska: perfluorerade ämnen

GO - Grafenoxid

DFT - Density Functional Theory

SE - Schrödingerekvationen

E_{xc} - Exchange Correlation Energy

vdW-DF - van der Waals Density Functional

QE - Quantum ESPRESSO

Färgkodning för atomer

I rapporten förekommer bilder på molekyler. Atomerna är då färgkodade enligt följande:

Gul - Kol

Blå - Väte

Mörkröd - Syre

Grå - Fluor

Beige - Svavel

Grön - Klor

Ljusröd - Brom

Kapitel 1

Inledning

Tillgången till rent vatten är essentiellt för människor i hela världen men är långt ifrån en självklarhet för alla. Varje år dör 1,7 miljoner människor av olika sjukdomar orsakade av smutsigt vatten [1] och 750 miljoner människor saknar idag tillgång till rent dricksvatten [2]. Anledningen till sjukdomarna är bakterier, bland annat *E. coli*, som ger upphov till främst diarrérelaterade sjukdomar [1]. För att avlägsna bakterier tillsätts vid de flesta reningsprocesser klor eller ozon. Kloreringen är effektiv mot just bakterier men ofta bildas biprodukter, däribland trihalometaner (THM), vilka är skadliga för oss människor [3]. Andra hälsofarliga kemikalier, som förekommer i vatten redan innan reningsprocessen genomförts, går igenom hela reningsanläggningar utan att påverkas. Perfluorerade ämnen (PFC) är exempel på sådana kemikalier och dessa tillsammans med THM är exempel på hälsovådliga molekyler som förekommer i det dricksvatten som levereras till svenska hushåll [4].

THM är ämnen där tre av väteatomerna i metan, CH_4 , substituerats med halogenatomer. Dessa bildas som en biprodukt vid desinfektion av vatten med halogener [5], som till exempel klorering. Eftersom denna typ av rening används av de flesta reningsanläggningar betyder det att THM förekommer i nästan allt färskvatten. Den vanligaste trihalometanen som bildas vid reningsprocessen är kloroform, CHCl_3 . THM har uppvisat flera negativa hälsoeffekter, bland annat kan exponering för THM ge tumörer på njure, lever och tjocktarm. Det misstänks även att THM är reproduktionsstörande vid höga doser [6].

PFC är molekyler som består av en kolkedja där samtliga väteatomer är utbytta mot fluor. PFC används i allmänhet som impregneringsmedel och för att skapa ytor som är fett-, vatten- och smutsavstötande och används därför ofta inom textilindustrin [7]. Tvättning av textilier som behandlats med PFC gör att dessa ämnen sprids vidare ut i dricksvattensystemet. Hälsoskadligheten hos PFC är inte fullständigt utvärderad, men det är välkänt att flera olika ämnen, bland annat perfluoroktansulfonat (PFOS) och perfluoroktansyra (PFOA), är reproduktionsstörande. PFOS är dessutom kroniskt giftigt [7]. Gemensamt för de flesta PFC är att de är mycket persistenta och

bryts således inte ner naturligt [8], något som till stor del beror på att bindningarna mellan molekylernas kol- och fluoratomer är mycket starka [9].

Idag är processer för rening av PFC och THM undermåliga och mycket färdas rakt ut i dricksvattnet [4]. För att kunna rena vattnet från dessa molekyler krävs en metod och ett material som är lämpat för uppgiften.

1.1 Grafen

Grafen är ett relativt nytt ämne men har redan gjort stora avtryck i forskarvärlden. Då ett forskarlag vid Manchesters universitet år 2004 utvecklade den första metoden för att framställa grafen [10] blev detta starten på intensiv forskning. Anledningen till detta var att grafen tidigt visade sig ha många mycket intressanta egenskaper. Bland dessa kan nämnas att ämnet är oerhört hållbart men töjbart, det är en mycket god värmeledare, det leder elektricitet lika bra som koppar och är dessutom transparent [11].

Med så många lovande egenskaper dröjde det inte länge innan möjliga applikationer för grafen började cirkulera. Trots att stora forskningsframsteg redan gjorts [12] krävs vidare forskning för att grafens egenskaper och framställningsmöjligheter skall kunna identifieras, något som bland annat pågått på Chalmers Tekniska Högskola sedan ett par år tillbaka [13]. Förhoppningen är att i framtiden kunna använda grafen till allt från böjbara mobiltelefonskärmar till transistorer och solceller [11].

En något annorlunda och kanske inte lika självklar applikation är att använda grafen för att rena vatten. Experiment där membran av grafen användes för rening har tidigare utförts med goda resultat [14]. Problem med storskalig framställning av grafen gör dock att mer lättproducerade strukturer kan lämpa sig bättre. En sådan struktur är grafenoxid (GO), vilket är grafen med funktionella syregrupper bundna till ytan. GO är i princip kemiskt ekvivalent med grafitoxid som har uppvisat lovande egenskaper för vattenrening genom implementering i filter som aktivt kol. Bland annat har experiment visat att denna filtertyp absorberar tungmetaller mer än fem gånger så väl som sand [15]. Därför är det lämpligt att i denna studie analysera GO.

1.2 Syfte

Syftet med denna studie är att med hjälp av kvantmekaniska beräkningar, baserade på Density Functional Theory (DFT), utvärdera GO:s potential att rena dricksvatten från PFC och THM. Detta görs genom att undersöka bindningsenergierna mellan GO och ett antal vattenförorenande molekyler. Den färdiga rapporten skall kunna användas som underlag för vidare forskning inom området.

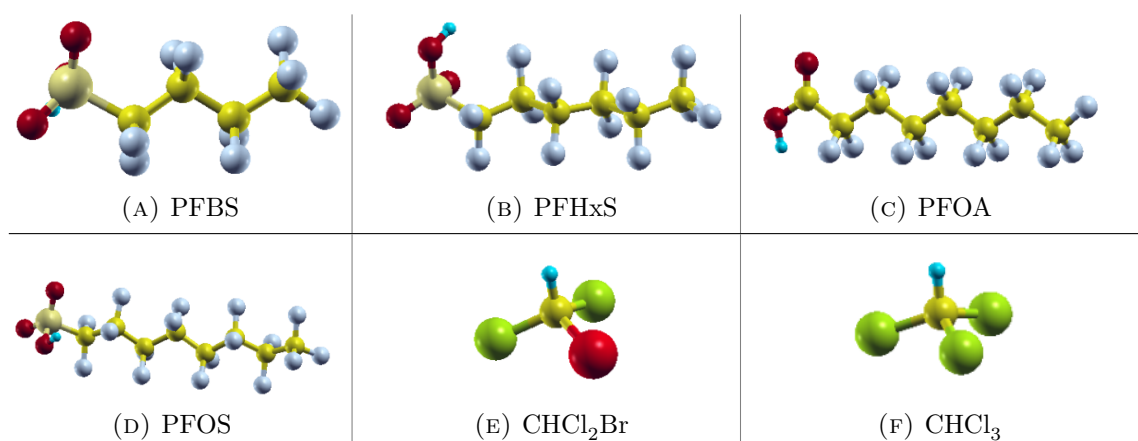
1.3 Problemformulering

Det finns flera olika faktorer som kan påverka hur molekyler binder till GO. I denna studie undersöks i huvudsak bindingsenergi närmare. Entropi, vattenlöslighet och strömningsmekanik tas ej hänsyn till. Entropi ger ett värde på hur sannolikt det är att en reaktion sker, vilket gör det intressant att undersöka i en verklig process. Vattenlöslighet anger hur lätt molekyler löser sig i vatten och indikerar därför hur troligt det är att molekylen hålls kvar i vattnet istället för att bindas till GO. Då rening sker kommer vattnet att strömma runt GO, något som medför att molekylerna kan få svårare att binda till GO än om vattnet varit stillastående.

GO:s struktur kan se ut på olika sätt och i denna studie fokuseras det på endast en sorts GO. Detta görs för att kunna fokusera mer på att genomföra beräkningar på flera olika molekyler. Antalet beräkningar som behöver göras för att nå konkreta resultat kan alltså begränsas.

Ett antal hälsofarliga ämnen, vilka är vanligt förekommande i svenskt dricksvatten [4], har valts för studien och presenteras i Figur 1.1. Ämnena är följande:

- | | | |
|---|---|------------|
| • PFBS (Perfluorobutansulfonsyra, $C_4HF_9O_3S$) | } | PFC |
| • PFHxS (Perfluorhexansulfonat, $C_6HF_{13}O_3S$) | | |
| • PFOA (Perfluoroktansyra, $C_8HF_{15}O_2$) | | |
| • PFOS (Perfluoroktansulfonsyra, $C_8HF_{17}O_3S$) | | |
| • Bromdiklormetan ($CHCl_2Br$) | } | THM |
| • Kloroform ($CHCl_3$) | | |



FIGUR 1.1: De sex olika molekyler som undersökts i denna studie. Olika färger representerar olika atomslag: gul är kol, blå är väte, mörkröd är syre, grå är fluor, beige är svavel, grön är klor och ljusröd är brom.

Kapitel 2

Teori

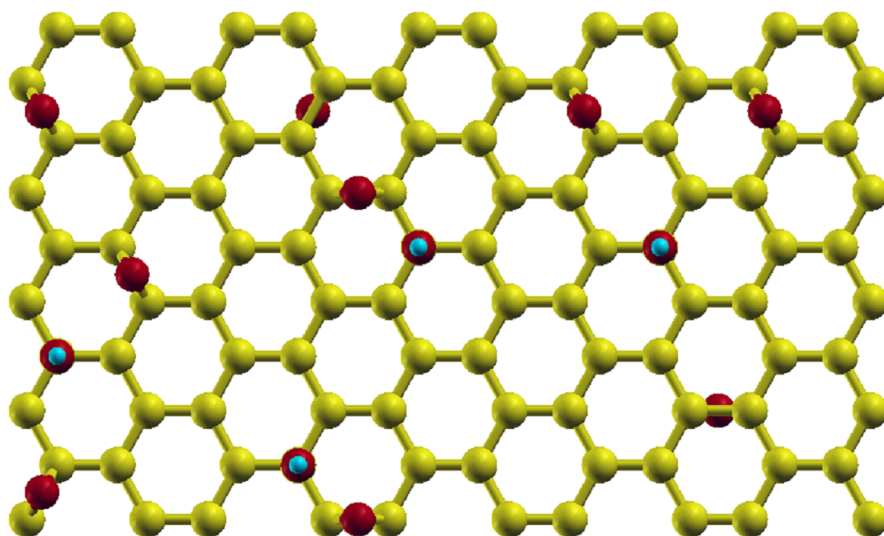
För att utröna om GO kan rena vatten från hälsofarliga molekyler undersöks bindningen mellan de utvalda molekyler och GO. Bindningsenergi ger värden på hur väl molekyler adsorberas och ger en indikation på om GO är ett lämpligt val av ämne vid vattenrening.

