CHALMERS

Van der Waals-växelverkan mellan grafen och alkaner

En simulering av desorptionsenergi

Kandidatarbete inom Chalmers civilingengörsprogram

Författare:
Emma Karlson, TM
Marcus Landahl, K
Dimitri Ostrovskii, KF
Jonatan Rydberg, TF

Handledare:
Elsebeth Schröder
Elisa Londero
Examinator:
Tomas Löfwander

Kandidatarbete MCCX02-11-01
Institutionen för Mikroteknologi och Nanovetenskap
Chalmers tekniska högskola
18 maj 2011

Sammanfattning

I följande rapport beskrivs hur desorptionsenergier för system av grafen och n-alkaner beräknats fram. Arbetet är ett komplement till en experimentell studie som genomförts tidigare av en amerikansk forskargrupp. Vi ville undersöka om det linjära samband som visades experimentellt även uppstår vid numerisk studie. Desorptionsenergier har beräknats för tio alkaner.

Genom att använda Pythonscript och färdiga paket från den atomära simuleringsmiljön ASE har system satts upp och beräknats med programvaran GPAW. Beräkningarna kräver stor datorkraft och klusterdatorn Beda har använts.

En teoretisk studie i den grundläggande kvantfysiken har gjorts för att kunna förstå och beskriva hur energin beräknas. En studie har även gjorts i täthetsfunktionalteori som ligger till grund för att kunna approximera de ekvationer som används.

Efter avslutad beräkningsstudie kunde ett linjärt samband visas som stämde väl överens med det från den tidigare studien. En nollpunktsförskjutning av regressionen fanns som också liknade den tidigare. Den framtagna modellen i beräkningsstudien är: $E_{des} = 7{,}36N + 6{,}42$ jämfört med den experimentellt framtagna: $E_{des} = 8{,}50N + 7{,}11$, där N är antalet kolatomer och desorptionsenergin mäts i kJ/mol.

Abstract

In this thesis we calculate the desorption energies of n-alkane molecules on graphene. An earlier experimental study, carried out by a group of American scientists, has shown a linear correlation between desorption energy and number of carbon atoms in the alkane.

The work presented in this thesis aims at complementing those results and thereby testing the linearity of the desorption energy with alkane size in these systems. The scripts used for calculation have been set up with Python using modules from the atomic simulation enviroment ASE and then calculated with the open source software GPAW implementing DFT calculations. Since these calculations require substantial computing power the calculations were carried out on a cluster computer system, Beda.

A literature study in quantum mechanics was carried out to fully understand how the energies in these systems change and how they are calculated. A study in Density functional theory has also been done since this is the method used for approximating the equations and it is thus the foundation for achieving results.

Finally the relationship between desorption energies and number of carbon atoms in the alkane (N) showed the expected linear correlation that is also consistent with the experimental study. The value of the pre-exponential factor was similar to that of the experimental study. The correlation for the computational study can be described as: $E_{des} = 7.36N + 6.42$ and that for the experimental study: $E_{des} = 8.50N + 7.11$, where the energy is measured in kJ/mol.

Innehåll

Nomenklatur

1 Bakgrund till desorption av alkaner från grafenlager 1
1.1 Beskrivning av grafen och dess egenskaper 1
1.2 Beskrivning av alkaner och deras uppbyggnad 1
1.3 Adsorption och desorptionsenergi 2
1.4 Experimentell bakgrund 3

2 Beräkning av desorptionsenergi -projektets syfte 3
2.1 Förutsättningar för analys av resultat 3
2.2 Undersöka sambandet mellan desorptionsenergin och antalet kolatomer i en alkan 3
2.3 Avgränsningar för projektet 4

3 Teoretisk bakgrund 4
3.1 Attraktiva och repulsiva krafter mellan atomer 4
3.2 Schrödingerekvationen 5
3.3 Variationsprincipen 7
3.4 Approximation av Schrödingerekvationen med hjälp av vågfunktioner, Hartree-Fock-metoden 7
3.5 Omskrivning av hamiltonoperatorn, Hohnberg Kohn-teorin . . 8

4 Täthetsfunktionalteori 8
4.1 Lösning för icke-interagerande fermioner 9
4.2 Kohn-Sham-metoden för att skriva om Schrödingerekvationen 10
4.3 Approximation av exchange-correlation 11
4.3.1 Local density approximation (LDA) 11
4.3.2 Generalized gradient approximation (GGA) 12
4.3.3 Perdew-, Burke-, och Ernzerhof-funktionalen (PBE) . 12
4.3.4 Van der Waals-funktionalen (vdW-DF) 12
4.4 Numeriska metoder för att underlätta beräkningar 13
4.4.1 Born-Oppenheimer-approximationen 13
4.4.2 L-BFGS för optimering av system 13
4.5 Krav på noggrannhet av beräkningen, val av bas 14
4.5.1 Linear combination of atomic orbitals (LCAO) 14
4.5.2 Finita differensmetoden (FD-metoden) 14

5 Metod och genomförande **14**
5.1 Enhetscell för beräkning 15
5.2 Genomgång av processen för beräkning av desorptionsenergin 16
5.3 Programmeringsspråket Python 17
5.4 Beskrivning av GPAW 17
5.5 ASE och dess påverkan på programmeringen 17
5.6 Beskrivning av programkoden 17
5.7 De numeriska metodernas effekt på programmeringen 18
5.8 Användandet av klusterdatorer och hur det möjliggjort projektet 18

6 Resultat och Diskussion **19**
6.1 Kontroll av avståndet mellan alkanen och grafenlagret 19
6.2 Möjliga beräkningsfel då GPAW används som kalkylator . . . 20
6.3 Storlek på cellen i jämförelse med avståndet mellan alkanerna 22
6.4 Approximationernas påverkan på resultaten 23
6.4.1 Approximationer från täthetsfunktionalteori 23
6.4.2 FixCm och dess påverkan på resultaten 23
6.5 Liggande kontra stående startläge för alkanen 24
6.6 Ett linjärt samband mellan desorptionsenergi och alkankedjelängd 24
6.7 Rimlighetsanalys för resultaten 25
6.8 Möjliga förklaringar till en nollpunktsförskjutning 26
6.8.1 Entropiskillnad hos systemen 27
6.8.2 Ändgruppernas påverkan på desorptionsenergin 27
6.9 Fortsatt arbete och vidare forskning 27

7 Slutsats **28**

Referenser

A Programmeringskod **i**
A.1 Metan LCAO i
A.2 Metan vdW iv

B Matematisk formalia **vii**
B.1 Exchange och Correlation för LDA vii
B.2 Exchange och Correlation för GGA vii
B.3 Exchange och Correlation för vdW-DF vii

Adsorption – Då en molekyl sätter sig på en yta. se avsnitt 1.3

ASE – Atomic simulation environment. se avsnitt 5.5

BFGS – Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-metoden. se avsnitt 4.4.2

Coulombväxelverkan – Krafter mellan partiklar som uppkommer pga. skillnad i potential.

Desorption – Då en molekyl släpper från en yta. se avsnitt 1.3

DFT – Density Functional Theory, (på svenska täthetsfunktionalteori). se avsnitt 4

Elektrontäthet – Sannolikheten att en volym innehåller minst en elektron.

Fermioner – En klass av subatomära partiklar som har halvtaligt spinn, innefattar t.ex. elektronen, protonen, neutronen, neutrinon samt kvarkarna.

GGA – Generalized Gradient Approximation. se avsnitt 4.3.2

GPAW – Grid-based projector-augmented wave method. se avsnitt 5.4

$\boldsymbol{\hat{H}}$ – Hamiltonoperatorn. Egenvärden då $\hat{H}$ opererar på vågfunktioner ger energi. [1]

Harmonisk oscillator – Ett oscillerande system där den återdrivande kraften F är proportionell mot avvikelsen från jämviktsläget.

Klusterdator – En kraftfull dator med många processorer som används för beräkningar. se avsnitt 5.8

L-BFGS – Limited memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno. se avsnitt 4.4.2

LDA – Local Density Approximation. se avsnitt 4.3.1

Nollpunktsförsjkutning – Då en regression inte går genom origo utan har skärning med y-axeln.

Operator – Beskriver hur element i en funktion skall samverka.

PBE – Perdew, Burke och Ernzerhof, förkortningen syftar oftast till parametrisering av GGA-funktionalen. se avsnitt 4.3.3

Potential – Ett mått på relativ dragningskraft i ett kraftfält.

Python – Ett programmeringsspråk. se avsnitt 5.3

sp^2-bindningar – Bindningar där elektronerna rör sig i hybridiserade orbitaler.

vdW – van der Waals.

Vågfunktion – En matematisk beskrivning av en partikel eller partikelsystem som en våg.

xc – Exchange-Correlation[1]

[1]Termerna översätts inte till svenska i syfte att bevara deras innebörd.

1 Bakgrund till desorption av alkaner från grafenlager

Fenomenet då ett ämne eller en atom släpper från en yta kallas desorption. Då atomen eller ämnet i fråga växelverkar med ytan behöver en viss energi tillföras för att desorption skall ske, och denna energi kallas desorptionsenergi. Desorptionsenergin för ett ämne anger bindningsstyrkan mellan ämnet och ytan. Genom att studera desorptionsenergi kan slutsatser dras om bindningsegenskaperna hos ett system.

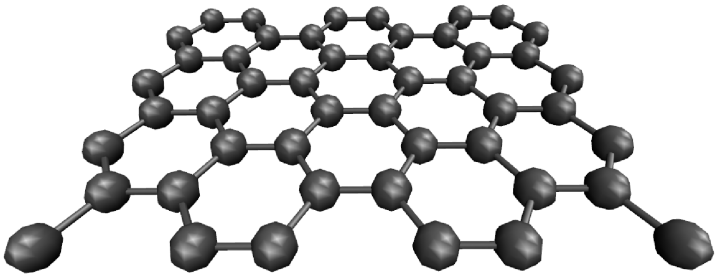
I detta projekt har desorption av alkaner från ett grafenlager studerats med hjälp av simuleringar. Projektet motiverades av en liknande studie som utförts experimentellt [2], resultaten av den kommer att jämföras med resultat erhållna i slutet av projektet.

