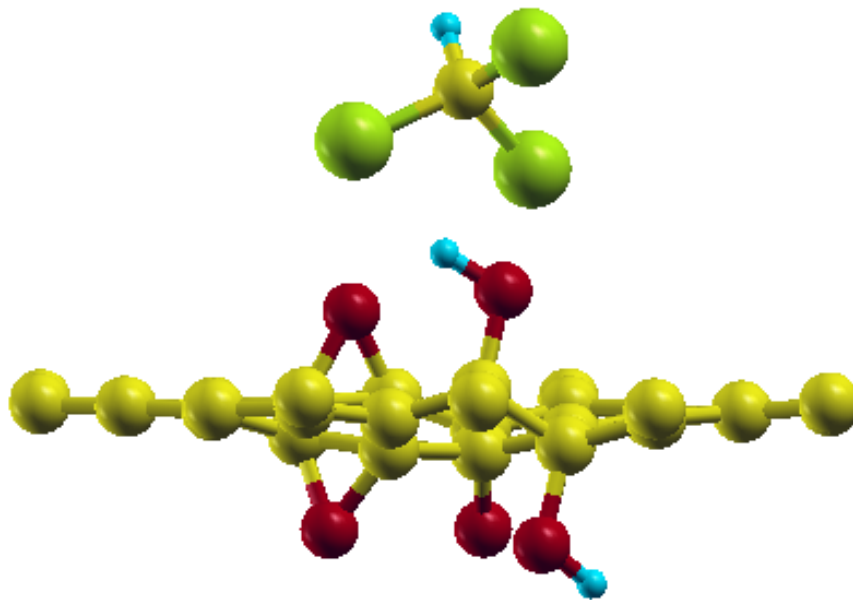


Kandidatarbete - Teknisk Fysik & Kemiteknik med Fysik

Atomskaliga beräkningar för adsorption av kloroform på grafenoxid



Christoffer Gillberg

Fredrik Hansson

Sebastian Idh

Benjamin Lindberg

”Atomskaliga beräkningar för vattenrening med grafenoxid”

MCCX02-14-08

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA Institutionen för mikroteknologi och nanovetenskap Teknisk Fysik och Kemiteknik med Fysik Kandidatrapport

Författare:

Christoffer Gillberg
Fredrik Hansson
Sebastian Idh
Benjamin Lindberg

chrgil@student.chalmers.se
freha@student.chalmers.se
idhs@student.chalmers.se
benlind@student.chalmers.se

Handledare:

Elsebeth Schröder

elsebeth.schroder@chalmers.se

Examinator:

Vessen Vassilev

vessen.vassilev@chalmers.se

Förord

Vi vill passa på att tacka vår handledare Elsebeth för sitt stora engagemang i vårt projekt och alla timmar som vi har fått privat undervisning i allt ifrån att lista filer i Linux till kvantmekanik.

Sammandrag

I denna studie har möjligheten att använda grafenoxid för att separera kloroform från bruksvatten undersökts. Kloroform bildas som en toxisk biprodukt av dagens reningsprocesser då man neutraliserar patogena mikroorganismer i dricksvatten. Bindningsenergin mellan kloroform och grafenoxid beräknades med en beräkningsmetod som baseras på DFT där vdW-DF används för att approximera utbytes- och korrelationseffekter. Resultaten visar att kloroform binder till grafenoxid med energier som varierar mellan 220-300 meV. Resultaten indikerar att grafenoxid kan användas för att separera kloroform från vatten. Dock påverkas adsorption av fler effekter än bara förmågan för kloroform att binda till grafenoxid. Därför behövs en djupare undersökning, som tar hänsyn till dessa effekter, för att ge en fullständig slutsats.

Atomic scale calculations of adsorption of chloroform on graphene oxide.