Vid undersökning av bindningsenergierna fordras kunskap om teorin bakom de energiberäkningar som används för de aktuella systemen. Termen system syftar här på just den uppsättning molekyler som för tillfället undersöks. Teoretisk kunskap är också nödvändig för att på ett korrekt sätt kunna konstruera en systemmodell. GO undersöks för att erhålla en modell som både är realistisk och möjlig att räkna på.

2.1 Grafenoxid: framställning och struktur

Trots att grafit är ett ämne som varit välkänt i tusentals år [16] var det först i början av det nya millenniumet som den första framställningsmetoden för grafen togs fram. Strukturen är tvådimensionell, alltså endast ett atomlager tjockt, och består av kolatomer placerade i ett uppreparande hexagonalmönster. Grafen är termodynamiskt stabilt, något som är mycket ovanligt bland ämnen man försökt framställa med endast några atomers tjocklek. Då försök med att skapa så tunna metaller och semimetaller tidigare misslyckats öppnar grafen för första gången upp för utvecklandet av exempelvis mer högfrekventa halvledare [10].

Den första metoden för framställning av grafen var mekanisk exfoliering av grafit [10]. Denna metod ger förvisso grafen av mycket hög kvalitet, men andra metoder är mer lämpade för produktion i större skala [17]. Bland dessa kan nämnas Chemical Vapour Deposition (CVD) vilket innebär att kolväten i gasform bildar ett grafenskikt på en metallyta, samt kemisk exfoliering. Den förstnämnda processen är mycket känslig och dyr, men ger å andra sidan stora grafenark av hög kvalitet med god elektrisk ledningsförmåga [18]. Kemisk exfoliering är i sin tur ett billigare



FIGUR 2.1: Det GO som designats för studien, sett rakt uppfifrån. Hydroxidgrupper känns igen på den blå väteatomen och förekommer även på undersidan av grafenlagret (syns ej i figuren). Epoxidgrupper känns igen på deras placering mellan två kolatomer. Även de epoxidgrupper som befinner sig på grafenlagrets undersida är synliga.

produktionssätt, där grafenskikten blir mindre och ledningsförmågan sämre jämfört med CVD-producerat grafen. Det kemiskt producerade grafenet blir dock ytterst stabilt [19] och är ur vattenreningshänseende därför ett lämpligt alternativ. Processen innebär att grafit oxideras i vatten, sönderdelas till GO och slutligen reduceras till grafen med reduktionsmedlet hydrazinhydrat [20] [21]. Denna reduktion är dock inte fullständig, varför rent grafen är svårt att framställa med denna metod.

När GO undersökts mer ingående har det upptäckts att syregrupperna inte binder till grafenlagret på ett systematiskt sätt utan fördelningen av syreatomer över ytan är slumpartad [16]. Syret kan bindas till grafen antingen som hydroxidgrupp eller epoxidgrupp [22]. I det första fallet skapas två enkelbindningar till syreatomen, dels till en kolatom i grafenlagret, dels till en fri väteatom. Om istället en epoxidgrupp skapas binder syreatomen till två stycken grannatomer i grafenlagret [16]. Den slumpartade fördelningen av funktionella grupper leder till många tänkbara varianter av GO, men den mest erkända är den som föreslagits av Lerf et al. [16]. En variant av denna har designats för denna studie och kan åskådliggöras i Figur 2.1. Som synes är de funktionella grupperna mer koncentrerade till vissa delar av grafenskiktet. Likaledes är fördelningen av syregrupper mellan ovan- och undersida inte helt jämn. Att epoxidgrupperna är i majoritet beror på att hydroxidgrupperna reduceras i större mängd vid kemisk exfoliering, något som tros bero på att epoxidgruppernas bindningsenergi till grafen är avsevärt högre än hydroxidgruppernas [23]. De karboxylgrupper som förekommer i grafenskiktets kanter i Lerfs föreslagna variant har förbisetts från, för att

genom tillämpning av periodiska randvillkor erhålla en större, mer realistisk struktur av GO. Exakt vad dessa periodiska randvillkor innebär förklaras i avsnitt 3.1.

2.2 Density Functional Theory

Density Functional Theory (DFT) är en kvantmekanisk beräkningsmetod som genom vissa förenklingar av Schrödingerekvationen (SE) löser den numeriskt. Resultaten används för att undersöka materials elektroniska struktur för materialforskning inom fysik och kemi. DFT är en relativt ny metod som utvecklades på 60-talet av P. Hohenberg och W. Kohn [24]. Teorin bygger på två satser som presenterades av Hohenberg och Kohn år 1964. Ett år senare vidareutvecklades teorin av Kohn och L.J. Sham vilket ledde fram till Kohn-Sham-ekvationerna.

Numeriska metoder behövs eftersom SE endast kan lösas exakt för väteatomen. För att utföra beräkningar på ett flerkroppssystem har därför olika numeriska metoder utvecklats, såsom Hartree-Fock-metoden. Dessa metoder är ofta mycket tidskrävande beräkningsmässigt och kräver mycket datorkraft [25]. Det som gör DFT till en effektiv metod är att ett flerväxelverkande flerkroppssystem omvandlas till ett icke-växelverkande enkroppssystem i en effektiv potential. Effekten av detta är att SE omformuleras till en numeriskt stor del som är relativt lätt att beräkna noggrant samt en mindre del som är okänd och måste approximeras. Detta gör att beräkningar med DFT blir mycket mindre tidskrävande.

Den matematiska beskrivningen av DFT utgår bland annat från de två satser som presenterades av Hohenberg och Kohn. Satserna presenteras i sin helhet i Appendix A. Enligt dessa kan energin för grundtillståndet skrivas som

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

där $n(\mathbf{r})$ är elektrontätheten som funktion av elektronernas position i rummet. $T_s[n(\mathbf{r})]$ är den kinetiska energin för icke växelverkande elektroner där s noterar *single particle*, $U[n(\mathbf{r})]$ är Coulombväxelverkan mellan elektronerna och $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ är den externa potential som orsakas av jonerna och eventuella elektriska eller magnetiska fält. Termen $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ är Exchange Correlation Energy och innehåller allt som är okänt. Termen beskriver effekten av interaktioner mellan flera partiklar, mer exakt $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] - U[n(\mathbf{r})]$. Den första differensen beskriver skillnaden mellan den kinetiska energin för det flerväxelverkande flerkroppssystemet och det icke-växelverkande enkroppssystemet. Den andra differensen beskriver den icke-klassiska växelverkan mellan elektroner.

Energiuttrycket måste uppfylla villkoret att antalet elektroner skall vara bevarat. För att minimera energin används Lagranges multiplikator metod och efter omskriv-

ningar kan Kohn-Sham-ekvationerna formuleras enligt

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.2)$$

där

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta U[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.3)$$

Ekvation 2.2 är utvecklingen av SE där systemet beskrivs som ett icke växelverkande enkroppsproblem i en effektiv potential. Lösningen till Kohn-Sham-ekvationerna är alltså en approximativ lösning till SE. Vågfunktionerna ψ_i har ingen direkt fysikalisk betydelse medan ε_i resresenterar de sökta Kohn-Sham-egenenergierna. I ekvation 2.3 är det enbart E_{xc} som måste approximeras. Om denna term hade kunnat lösas exakt hade ε_i motsvarat den verkliga energin och SE hade varit lösbar utan approximationer. För härledning av Kohn-Sham-ekvationerna, se Appendix A.

2.2.1 Approximation av Exchange Correlation Energy

E_{xc} går inte att beräkna exakt numeriskt utan approximationsmetoder krävs [25]. De senaste 50 åren har forskare runt om i världen utvecklat approximationer som används för att beräkna E_{xc} . Approximationerna kommer här beskrivas i stegrande noggrannhet och stegrande beräkningstid [26] [27].

Den första approximationen av E_{xc} var LDA, Local Density Approximation. Den utgår från att elektronmolnet i systemet är homogent och beror endast av den lokala elektrontätheten. Energin uttryckt med hjälp av LDA ges av

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{homo}}(n(\mathbf{r})) \quad (2.4)$$

där $\varepsilon_{xc}^{\text{homo}}$ är växelverkansenergin för varje partikel i ett homogent elektronmoln. Denna räknas ut med Monte Carlo-beräkningar [28]. LDA är en förhållandevis god approximation med tanke på att den endast tar hänsyn till den lokala elektrontätheten och användes därför som utgångspunkt för vidare utveckling. Det första steget var att även ta hänsyn till elektronernas spinn. Detta gav LSDA, Local Spin Density Approximation [29], där energin ges av

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{homo}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \quad (2.5)$$

där $n_{\uparrow}$ är densiteten för elektroner med spinn upp och $n_{\downarrow}$ är densiteten för elektroner med spinn ner.

GGA, Generalized Gradient Approximation, är nästa steg i beräkningsapproximationen av E_{xc} . GGA tar, som namnet antyder, också hänsyn till elektrontäthetens

gradient. Detta är den mest beprövade och i dagsläget mest populära approximationen vid användning av DFT. Energin enligt GGA ges av

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) \quad (2.6)$$

GGA beskriver inte bara lokala energibidrag utan tar också delvis hänsyn till ickelokala bidrag. Dock är denna approximation fortfarande inte ansedd att beskriva alla ickelokala energibidrag, utan ses som en semilokal beskrivning.

Meta-GGA, hyper-GGA och Generalized RPA (Random Phase Approximation) är ytterligare utvecklingar av approximationen av E_{xc} . Meta-GGA inkluderar även ett beroende av elektrontäthetens Laplacian, $\nabla^2 n(\mathbf{r})$. Även meta-GGA är semilokal i sin beskrivning av densiteten. Hyper-GGA har tagit den exakta densitetsenergin för växelverkan, $\varepsilon_x(\mathbf{r})$, i åtanke. Generalized RPA inkluderar de ofyllda orbitalerna, till skillnad från tidigare approximationer som endast tagit hänsyn till de fyllda orbitalerna. Hyper-GGA och Generalized RPA är i nuläget inte helt utvecklade och det krävs vidare forskning för att dessa skall kunna användas.