1.1 Beskrivning av grafen och dess egenskaper

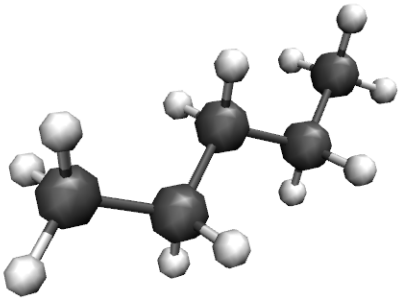
Grafit är ett material som utgörs av många lager kovalent bundna kolatomer. Varje kolatom binder med sp^2-bindningar till tre andra kolatomer i samma lager och bildar en tvådimensionell hexagonal struktur vilken kan ses i figur 1. Inom varje lager är bindningarna starka medan bindningarna mellan lagren är mycket svagare, vilket gör det lätt att separera lager från varandra. Processen hur detta görs praktiskt är dock svårare. Ett enda isolerat lager kallas *grafen*. Möjligheten att isolera grafenlager är en relativt ny företeelse. Nobelpriset i fysik 2010 tilldelades Andre Geim och Konstantin Novoselov för att de lyckats isolera grafen och visa att det är stabilt [3]. Grafen är intressant i många avseenden, till exempel har det 200 gånger högre brottstyrka än stål [4] men är ändå mycket flexibelt. Dessutom har materialet en väldigt låg elektrisk resistans och är därmed en mycket bra elektrisk ledare. Eftersom grafen endast består av ett enda lager kolatomer exponeras en väldigt stor del av dess yta för omgivningen, vilket gör att det kan bli en bra detektor av adsorberade molekyler [5]. På grund av grafens egenskaper finns tankar om att okända molekyler i framtiden ska kunna identifieras genom att studera hur de växelverkar med grafen.

1.2 Beskrivning av alkaner och deras uppbyggnad

Alkaner är ett samlingsnamn för alla kolväten som enbart innehåller enkelbindningar. Kolväten är molekyler som endast innefattar grundämnena kol och väte. Det enklaste kolvätet, metan (CH_4), är den enda alkan där en kolatom inte binder till minst en annan kolatom. I en alkan finns det ingen gräns



Figur 1: En bit grafen (ett isolerat lager av grafit). Kolatomerna i grafen binds till varandra med kovalenta bindningar i en hexagonal struktur. Det bör observeras att detta enbart är en liten bit och att alla kol som ligger i ytterkant i bilden egentligen binder till fler kol i ett större grafenlager. Flera sådana grafenlager ovanpå varandra bildar grafit.



Figur 2: En pentanmolekyl som formar en rät struktur.

för hur många kolatomer som kan vara länkade till varandra och de kan vara länkade i linje eller i grenade strukturer. Kolatomerna i en alkan är kovalent bundna och alkaner är inte särskilt reaktiva ämnen. *N-alkaner* är en särskild grupp av alkaner som har alla sina kolatomer i en rät struktur, på det sätt som kan ses i figur 2, och formar alltså inte en grenad struktur.

1.3 Adsorption och desorptionsenergi

Adsorption innebär att en molekyl eller atom binds med exempelvis van der Waals-bindningar till en yta. Detta kan ske då molekylen eller atomen kommer tillräckligt nära ytan och genom adsorptionen frigörs en viss mängd energi. Dock sker adsorption inte varje gång eller med alla molekyler som kommer i kontakt med ytan. När molekylen sedan lossnar från ytan kallas det *desorption* och den energi som måste tillföras för att molekylen ska kunna frigöras från ytan kallas *desorptionsenergi* och är lika stor som den energi som

frigörs då molekylen adsorberas.

1.4 Experimentell bakgrund

Tait, Dohnalek, Campbell och Kay [2] beskriver experiment som utfördes 2006 där egenskaper hos ett grafenlager studerades då alkaner kom i kontakt med dess yta. Ett linjärt samband med en nollpunktförskjutning erhölls mellan desorptionsenergin och alkankedjans längd.

2 Beräkning av desorptionsenergi -projektets syfte

Detta projekt syftar till att, med hjälp av täthetsfunktionalteori, beräkna desorptionsenergin för system innehållande grafen och alkaner av olika längd samt jämföra resultatet med experimentell data.

På grund av grafens unika kvalitéer finns det många förslag på möjliga applikationer och användningsområden, men för att veta på vilket sätt grafen kan användas behövs en bredare kunskap om dess egenskaper. Till exempel behövs det kunskap om hur det uppför sig i närheten av andra molekyler och i olika miljöer. Detta projekt är ett steg på vägen mot ökad kunskap om grafens egenskaper.

2.1 Förutsättningar för analys av resultat

För att kunna analysera, tolka och utvärdera resultaten av projektet behövs insikt och förståelse i den bakomliggande teorin innefattande Schrödingerekvationen och hur den kan approximeras med täthetsfunktionalteori. Utöver teoretisk kunskap krävs också kunskap om de praktiska verktyg som används för beräkningarna, det vill säga programvaran, programmeringsspråket, klusterdatorer, unixsystem och de numeriska metoder som approximerar de ekvationer som beskriver molekylmodeller.

2.2 Undersöka sambandet mellan desorptionsenergin och antalet kolatomer i en alkan

En möjlig applikation av grafen är som detektor av okända molekyler. För att detta ska kunna vara möjligt krävs modeller som beskriver samband i system av grafen och andra molekyler. Beräkningsstudien i system av grafen och ett antal alkaner kan ligga till grund för framtida applikationer. En viktig

egenskap i dessa system är desorptionsenergin som har starka samband till exempelvis bindningsenergin.

Desorptionsenergin mellan en n-alkan och grafen ökar med antalet kolatomer i alkanen enligt experimentell data [2]. Projektets uppgift är främst att beräkna den förväntade desorptionsenergin för ett antal mindre alkaner på grafen. Resultaten av dessa beräkningar skall användas till att försöka beskriva hur desorptionsenergin beror av alkanens storlek. Eftersom detta samband undersökts tidigare, skall beräkningarna av de förväntade desorptionsenergierna även jämföras med resultaten från den experimentella studien.

2.3 Avgränsningar för projektet

För att kunna slutföra uppgiften och presentera projektet inom utsatt tid sätts vissa avgränsningar. Längden på n-alkanerna begränsas till tio kolatomer, alltså upp till dekan. Endast genom att sätta sig in i ämnet och den beskrivande teorin kan resultaten tolkas och rationella slutsatser dras, däremot är faktiska beräkningsresultat det viktigaste och teorin begränsas till den mest relevanta.

3 Teoretisk bakgrund

Den metod som används i projektet för att beräkna desorptionsenergin för alkanerna heter täthetsfunktionalteori (Density Functional Theory, DFT) och bygger på att approximera Schrödingerekvationen. Täthetsfunktionalteori har utvecklats sedan 1970-talet och utveckling inom området pågår än idag. För att förstå mekanismen bakom metoden krävs insikt i ett flertal bakomliggande områden.

3.1 Attraktiva och repulsiva krafter mellan atomer

Två oladdade atomer som befinner sig på ett avstånd från varandra har en viss attraktionskraft emellan sig. Denna kraft kallas för van der Waals- eller Londonkraften och är mycket svag i jämförelse med andra intermolekylära krafter som till exempel coulombväxelverkan. En matematisk formulering av van der Waals-kraften bygger på en modell där två atomer betraktas som harmoniska oscillatorer [6]. Med hjälp av denna modell visas att skillnaden i potentiell energi är omvänt proportionell mot avståndet i sjätte ordning:

$$\Delta U = -\frac{A}{R^6} \tag{1}$$

där R är avståndet mellan atomernas mittpunkt och A är en konstant. Denna kraft uppstår då elektronfördelningar hos atomer fluktuerar och skapar temporär coulombväxelverkan mellan atomerna. Den genomsnittliga inverkan av denna kraft är attraherande.

Förutom van der Waals-kraften finns även en kraft som repellerar atomer när de kommer nära varandra. Denna kraft beror till stor del av paulirepulsion som i grunden innebär att två elektroner inte kan ha samma spinnkvanttal [1]. När två atomer i och j kommer nära varandra kan deras elektrontätheter överlappa i rummet. Detta leder till att elektroner från atom j kan befinna sig på samma plats som elektroner från atom i. Enligt pauliprincipen får inte detta ske och därför uppstår en repulsion mellan atomerna innan överlappet inträffar, vilket stöds av experimentell data [7]. En bra anpassning av experimentell data är att den repulsiva potentialen är:

$$\Delta U = \frac{B}{R^{12}} \tag{2}$$

där R är avståndet mellan atomernas mittpunkt och B är en konstant [6].

Ett exempel på beskrivning av dessa två växelverkan föreslogs av Lennard och Jones. Den så kallade Lennard-Jones-potentialen mellan atomer i och j skrivs som

$$U_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma'_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{3}$$

där σ och ϵ är så kallade Lennard-Jones-parametrar som är specifika för atomparet. Till exempel är parametrarna ϵ_{ij} och σ_{ij} 44,6410^{-4} kJ/mol respektive 3,00578 Å för syrgas [8]. Växelverkan mellan syrgasatomerna är visualiserad i figur 3, observera att det optimala avståndet mellan atomerna är där energin för systemet är som lägst.

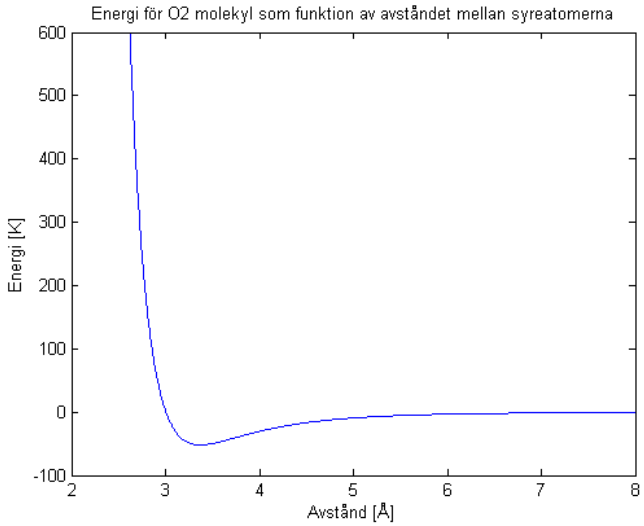
Lennard-Jones modell är inte tillräckligt noggrann för att användas i projektet. Istället används modellen som beskrivs i avsnitt 4.3.4.

3.2 Schrödingerekvationen

Alla system strävar efter en så låg energi som möjligt. Önskvärt vore att framställa ett samband mellan positionerna av partiklar och lägsta energin i ett system. På det sättet skulle de positioner som är mest sannolika i verkligheten kunna erhållas.

På 1930-talet introducerade Erwin Schrödinger sin kända ekvation

$$\hat{H}\phi = E\phi \tag{4}$$



Figur 3: Energin för system av två syreatomer som funktion av avståndet mellan dem. Denna figur är framställd med hjälp av Lennard-Jones-modellen.

där $\hat{H}$ är hamiltonoperatorn, E energin för systemet och ϕ en partikels vågfunktion, som fullständigt beskriver en eller flera partiklars rörelse kvantmekaniskt. Denna ekvation är komplicerad och än idag pågår forskning om möjliga lösningar. En exakt lösning till ekvationen ger den exakta dynamiken hos ett system, som kan användas för att bestämma systemets struktur, dess bindningar med mera. Schrödingerekvationen har lösts analytiskt endast för den minsta atomen, väte.