Abstract

In this thesis the possibility of using graphene oxide for separating chloroform from drinking water has been studied. Chloroform is a typical toxic by-product in modern water treatment processes. The bond energy between chloroform and graphene oxide was calculated with a calculation method based on DFT, where vdW-DF is used to approximate the exchange-correlation effects. The results show bond energies between chloroform and graphene oxide of 220-300 meV. The results indicate that graphene oxide could be used to separate chloroform from water. However, the adsorption is not only effected by the chloroform's ability to bind to graphene oxide. Therefore a deeper study is advised that includes other effects to provide a complete conclusion.

The thesis is written in swedish.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Projektets syfte	2
1.1.1	Modellering	2
1.1.2	Avgränsningar	2
2	Teori	3
2.1	Täthetsfunktionalteori (DFT)	3
2.1.1	Approximationer av E_{xc}	4
2.2	Struktur och egenskaper hos grafenoxid	5
3	Metod	7
3.1	Modelleringsmetod - Quantum ESPRESSO	7
3.2	Beräkning av bindningsenergier	8
3.3	Använda parametrar i inputfilen	8
3.4	Kontroll av programkoden	8
3.5	Beräkning av realistiska grafenoxidstrukturer	9
3.6	Adsorption av kloroform	9
3.7	Visualisering	10
3.8	Datorkluster	10
4	Resultat	11
4.1	Kontroll av programmet med kända resultat	11
4.2	Bindningsenergier i grafenoxidstrukturer	12
4.3	Bindning av kloroform på grafenoxid	14
5	Diskussion & Slutsats	20
5.1	Rimlighet för adsorption	21
5.2	Beräkningarnas validitet	21
5.3	Potentiell tillämpningsmetod för grafenoxid	22
5.3.1	Grafenoxid i filter	22
5.3.2	Grafenoxid som aktivt kol	23

5.4	Slutsats	23
A	Filer för beräkningar	27
A.1	In-fil till Quantum-Espresso	27
A.2	Submissionfil till Glenn	29
B	DFT	30
C	Bidragsrapport	34
C.1	Ansvarsområden	34
C.2	Bidrag till problemlösning, syntes och analys	34
C.3	Huvudansvarig författare av avsnitt	34

Förkortningslista

DFT - Täthetsfunktionalteori (Density Functional Theory), kvantmekanisk beräkningsmetod som minimerar energi med avseende på elektrontäthet snarare än med avseende på vågfunktioner.

GGA - Generalized Gradient Approximation, ett sätt att approximera energifunktionalen E_{xc}

GO - Grafenoxid, tvådimensionell struktur med pålagda syregrupper på grafen

LDA - Local Density Approximation, ett sätt att approximera energifunktionalen E_{xc}

QE - Quantum ESPRESSO, ett modelleringsprogram som användes under detta projekt

SE - Schrödingerekvationen, fundamental differentialekvation inom kvantfysiken

THM - Trihalometaner, metan med halogener på tre av fyra väteplatser

vdW-DF - van der Waals Density Functional, ett sätt att approximera energifunktionalen E_{xc}

Kapitel 1

Inledning

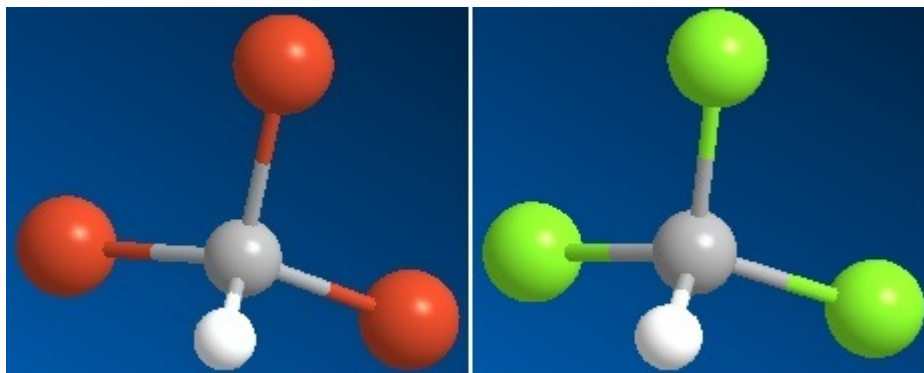
Rent dricksvatten är en förutsättning för ett välfungerande samhälle. Därför är vattenrening en stor utmaning ur ett globalt perspektiv och ett centralt problem i flera utvecklingsländer där många personer dör till följd av sjukdomar orsakat av kontaminerat vatten. Anledning till sjukdomarna är patogena¹ mikroorganismer, exempelvis *E. coli*, som resulterar i diarré-relaterade sjukdomar [1]. I utvecklade länder är dock rening en del av vattnets naturliga kretslopp. [2]