2.2.2 van der Waals Density Functional

Approximationerna som diskuterades i avsnitt 2.2.1 beskriver väl hur E_{xc} påverkas av de semilokala bidragen. De tar dock ingen hänsyn till de ickelokala bidragen till E_{xc} . Detta betyder att om de relevanta avstånden är små, som till exempel för kovalenta bindningar, kan goda resultat erhållas. Om beräkningar skall behandla större avstånd erhålls dock mindre noggranna resultat. På dessa avstånd verkar framför allt de så kallade van der Waals-krafterna, varför en approximation av E_{xc} som beskriver även dessa krafter är nödvändig.

Approximationen som tar hänsyn till van der Waals-krafterna kallas för van der Waals Density Functional (vdW-DF). De ekvationer som används härleds och beskrivs av Dion et al. [30]. En enkel skiss över approximationen följer nedan.

Alla system där Coulombinteraktionen mellan de ingående partiklarna är noll är fullständigt lösbara. Detta motsvarar att $U[n(\mathbf{r})] = E_{xc}[n(\mathbf{r})] = 0$ i ekvation 2.1. Då Coulombväxelverkan förbises påverkar detta den resulterande elektrontätheten. Denna önskas dock överensstämma med elektrontätheten för det fullt växelverkande systemet. Därför definieras en annan extern potential $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ sådan att elektrontätheten hålls konstant oavsett grad av växelverkan i systemet. Utifrån detta kan sedan Coulombinteraktionen byggas på systemet med parametern λ [27]. Då $\lambda = 0$ är denna interaktion lika med noll men då λ ökar, ökar även interaktionen och $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ anpassas därefter för att hålla elektrontätheten konstant. Detta modelleras enligt

$$E_{\lambda=1} = E_{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \frac{\langle \Psi | \delta H | \Psi \rangle}{\delta \lambda} \quad (2.7)$$

där $E_{\lambda=0}$ är systemets energi då det endast beror av den kinetiska energin, $T_s[n(\mathbf{r})]$, och den externa potentialen, $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$. $E_{\lambda=1}$ är det fullt utvecklade systemet som innehåller en explicit term för E_{xc} i den högra termen i ekvation 2.7. Den icke-lokala delen av korrelationsenergin ges enligt

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (2.8)$$

där nl syftar på att funktionen är icke-lokal (nonlocal). $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ är en kernelfunktion som beror av avståndet mellan elektron $\mathbf{r}$ och $\mathbf{r}'$. För en utförligare beskrivning av kernelfunktionen, se Appendix B.

Då E_c^{nl} erhållits byggs approximationen av E_{xc} som summan av bidragen från utbyte (från engelskans exchange) och korrelation (från engelskans correlation).

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.9)$$

Korrelationsbidraget delas upp ytterligare i en lokal och en icke-lokal del

$$E_c = E_c^0 + E_c^{nl} \quad (2.10)$$

med E_c^{nl} som i ekvation 2.8. Termen E_c^0 beskrivs främst av den lokala elektrontätheten och kan därför approximeras med LDA. I ekvation 2.9 saknar fortfarande E_x en beskrivning och det finns ingen unik lösning för denna term inom vdW-DF. Istället går det att utgå från vissa fysikaliska kriterier. I denna studie används en beskrivning av E_x enligt vdW-DF-cx, där *cx* står för *consistent exchange* [31].

Kapitel 3

Metod

Detta kapitel beskriver vilka metoder som användes under studien. I första hand krävdes en effektiv metod för att modellera olika system av GO och de undersökta molekylerna. För att presentera relevanta resultat krävdes beräkning av systemens energier med hjälp av DFT samt lämplig visualiseringsmetod. Dessa metoder presenteras i de följande avsnitten.

3.1 Modellering av system

Beräkningarna av elektrontätheter och energier genomfördes med programmet Quantum ESPRESSO (QE). Det använder sig av DFT för att minimera energin hos ett givet system. Till QE ges en indatafil där relevanta parametrar anges, bland annat vilken funktional som ska användas för att approximera E_{xc} . För studien användes funktionalen vdW-DF-cx.

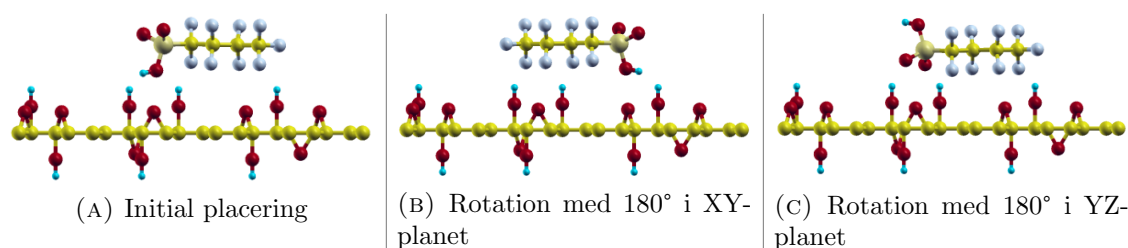
Indatafilerna beskriver även systemet i form av atomernas startkoordinater och atomslag. Koordinaterna för det GO som använts i denna studie togs systematiskt fram genom att varje atomposition studerades för sig. För de undersökta molekylerna hämtades koordinaterna från databasen ChemSpider. Dessa anpassades sedan för att både GO och en förorening skulle kunna vara i samma system. Efter att QE tagit emot indatan beräknar programmet systemets energi och de krafter som verkar på atomerna. Därefter flyttar QE på atomerna och genomför samma beräkningar, vilket upprepas tills konvergens nås och inga nettokrafter finns kvar på atomerna. I Appendix C ges exempel på en indatafil där samtliga parametrar förklaras.

För att definiera systemgränserna vid beräkningarna skapades en enhetscell. Ytans storlek hos enhetscellen anpassades efter storleken på det GO som designats och blev därför $21,31 \times 12,29 \text{ \AA}^2$. Enhetscellen upprepas sedan periodiskt, något som innebär att atomer från olika enhetsceller kan påverka varandra. För att molekylerna som undersöktes skulle få plats i enhetscellen samtidigt som påverkan mellan enhetscel-

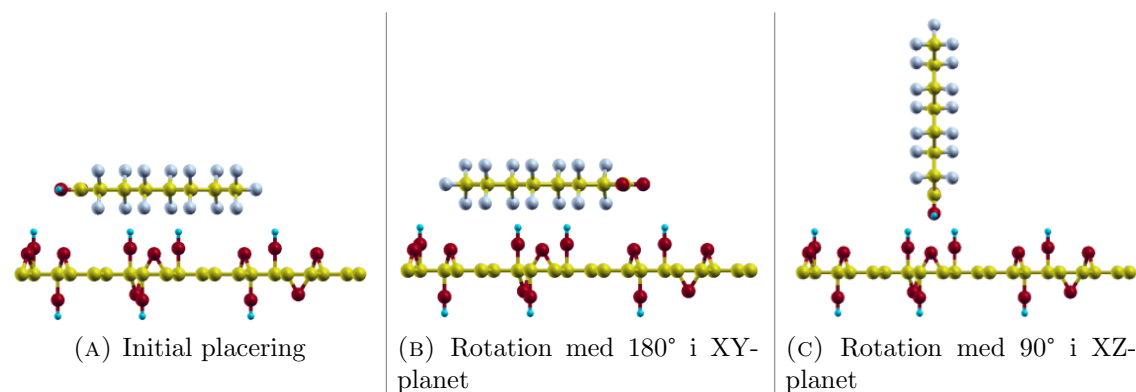
ler önskades minimeras valdes enhetscellens höjd till 15,00 Å. GO:s oregelbundenhet togs i viss mån hänsyn till i och med att enhetscellen inte valdes för liten.

Cellens innehåll anpassades sedan efter vilken beräkning som skulle utföras. Det första systemet som modellerades var GO i sin ensamhet. Därefter modellerades de hälsofarliga molekylerna var för sig och till sist GO med respektive molekyl i samma system. Det var även av intresse att veta huruvida molekylernas orientering gentemot GO hade någon inverkan på resultaten. Därför skapades även system där molekylerna roterades 180° i XY-planet och i YZ-planet (180° i XY-planet respektive 90° i XZ-planet för PFOA). Dessa rotationer beskrivs i Figur 3.1 och Figur 3.2.

Systemen består i många fall av över 100 atomer varför stor beräkningskraft fordrats. Denna beräkningskraft erhöles från Chalmers datorkluster Glenn.



FIGUR 3.1: De tre olika orienteringarna av PFBS innan optimering av systemet. Värt att notera är hur PFBS hydroxidgrupp är orienterad gentemot GO.



FIGUR 3.2: De tre olika orienteringarna av PFOA innan optimering av systemet. (C) är det enda system där molekylen är placerad vinkelrätt mot GO.

3.2 Visualisering

Visualisering av systemen användes i två syften. Det första var visualisering av indatafilerna för att bedöma huruvida atomerna i de modellerade systemen låg i rätt

position relativt varandra. Den andra instansen av visualisering var åskådliggörande av QE:s utdatafiler. Detta var nödvändigt för att validera att systemen höll ihop under beräkningsgången.

För visualisering av molekylerna användes programmet XCrySDen. Detta är ett program som är anpassat till de indata- och utdatafiler som skickas in till och ut från QE. Ur dessa filer tar XCrySDen koordinaterna och ritar upp strukturen i tre dimensioner. För utdatafilerna finns även möjlighet att se hur systemens struktur förändrats under iterationsgången. För ytterligare verifiering av resultaten inspekterades också annan information som XCrySDen tillhandahåller, såsom värden på bindingslängder, bindningsvinklar och annan information om specifika atomer i systemet. Information om elektrontäthet kan också visualiseras med hjälp av XCrySDen.

3.3 Bindningsenergier

För att beräkna bindingsenergierna mellan GO och de undersökta molekylerna användes uttrycket

$$E = E_{tot} - E_{GO} - E_{molekyl} \quad (3.1)$$

där E_{tot} är energin för hela systemet med både GO och den aktuella molekylen, E_{GO} är energin för endast GO och $E_{molekyl}$ är energin för den ensamma molekylen. Dessa energier är de som erhålls från beräkningarna i QE. Då bindingsenergierna togs fram beräknades först E_{GO} och sedan $E_{molekyl}$ för varje molekyl. Därefter gjordes beräkningar på hela systemet för att få ut E_{tot} , något som upprepades för de olika rotationsvarianterna som nämndes i avsnitt 3.1. Resultaten användes sedan för att få ett medelvärde på bindingsenergin E .