$\hat{H}$ i ekvation (4) för ett system med N elektroner och M atomkärnor kan skrivas som:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}. \tag{5}$$

Hamiltonoperatorn består då av tre delar som motsvarar, i ordning, den kinetiska energin, elektron-elektron-potentialen och alla externa potentialer utifrån elektroners ståndpunkt, inklusive atomkärnornas. De matematiska uttrycken för dessa, i atomära enheter, är[2]:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \tag{6}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \tag{7}$$

[2]Här bortses atomkärnornas växelverkan.

$$\hat{V}_{ext} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}. \tag{8}$$

Det som gör ekvation (4) svår att beräkna är växelverkan mellan elektroner. Sedan introduktionen av Schrödingerekvationen har flera numeriska metoder att approximera en lösning utvecklats. Utvecklingen sker fortfarande parallellt med ökningen av beräkningskapacitet hos datorer och tillsammans leder detta till alltmer noggranna lösningar.

3.3 Variationsprincipen

Variationsprincipen säger att en approximativ vågfunktion (eller elektrontäthet) för ett system alltid ger ett energiegenvärde som är större än eller lika med grundtillståndsenergin. Hohnberg och Kohn beskrev 1964 en omskrivning av variationsprincipen som gjorde det möjligt att använda elektrontäthet för energiberäkningar. Denna omskrivning innebär att det finns en funktional och en given grundtillståndstäthet för elektronerna som motsvarar grundtillståndsenergin [9].

3.4 Approximation av Schrödingerekvationen med hjälp av vågfunktioner, Hartree-Fock-metoden

För att approximera en lösning till Schrödingerekvationen har en metod som grundats på att approximera vågfunktioner för partiklar i ett system utvecklats. En vanlig sådan metod heter Hartree-Fock-metoden. Inom Hartree-Fock-metoden används en produkt av antisymmetriska en-elektronorbitaler som första gissning på vågfunktionen. Denna produkt (Ψ) kan skrivas

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} Det\{\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)\psi_c(\vec{r}_3)\psi_d(\vec{r}_4).....\psi_x(\vec{r}_N)\} \tag{9}$$

där N är antalet ingående orbitaler och $\vec{r}$ är en positionsvektor. Detta kallas för en Slater-determinant. En viktig egenskap av spin-orbitalerna ψ är att de är ortonormala, det vill säga[3]:

$$\langle \psi_i \mid \psi_j \rangle = \begin{cases} 1 & \text{om } i = j \\ 0 & \text{annars} \end{cases} \tag{10}$$

[3]För mer information om bra-ket notation se [1]

Med denna approximation erhålls den Schrödingerliknande ekvationen för energin enligt Hartree-Fock-metoden (E_{HF})

$$E_{HF} = \langle \Psi \mid \hat{H} \mid \Psi \rangle. \tag{11}$$

Denna ekvation är beroende av valet av spin-orbitaler. Med hjälp av flera approximationer kan ekvationen lösas numeriskt, och en lägsta energi erhållas iterativt [9].

Nackdelen med Hartree-Fock-metoden är att kravet på beräkningskapacitet ökar fort med antalet partiklar i systemet som studeras. Detta är en följd av att vågfunktionen för varje partikel beror på fyra variabler, tre rumskoordinater och ett spinvariabel [9].

3.5 Omskrivning av hamiltonoperatorn, Hohnberg Kohn-teorin

Hohnberg och Kohn var de första som visade att externpotentialen $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ i ekvation (8) kan bestämmas entydigt av elektrontätheten $\rho(\vec{r})$. Detta gjorde att hamiltonoperatorn och energin blev beroende av $\rho(\vec{r})$. Detta är grunden till en beräkningsmodell som heter täthetsfunktionalteori (DFT) [9].

DFT är ett tillvägagångssätt för att approximera Schrödingerekvationen numeriskt. Istället för vågfunktioner, som i de äldre Hartree-Fock-baserade metoderna, används elektrontätheten för att beskriva ett system. Syftet med detta är att minska kravet på beräkningskapacitet jämfört med Hartree-Fock-baserade beräkningsmetoder. Eftersom Hohnberg och Kohn bevisade att hamiltonoperatorn entydigt kan skrivas om till en funktion av elektrontätheten är en exakt lösning med hjälp av DFT ingen approximation.

4 Täthetsfunktionalteori

DFT grundas på en metod utvecklad av Kohn och Sham. Metoden bygger på att beräkna den lägsta energin för ett givet system utifrån elektrontätheten ρ [10]. Genom att hitta en elektrontäthet som minimerar energiegenvärdet för en Schrödingerliknande ekvationer kan till exempel ett systems molekylegenskaper studeras.

I de flesta moderna metoder att hantera problem som uppstår vid lösningen av Schrödingerekvationen görs rimliga approximationer och förenklingar. Bland vanliga förenklingar för system innehållande flera atomer finns:

- Systemet anses vara stationärt och relativistiska effekter försummas.

- Atomens vågfunktion delas upp i två delar, elektronernas vågfunktioner och atomkärnornas vågfunktioner. Detta är också känt som Born-Oppenheimer-approximationen, för detaljer se avsnitt 4.4.1.

Innan introduktionen av DFT användes den exakta hamiltonoperatorn (5) medan vågfunktionen för systemet approximerades. Inom DFT finns uttryck för den exakta elektrontätheten. Problemet uppstår dock vid bestämning av den exakta hamiltonoperatorn.

För att kunna konstruera ett exakt system innehållande flera partiklar måste funktionaler som motsvarar kinetisk energi (T), klassisk coulombväxelverkan (V_{ee}), exchange-effekten (E_n), correlation-effekten (E_{cl}) samt det yttre pålagda fältet (V_{Ne}) vara exakt bestämda. Då dessa villkor uppfylls erhålls ekvationen för grundtillståndsenergin E_0 hos systemet

$$E_0 = min\left(T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} \mathrm{d}\vec{r}\right). \tag{12}$$

Av de olika termerna är endast den klassiska coulombväxelverkan och det pålagda fältet känt. Kohn och Sham utvecklade 1965 en metod för att noggrannare beräkna dessa.

4.1 Lösning för icke-interagerande fermioner

Med bättre resultat på DFT-beräkningar i sikte betraktas ett system av icke-interagerande fermioner. Det är sedan tidigare känt, från Hartree-Fock-metoden, att de exakta vågfunktionerna för detta system beskrivs av Slaterdeterminanten. Detta system med en lokal potential används som grund för vidareutveckling av DFT. Hamiltonoperatorn blir i detta fall

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \tag{13}$$

där N är antalet fermioner i systemet och V_S är den externa potentialen.

Som tidigare nämnt motsvarar grundtillståndsenergin i detta system en Slaterdeterminant vars orbitaler bestäms av

$$\hat{f}^{KS}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{14}$$

där f^{KS} kallas en-elektron-Kohn-Sham-operator och definieras som

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}) \tag{15}$$

där V_S väljs så att grundtillståndselektrontätheten erhålls från den allmänna definitionen av elektrontäthet

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r},s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \tag{16}$$

där $\phi_i(\vec{r},s)$ är en vågfunktion som beror på rumskoordinaterna och spinn.

4.2 Kohn-Sham-metoden för att skriva om Schrödingerekvationen

Kohn och Sham utvecklade 1965 metoden som gjorde det möjligt att i praktiken använda DFT-beräkningar.

Den kinetiska energin hos ett mångpartikelsystem delas upp i två termer. Den första motsvarar kinetisk energi hos ett icke-interagerande system (T_S) med samma elektrontäthet som det riktiga systemet. Den andra termen (T_C) definieras som skillnaden mellan den riktiga kinetiska energin och första termen. Detta leder till att ekvationen (12) kan skrivas

$$E_0 = min\left(T_S[\rho(\vec{r})] + T_C[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} \mathrm{d}\vec{r}\right) \tag{17}$$

Med hjälp av denna uppdelning blir en mindre del av ekvationen okänd, nämligen bidragen från $T_C[\rho(\vec{r})]$ och $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$. För bekvämlighets skull definieras E_{xc} som summan av dessa okända bidrag. Det är viktigt att notera att T_S, hädanefter kallad den kinetiska energin, inte är det totala kinetiska energibidraget för systemet. Tack vare Honberg-Kohn-teoremet förväntas bidraget från T_C vara entydigt bestämt av elektrontätheten, detta i sin tur leder till att $E_{xc} = E_{xc}[\rho]$.

En viktig fråga att ställa är vilken potential i ekvation (14) som bör väljas för att erhålla de optimala Kohn-Sham-orbitalerna ϕ_i. Den allmänna ekvationen för energin i systemet som funktion av elektrontätheten är

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r_2})}{\vec{r_{12}}} \mathrm{d}\vec{r_2} + V_{XC}(\vec{r_1}) - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r_{1A}}|}\right]\right)\phi_i = \epsilon_i \phi_i. \tag{18}$$

där $\vec{r_{1A}}$ är avståndet mellan elektron 1 och positionen av atomkärna A. Denna ekvation är ekvivalent med ekvation (14) endast då

$$V_S(\vec{r}) \equiv \int \frac{\rho(\vec{r_2})}{\vec{r_{12}}} \mathrm{d}\vec{r_2} + V_{XC}(\vec{r_1}) - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r_{1A}}|} \tag{19}$$

Om denna potential kan bestämmas exakt erhålls som följd de exakta Kohn-Sham-orbitalerna som minimerar energin hos systemet. Hittills innehåller uttrycket inga approximationer, det vill säga att energin som skulle erhållits i detta fall är samma energi som den exakta lösningen på Schrödingerekvationen.

Det är svårt att bestämma den exakta formen på V_S eftersom både V_{xc} och ρ är okända. Istället kan ekvationssystemet (18),(19) approximeras iterativt då V_{xc} antar en given form.

4.3 Approximation av exchange-correlation

E_{xc} i ekvation (17) är den term som bland annat beskriver paulirepulsion, dubbelräkning av coulombrepulsion mellan elektroner samt en del av den totala kinetiska energin. Det går att dela upp E_{xc} linjärt i två bidrag, E_x (exchange) och E_c (correlation). Correlation-termen tillkommer på grund av det faktum att elektronerna inte längre betraktas som partiklar, utan som en täthetsfördelning, vilket gör att den klassiska coulombrepulsionen mellan elektroner också måste beräknas i termer av elektrontäthet. Exchange-termen behövs på grund av fenomenet paulirepulsion [9].

Sedan introduktionen av DFT har det utvecklats flera sätt att approximera E_{xc}. Bland de mest kända är:

- Local density approximation (LDA).
- Generalized gradient approximation (GGA).

En speciell metod som används i projektet och tar hänsyn till van der Waals-växelverkan mellan molekyler är:

- Van der Waals funktionalen (vdW-DF).

Metoderna grundar sig på olika approximationer och antaganden och lämpar sig olika bra för olika system.

4.3.1 Local density approximation (LDA)

LDA är en approximation som i varje enskild punkt i rummet tar hänsyn till elektrontätheten men inte dess gradient [11]. Detta får som konsekvens att systemet i fråga betraktas som en homogen elektrongas i varje punkt. Grundläggande för LDA är att dela upp ϵ_{xc} i ekvationen

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}\mathrm{d}^3r \tag{20}$$

linjärt i termer ϵ_x (exchange-term) och ϵ_c (correlation-term), som båda är en funktion av $\rho(r)$. För en effektiv approximation har vissa ekvationer som tillämpas anpassats efter experimentella resultat och modeller. Till exempel kan en korrelation som bygger på "quantum Monte Carlo"-beräkningar användas för att bestämma ϵ_c [12]. För detaljer se bilaga B.