Det finns idag flertalet tekniker för att rena vatten från dessa patogena mikroorganismer. En av metoderna är att klorera vattnet. Klorering av vatten är en vanlig teknik då den fungerar väl för sitt ändamål. När klor tillförs i vatten bildas saltsyra (HCl) och hypokloritsyra (HOCl). Hypokloritsyran är det verksamma ämnet och det neutraliserar de skadliga ämnena i vattnet och gör det därmed säkert att använda.

Dessvärre är det inte bara saltsyra och hypokloritsyra som bildas i kloreringsprocessen. När klor tillförs sker också ett flertal oönskade sidoreaktioner. Dessa reaktioner grundas i att det finns organiska föreningar i vatten. Klor reagerar med dessa organiska föreningar och det bildas bland annat så kallade trihalometaner (THM) [3]. THM karaktäriseras av en metanliknande struktur men istället för väteatomer är tre halogener bundna till kolatomen på tre av fyra positioner. Några exempel på THM är kloroform (CHCl_3) och bromoform (CHBr_3) (se Figur 1.1).

THM orsakar negativa hälsoeffekter och regleras därför av strikta gränsvärden [3]. Detta medför att mängden klor som kan tillföras i ett reningssystem begränsas. Att kunna separera bort THM vore därför fördelaktigt, både ur hälsosynpunkt och ur ett reningstekniskt perspektiv. Utmaningen är dock att hitta ett material för detta ändamål.

¹smittspridande



Figur 1.1: Struktur för bromoform och kloroform. Den gråa sfären i mitten är kol, röda och gröna sfärer är brom respektive klor och den vita mindre sfären är väte.

1.1 Projektets syfte

Huvudsyftet i detta projekt är att undersöka möjligheten att använda grafenoxid (GO) vid separation av THM ur bruksvatten. Projektet delas in i två delar som utgörs av att modellera rimliga strukturer för GO samt att undersöka hur väl THM adsorberas på GO.

1.1.1 Modellering

Projektet utgörs till stor del av modellering i flera steg. Utgångspunkten är att det finns en färdig programvara som kan användas för att testa olika modeller av GO som tas fram. Dessa modeller baseras på kvalificerade gissningar och litteraturstudier. Den stora utmaningen i denna del av projektet är att göra dessa gissningar så väl som möjligt.

1.1.2 Avgränsningar

Modelleringarna utförs med något lägre noggrannhet än vanligt inom den här typen av forskning, då beräkningarna annars skulle ta för lång tid. Resultaten kommer däremot fortfarande vara relevanta men för att de ska kunna publiceras krävs mer noggranna beräkningar.

En annan avgränsning är att beräkningarna av den potentiella energin för GO utförs utan att ta hänsyn till spinnpolarisation. Detta är rimligt då bidraget från spinnpolarisationen är litet.

GO modelleras även utan att ta hänsyn till defekter, det vill säga att det betraktas som en ideal kristallstruktur.

Av de molekyler som ingår i ämnesgruppen THM kommer kloroform att användas som molekyl i modelleringen då den är en av de mest förekommande biprodukterna vid klorering.

Kapitel 2

Teori

Studiens beräkningsmetoder bygger på en del teori som presenteras nedan. Avsnittet är nödvändigt för att ge en djupare förståelse om hur beräkningarna går till väga men kan uteslutas om endast resultatet är av intresse.