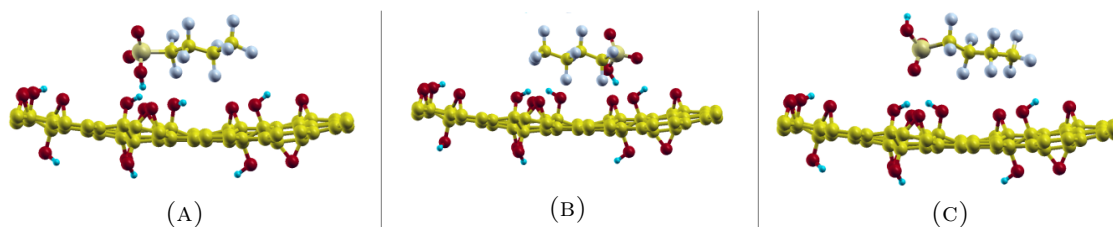
Bindning sker då $E < 0$. Detta beror på att nollnivån är definierad då molekylerna är oändligt separerade utan någon som helst påverkan mellan varandra. Eftersom systemet alltid strävar efter att minimera sin energi kommer bindning att uppstå endast om detta är energimässigt fördelaktigt. Således kommer bindingsenergin alltid vara lägre än energin för det separerade systemet.

Kapitel 4

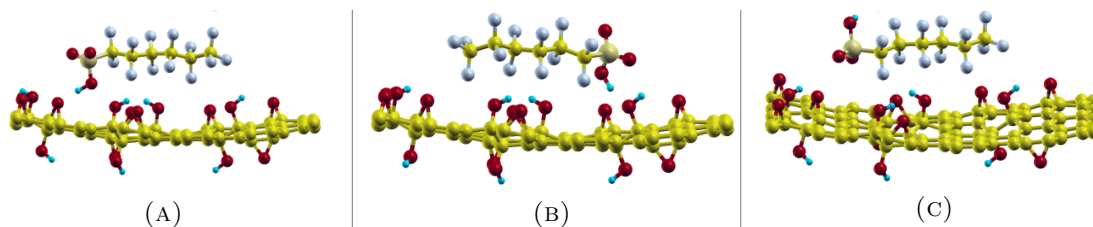
Resultat

De resultat som är av störst intresse i denna studie är bindingsenergierna hos de modellerade systemen. Totalt har bindingsenergin hos 18 olika system undersökts. För varje molekyl som undersökts har tre system modellerats: ett för varje typ av orientering som den undersökta molekylen haft gentemot GO. I Figur 4.1 till Figur 4.6 visas hur molekylernas och GO:s struktur ser ut efter att systemens respektive energier minimerats. Som ett resultat av detta kröker sig både de undersökta molekylerna och GO, vilken böjer sig upp runt föroreningarna.

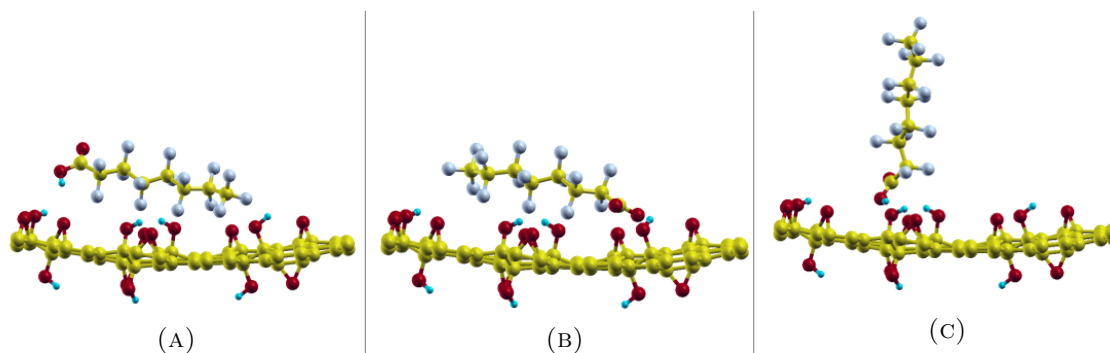
Visualiseringsprogrammet XCrySDen visar varken vätebindningar, van der Waals-bindningar eller andra intermolekylära bindningar vilka således inte kan beskådas i dessa figurer. Däremot syns i figurerna att systemen är stabila. Ett instabilt system hade till exempel kunnat resultera i att molekylerna inte längre hållt samman, utan delat upp sig och spritt ut atomerna i hela enhetscellen. Detta hade givit felaktiga energier och koordinater som inte hade kunnat användas för jämförelser.



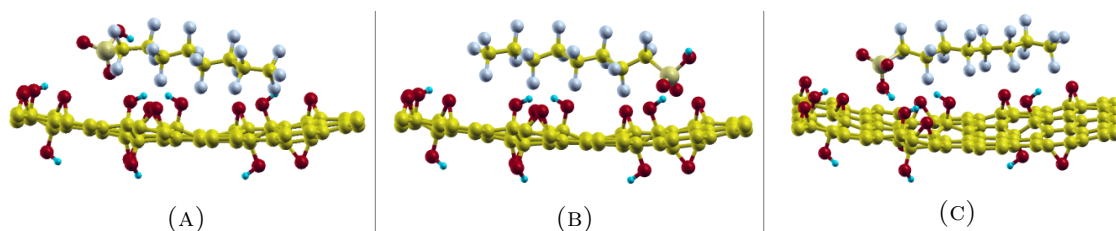
FIGUR 4.1: Det optimerade systemet för PFBS tillsammans med GO. I (A) visas det första systemet som undersöktes. Eftersom PFBS hydroxidgrupp pekar ner mot GO blir energin hos systemet i (B) likartat med (A). Då rotationen till (C) sker hamnar dock hydroxidgruppen på PFBS ovansida. Notera hur systemen förändrats gentemot de icke-optimerade systemen i Figur 3.1.



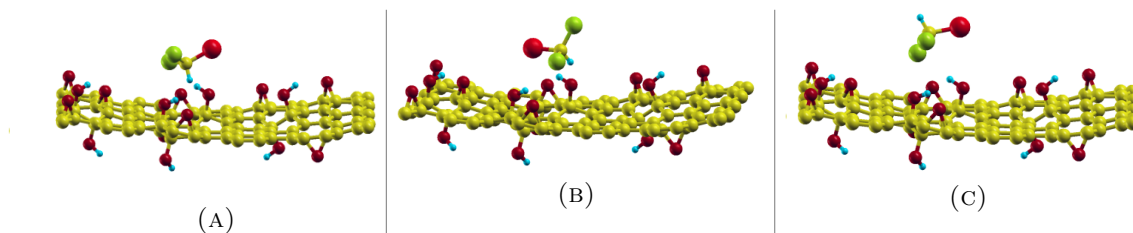
FIGUR 4.2: Det optimerade systemet för PFHxS tillsammans med GO. I (A) är molekylens hydroxidgrupp riktad nedåt. Efter 180° rotation i XY-planet hamnar PFHxS hydroxidgrupp i en miljö där fler av GO:s funktionella grupper befinner sig, se figur (B). Vid rotation till (C) hamnar dock hydroxidgruppen, likt i Figur 4.1 (C), på PFHxS ovansida.



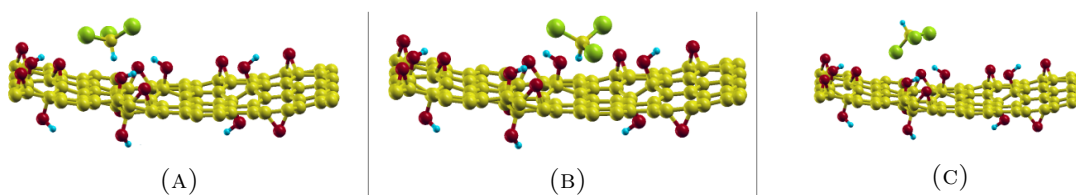
FIGUR 4.3: Det optimerade systemet för PFOA tillsammans med GO. Unikt för systemet med PFOA var att en 90 graders rotation utfördes, vilket resulterade i att PFOA tilläts vara normal mot ytan, se system (C). Efter optimering ser man att PFOA inte visar någon tendens att lägga sig ner igen. Lägg märke till att PFOA:s hydroxidgrupp, och framför allt dess väteatom, hamnar i ett område med hög täthet av funktionella grupper. Notera hur systemen förändrats gentemot de icke-optimerade systemen i Figur 3.2



FIGUR 4.4: Det optimerade systemet för PFOS tillsammans med GO. Den stora skillnaden mellan systemen är att PFOS hydroxidgrupp pekar ner mot ytan i system (C).



FIGUR 4.5: Det optimerade systemet för CHCl_2Br tillsammans med GO. Återigen är det intressant att iaktta hur molekylen hydroxidgrupp orienterar sig gentemot ytan av GO.



FIGUR 4.6: Det optimerade systemet för CHCl_3 tillsammans med GO. I (A) och (B) blir kloroformens orientering likartad medan systemets utseende förändras markant vid rotation till system (C).