4.3.2 Generalized gradient approximation (GGA)

GGA är en vidareutveckling av LDA där även en viss del av beroendet av elektrontäthetens gradient tas med. Detta får som konsekvens att systemet som undersöks inte längre betraktas som en uniform elektrongas i varje punkt. GGA är en semilokal approximation, vilket innebär att varje punkt som undersöks har ett beroende av det som ligger närmast runt omkring [13]. Denna modell är fördelaktig då gradienten på elektrontätheten inte är för stor. Då GGA används blir uttrycket för E_{xc}:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho,\nabla\rho)\,\mathrm{d}^3r \tag{21}$$

där $f(\rho,\nabla\rho)$ är en funktion av både elektrontätheten och dess gradient. På samma sätt som i LDA-metoden delas bidragen från exchange- och correlation-termen upp i två termer. Parametriseringar som bygger på experimentella resultat eller andra modeller tillämpas även i GGA. För fler detaljer kring parametriseringar se bilaga B.

4.3.3 Perdew-, Burke-, och Ernzerhof-funktionalen (PBE)

En av parametriseringarna av E_{xc}^{GGA} föreslogs av Perdew, Burke, och Ernzerhof (PBE) [13]. Denna form på exchange- och correlation-termer används i projektet som en första approximation till systemets geometri och utgör en del av beräkningen av systemets totala energi.

4.3.4 Van der Waals-funktionalen (vdW-DF)

Van der Waals-krafter (vdW) uppstår mellan alla molekyler [6]. Då dessa är små i storleksordning jämfört med andra intermolekylära växelverkan som dipol- och coulombkrafter kan de ofta försummas. I detta projekt studeras dock olika system innehållande grafen och en alkan, som båda är opolära och oladdade molekyler. Eftersom varken dipol-dipol- eller coulombväxelverkan uppstår i sådana system är det lämpligt att ta hänsyn till van der Waals-växelverkan för att få ett bra resultat.

Då van der Waals-krafter förklarar växelverkan mellan två molekyler, i projektet mellan två elektrontätheter, är det lämpligt att beskriva den som

del av en icke-lokal "correlation". I den implementerade beräkningsgången (vdW-DF) för detta projekt beräknas bidraget från van der Waals-kraften till den totala energin hos systemet via en term i den allmänna exchange-correlation-term. Det resterande bidraget till energin beräknas med hjälp av funktionalerna PBE och LDA. Eftersom PBE är en form av GGA har correlation-termen ett beroende av gradienten på elektrontätheten, vilket kan leda till dubbelräkning om ytterligare en icke-lokal correlations-term tillkommer. För att undvika dubbelräkning av växelverkan används istället correlation-termen från LDA. Den totala energin blir

$$E_{tot}^{vdW} = E_{tot}^{GGA} - E_c^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \tag{22}$$

där E_c^{nl} är den icke-lokala van der Waals-beroende correlation-bidraget. För mer information om härledning av funktionalen se bilaga B eller [14].

4.4 Numeriska metoder för att underlätta beräkningar

När DFT används görs vissa approximationer i syfte att förkorta beräkningstiden. Två av dessa approximationer beskrivs nedan.

4.4.1 Born-Oppenheimer-approximationen

Born-Oppenheimer-approximationen är en metod för att förenkla hamilton-operatorn som baseras på att massan för en elektron är mycket lägre än massan för en atomkärna. Som konsekvens av den stora skillnaden i massa är atomkärnornas rörelse försumbara i kontrast med elektronernas. Detta leder till en bra modell för ett atomsystem som beskrivs av elektroners rörelse i ett fält som orsakas av de positivt laddade kärnorna.

4.4.2 L-BFGS för optimering av system

Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-metoden (BFGS-metoden) är en numerisk metod för att hitta minimum av en given funktion. Limited memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (L-BFGS) är en vidareutveckling av BFGS-metoden som optimerar hur denna sparar de variabler som används.

BFGS är en newtonliknande metod som med hjälp av en lokal gradient och ett startvärde stegar till en punkt som befinner sig närmare den givna funktionens extremvärde. Detta upprepas tills dess att extremvärdet hittas. BFGS används för att lösa icke-linjära optimeringsproblem och iterationen görs efter en kvadratisk modell för gradienten [15].

4.5 Krav på noggrannhet av beräkningen, val av bas

För att underlätta DFT-beräkningarna utförs de endast i diskreta punkter längs ett tredimensionellt rutnät (härefter kallat för grid). Beroende på hur basen för det grid som användes väljs erhålls olika noggrannhet och tid för beräkningarna. Detta eftersom baserna bestämmer hur beräkningspunkterna placeras i gridet.

4.5.1 Linear combination of atomic orbitals (LCAO)

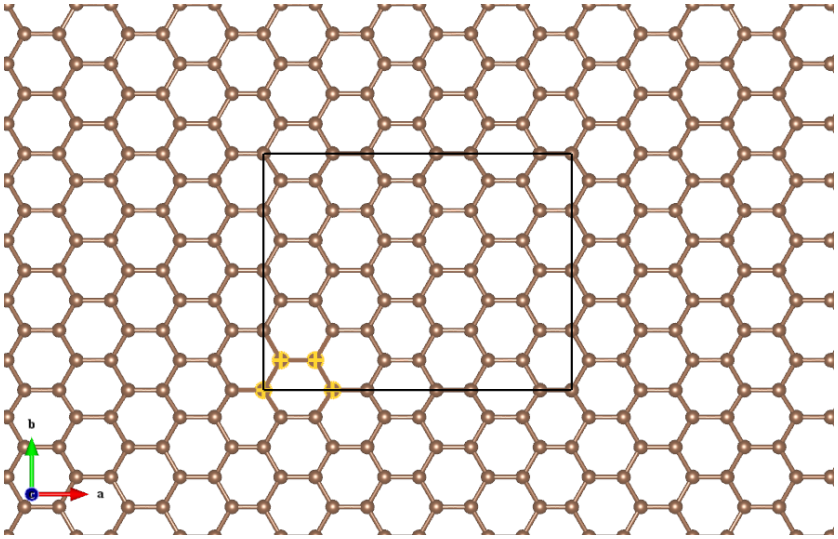
Linear combination of atomic orbitals (LCAO) är en metod för att skapa basen till rummet genom att skapa en linjärkombination av alla ingående atomers vågfunktioner. Med en sådan bas erhålls beräkningspunkter på de ställen som passar alla ingående vågfunktioner. Detta medför att planvågslösningar, som kräver periodiska randvilkor, uppstår. På grund av detta tar LCAO-beräkningar ca 10 gånger kortare tid än finita differensmetoden (som förklaras nedan) [16].

4.5.2 Finita differensmetoden (FD-metoden)

Finita differensmetoden (FD-metoden) används på ett reellt tredimensionellt rum för att få så bra värde som möjligt på de beräkningar som utförs. FD-metoden ger en bra definition för derivatan, det vill säga den finita differensen mellan två punkter, och tillräckligt många punkter på gridet utan att det blir en hög felmarginal [17]. Det finns fler skillnader mellan FD-metoden och LCAO. Till exempel går det att utföra beräkningar utan periodiska randvillkor, dock tar detta mer beräkningskraft vilket har sagts tidigare [16].

5 Metod och genomförande

De matematiska modeller som presenteras i föregående avsnitt används för att beräkna energier för system innehållande alkaner och grafen. För att möjliggöra detta på ett effektivt sätt krävs ett datorprogram som först skapar en virtuell avbild av systemet och sedan tillämpar nedan beskriven beräkningsgång. I projektet används programscript skrivna i språket Python i kombination med atomegenskaper hämtade från databasen ASE och en DFT-kalkylator, GPAW.



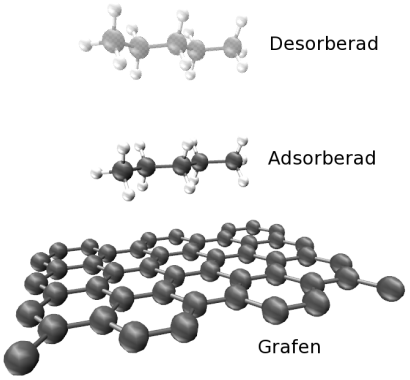
Figur 4: Ett grafenlager. Enhetscellen är markerad med svarta linjer. De fyra kolatomer som basen består av är markerade med gult. Observera att enhetscellen är tredimensionell trots att detta inte framgår av figuren.

5.1 Enhetscell för beräkning

För att erhålla desorptionsenergin för en enskild alkan görs flera beräkningar. Till att börja med definieras en enhetscell innehållande endast kolatomer som befinner sig på positioner som i ett grafenlager. Grafenet i enhetscellen genereras genom flera periodiska upprepningar av fyra kolatomer[4]. Detta leder till att en fyrkantig cell innehållande hela och delar av hela kolringar erhålls. Denna cell upprepas i sin tur periodiskt i rummet för att erhålla ett oändligt grafenlager (se figur 4). I de fortsatta beräkningarna låses positionerna av samtliga kolatomer i grafenlagret.

På ett tillräckligt stort grafenlager (se avsnitt 6.3) introduceras en alkan till systemet. Alkanens position i förhållande till grafenlagret är förskjuten i höjd som kan ses i figur 5. Längden på alkankedjan regleras genom att utifrån tidigare system addera eller subtrahera kol- och väteatomer som placeras på ungefärliga positioner utifrån kända strukturer och bindningslängder.

[4]Det går att beskriva grafen med en upprepning av bara två kolatomer, men vi önskar en ortogonal enhetscell för vilken minst fyra kolatomer behövs.



Figur 5: System innehållande ett grafenlager och två pentanmolekyler. Den mörkare av pentanmolekylerna symboliserar en adsorberad alkan och den ljusare en desorberad alkan.

5.2 Genomgång av processen för beräkning av desorptionsenergin

Då alkanens position, både i höjd och den relativa positionen av atomerna, är ganska grov i det här läget måste dess struktur optimeras. Beräkning med hjälp av funktionalen vdW-DF ger noggranna resultat men är tidskrävande[5] och det är därför fördelaktigt, i syfte att spara tid, att först förbättra positionerna med en mindre noggrann metod. Resultaten av denna kan sedan användas för att utföra den noggrannare beräkningen. Resultat i detta skede avser endast positionerna av atomerna i systemet. Den mindre noggranna metoden i detta projekt är en LCAO-beräkning med användning av GGA-funktionalen PBE, som även är en del av den totala vdW-DF-funktionalen.

Den slutgiltiga, mer noggranna beräkningen med vdW-DF då molekylen ligger adsorberad på grafenlagret genererar den totala energin för systemet innehållande ett stycke grafen och en alkanmolekyl. Denna energi jämförs med resultatet av ytterligare en noggrann beräkning där alkanen flyttats tillräckligt långt ifrån grafenlagret för att adsorption inte skall uppstå och dess masscentrum låses.