2.1 Täthetsfunktionalteori (DFT)

Täthetsfunktionalteori, förkortat DFT efter det engelska namnet Density Functional Theory, är en kvantmekanisk beräkningsmetod som används för att lösa Schrödingerekvationen (SE) numeriskt. Dess utveckling och tillämpning har varit avgörande för forskning inom materialfysik och -kemi. Teorin baseras på två satser som visades av W. Kohn och P. Hohenberg under 1960-talet [4]. Kohn tog sedan fram ekvationer tillsammans med L. J. Sham - Kohn-Sham-ekvationerna [5]. Sedan dess har forskningen utvecklat DFT:s tillämpningsområden, vilket har inneburit många intressanta forskningsresultat. Algoritmen i detta projekt bygger på teorin om DFT.

Att lösa SE för ett flerkroppssystem analytiskt är inte möjligt. Det finns dock flertalet kvantmekaniska beräkningsmetoder som löser SE numeriskt. Ett avgörande problem är att många av dessa metoders beräkningstid väsentligen ökar med antal kroppar som finns i systemet, framförallt då varje kropp interagerar med alla andra. DFT:s främsta styrka är att man förflyttar problemet från ett komplicerat växelverkande flerkroppssystem till ett icke-växelverkande enkroppssystem i en effektiv potential. Resultatet av denna representation är en summa av relativt okomplicerade termer för varje elektron samt en term för växelverkan som är numeriskt liten. Detta innebär att den från början exakta lösningen till SE nu kan skrivas som en numeriskt stor del som är relativt enkel att beräkna noggrant och en del som är numeriskt liten och måste approximeras.

Allt detta representeras av de tidigare nämnda Kohn-Sham-ekvationerna

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

där $E[n(\mathbf{r})]$ är energin som en funktional med avseende på elektrontätheten n . $T_{iv}[n(\mathbf{r})]$ är summan av kinetiska energier för enskilda, icke-växelverkande partiklar. $U[n(\mathbf{r})]$ är Coulomb-växelverkan för det nya systemet. $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, där xc står för "exchange-correlation", är den nya termen som innehåller skillnader mellan det gamla och det nya systemet¹ samt $V_{ext}(\mathbf{r})$ som är den ursprungliga externa potentialen. Genom att variera energifunktionalen med avseende på elektrontätheten och sätta detta uttryck till 0 fås

$$\frac{\delta E[n(\mathbf{r})]}{\delta n} = \frac{\delta T_{iv}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + \frac{\delta U[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.2)$$

där

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

Efter några steg kan slutligen följande uttryck fås

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{iv}^{KS} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.4)$$

vilket beskriver det som tidigare nämnts i text, det vill säga att ett växelverkande flerkroppssystem istället kan beskrivas som summan av energier för ett icke-växelverkande system i en effektiv potential. [6, 7]

$$\hat{f}_{iv}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{iv}^{KS} \quad (2.5)$$

kallas för Kohn-Sham-operatorn och kan ses som motsvarigheten till Hamiltonoperatorn [8]. För härledning av Kohn-Sham-ekvationerna se appendix B.

2.1.1 Approximationer av E_{xc}

För att kunna lösa Kohn-Sham-ekvationerna måste "exchange-correlation" -funktionalen E_{xc} approximeras. Approximationernas kvalitet avgörs väsentligen av egenskaperna hos det material som undersöks. För homogena system som exempelvis vissa metaller och halvledare kan E_{xc} approximeras genom Local Density Approximation (LDA) [9]. LDA uttrycks med följande funktional

$$E_{xc}^{LDA} \sim \int f[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

För inhomogena system, som exempelvis jonkristaller och ytor, krävs en annan approximation som lämpar sig bättre. För detta ändamål används Generalized Gradient Approximation (GGA) som är en semilokal approximationsmetod till skillnad från LDA som