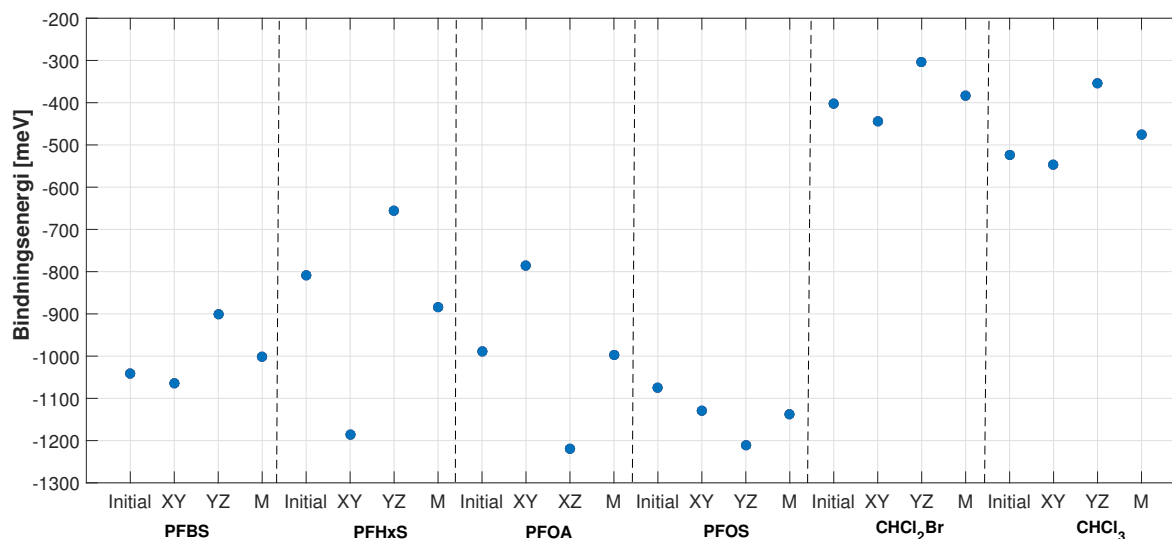
4.1 Bindningsenergies mellan grafenoxid och undersökta molekyler

Vid beräkningar på de olika molekylgrupperna visade det sig att absolutvärdet på medelbindningsenergierna för PFC hamnade mellan 884-1138 meV medan de för THM hamnade mellan 384-475 meV. I Tabell 4.1 respektive Figur 4.7 redovisas det fullständiga resultatet av bindningsenergierna, framtagna enligt ekvation 3.1. För varje molekyl presenteras energin för de tre olika geometriska orienteringarna, vilka beskrevs i avsnitt 3.1, samt dess medelvärde.

Molekylernas position relativt GO har stor inverkan på bindningsenergierna. Störst skillnad ses hos de två THM medan PFC, med undantag av PFHxS, håller sig inom ett relativt sett snävt energiintervall. PFOA, med sin avvikande rotation i XZ-planet, visar också upp en större variation i bindningsenergies. Av intresse är också att undersöka huruvida bindningsenergierna påverkas av molekylvikten. I Tabell 4.2 har därför kvoten mellan medelvärdet av bindningsenergierna i meV och molekylvikten i g/mol tagits fram för att enkelt kunna jämföra de olika molekylernas kvoter med varandra.

TABELL 4.1: Bindningsenergier mellan GO och sex olika molekyler för tre olika geometrier. Energin är relativt systemens energi vid fullständig separation mellan GO och aktuell molekyl.

	Rotation	Bindningsenergi [meV]
PFBS	Initial placering	-1041
	XY-rotation	-1065
	YZ-rotation	-901
	Medelvärde	-1002
PFHxS	Initial placering	-809
	XY-rotation	-1186
	YZ-rotation	-656
	Medelvärde	-884
PFOA	Initial placering	-989
	XY-rotation	-786
	XZ-rotation	-1220
	Medelvärde	-998
PFOS	Initial placering	-1074
	XY-rotation	-1129
	YZ-rotation	-1211
	Medelvärde	-1138
CHCl ₂ Br	Initial placering	-402
	XY-rotation	-445
	YZ-rotation	-304
	Medelvärde	-384
CHCl ₃	Initial placering	-524
	XY-rotation	-547
	YZ-rotation	-354
	Medelvärde	-475



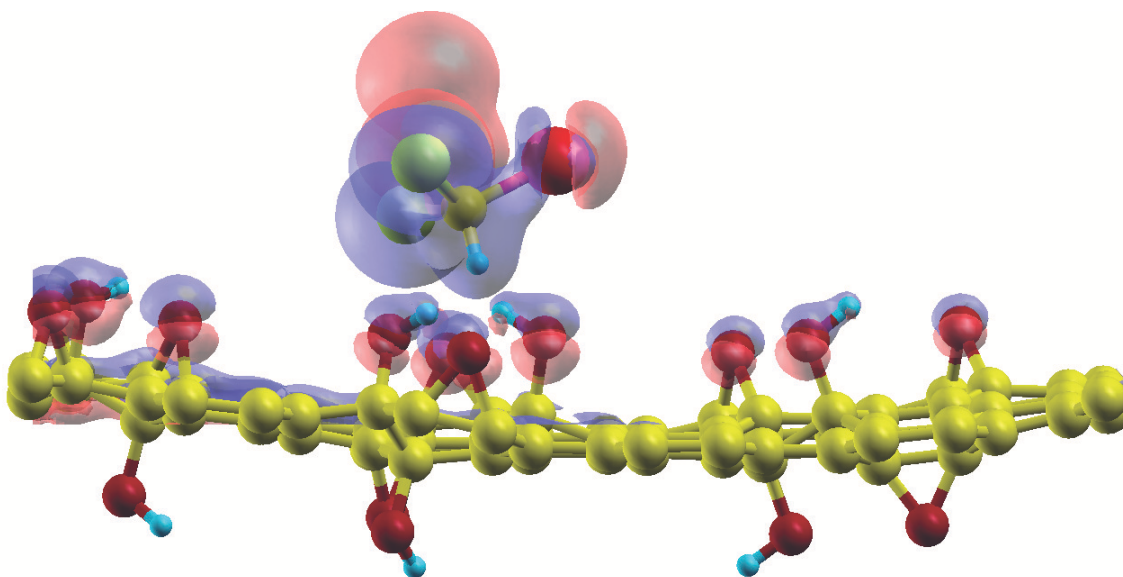
FIGUR 4.7: Graf över resultaten från Tabell 4.1. På y-axeln visas bindningsenergi i meV och x-axeln förklarar vilken molekyl och orientering energin gäller för. M i grafen står för bindningsenergiernas medelvärde. Eftersom bindningsenergin är definierad negativ innebär lägre position i y-led en starkare bindning.

TABELL 4.2: Jämförelse mellan bindningsenergi och molekylvikt. Bland PFC ser man att kvoten för PFBS sticker ut ur mängden. THM uppvisar i allmänhet en större kvot än PFC.

Molekyl	PFBS	PFHxS	PFOA	PFOS	CHCl ₂ Br	CHCl ₃
Bindningsenergi [meV]	-1002	-884	-998	-1138	-384	-475
Molekylvikt [g/mol]	300.10	400.11	414.07	500.13	119.38	163.83
Kvot [meV/(g/mol)]	-3.34	-2.21	-2.41	-2.28	-3.21	-2.90

4.2 Elektrontäthet i system med grafenoxid och bromdiklormetan

DFT är en modell som löser SE numeriskt genom att betrakta systemets elektrontäthet. Det är därför intressant att studera hur elektronernas positioner förändras då systemets energi minimeras. I Figur 4.8 ses hur elektrontätheten för systemet med GO och CHCl_2Br förändras då dessa binder till varandra. De lila områdena i figuren har fått en ökad elektrontäthet medan de röda områdena har fått en lägre elektrontäthet. I de områden utan färg har tätheten inte ändrats nämnvärt. Som synes har elektrontätheten framför allt ökat i området mellan GO och CHCl_2Br , det vill säga området där bindningarna mellan dessa uppstår. Även de funktionella grupper hos GO som inte är lika tydligt involverade i bindningarna får en tydligt förskjuten elektrontäthet. Nämnas skall att förändringen i elektrontäthet hos de funktionella grupperna på GO:s undersida ej är visualiserad i Figur 4.8.



FIGUR 4.8: De lila och röda områdena representerar platser i rummet där elektrontätheten ökat respektive minskat då GO och CHCl_2Br bundit till varandra.

Kapitel 5

Diskussion

5.1 Modelldesign och parameterinställningar

I studier där resultaten erhålls från datorberäkningar är det naturligtvis av stor vikt att systemmodelleringen är korrekt, eller åtminstone rimlig. Det gäller att utnyttjad programvara genomför beräkningarna på rätt sätt, men också att systemet som skall räknas på är väl utformat.

Först och främst krävdes en rimlig och relevant struktur för GO. Dess stokastiska natur medför både friheter och svårigheter i modelleringen, och vad som är en rimlig GO-struktur är inte helt lätt att säga. I denna studie valdes en struktur där epoxidgrupper dominerade över hydroxigrupperna, men andra varianter hade dock med gott samvete kunnat användas. För vidare forskning kan det vara värt att ytterligare undersöka hur olika varianter av GO påverkar adsorptionen av föroreningar.

Oavsett hur föroreningarna som undersökts i denna studie placerats är det tydligt att GO:s initiala struktur rubbas ur sitt läge. Både GO och molekylerna böjer sig, något som är tydligt vid granskning av Figur 4.1 till Figur 4.6. Detta sker eftersom den för beräkningar använda programvaran arbetar iterativt. Programmet beräknar energin för de i indatafilen specificerade atomkoordinaterna och flyttar sedan systemet till en ny position utifrån beräknade krafter på atomerna, varpå en ny energi beräknas. Att molekylerna och GO böjer sig är således ett resultat av energiminimeringen av systemet. Det hade varit möjligt att förbjuda programmet från att böja molekylerna men detta hade ur energisynpunkt knappast varit ett rimligt alternativ.

Hur mycket molekylerna böjer sig styrs delvis av de villkor som tillämpats på systemen. Införandet av periodiska randvillkor innebar att enhetscellen och dess innehåll upprepades åt alla håll. Det hade varit möjligt att räkna på system där dessa randvillkor inte implementerats, men hade framför allt lett till att modelleringen av GO inte blivit lika verklighetsförankrad. I verkligheten är arken av GO naturligtvis mycket större än den lilla bit som ryms i enhetscellen, varför de periodiska randvillkoren

på ett bättre sätt modellerar hur en faktisk yta av GO kan se ut. Om randvillkoren ej använts hade GO:s kurvatur förmodligen ökat markant, något som går att förstå genom att studera Figur 4.8. Även de funktionella grupper hos GO som är förhållandevis långt ifrån CHCl_2Br uppvisar en tydlig förskjutning av elektrontätheten. Det är rimligt att anta att dessa funktionella grupper sökt sig till CHCl_2Br om de kunnat, men denna förflyttning omöjliggörs av storleken hos GO.