Skillnaden i energi mellan de två systemen ger desorptionsenergin. I figur 5 visas ett exempel på alkanens position i förhållande till grafenet då den dels är adsorberad och dels desorberad. Notera att det i beräkningarna inte finns två alkanmolekyler i samma system utan enbart en av dem åt gången.

[5]Detta på grund av att funktionalen endast kan användas med finita differensmetoden (FD) [18].

5.3 Programmeringsspråket Python

Python är ett programmeringsspråk vars kod får användas utan en licens. Python används mest till beräkningar och för att skapa databaser [19]. Det är mer lättöverskådligt än till exempel Java och C++ och i Python kan användaren utföra mycket med liten mängd kod. Det finns också möjlighet att importera databaser med information och klassystem.

5.4 Beskrivning av GPAW

GPAW står för "Grid-based Projector-Augmented Wave method" och är en Pythonbaserad DFT-kalkylator som används för att bestämma elektronstrukturer för kristaller. GPAW bygger på metoder som använder sig enbart av vågfunktioner för valenselektronerna i ett system men trots denna förenkling förloras inte noggrannhet [20]. Detta medför trovärdiga beräkningar med mindre krav på beräkningskraft i förhållande till då alla elektroner i systemet betraktas.

5.5 ASE och dess påverkan på programmeringen

"Atomic Simulation Environment" (ASE) är en Pythonbaserad databas som används för att definiera system av atomer och molekyler där deras egenskaper kan styras och analyseras. Den innehåller information som används i detta projekt rörande egenskaper hos atomer och dess elektroner samt klassystem för att hantera dem. En stor fördel med ASE är att det har en öppen licens, alla kan ta del av och bidra till utvecklingen. ASE är mycket flexibelt och kan utnyttjas för att simulera komplexa system utan att det behövs omfattande kod.

ASE medför att program så som GPAW lättare kan starta sina DFT-beräkningar. För att kunna utföra beräkningar på elektrontätheten använder sig GPAW av information lagrad i ASE för att undvika stora mängder kod. Ett exempel på kod kan ses i bilaga A. I denna kod finns det variabler som sedan tidigare är testade och därför inte behöver kontrolleras. Ett exempel på detta är "FFTVDWFunctional" som innehåller parametriseringar för van der Waals-funktionalen (4.3.4) och redan har definierade parametrar.

5.6 Beskrivning av programkoden

Det fysikaliska system som skall studeras (i detta projekt innehållande ett grafenlager och en alkan) definieras i script kodat med Python. För exempel på script se bilaga A. I scriptet importeras dels en ASE-omgivning och

dels en GPAW-kalkylator vilket gör att det inte behövs omfattande definitioner av systemets egenskaper. Det som behöver definieras är hur många och vilka sorters atomer som skall finnas med i systemet samt vilken ungefärlig position de troligtvis har i rummet. Det anges också i scriptet hur GPAW skall utnyttjas för att räkna ut elektrontätheten för varje punkt och på vilket sätt elektrontätheten skall beräknas, alltså huruvida den mer noggranna eller mindre noggranna metoden skall användas i den aktuella beräkningen. Själva optimeringen av energin för ett system sker iterativt genom att växelvis beräkna elektrontätheten och flytta atomerna något för att eventuellt få en lägre energi. Det är sedan den optimerade elektrontätheten som ger energin enligt Kohn-Sham-metoden (se avsnitt 4).

Alla beräkningar är utförda med periodiska randvillkor med upprepade enhetsceller vilket gör att grafenlagret i princip kan ses som oändligt stort och att varje alkan omringas av flera likadana grannar. Detta innebär att enhetscellen behöver ha en viss storlek för att undvika att alkanerna påverkas av varandra vilket kan ge en felaktig uppfattning om systemets energi och egenskaper.

5.7 De numeriska metodernas effekt på programmeringen

De numeriska modeller som beskrivs i teoriavsnittet ligger till grund för de beräkningar som utförs av programvaran. L-BFGS-metoden har använts till att förflytta atomerna i enhetscellen. Detta kan göras utan att använda L-BFGS, men med hjälp av denna metod behöver inte alla positioner i rummet testas utan enbart de som medför minskad energi i systemet. Tillämpning av Born-Oppenheimer-approximationen gör att beräkningen av elektrontätheten, varje gång atomerna har flyttats, kräver mindre resurser. Då atomerna har förflyttats och en elektrontäthet beräknats utvärderas krafterna på atomerna i systemet. Om kraften är mindre än ett definierat värde anses systemets geometri vara optimerad. Annars görs ytterligare ett steg med L-BFGS för att hitta en bättre atomplacering och proceduren upprepas.

5.8 Användandet av klusterdatorer och hur det möjliggjort projektet

För att få så noggranna beräkningar som möjligt under den tid som är given till projektet så behövs klusterdatorer som kan utnyttja flera processorer samtidigt. Då all programmering sker i Python kan stöd för klusterberäkningarna hämtas ur ASE [21]. Hur många processorer samt hur mycket beräkningstid

som skall användas definieras då varje beräkning startas.

Den klusterdator som används i detta projekt är Beda som är en nationell resurs vars personal arbetar på Chalmers. Fördelar med detta är att det är lättare att få hjälp om eventuella problem uppstår samt att möjlighet finns att installera nya program som kan behövas. Information om hårdvaran som beräkningarna är utförda med finns på C^{3}SE:s hemsida [22].

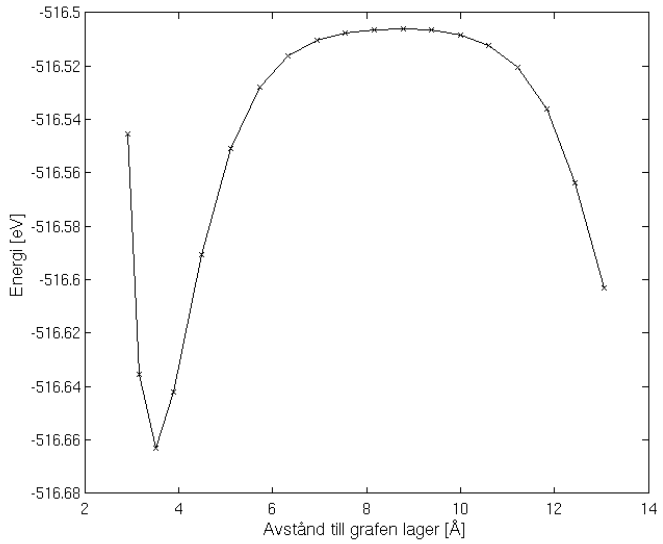
6 Resultat och Diskussion

Beräkningarna på de tio första alkanerna visade att sambandet mellan desorptionsenergin och antalet kolatomer i molekylen som bundit till grafen är linjärt. Alltså är denna studie ett tydligt komplement till de experimentella resultaten och det verkar som att företeelsen desorption av alkan från grafen kan beskrivas med en linjär modell. Experimentellt är denna $E_{des} = 8{,}50N + 7{,}11$ och enligt vår numeriska studie är modellen $E_{des} = 7{,}36N + 6{,}42$. Slutsatser och felkällor följer härefter tillsammans med möjliga förklaringar till nollpunktsförskjutningen, 6,42.

6.1 Kontroll av avståndet mellan alkanen och grafenlagret

I avsnitt 5.2 nämns att avståndet mellan n-alkanen och grafenlagret måste vara tillräckligt stort. För att kontrollera att avståndet mellan alkanerna och grafenlagret var tillräckligt, gjordes en serie försök där en metanmolekyl låstes på olika avstånd från grafenlagret. Önskvärt är att hitta ett avstånd mellan alkanen och grafenlagret då det inte uppstår några krafter mellan dem, eftersom detta innebär att energin för systemet inte ändrar sig då alkanen flyttas ytterligare längre från grafenlagret. Om energin hos ett system inte ändras då positionerna av inneliggande partiklar ändras kan systemet anses bestå av två mindre system. I vårt fall innebär det att alkanen är desorberad från grafenlagret.

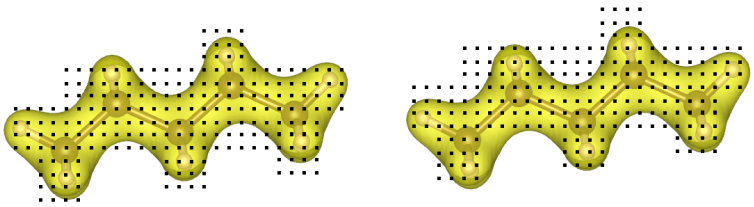
Som kan observeras i figur 6 ändras inte energin nämnvärt då alkanen flyttas mellan ca 8 Å och 9,5 Å. Därmed uppstår inga krafter mellan metan och grafenlagret på avstånd inom detta intervall. Observera att det som följer i bilden för avstånd högre än 10 Å är en spegling av den första delen av bilden. Detta uppstår på grund av att enhetscellen upprepar sig, vilket innebär att metanet närmar sig upprepningen av grafenlagret i enhetscellen ovanför.



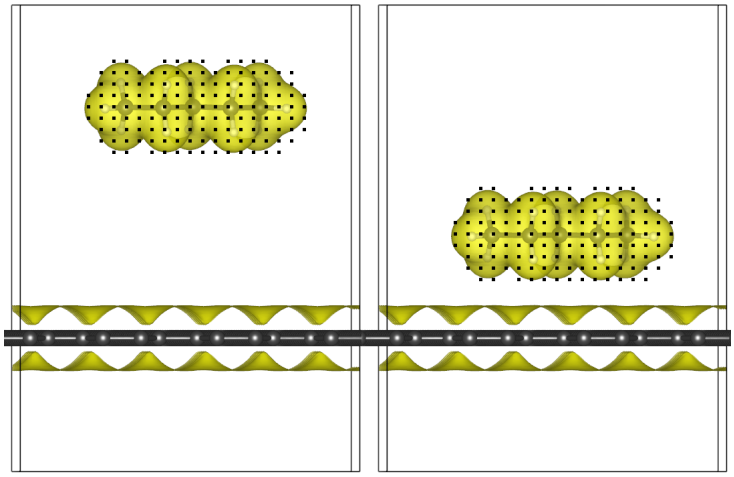
Figur 6: Energin för systemet innehållande grafen och metan som funktion av avståndet mellan grafenlagret och molekylen. Det bör uppmärksammas att kurvan uppvisar en spegling kring 8,8 Å som beror på att alla randvärden är periodiska och att alkanen därför närmar sig nästa grafenlager då den kommer längre än 8,8 Å från det första lagret. Lägg också märke till att kurvans lutning mellan 8 Å och 9,5 Å är nästan obefintlig.