¹det vill säga $T - T_{iv}$ och $V_{ee} - U$

endast är lokal [9, 10]. GGA uttrycks med en funktional som beror både på den lokala elektrontätheten och gradienten av densamma. Detta enligt

$$E_{xc}^{GGA} \sim \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

För system med icke-lokala interaktioner, exempelvis spröda material med van der Waals-växelverkan, ger LDA och GGA relativt dåligt beskrivning av E_{xc} . En bättre beskrivning för dessa system ges av van der Waals Density Functional (vdW-DF) [9]. Denna approximationsmetod är något mer komplicerad eftersom den tar hänsyn till icke-lokal växelverkan. Metoden som används i projektet heter vdW-DF-cx och är framtagen genom ett samarbete där bland annat forskare från Chalmers deltagit.[11][12]

2.2 Struktur och egenskaper hos grafenoxid

Sedan Geim och Novoselovs forskargrupp 2004 lyckades isolera tvådimensionella grafenlager ur grafit har forskningen på dess tillämpningar och ännu bättre framställningsmetoder eskalerat [13, 14]. Ett intressant förslag på tillämpning är att rena vatten från föroreningar. Det är dock fortfarande komplicerat att framställa grafen i större skala.

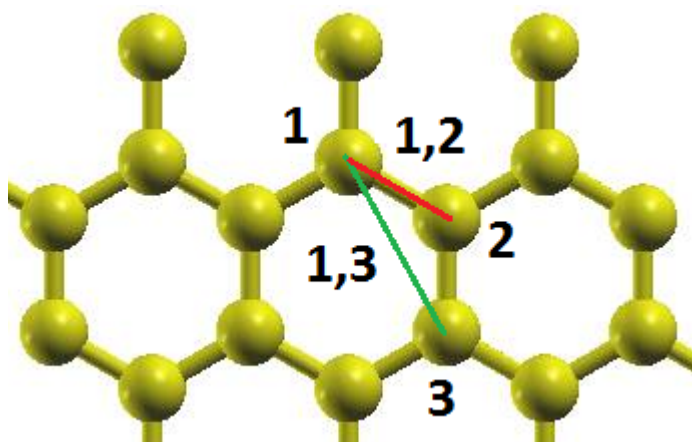
Hittills har mekanisk exfoliering av grafit givit grafen med högst kvalitet. Denna framställningsmetod lämpar sig dock inte för produktion av grafen i stor skala [15]. Det finns istället andra lovande alternativ till mekanisk exfoliering som exempelvis kemisk exfoliering då man oxiderar grafit, vilket gör det hydrofilt varpå det splittas upp till lager av grafenoxid vid omrörning i vatten. Dessa reduceras sedan till grafen med hydrazin som reduceringsagent [16, 17, 14]. Reduktionen blir däremot inte fullständig, vilket innebär att grafen som framställs ändå innehåller syreföroreningar [16]. Med kemisk exfoliering får man alltså en tvådimensionell grafenoxidstruktur som en intermediär. Intresset för detta material har ökat på grund av dess materialegenskaper och eftersom man möjligtvis kan hitta bättre och billigare framställningsmetoder av rent grafen [18, 14].

Även om det var relativt nyligen man lyckades framställa grafen i verkligheten så har man länge studerat strukturen hos grafenoxid genom att undersöka grafitoxid. Grafit är ett kristallint ämne som byggs upp av flera grafenplan. Därför är grafitoxid kemiskt näst intill identiskt med grafenoxid [17]. En av de tidigaste modellerna av grafitoxydytan presenterades vid tidigt 1900-tal av Hofmann och Holst som föreslog att cyklohexanerna i grafiten hade epoxidgrupper bundna till sig i 1,2-positioner (se Figur 2.1). Man antog att grafitoxiden hade en ideal kristallstruktur med molekylformeln C_2O , det vill säga att kristallstrukturen upprepas periodiskt. Ruess föreslog senare att grafitoxiden bestod av både epoxidgrupper och hydroxigrupper utspridda i ett regelbundet mönster men där epoxidgrupperna istället var bundna i 1,3-position (se Figur 2.1) [17].