Inte bara de införda randvillkoren påverkade resultaten. Ytterligare inställningar hos programvarans olika parametrar påverkar hur beräkningarna genomförts. De inställningar som använts för denna studie är dock tillräcklig noggranna för att få fram resultat att lita på. Exakt vilka dessa är presenteras i Appendix C. För att få högre noggrannhet i beräkningarna finns en del parametrar som hade varit särskilt intressanta att förändra. Konvergenskriteriet för systemets krafter är en sådan parameter. En lägre tolerans hade tillåtit ytterligare förflyttning av atomerna vilket eventuellt hade lett till att bindningsenergin minskat ytterligare. Andra parametrar som hade påverkat slutresultatet är `ecutwfc` och `ecutrho`. Den första begränsar energin för de plana vågor som ingår i beskrivningen av vågfunktionerna ψ_i och den andra termen begränsar energin för de plana vågor som beskriver elektrontätheten. Genom att till exempel öka `ecutwfc` hade fler plana vågor ingått i beskrivningen av vågfunktionerna ψ_i . Detta hade lett till ett mer noggrant resultat men hade ökat beräkningstiden. `K_POINTS` beskriver antalet punkter i k-rummet. Att öka dessa skulle innebära att beräkningstiden förlängts avsevärt men samtidigt skulle fler punkter beskriva systemets kinetiska energi bättre.

Inom forskarvärlden är DFT den mest använda teorin då adsorptioner och bindningsenergier skall utvärderas [32]. DFT har utvecklats i ungefär 50 år och optimerats för att beskriva molekylära krafter så bra som möjligt. Med hjälp av approximationen vdW-DF beskriver teorin även van der Waals-krafter med små fel. vdW-DF är en av de mest använda approximationerna som tar hänsyn till långväga interaktioner i ett system. Genom att implementera vdW-DF i DFT fås därför en god beskrivning av de system som i denna studie undersökts.

5.2 Tolkning av resultat

I detta avsnitt utvärderas resultaten från Kapitel 4. Tolkning av dessa sker genom identifiering av trender och avvikelser samt jämförelser med andra studier.

Ur Tabell 4.1 kan en viss trend urskiljas, nämligen att de molekyler som har en hydroxidgrupp riktad ner mot GO-planet binder starkare till GO än de molekyler som inte har det. Det verkar också som att bindningsenergin blir mer gynnsam om molekylen hydroxidgrupp befinner sig nära de funktionella grupperna på GO. Eftersom alla dessa grupper är syregrupper kan detta möjligen förklaras med väte-

bindningar. Fluor, som förekommer i fyra av sex undersökta molekyler, bidrar till att vätebindningar uppstår. Vätebindning sker mellan hydroxidgrupperna på GO och fluoratomerna i PFC-molekylerna.

En annan trend är att större molekyler tenderar att binda starkare till GO än mindre molekyler, något som blir tydligt då Tabell 4.2 studeras. En möjlig förklaring till de stärkta bindningarna är att molekylerna har fler elektroner och större utrymme för dessa att röra sig inom. Detta ger möjlighet för dessa att bli mer polära vilket skulle ge upphov till starkare van der Waals-krafter. CHCl_3 och CHCl_2Br , vilka är de minsta molekylerna, har de lägsta bindningsenergierna. Att CHCl_3 har högre bindningsenergi än CHCl_2Br beror möjligen på att Cl är mer elektronegativt än Br.

En intressant iakttagelse är att bindningsenergin för PFBS är mer gynnsam än för PFHxS, trots att PFBS är en mindre molekyl än PFHxS. Denna avvikelse kan bero på molekylernas placering över GO. I Figur 4.1 syns att i de fall då väteatomen i PFBS är nedåtriktad hamnar vätet närmare GO:s funktionella grupper, jämfört med motsvarande väteatom hos PFHxS i Figur 4.2. Detta gäller framför allt för de initiala placeringarna och innebär att vätebindningarna mellan PFBS och GO blir kraftigare än mellan PFHxS och GO. Vad gäller YZ-rotationerna är för PFBS en syreatom riktad nedåt mot hydroxidgrupperna på GO, varför vätebindning uppkommer även då. För samma rotation av PFHxS uppstår däremot betydligt svagare vätebindningar mellan molekylens syreatomer och GO:s hydroxidgrupper.

Ett annat resultat värt att diskutera är det för PFOA:s XZ-rotation. I Figur 4.3 (C) har molekylerna inte lagt sig ner utan bibehållit sin vertikala orientering gentemot GO. Detta kan bero på en energibarriär som systemet måste ta sig över för att fälla molekylerna. För att ta sig till en liggande position måste molekylerna passera flera lägen där systemets energi är väldigt hög. Om denna energibarriär hade kunnat passeras är det troligt att PFOA lagt sig ner. Istället är det rimligt att anta att den erhållna bindningsenergin är den för ett lokalt minimum hos systemet.

För att se om denna studies resultat är rimliga jämförs det med en liknande studie av Gillberg et al. [33]. I deras studie ligger motsvarande bindningsenergier mellan GO och CHCl_3 mellan 150 meV och 300 meV. Dessa energier avviker lite från de som erhållits i denna studie vilka ligger mellan 350 meV och 550 meV. Detta kan bero på att de använde en avsevärt mindre enhetscell i beräkningarna. Deras modell av GO hade dessutom färre funktionella grupper. Det initiala avstånd mellan GO och CHCl_3 som definierades i indatafilen var dessutom kortare.

Vovusha et al. [34] undersökte med hjälp av DFT kvävebasers och aminosyrsors interaktion med grafenoxid. För kvävebaser erhöles bindningsenergier mellan 370 meV och 610 meV per molekyl, vilket är jämförbart med de värden som rapporterades i Kapitel 4. Värt att nämna är dock att inte samma funktional för approximation av

E_{xc} användes och att de inte heller betraktade en oändligt stor yta. De drog slutsatsen att på grund av vätebindningar är GO ett lämpligt ämne för vidare undersökning som komponent i medicinska transportsystem.

5.3 Grafenoxid för vattenrening

Föroreningarnas interaktioner med vatten spelar stor roll för separationen GO önskas utföra. Vatten är som bekant en stark dipol och skapar således gärna vätebindningar både med sig själv och med andra dipoler i sin omgivning. Om de undersökta molekylerna som vattnet skall renas från även de är dipoler kan dessa därför hållas kvar av vattnet, trots påverkan från GO. THM är dipoler där kolet binder dels till de elektronegativa halogenerna, dels till väteatomen. Trots att väteatomen inte är direkt bunden till ett starkt elektronegativt ämne uppstår vätebindning mellan den och vattnets syreatomer. Detta sker eftersom halogenernas elektronegativitet är tillräckligt hög för att ändå förskjuta elektrontätheten bort från vätet [35]. Av samma anledning vätebinder THM till GO, något som förstås om bindingsenergierna i Tabell 4.1 studeras. PFC å andra sidan kan skapa vätebindningar med vattnet på två olika sätt: dels genom att fluoratomerna binder till vattnets väteatomer, dels genom att PFC:s hydroxidgrupper binder till vattnets syreatomer.

Som tidigare nämnt i avsnitt 1.3 är det många aspekter att ta hänsyn till då GO skall utvärderas som vattenrenare. Flera aspekter, såsom strömningsmekanik och entropi, kommer ha stor påverkan på ett eventuellt reningsförlopp. För att ta hänsyn till fler av dessa aspekter är laborativa undersökningar ett måste. I slutändan är trots allt förhoppningen att GO skall kunna implementeras i ett faktiskt vattenreningssystem där mycket mer än kvantmekanik spelar in.

Kapitel 6

Slutsats

Efter utvärdering av resultaten kan det konstateras att GO har potential att användas för vattenrening. Detta är knappast förvånande då liknande ämnen, såsom aktivt kol, redan visat sig lämpligt för ändamålet. För just GO har det dock visat sig att dess funktionella grupper spelar en avgörande roll för förmågan att adsorbera de molekyler som undersökts. Vätebindningar kan uppstå mellan till exempel fluoroatomerna i PFC och väteatomerna i GO:s hydroxidgrupper, något som pekar på att en hög täthet av hydroxidgrupper hos GO är fördelaktigt för adsorption. För att kunna presentera ett resultat med högre validitet krävs dock att bindningsenergierna mellan föroreningarna och vatten utvärderas. Dessutom fordras laborativa undersökningar då det är sådana som i slutändan kan ge kunskap om hur GO möjligtvis kan implementeras i ett framtida vattenreningssystem.

Litteraturförteckning

- [1] Nicholas John Ashbolt: *Microbial contamination of drinking water and disease outcomes in developing regions*. Toxicology, 198(1):229–238, 2004.
- [2] World Health Organization och UNICEF: *Progress on sanitation and drinking-water - 2014 update*. Teknisk rapport, World Health Organization and UNICEF, 2014.
- [3] Krishna Gopal, Sushree Swarupa Tripathy, Jean Luc Bersillon och Shashi Prabha Dubey: *Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water*. Journal of Hazardous Materials, 140(1):1–6, 2007.
- [4] Katrin Holmström, Sandra Wetterstrand och Gullvy; Hedenberg: *Nationell screening av perfluorerade föreningar (PFAA) i dricksvatten*. 2014.
- [5] Johanson G. Stamy K.: *Hälsoriskbedömning av trihalometaner i bassängbad*. <http://ki.se/sites/default/files/2006-2.pdf>.
- [6] Kettil Svensson, Ulla Beckman-Sundh, Per Ola Darnerud, Christina Forslund, Håkan Johnsson, Torbjörn Lindberg och Salomon Sand: *Kemisk riskprofil för dricksvatten*, 2009. http://www.livsmedelsverket.se/globalassets/rapporter/2009/2009_livsmedelsverket_14_kemisk_riskprofil_for_dricksvatten.pdf?t_id=1B2M2Y8AsgTpgAmY7PhCf%3d%3d&t_q=riskprofil+dricksvatten&t_tags=language%3asv%2csiteid%3a67f9c486-281d-4765-ba72-ba3914739e3b&t_ip=129.16.120.240&t_hit.id=Livs_Common_Model_MediaTypes_DocumentFile/_935496d6-2614-4ed6-bcf5-7134cfbb446d&t_hit.pos=1.
- [7] Kemikalieinspektionen: *Perfluorerade ämnen (PFOS, PFOA med flera)*. <http://www.kemi.se/sv/Innehall/Fragor-i-fokus/Perfluorerade-amnen-PFOS-PFOA-med-flera/>.
- [8] Kemikalieinspektionen: *Perfluoroktansulfonat (PFOS)*, 2011. <http://www2.kemi.se/templates/PRI0frames.aspx?id=4045&gotopage=4100>.
- [9] David O'Hagan: *Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond*. Chemical Society Reviews, 37(2):308–319, 2008.