6.2 Möjliga beräkningsfel då GPAW används som kalkylator

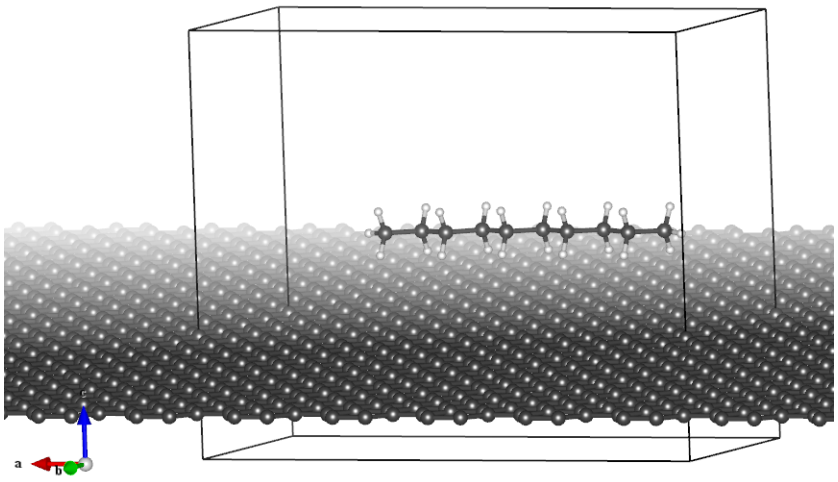
Eftersom GPAW är en rutnätbaserad DFT-kalkylator har risken till fel funnits då man flyttat molekylen i höjdled. Om molekylen flyttas kan dess gridpunkter hamna på nya positioner i molekylen och då ser GPAW molekylen som en ny, lite annorlunda, molekyl. Detta eftersom elektrontätheten blir annorlunda i de gridpunkter som är i närheten av molekylen. Ett exempel på hur gridpunkterna kan hamna i olika positioner i molekylen kan ses i figur 7. Om elektrontätheten blir annorlunda blir också energin för systemet annorlunda. Detta åtgärdades i projektet genom att molekylen flyttades ett helt antal gridpunkter i höjdled och därmed hamnade gridpunkterna på precis samma position i molekylen som vid adsorption, vilket kan observeras i figur 8.



Figur 7: Två pentanmolekyler vars gridpunkter är förskjutna något relativt varandra där de gula fälten symboliserar elektrontätheten för molekylerna. Avståndet mellan punkterna i figuren är enbart en representation och motsvarar inte det avstånd som används i beräkningarna. Detta är en tvådimensionell representation av ett tredimensionellt system.



Figur 8: Två pentanmolekyler på olika positioner i enhetscellen med ett urval av de gridpunkter som används för beräkningarna. Här kan ses att det inte är någon skillnad på gridpunkternas position relativt molekylen vilket gör att GPAW kommer att se samma molekyl i de båda systemen. De gula fälten symboliserar elektrontätheten för molekylerna. Avståndet mellan punkterna i figuren är enbart en representation och motsvarar inte det avstånd som används i beräkningarna. Detta är en tvådimensionell representation av ett tredimensionellt system.



Figur 9: Dekan i en enhetscell och ett oändligt grafenlager.

6.3 Storlek på cellen i jämförelse med avståndet mellan alkanerna

Den modell för att beskriva van der Waals-attraktionen mellan två partiklar som presenteras i avsnitt 4.3.4 kan utvidgas till att behandla andra geometrier än enstaka partiklar. Genom att integrera över två molekylers volym och summan av laddningarna hos molekylerna kan ett samband för van der Waals-attraktionen mellan två plana väggar erhållas [23]. Detta samband är invers proportionellt mot avståndet mellan väggarna i tredje ordningen.

Attraktionen mellan en alkan som ligger plant (se avsnitt 6.5) och grafenlagret är nära typen vägg-vägg beskrivet av Lee-Desautels [23], medan attraktionen mellan alkanen och dess upprepning i x-led är mer lik typen punkt-punkt. Detta beror på utseendet hos systemets geometri och leder till att växelverkan mellan närliggande alkaner i x-led är mycket liten.

Avståndet mellan närliggande alkaner i y-led är i storleksordningen 6 Å. Detta, enligt figur 6, borde ge upphov till liten interaktion mellan en alkan och dess upprepning i y-led. Dock är denna interaktion även närvarande då alkanen låses på "desorberad" position. Som följd av detta kanceleras bidraget till systemets energi som orsakas av interaktionen då desorptionsenergin beräknas. För visualisering av den tredimensionella enhetscellen tillsammans med en alkan se figur 9.

6.4 Approximationernas påverkan på resultaten

I detta stycke argumenteras för att de approximationer som görs inte ändrar resultaten.

6.4.1 Approximationer från täthetsfunktionalteori

Grunden för egenskaper på atomnivå hos system beskrivs av Schrödingerekvationen. Lösningen av den ger de exakta egenskaperna för ett system. I projektet används täthetsfunktionalteori för att approximera lösningen på Schrödingerekvationen. Som med alla approximationer finns det något inneliggande fel. Detta fel uppkommer på grund av att bidrag från bland annat paulirepulsion mellan elektroner samt att deras kinetiska energi inte kan beräknas exakt i dagsläget. Avsnitt 4.3 behandlar olika metoder för att approximera dessa bidrag. Varje metod består av approximationer samt ersätter okända bidrag med parametriseringar, vilket leder till att den erhållna lösningen inte är exakt. Det kan önskas att parametriseringen som används ger litet fel, detta kan dock inte beräknas utan ett exakt resultat. Tidigare resultat har visat att den funktional vi använder ger ett litet fel i förhållande till energin [24].

6.4.2 FixCm och dess påverkan på resultaten

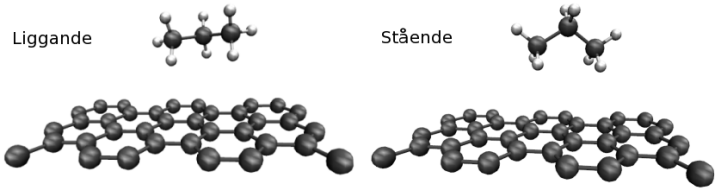
I beräkningarna som innefattar alkaner med kedjelängd upp till och med fem, fixerades endast en kolatom vid beräkning av energi för det desorberade systemet. Detta gjordes för att alkanen säkert inte skulle binda till grafenet igen. Denna atom låstes på samma sätt som grafenet.

Efter att beräkningarna kommit till hexan (C_6H_14) fanns misstanken att resultatet kunde bli missvisande om det bara fixerades en atom i alkanen, det vill säga molekylen kan flytta sig så att båda ändar pekar mot olika grafenlager. För att hantera detta importerades klassen FixCM ("Fixate Center of Mass"). Denna klass gör att inte bara en atom fixeras utan hela molekylens masscentrum fixeras. På så sätt försvinner risken att molekylen ställer sig upp och därmed är det troligare att det globala minimum som skall ligga i området där molekylen placeras finns. Då det gjordes beräkningar för de två olika metoderna var det en försumbar skillnad i energi, 2 J/mol för hexan vilket motsvarar under en promille av desorptionsenergin. Det vill säga metoden var en bra approximation för att undvika större problem med att de stora molekylerna flyttade sig.

6.5 Liggande kontra stående startläge för alkanen

Under arbetets gång upptäcktes att resultatet av beräkningarna varierade beroende på hur alkanens positioner definierades i enhetscellen från början. Förklaringen till detta är att beräkningsgången är iterativ och letar efter ett minimivärde på energin hos systemet. Det kan vara så att energin som funktion av läget hos alkanen har flera lokala minimum. Just dessa lokala minimum kan av programvaran förväxlas med det globala minimat, vilket kan göra att iterationen avslutas innan det globala minimat hittats.

På grund av detta undersöktes vilken startposition för alkanen som gav lägst energivärde. Den optimala positionen som erhölls var då alkanen låg platt i jämförelse med grafenlagret vilket kan ses i figur 10. För propan erhölls en skillnad på 2,43 kJ/mol vilket motsvarar 8,5% av den totala desorptionsenergin.



Figur 10: Skillnaden på placeringen av molekylen i förhållande till grafenlagret.

Efter denna undersökning antog vi att i ett verkligt system skulle alkanerna ligga platta mot grafenlagret. Detta antagande ansågs vara rimligt eftersom då alkanen ligger platt kommer större area närmare grafenlagret, vilket i sin tur leder till starkare van der Waals-kraft och en lägre total energi för systemet.

6.6 Ett linjärt samband mellan desorptionsenergi och alkankedjelängd

De desorptionsenergier som erhållits i projektet finns listade i tabell 1 tillsammans med motsvarande värden från den tidigare utförda studien [2]. De finns också synliga i figur 11. Den bäst anpassade linjära ekvation som beskriver de beräknade värdena är

$$E_{des} = 7{,}36N + 6{,}42 \quad [\text{kJ/mol}] \tag{23}$$

där E_{des} är desorptionsenergin och N antalet kolatomer i alkanen. Ha i åtanke att detta bara är en linearisering för de tio kortaste n-alkanerna. För längre n-alkaner behöver inte detta linjära samband uppvisas.

Antal kolatomer	Namn	Desorptions-energi [kJ/mol]	Experimentell data [kJ/mol]
1	Metan	15,1068	14,1
2	Etan	21,2835	24,6
3	Propan	28,1403	32,1
4	Butan	34,8794	40,8
5	Pentan	42,9799	*
6	Hexan	49,6409	63,0
7	Heptan	57,9661	*
8	Oktan	65,5697	72,6
9	Nonan	73,3682	*
10	Dekan	80,3842	91,4

Tabell 1: Resultat från beräkningarna av desorptionsenergi från grafen utförda på de tio minsta alkanerna. Spalten "Desorptionsenergi" innehåller de värden som beräknats i detta projekt. Med experimentell data avses de värden som presenterats i studien gjord av Tait et al. [2]. De värden som representeras av en stjärna var inte inkluderade i studien.

Resultaten från beräkningarna och den tidigare utförda studien skiljer sig åt något. Man kan se i figur 11 att lutningen skiljer sig åt och ekvationen för den tidigare studien blir istället

$$E_{des} = 8{,}50N + 7{,}11 \quad [\text{kJ/mol}] \tag{24}$$

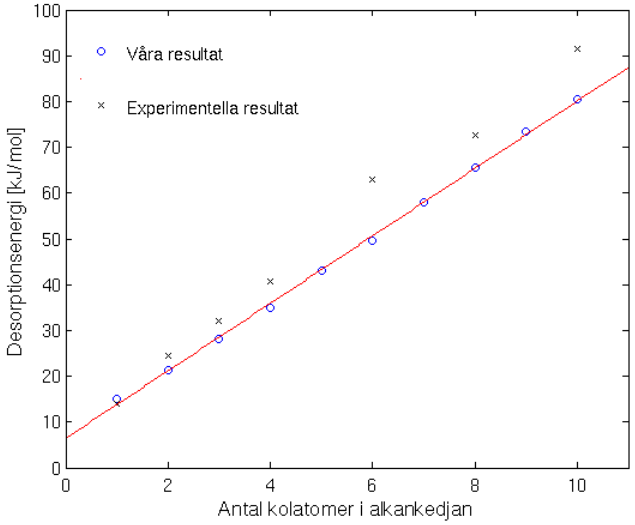
där E_{des} är desorptionsenergin och N antalet kolatomer i alkanen.