I dagens modeller har man gått ifrån de regelbundna strukturerna och antar istället att ytan har en amorf karaktär. Därför finns det heller ingen exakt modell över strukturen hos

grafenoxid [17]. Den mest accepterade modellen idag är den som föreslagits av Lerf och Klinowski [19, 17]. I denna modell består ytan av kovalent bundna hydroxigrupper och epoxider, mest sannolikt i 1,2-position i cyklohexanerna [17, 16]. Att epoxiderna binder på detta sätt stöds även av ab initio-beräkningar baserade på DFT [20].

I Lerf-Klinowski-modellen förekommer inte dubbelbindningar mellan kol och syre ($C=O$) eftersom de inte skulle vara stabila i den starkt oxiderande miljön [19]. Det förekommer däremot karboxylsyror men enbart längs med kanten av grafenoxiden och därför i väldigt liten koncentration [19, 17, 21]. I denna studie kommer modelleringarna av grafenoxid därför inte innehålla dubbelbundet syre eller karboxylsyror.



Figur 2.1: Illustration av 1,2- och 1,3-positioner på en del av ett grafenlager. Om epoxidgruppen binder till atom 1 och 2 är den bunden i 1,2-position (rött streck). På samma sätt är den bunden i 1,3-position om den binder till atom 1 och 3 (grönt streck).

Kapitel 3

Metod

Detta kapitel avhandlar projektets metod som i detta fall främst utgörs av modellering. Modelleringens verktyg presenteras och förklaras tillsammans med annan information som är kopplad till dessa verktyg.

3.1 Modelleringsmetod - Quantum ESPRESSO

Beräkningar utfördes på olika molekyllära strukturer med programmet Quantum ESPRESSO (QE). QE minimerar energin på ett visst system med hjälp av DFT och tar därmed fram grundtillståndet för detta system enligt variationsmetoden. Den energi som beräknas är relativt en arbiträr nollnivå.

För att approximera exchange-correlation-termen E_{xc} i ekvation (2.1) användes täthetsfunktionalen vdW-DF [9, 22, 23]. Den är utvecklad för att kunna få bra värden även för van der Waals-interaktioner. Med dessa beräkningar kan man än så länge inte använda spinn, så när spinn är väsentligt användes täthetsfunktionalen PBE (efter Perdew, Burke och Enzerhof) istället som bygger på GGA, en annan E_{xc} -approximation [24]. PBE och vdW-DF har olika nollnivåer för energin vilket gör att det inte går att jämföra totalenergier direkt dem emellan.

Beräkningarna sker genom att QE ges startkoordinater, för atomerna i modellen, samt konvergenskriterier. QE beräknar den potentiella energin för systemet samt de krafter som verkar på atomerna i den givna strukturen. Sedan flyttar QE på individuella atomer enligt de beräknade krafterna, och energin beräknas för de nya positionerna. Detta upprepas tills konvergenskriterierna är nådda. Ur beräkningarna fås ett minimum för energin och de positioner som är mest optimala utifrån startkoordinatenar.

3.2 Beräkning av bindningsenergier

Bindningsenergin mellan två molekylära strukturer beräknades som

$$E_b = -(E_{tot} - E_1 - E_2) \quad (3.1)$$

där E_b är bindningsenergin, E_{tot} är den beräknade energin hos det kombinerade systemet och E_1 samt E_2 är den beräknade energin hos delarna separerade.

Inom kvantmekaniken sätts ofta nollnivån till situationen där partiklarna är oändligt separerade, vilket innebär att alla energinivåer blir negativa. Lägre energinivåer innebär stabilare system, vilket medför att i ekvation (3.1) blir E_b positiv om bindning sker, och annars negativ.

Beräkningarna utfördes med periodiska randvillkor, och för alla termer i ekvation (3.1) användes samma enhetscell.

3.3 Använda parametrar i inputfilen

Indata i beräkningarna skrivs i en inputfil till QE. Den innehåller bland annat konvergenskriterier, beskrivning av enhetscell, val av funktional för att approximera E_{xc} och på vilket sätt QE får anpassa enhetscellen. Ett exempel på inputfil ges i appendix A.