- [10] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva och AA Firsov: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 306(5696):666–669, 2004.
- [11] Kungliga Vetenskapsakademien: *Graphene*, 2010. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf.
- [12] Andre K Geim och Konstantin S Novoselov: *The rise of graphene*. Nature materials, 6(3):183–191, 2007.
- [13] Chalmers Tekniska Högskola: *Chalmers leder EUs miljardsatsning på grafen*, 2013. <http://www.chalmers.se/sv/nyheter/Sidor/Chalmers-leder-EUs-miljardsatsning-pa-grafen.aspx>.
- [14] Yi Han, Zhen Xu och Chao Gao: *Ultrathin graphene nanofiltration membrane for water purification*. Advanced Functional Materials, 23(29):3693–3700, 2013.
- [15] Wei Gao, Mainak Majumder, Lawrence B Alemany, Tharangattu N Narayanan, Miguel A Ibarra, Bhabendra K Pradhan och Pulickel M Ajayan: *Engineered graphite oxide materials for application in water purification*. ACS applied materials & interfaces, 3(6):1821–1826, 2011.
- [16] Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster och Jacek Klinowski: *Structure of graphite oxide revisited*||. The Journal of Physical Chemistry B, 102(23):4477–4482, 1998.
- [17] Jinfeng Chen, Miao Duan och Guohua Chen: *Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill*. J. Mater. Chem., 22(37):19625–19628, 2012.
- [18] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song *et al.*: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature nanotechnology, 5(8):574–578, 2010.
- [19] Dan Li, Marc B Müller, Scott Gilje, Richard B Kaner och Gordon G Wallace: *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nature nanotechnology, 3(2):101–105, 2008.
- [20] Sasha Stankovich, Dmitriy A Dikin, Richard D Piner, Kevin A Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T Nguyen och Rodney S Ruoff: *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 45(7):1558–1565, 2007.

- [21] Long Zhang, Jiajie Liang, Yi Huang, Yanfeng Ma, Yan Wang och Yongsheng Chen: *Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation*. Carbon, 47(14):3365–3368, 2009.
- [22] M Mermoux, Y Chabre och A Rousseau: *FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide*. Carbon, 29(3):469–474, 1991.
- [23] Hae Kyung Jeong, Yun Pyo Lee, Rob JWE Lahaye, Min Ho Park, Kay Hyeok An, Ick Jun Kim, Cheol Woong Yang, Chong Yun Park, Rodney S Ruoff och Young Hee Lee: *Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides*. Journal of the American Chemical Society, 130(4):1362–1366, 2008.
- [24] Pierre Hohenberg och Walter Kohn: *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [25] Wolfram Koch och Max C. Holthausen: *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, andra utgåva, 2001.
- [26] Elisa Londero: *Role of long range interactions in layered oxides: V_2O_5 case study*. Licentiate degree of philosophy thesis, Chalmers University of Technology, 2011.
- [27] Elisa Londero: *Theory of van der Waals bonding: from bulk materials to biomolecules*. Doctor degree of philosophy thesis, Chalmers University of Technology, 2012.
- [28] Arnaud Doucet, Nando de Freitas och Niel Gordon: *Sequential Monte Carlo Methods in Practice*. 2001.
- [29] Olle Gunnarsson och BI Lundqvist: *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*. Physical Review B, 13(10):4274, 1976.
- [30] Max Dion, Henrik Rydberg, Elsebeth Schröder, David C Langreth och Bengt I Lundqvist: *Van der Waals density functional for general geometries*. Physical review letters, 92(24):246401, 2004.
- [31] Kristian Berland och Per Hyldgaard: *Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional*. Physical Review B, 89(3):035412, 2014.
- [32] DC Langreth, Bengt I Lundqvist, Svetla D Chakarova-Käck, VR Cooper, Max Dion, Per Hyldgaard, A Kelkkanen, Jesper Kleis, Lingzhu Kong, Shen Li *et al.*: *A density functional for sparse matter*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(8):084203, 2009.
- [33] Christoffer Gillberg, Fredrik Hansson, Sebastian Idh och Benjamin Lindberg: *Atomskaliga beräkningar för adsorption av kloroform på grafenoxid*. Bachelor degree thesis, Chalmers University of Technology, 2014.

- [34] Hakkim Vovusha, Suparna Sanyal och Biblab Sanyal: *Interaction of Nucleobases and Aromatic Amino Acids with Graphene Oxide and Graphene Flakes*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(21):3710–3718, 2013.
- [35] Kyungwon Kwak, Daniel E Rosenfeld, Jean K Chung och Michael D Fayer: *Solute- Solvent Complex Switching Dynamics of Chloroform between Acetone and Dimethylsulfoxide- Two-Dimensional IR Chemical Exchange Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 112(44):13906–13915, 2008.

Appendix A

Härledning av Kohn-Sham-ekvationerna

Kohn-Sham-ekvationerna härstammar från SE

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (\text{A.1})$$

där $\hat{H}$ är Hamiltonoperatoren på formen

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{Kinetisk energi hos } e^-} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\text{Kinetisk energi hos kärnorna}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\text{Vxv } e^- \text{-kärnor}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{Vxv } e^- \text{-} e^-} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{Vxv kärnor-kärnor}} \quad (\text{A.2})$$

där Vxv står för växelverkan.

För att förenkla problemet används Born-Oppenheimer-approximationen som säger att kärnorna är mycket större än elektronerna och således är elektronerna mycket snabbare. Detta gör att kärnorna kan approximeras till att vara stillastående. I ekvation A.2 kommer därför termen för den kinetiska energin för kärnorna sättas till noll och kärnornas växelverkan med varandra vara konstant. Egenvärdesekvationen A.1 kan nu delas upp i två problem, ett för elektronerna och ett för kärnorna. Hamiltonoperatoren för elektronproblemet kan skrivas

$$\hat{H}_{e^-} = T + U + V_{ext} \quad (\text{A.3})$$

där T är elektronernas kinetiska energi, U är växelverkan mellan elektronerna och V_{ext} är termen för växelverkan mellan kärnor och elektroner med generaliseringen att den också kan innehålla energin för ett externt magnetiskt eller elektriskt fält.

Hohenberg-Kohns första teorem säger att det bara finns en potential V_{ext} som uppfyller att elektrontätheten $n(\mathbf{r})$ är i sitt grundtillstånd och uppfyller $N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$, där N är antalet elektroner. Eftersom den totala energin beror på V_{ext} innebär det

också att den totala energin kommer vara en funktional av elektrontätheten. Energin för grundtillståndet, E_0 , är den lägsta energin som ett system kan ha. Med hjälp av variationsprincipen kan den uttryckas som $E_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Hohenberg-Kohns andra teorem säger att energifunktionalen har ett minimum vid ett givet V_{ext} då $n(\mathbf{r})$ är tätheten för grundtillståndet.

Energifunktionalen kan skrivas

$$E[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} v_{ext}[n(\mathbf{r})] + F[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.4})$$

där $F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$. Här är den kinetiska energin T och den potentiella energin U okända.

För att nå den lägsta energin, alltså energin för grundtillståndet, måste energin minimeras med villkoret att antalet elektroner bevaras. Här används Lagranges multiplikatormetod för att uppfylla villkoret enligt

$$\delta(E[n(\mathbf{r})] - \lambda \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})) = 0 \quad (\text{A.5})$$

Med hjälp av ekvation A.4 kan ekvation A.5 skrivas om till

$$\frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext} - \lambda = 0 \quad (\text{A.6})$$

För att lösa detta måste först ett uttryck för $T[n(\mathbf{r})]$ och $U[n(\mathbf{r})]$ hittas. År 1965 publicerade W. Kohn och L.J. Sham en metod för att kunna beräkna den kinetiska och potentiella energin [25]. De insåg att en explicit funktional inte kunde hittas, istället beräknade de så mycket som möjligt av den kinetiska energin exakt. Därefter behandlas den resterande okända delen approximativt. För den kinetiska energin blev resultatet

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \psi^* \nabla^2 \psi \quad (\text{A.7})$$

Detta är den kinetiska energin för ett system som inte växelverkar och är alltså inte lika med energin för det verkliga systemet trots att systemen har samma elektrontäthet $n(\mathbf{r})$. ψ är vågfunktionen för en partikel i det icke-växelverkande systemet vilken inte har en direkt fysikalisk betydelse.

På samma sätt behandlas den potentiella energin som fås av uttrycket

$$U[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{A.8})$$

Med dessa kända kan den totala energin nu skrivas som ekvation 2.1

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{A.9})$$

där E_{xc} står för Exchange Correlation Energy vilken innehåller okända delar av den kinetiska och potentiella energin som Kohn-Sham publicerade, $E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] - U[n(\mathbf{r})]$.

Endast termen E_{xc} är nu okänd i energiuttrycket och som i ekvation A.5 kan energin minimeras med avseende på elektrondensiteten enligt

$$\delta \left(E[n(\mathbf{r})] - \varepsilon_i \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \right) = 0 \quad (\text{A.10})$$

där ε_i är den i :te Lagrangemultiplikatorn och måste lösas för alla Kohn-Sham-orbitaler, ψ_i .

Med derivering och insättning av uttrycket för $F[n(\mathbf{r})]$ och ekvationerna 2.1, A.7 och A.8 fås slutligen Kohn-Sham-ekvationerna 2.2

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{A.11})$$

där V_{KS} är

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta U[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (\text{A.12})$$

E_{xc} är den okända termen som måste approximeras. Att lösa dessa ekvationer är alltså motsvarigheten till att lösa SE. Problemet har omvandlats från att vara ett växelverkande flerkroppssystem till att vara ett icke-växelverkande enkroppssystem i en effektiv potential.