6.7 Rimlighetsanalys för resultaten

I våra resultat finns osäkerhetsfaktorer både i koden och i approximationerna. Deras påverkan på systemets energi har minimerats till den grad det varit möjligt för att få resultat inom de givna tidsramarna. De osäkerhetsfaktorer som kommer från approximationerna är de som är inneliggande i DFT, vilka är minimerade enligt teorin.

De osäkerhetsfaktorer som uppkommer från koden beror på flera olika faktorer. En av dessa är att våra beräkningar utförs för temperaturer nära 0 K. Den experimentella datan [2] är framtagen vid temperatur betydligt högre än 0 K, vilket kan leda till skillnader i desorptionsenergi mellan våra beräkningar och den experimentella datan.

Det finns alltid avrundningsfel när beräkningar utförs numeriskt. Exempelvis händer detta då van der Waals-funktionalen [14] beräknas, eftersom



Figur 11: Desorptionsenergier för olika alkaner. Beräknade och experimentella resultat.

datorn då löser en funktion som innehåller olika enkla matematiska uttryck som inte kan avrundas utan numeriska fel. Felet är dock minimalt då endast triviala uttryck beräknas.

Det erhållna resultatet i detta projekt är i samma storleksordning som den experimentella datan [2] och stämmer bra överens för korta alkaner. De experimentella resultat som ansågs vara orimliga enligt författarna av studien är avvikande även från våra resultat. Vi anser att våra resultat är rimliga och i rätt storleksordning. Det som är viktigast är att beräkningarna inte skiljer i storleksordning och att desorptionsenergierna som väntat är på en approximativt rät linje.

6.8 Möjliga förklaringar till en nollpunktsförskjutning

Regressionen i figur 11 går ej genom origo, en direkt tolkning av detta hade inneburit att ett system med endast grafen visar ett mått på desorptionsenergi. Detta är inte möjligt eftersom det inte kan frigöras någon desorptionsenergi utan desorption. Förskjutningen i noll är endast ett resultat av modellen men rent fysikaliskt är det ointressant. Modellen gäller alltså endast när det faktiskt finns en alkan i systemet.

Däremot om linjen gick genom origo skulle det vara möjligt att konstatera att en alkan med kedjelängden $2N$ skulle ha exakt dubbelt så hög desorptionsenergi som en alkan med kedjelängd N. Enligt våra resultat och de

experimentella resultaten kan dock inte den slutsatsen dras.

6.8.1 Entropiskillnad hos systemen

En möjlig förklaring till den nollpunktsförskjutning som uppvisas i ekvation (23) är att då en alkan introduceras till system bestående av endast ett grafenlager ändras entropin och genom den ändringen ändras energin för hela systemet. Entropiskillnaden uppkommer då man introducerar molekylen i systemet på grund av att det tillkommer rotations- och vibrationsmöjligheter vilket ökar entropin. Enligt termodynamiken ökar även energin i ett system då entropin ökar. Skillnaden mellan ett system innehållande enbart ett grafenlager och ett system innehållande dels grafen och dels en alkan är alltså inte bara beroende av antalet kolatomer i alkanen utan också huruvida det finns en alkan eller inte.

6.8.2 Ändgruppernas påverkan på desorptionsenergin

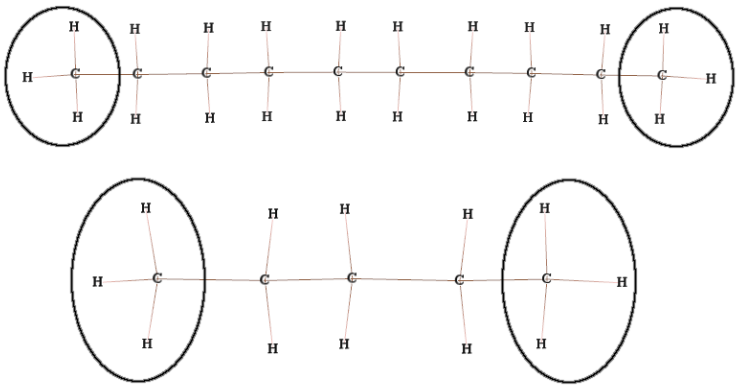
En annan möjlig förklaring till nollpunktsförskjutningen är ändgruppernas påverkan på sambandet mellan desorptionsenergi och n-alkankedjelängd. Med ändgrupper avses de två kol med tillhörande tre väten som sitter ytterst i vardera änden av alkanen[6], för visualisering se figur 12. Faktumet att två ändgrupper förekommer på alla n-alkaner, utom metan, kan ge upphov till ett icke-proportionerligt samband mellan desorptionsenergi och alkankedjelängd. Detta för att proportionen av ändgrupper mot antal kolatomer skiljer sig beroende på längden av kolvätet. Till exempel då alkankedjans längd halveras måste hänsyn fortfarande tas till två ändgrupper, vilket kan ge en högre desorptionsenergi än väntat.

Experiment har utförts även på cykliska kolväten, som saknar ändgrupper. Resultat av dessa undersökningar uppvisar också en nollpunktsförskjutning i desorptionsenergi ställd mot kedjelängd [25]. Därför finns indikationer på att inte hela nollpunktsförskjutningen kan förklaras av ändgruppernas påverkan.

6.9 Fortsatt arbete och vidare forskning

Nästa del för fortsatt forskning kan vara att numeriskt beräkna om samma nollpunktsförskjutning finns för cykliska alkaner. Det vill säga kontrollera att inte ändgrupperna har en stor påverkan på resultatet. Detta kommer att kräva mycket beräkningskraft och förespråkar därför effektivisering av

[6]Observera att detta gäller alla alkaner utom metan.



Figur 12: En visualisering av ändgrupperna för n-alkaner. Figuren visar att två ändgrupper finns även hos pentan (nedre) fast kedjelängden halverads jämfört med dekan (övre).

funktionalen. Sedan bör en jämförelse mellan de olika beräkningarna utföras för att utvärdera ändgruppernas påverkan på desorptionsenergin.

Dessutom, parallellt med undersökandet av cykliska alkaner, bör nollpunktsförskjutningen vid desorption från andra ytor än grafen, till exempel platina eller guld, undersökas. Detta för att fastställa att denna fysikaliska process inte är bunden till desorptionen mellan grafen och alkaner som beskrivits av Tait et al. [2].

7 Slutsats

Den linearitet som påvisats i tidigare experimentella resultat har komplementerats med denna numeriska studie. Linjärisering av våra resultaten ger ekvationen

$$E_{des} = 7{,}36N + 6{,}42 \quad [\text{kJ/mol}] \tag{25}$$

där E_{des} är desorptionsenergin och N antalet kolatomer i alkanen.

På grund av modellens likhet med de experimentella resultat kan den användas för en kvalificerad approximation i framtida studier. I modellen uppkommer en nollpunktförskjutning som behöver beaktas i framtida approximationer av desorptionsenergin.

Referenser

[1] Niklasson, G. *Kvantfysik Del 1 och 2*. Göteborg: Chalmers tekniska högskola, 2008.

[2] Tait, S. Dohnalek, Z. Campbell, C. & Kay, B. *n-alkanes on Pt(111) and on C(0001)/Pt(111): Chain length depenece of kinetic desorption parameters*. The Journal of Chemical Physics. 2006; 125(23): 1-15.

[3] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences. *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, GRAPHENE* (Elektronisk) (2010-10-05) Tillgänglig: `http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/sciback_phy_10_2.pdf`. 2011-04-06.

[4] Lee, C., Wei X., Kysar, J.W. & Hone, J. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene* (Elektronisk). (2008-07-18) Tillgänglig: `http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385`. 2011-02-09.

[5] Schedin, F., Geim, A.K., Morozov, S.V., Hill, E.W., Blake, P., Katsnelson, M.I. & Novoselov, K.S. *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nature Materials. 2007; 6 (9): 652–655.

[6] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8:e upplagan. Berkeley: John Wiley & Sons, INC, 2005.

[7] Ibach, H. *Physics of surfaces and interfaces*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

[8] Bouanich, J.-P. *Site-site Lennard-Jones Potential Parameters for N_2, O_2, H_2, CO and CO_2* (Elektronisk). (1991-08-26) Tillgänglig: `http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TVR-46DFNDC-80&_user=645615&_coverDate=04%2F30%2F1992&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000034678&_version=1&_urlVersion=0&_userid=645615&md5=acaea878c1ef6be28a60dec707419c62&searchtype=a`. 2011-05-16.

[9] Koch, W. & Holthausen, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2:a upplagan. Regensburg: Wiley-VCH, 2002.

[10] Seminario, J. M. & Politzer, P. *Theoretical and Computational Chemistry*. Vol. 2. New York: Elsevier: Amsterdam, 1995.

[11] Cheung, D.L.G. *Structures and Properties of Liquid Crystals and Related Molecules from Computer Simulation*. Durham: University of Durham, 2002.

[12] Ewels, C. *Parameterising the correlation energy* (Elektronisk). (1997-11-13) Tillgänglig: `http://www.hpc.susx.ac.uk/~ewels/science/thesis/html/node16.html`. 2011-04-08.

[13] Pedrew, J., Burke, K. & Wang, Y. *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*. Physical Review B. 1996; 54, (23).

[14] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D.C. & Lundqvist, B.I. *Van der Waals Density Functional for General Geometries*. Physical Review Letters. 2004; 92(24).

[15] Byrd, R.H., Lu, P., Nocedal, J. & Zhu C. *A limited memory algorithm for bound constrained optimization*. Evanston Il: Northwestern University, 1994.

[16] Mortensen, J. J. Hansen, L. B. & Jacobsen K. W. *Real-space grid implementation of the projector augmented wave method* Physical Review B 71, 2005

[17] Enkovaara, J. Mortensen, J. J. etc. *SCIENTIFIC HIGHLIGHT OF THE MONTH : Electronic structure calculations with GPAW: A real-space implementation of the projector augmented-wave method*. J. Phys. 2010 Condense. Matter 22

[18] GPAW (2010-08-13) Tillgänglig: `https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/index.html`. 2011-02-09.

[19] Python Programming Language – Official Website, Tillgänglig: `www.python.org`. 2011-04-05.

[20] Blöchl, P.E., Först, C. J. & Schimpl, J. *Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions*. Bull. Mater. Sci. 2003; 26(1): 33-41.

[21] Atomic Simulation Environment (Elektronisk). (2011-04-07) Tillgänglig: *https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/*. 2011-04-08.

[22] `http://www.c3se.chalmers.se/`

[23] Lee-Desautels, R. *Theory of van der Waals Forces as Applied to Particlate Materials* (Elektronisk). (2005-02-04) Tillgänglig: `http://www.erpt.org/051Q/leed-01.pdf`. 2011-05-05.