I beräkningarna användes en hexagonal enhetscell med 32 stycken kolatomer i GO. Med inställningen "vc-relax" anpassade programmet enhetscellens storlek för att minimera energin, och parametrarna sparades till senare beräkningar. Det gav gitterkonstanten 2.46 Å i grafenplanet.

I och med att periodiska randvillkor användes kan atomer i olika enhetsceller påverka varandra. Därför valdes enhetscellens höjd så att denna påverkan är liten. Höjden bestämdes genom att göra beräkningar och se vid vilken höjd den totala energin slutade förändras märkbart. Höjden valdes slutligen till 30 Å. Att höjden kan optimeras på detta sätt grundar sig i att antalet atomer som behöver modelleras inte ökar, då grafen inte sträcker sig i höjddled.

QE utför delar av beräkningarna i det reciproka rummet, det vill säga det fouriertransformerade reella rummet, där rumsliga koordinater avbildas på k -rummet. I denna studie användes fyra stycken k -punkter i x - och y -led samt en k -punkt i z -led som har varit normalriktningen för grafenplanet.

3.4 Kontroll av programkoden

För att försäkra sig om att programkoden gav tillförlitliga värden genomfördes vid inledningen av studien kontrollberäkningar som jämfördes med publicerade studier. Enklare beräkningar på bindningsenergin mellan grafitlager samt mellan H₂O och grafen har bekräftats.

Ytterligare användes en studie av en forskargrupp på Belgrads universitet, som publicerats i tidsskriften Carbon, som underlag för att testa programkoden [18]. I den studien har bindningsenergin för olika varianter av epoxidkluster på en grafenytta undersökts.

3.5 Beräkning av realistiska grafenoxidstrukturer

Att ta fram olika isolerade strukturer av grafenoxid var första stora steget i undersökningen innan adsorption av kloroform testades. Eftersom grafenoxid har en amorf karaktär behövdes flera olika strukturer tas fram för att testas med kloroform. De olika varianter av grafenoxid som undersöktes i denna studie baseras på litteraturstudien i kapitel 2.2 ovan. Enligt denna bildas kluster av funktionella grupper¹ på grafenytan där kombinationen av epoxider och hydroxyler är mer eller mindre slumpmässig. Därför testades olika kluster av funktionella grupper för att se vilka som är rimliga.

De mest sannolika grafenoxidstrukturerna är de med störst bindningsenergi. Bindningsenergin beräknades enligt ekvation (3.1). Mer specifikt

$$E_b = -(E_{GO} - E_g - E_f) \quad (3.2)$$

där E_b är bindningsenergin, E_{GO} är energin hos grafenoxiden, E_g är energin för grafenet utan funktionella grupper och E_f är energierna för de funktionella grupperna som isolerade fria syreatomer respektive hydroxylmolekyler.

3.6 Adsorption av kloroform

När de rimliga grafenoxidstrukturerna var modellerade undersöktes adsorption av kloroform på ytan, vilket utgör resultatavsnittet i studien. Att räkna direkt på adsorption innebär att vattnet som finns runt kloroformet behöver modelleras vilket skulle vara svårt. Detta på grund av att ökad komplexitet ökar beräkningstiden samt att det blir svårt att avgöra vad som är bindningsenergi mellan vattnet och GO respektive kloroform och GO (eftersom QE anger systemets *hela* bindningsenergi).

De inputkoordinater som användes för grafenoxid var de optimerade koordinaterna från de tidigare modelleringarna av olika grafenoxider. Eftersom beräkningarna kan konvergera till olika lokala energiminima undersöktes olika startgissningar för kloroformmolekylens rumsliga orientering över grafenoxiden. Bindningsenergin beräknades sedan enligt

$$E_b = -(E_{GO+Cl} - E_{GO} - E_{Cl}) \quad (3.3)$$

där E_b är bindningsenergin, E_{GO+Cl} är energin för det kompletta systemet, och E_{Cl} och E_{GO} är energin för en isolerad kloroformmolekyl respektive grafenoxiden.