Appendix B

Beskrivning av kernelfunktionen

Här definieras kernelfunktionen som

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2me^4}{\pi^2} \int_0^\infty a^2 da \int_0^\infty b^2 db W(a, b) T(\nu(a)\nu(b)\nu'(a)\nu'(b)) \quad (\text{B.1})$$

där a och b är integrationsvariabler och T , W och ν definieras enligt

$$T(x, y, z, w) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x+y} + \frac{1}{z+w} \right] \left[\frac{1}{(x+z)(y+w)} + \frac{1}{(x+w)(z+w)} \right] \quad (\text{B.2})$$

$$W(x, y) = 2[(3 - x^2)y \cos y \sin x + (3 - y^2)x \cos x \sin y + (x^2 + y^2 - 3) \sin x \sin y - 3xy \cos x \cos y] / x^3 y^3 \quad (\text{B.3})$$

$$\nu(x) = \frac{x^2}{2h[x/d]} \quad (\text{B.4})$$

$$\nu'(x) = \frac{x^2}{2h[x/d']} \quad (\text{B.5})$$

Här är $h(x) = 1 - e^{-\gamma x^2}$, $d = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r})$ och $d' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}')$. Termen q_0 är en viktad fermivektor som ges av

$$q_0(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon_{xc}^0(\mathbf{r})}{\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})} k_F(\mathbf{r}) \quad (\text{B.6})$$

där $\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = -3e^2 k_F / 4\pi$ och fermivektorn $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$. En approximation av $\epsilon_{xc}^0(\mathbf{r})$ ges av

$$\epsilon_{xc}^0(\mathbf{r}) \approx \epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) - \epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \frac{Z_{ab}}{9} \left(\frac{\nabla n}{2k_F n} \right)^2 \quad (\text{B.7})$$

där $Z_{ab} = -0.8491$ är en parameter som bestäms från diamagnetisk analys.

Appendix C

Exempel på indatafil till Quantum ESPRESSO

```
&control
  calculation = 'relax', % Energin optimeras, men enhetscellens storlek
                        % tillåts ej att ändras
  restart_mode = 'from_scratch', % Vid fel startas beräkningen om
                                % från början
  tprnfor = .true. , % Krafter skall beräknas
  outdir = './',
  pseudo_dir = '/beda/users/home/elenah/ESPRESSO/PseudoLibrary',
  prefix = 'GO+PFBS',
  wf_collect = .false. , % Vågfunktioner sparas endast temporärt
  forc_conv_thr = 3d-4 , % Konvergenskriterium vid beräkning av
                        % systemets krafter
  verbosity = 'high', % Mängd utdata
  nstep = 1000 % Max antal iterationer som får genomföras innan
              % beräkningen avbryts
/
&system
  ibrav=0, % Väljer ingen förutbestämd enhetscell
  A=21.305298, % Längd på systemets gitterparameter i enheten ångström
  nat=141, % Antal atomer i systemet
  ntyp=5, % Antal atomslag i systemet
  ecutwfc=30.00000, % Begränsning i beräkningen: maximal energi för
                  % plana vågor
  ecutrho=120.00000, % Begränsning i beräkningen: maximal täthet för
                  % elektronerna
  input_dft='vdw-df-cx', % Vilken funktional som skall användas för att
                      % beräkna exchange correlation-bidraget
  occupations = 'smearing',
```

APPENDIX C. EXEMPEL PÅ INDATAFIL TILL QUANTUM ESPRESSO

```
degauss = 0.02,  
smearing = 'gaussian' % Approximationen av stegfunktionen är gaussisk  
/  
&electrons  
  mixing_beta = 0.7d0, % Mängd gammal data som återanvänds vid varje  
                      % iteration  
  conv_thr = 1.0d-8 , % Konvergenskriterium för beräkning av systemets  
                      % energi  
/  
&ions  
ion_dynamics = 'damp' % Hur programmet väljer nästa  
                    % iterations-position  
/  
ATOMIC_SPECIES % Filer som beskriver de olika atomslagen  
C 12.011 c_pbe_v1.01.uspp.F.UPF  
H 1.008 h_pbe_v1.uspp.F.UPF  
O 15.999 o_pbe_v1.01.uspp.F.UPF  
F 18.998 f_pbe_v1.uspp.F.UPF  
S 32.065 s_pbe_v1.uspp.F.UPF  
  
ATOMIC_POSITIONS crystal % Startkoordinater för alla ingående atomer  
C 0.0000 0.0000 0.0000  
C 0.0334 0.1042 0.0000  
C 0.1001 0.1042 0.0000  
C 0.1334 0.0000 0.0000  
C 0.2006 0.0000 0.0000  
C 0.2335 0.1042 0.0000  
C 0.3002 0.1042 0.0000  
C 0.3336 0.0000 0.0000  
C 0.4003 0.0000 0.0000  
C 0.4337 0.1042 0.0000  
C 0.5004 0.1042 0.0000  
C 0.5338 0.0000 0.0000  
C 0.6005 0.0000 0.0000  
C 0.6338 0.1042 0.0000  
C 0.7006 0.1042 0.0000  
C 0.7339 0.0000 0.0000  
C 0.8000 0.0000 0.0000  
C 0.8334 0.1042 0.0000  
C 0.9001 0.1042 0.0000  
C 0.9334 0.0000 0.0000  
C 0.0000 0.2083 0.0000  
C 0.0334 0.3125 0.0000
```

APPENDIX C. EXEMPEL PÅ INDATAFIL TILL QUANTUM ESPRESSO

```
C 0.1001 0.3125 0.0000
C 0.1334 0.2083 0.0000
C 0.2006 0.2083 0.0000
C 0.2335 0.3125 0.0000
C 0.3002 0.3125 0.0000
C 0.3336 0.2083 0.0000
C 0.4003 0.2083 0.0000
C 0.4337 0.3125 0.0000
C 0.5004 0.3125 0.0000
C 0.5338 0.2083 0.0000
C 0.6005 0.2083 0.0000
C 0.6338 0.3125 0.0000
C 0.7006 0.3125 0.0000
C 0.7339 0.2083 0.0000
C 0.8000 0.2083 0.0000
C 0.8334 0.3125 0.0000
C 0.9001 0.3125 0.0000
C 0.9334 0.2083 0.0000
C 0.0000 0.4167 0.0000
C 0.0334 0.5208 0.0000
C 0.1001 0.5208 0.0000
C 0.1334 0.4167 0.0000
C 0.2006 0.4167 0.0000
C 0.2335 0.5208 0.0000
C 0.3002 0.5208 0.0000
C 0.3336 0.4167 0.0000
C 0.4003 0.4167 0.0000
C 0.4337 0.5208 0.0000
C 0.5004 0.5208 0.0000
C 0.5338 0.4167 0.0000
C 0.6005 0.4167 0.0000
C 0.6338 0.5208 0.0000
C 0.7006 0.5208 0.0000
C 0.7339 0.4167 0.0000
C 0.8000 0.4167 0.0000
C 0.8334 0.5208 0.0000
C 0.9001 0.5208 0.0000
C 0.9334 0.4167 0.0000
C 0.0000 0.6250 0.0000
C 0.0334 0.7292 0.0000
C 0.1001 0.7292 0.0000
C 0.1334 0.6250 0.0000
C 0.2006 0.6250 0.0000
```

```

C 0.2335 0.7292 0.0000
C 0.3002 0.7292 0.0000
C 0.3336 0.6250 0.0000
C 0.4003 0.6250 0.0000
C 0.4337 0.7292 0.0000
C 0.5004 0.7292 0.0000
C 0.5338 0.6250 0.0000
C 0.6005 0.6250 0.0000
C 0.6338 0.7292 0.0000
C 0.7006 0.7292 0.0000
C 0.7339 0.6250 0.0000
C 0.8000 0.6250 0.0000
C 0.8334 0.7292 0.0000
C 0.9001 0.7292 0.0000
C 0.9334 0.6250 0.0000
C 0.0000 0.8333 0.0000
C 0.0334 0.9375 0.0000
C 0.1001 0.9375 0.0000
C 0.1334 0.8333 0.0000
C 0.2006 0.8333 0.0000
C 0.2335 0.9375 0.0000
C 0.3002 0.9375 0.0000
C 0.3336 0.8333 0.0000
C 0.4003 0.8333 0.0000
C 0.4337 0.9375 0.0000
C 0.5004 0.9375 0.0000
C 0.5338 0.8333 0.0000
C 0.6005 0.8333 0.0000
C 0.6338 0.9375 0.0000
C 0.7006 0.9375 0.0000
C 0.7339 0.8333 0.0000
C 0.8000 0.8333 0.0000
C 0.8334 0.9375 0.0000
C 0.9001 0.9375 0.0000
C 0.9334 0.8333 0.0000
D 0.3666 0.0000 0.0798
D 0.0166 0.0521 0.0798
D 0.7652 0.2083 -0.0798
D 0.1166 0.4688 0.0798
D 0.3666 0.6250 0.0798
D 0.0166 0.7813 0.0798
D 0.3166 0.7813 -0.0798
D 0.6166 0.7813 0.0798

```

APPENDIX C. EXEMPEL PÅ INDATAFIL TILL QUANTUM ESPRESSO

```
O 0.8166 0.7813 0.0798
O 0.3002 0.1042 0.1014
O 0.0334 0.3125 0.1014
O 0.1001 0.3125 -0.1014
O 0.3336 0.2083 -0.1014
O 0.4337 0.5208 0.1014
O 0.6338 0.5208 -0.1014
O 0.7006 0.5208 0.1014
H 0.3002 0.1042 0.1658
H 0.0334 0.3125 0.1658
H 0.1001 0.3125 -0.1658
H 0.3336 0.2083 -0.1658
H 0.4337 0.5208 0.1658
H 0.6338 0.5208 -0.1658
H 0.7006 0.5208 0.1658
S 0.3927 0.5138 0.3398
F 0.5211 0.4398 0.2661
F 0.5240 0.4384 0.4123
F 0.4680 0.6449 0.4188
F 0.4671 0.6545 0.2726
F 0.5990 0.6305 0.4103
F 0.5977 0.6289 0.2646
F 0.7068 0.5420 0.3365
F 0.6541 0.4195 0.4116
F 0.6527 0.4182 0.2642
O 0.3733 0.4841 0.2404
O 0.3387 0.5893 0.3793
O 0.3927 0.4042 0.3959
C 0.5267 0.5065 0.3395
C 0.4680 0.5825 0.3427
C 0.5930 0.5622 0.338
C 0.6512 0.4852 0.3376
H 0.3372 0.4516 0.2298
```

```
CELL_PARAMETERS alat % Enhetscellens längder uttryckt i
                        % gitterparametern
```

```
1.0000 0.00000 0.00000
0.00000 0.5773502976 0.00000
0.00000 0.00000 0.704050232
```

```
K_POINTS automatic % Antal k-punkter i k-rummet
1 1 1 0 0 0
```