[24] Chakarova Käck, S. D. *Towards first-principles understanding of biomolecular adsorption*. Göteborg: Chalmers reproservice, 2006.

[25] Lei, R.Z., Gellman, A.J. & Koel, B.E. *Desorption energies of linear and cyclic alkanes on surfaces: anomalous scaling with length* (Elektronisk). (2003-12-11) Tillgänglig: `http://uhv.cheme.cmu.edu/pubs/Cu111.Linear.Cycloalkanes.136.pdf`. 2011-05-10.

[26] Xua, X. & Goddard III, W.A. *The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems* (Elektronisk). (2004-09-01) Tillgänglig: `http://www.wag.caltech.edu/publications/sup/pdf/576.pdf`. 2011-04-08.

A Programmeringskod

A.1 Metan LCAO

```
#!/usr/bin/env python
from sys import argv
import os
from ase import *
#from ase.all import *
from gpaw import *
from ase.data.molecules import molecule
#from vdwlocal import FFTVDWFunctional
from numpy import *

cellsize1=3
cellsize2=3
rcs1=cellsize1*1.0
rcs2=cellsize2*1.0

name='methanegraphite_LCAO_' + str(cellsize1) + 'x' + str(cellsize2)


# bond length within layer
a0 = 1.43

#Size of 1x1 unit cell, including length of unit cell
a1= 3.*a0
a2= a0*sqrt(3)
zsize = 17.6

#position, in Angstrom, of graphene layer
zoff= 5

#Moving the methanol off the surface by 38 grid points out of 144 grid
#points in total in the 17.6 Aa long cell, i.e. 4.64 Aa.
#tt=38./144.
```

```
atoms=Atoms([Atom('C', (     0/rcs1,      0/rcs2, zoff/zsize)),  #1,1
          Atom('C', (  2/3./rcs1,      0/rcs2, zoff/zsize)),
          Atom('C', (  1/6./rcs1,   1/2./rcs2, zoff/zsize)),
          Atom('C', (  1/2./rcs1,   1/2./rcs2, zoff/zsize)),
          Atom('C', ( (0+1)/rcs1,      0/rcs2, zoff/zsize)),  #2,1
          Atom('C', ((2/3.+1)/3.,        0/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+1)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+1)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+2)/3.,        0/3., zoff/zsize)),  #3,1
          Atom('C', ((2/3.+2)/3.,        0/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+2)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+2)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (       0/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),  #1,2
          Atom('C', (    2/3./3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/6./3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/2./3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+1)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),  #2,2
          Atom('C', ((2/3.+1)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+1)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+1)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+2)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),  #3,2
          Atom('C', ((2/3.+2)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+2)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+2)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (       0/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),  #1,3
          Atom('C', (    2/3./3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/6./3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/2./3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+1)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),  #2,3
          Atom('C', ((2/3.+1)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+1)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+1)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+2)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),  #3,3
          Atom('C', ((2/3.+2)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+2)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+2)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ( 5.0025/(rcs1*a1), 5.0022/(rcs2*a2), 7./zsize)),  #mol 1
          Atom('H', ( 5.0025/(rcs1*a1), 5.0036/(rcs2*a2), 8.087/zsize)),
          Atom('H', ( 6.0487/(rcs1*a1), 5.0013/(rcs2*a2), 7./zsize)),
          Atom('H', ( 4.4796/(rcs1*a1), 5.9083/(rcs2*a2), 7./zsize)),
          Atom('H', ( 4.4785/(rcs1*a1), 4.0958/(rcs2*a2), 7./zsize))])
```

```
mycell=[(rcs1*a1, 0, 0), (0, rcs2*a2, 0), (0, 0, zsize)]

atoms.set_cell(mycell,scale_atoms=True)
atoms.set_pbc((True, True, True))

#seems to be a bug, must include 36 to fix atom 35
constraint=constraints.FixAtoms(indices=range(0,4*cellsize1*cellsize2))
atoms.set_constraint(constraint)

filenames = name
calc = GPAW(mode='lcao',
         basis='dzp',
         nbands=-20,
         spinpol=False,
         usesymm=True,
         width = 0.1,
         txt= filenames + '.txt',
         xc='PBE',
         maxiter=500)
atoms.set_calculator(calc) #attach calculator
atoms.get_potential_energy()

dyn = optimize.LBFGS(atoms, trajectory=filenames + '.traj',logfile=filenames
+ '.log')
dyn.run(fmax=0.02)  # default is 0.05, but not good enough
#for the shallow minima in vdW-calculations - even worse when using PBE

calc.write(filenames + '.gpw')
```

A.2 Metan vdW

```
#!/usr/bin/env python
from sys import argv
import os
from ase import *
#from ase.all import *
from gpaw import *
from ase.data.molecules import molecule
from vdwlocal import FFTVDWFunctional
from numpy import *

cellsize1=3
cellsize2=3
rcs1=cellsize1*1.0
rcs2=cellsize2*1.0

name='methanegraphite_vdW_highQ_38pkt_' + str(cellsize1) + 'x' + str(cellsize2)

vdW = FFTVDWFunctional(Nalpha=16, # Temporarily cut down to 16 from 20 for speed
                    rcut=40.0,
                    soft_correction=True) # size is the zero-padding after gga

# bond length within layer
a0 = 1.43

#Size of 1x1 unit cell, including length of unit cell
a1= 3.*a0
a2= a0*sqrt(3)
zsize = 17.6

#position, in Angstrom, of graphene layer
zoff= 5

#Moving the methanol off the surface by 38 grid points out
#of 144 grid points in total in the 17.6 Aa long cell, i.e. 4.64 Aa.
tt=38./144.
```

```
atoms=Atoms([Atom('C', (     0/rcs1,      0/rcs2, zoff/zsize)),  #1,1
          Atom('C', (  2/3./rcs1,      0/rcs2, zoff/zsize)),
          Atom('C', (  1/6./rcs1,   1/2./rcs2, zoff/zsize)),
          Atom('C', (  1/2./rcs1,   1/2./rcs2, zoff/zsize)),
          Atom('C', ( (0+1)/rcs1,      0/rcs2, zoff/zsize)),  #2,1
          Atom('C', ((2/3.+1)/3.,        0/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+1)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+1)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+2)/3.,        0/3., zoff/zsize)),  #3,1
          Atom('C', ((2/3.+2)/3.,        0/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+2)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+2)/3.,     1/2./3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (       0/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),  #1,2
          Atom('C', (    2/3./3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/6./3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/2./3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+1)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),  #2,2
          Atom('C', ((2/3.+1)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+1)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+1)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+2)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),  #3,2
          Atom('C', ((2/3.+2)/3.,    (0+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+2)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+2)/3., (1/2.+1)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (       0/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),  #1,3
          Atom('C', (    2/3./3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/6./3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (    1/2./3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+1)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),  #2,3
          Atom('C', ((2/3.+1)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+1)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+1)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (   (0+2)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),  #3,3
          Atom('C', ((2/3.+2)/3.,    (0+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/6.+2)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', ((1/2.+2)/3., (1/2.+2)/3., zoff/zsize)),
          Atom('C', (4.9572/(3.*a1), 4.9804/(3.*a2), 8.6387/zsize+tt)), #mol 1
          Atom('H', (5.1610/(3.*a1), 4.9997/(3.*a2), 9.7135/zsize+tt)),
          Atom('H', (5.9025/(3.*a1), 4.9905/(3.*a2), 8.0868/zsize+tt)),
          Atom('H', (4.3649/(3.*a1), 5.8592/(3.*a2), 8.3632/zsize+tt)),
          Atom('H', (4.3986/(3.*a1), 4.0720/(3.*a2), 8.3887/zsize+tt))])
```

```
mycell=[(rcs1*a1, 0, 0), (0, rcs2*a2, 0), (0, 0, zsize)]

atoms.set_cell(mycell,scale_atoms=True)
atoms.set_pbc((True, True, True))

#seems to be a bug, must include 36 to fix atom 3
constraint=constraints.FixAtoms(indices=range(0,4*cellsize1*cellsize2+1))
atoms.set_constraint(constraint)

filenames = name
calc = GPAW(mode='fd',
         nbands=-20,
         spinpol=False,
         usesymm=True,
         kpts=(2,2,1),  # must change with unit cell size
#          gpts = (20*3, 12*3, 88),  # spacing 0.2 Aa until spatially converged
         gpts = (36*cellsize1, 20*cellsize2, 144),    # spacing 0.12-0.13 Aa
         width = 0.1,
         txt= filenames + '.txt',
         xc=vdW,
         maxiter=500)
atoms.set_calculator(calc) #attach calculator
atoms.get_potential_energy()

dyn = optimize.LBFGS(atoms, trajectory=filenames + '.traj',logfile=filenames
+ '.log')
dyn.run(fmax=0.02)  # default is 0.05, but not good enough for the
#shallow minima in vdW-calculations

calc.write(filenames + '.gpw')
```

B Matematisk formalia

B.1 Exchange och Correlation för LDA

Exchange-termen för en uniform elektrongas ges av Dirac-funktionalen:

$$\epsilon_x^{unif}[\rho(r)] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(r) \tag{26}$$

För Correlation-faktorn används ofta resultat av "quantum Monte Carlo"-beräkningar [12] utförda av Ceperley och Alder, resultaten av dessa beräkningar har parametriserats av Perdew och Wang, följande ekvation erhölls:

$$\epsilon_c = \begin{cases} \gamma[1+\beta_1\sqrt{r_s}+\beta_2 r_s] & r_s \geq 1 \\ B + (A + Cr_s)ln(r_s) + Dr_s & r_s < 1 \end{cases} \tag{27}$$

där $r_s = (4\pi\rho/3)^{1/3}$ är Weigner Seitz radiuen och γ, β, A, B, C och D är konstanter. Denna parametrisering gäller endast för fullstängd polariserat och opolariserat elektronmoln.

B.2 Exchange och Correlation för GGA

Då E_{xc} delas upp i E_x och E_c ges exchange-termen av

$$E_x^{GGA} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_x^{unif}(\rho)F_x(s)\,\mathrm{d}^3r \tag{28}$$

där $\rho(\vec{r})$ är den totala elektrontätheten, $\epsilon_x^{unif}(\rho)$ är Slater exchange-tätheten i uniforma elektrongasapproximationen och $F_x(s)$ är en funktion av en enhetslös gradient s [26].

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho} \tag{29}$$

$$k_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} \tag{30}$$

Inom GGA approximationen är correlation-termen beroende av bland annat spin-polarisationen och gradienten på elektrontätheten.

B.3 Exchange och Correlation för vdW-DF

Den icke-lokala correlation-termen i vdW-DF funktionalen beräknas utifrån ekvationen

$$E_c = \int \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3r' n(\vec{r})n(\vec{r'})\phi(\vec{r},\vec{r'}) \tag{31}$$

där $\phi(\vec{r},\vec{r'})$ är en funktion av området som beskrivs av $|\vec{r} - \vec{r'}|$. För vidare information om denna funktion se "Van der Waals Density Functional for General Geometries" [14].