¹Epoxider och hydroxigrupper som är kovalent bundna till grafenytan kallas funktionella grupper.

I stort sett alla grafenoxidstrukturer som tagits fram testades för bindning med kloroform med fokus på de strukturer som är mest sannolika att förekomma, med högst bindningsenergi enligt ekvation (3.2).

3.7 Visualisering

För att visualisera de molekylära strukturerna i våra beräkningar användes ett program vid namn XCrySDen[25]. Programmet tar en input- eller outputfil till QE och ger en grafisk 3D-modell. Detta användes både för att kontrollera att alla beräkningar gjordes korrekt och för att skapa de figurer som används för att redovisa resultaten i rapporten.

3.8 Datorkluster

För att göra mer krävande DFT-beräkningar behövdes mycket datorkraft och därför användes ett datorkluster. Det kluster vi använde tillhandahålls av Chalmers Center Computational Science and Engineering (C3SE). Det befinner sig geografiskt under kemihuset på Chalmers och heter Glenn. Glenn består av flertalet noder där varje nod har en mängd processorer med tillkopplat arbetsminne och lagringsutrymme. Glenn har 379 noder med totalt 6080 processorkärnor där cirka 100 kärnor användes för varje beräkning i denna studie. För att bekanta sig med Glenn användes deras wiki². Från hemsidan hämtades exempel på script för att initiera en beräkning, en sådan presenteras med förklaring i appendix A. Beräkningarna sker sedan med hjälp av ett program, i vårt fall QE, som laddas in på de noder som används för den aktuella beräkningen.

²http://www.c3se.chalmers.se/index.php/Tutorial_Getting_Started

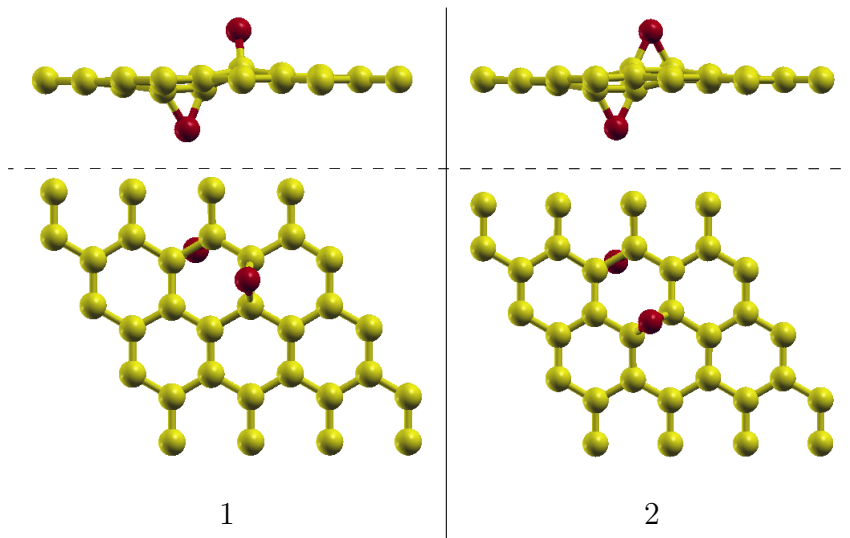
Kapitel 4

Resultat

Studien undersökte bindningsenergin för kloroform främst för fallet då den är placerad med vätet riktat ut från GO-planet men modelleringar gjordes även med vätet riktat ned mot planet. De olika GO-strukturerna med kloroform visas i figurer nedanför med respektive bindningsenergier för varje modellering. Varje modellering illustreras från de båda perspektiven då man tittar på GO normalt mot ytan samt längs med ytan. Även beräkningar på GO utan kloroform redovisas med figurer och bindningsenergier mellan funktionella grupper och grafenytan.

4.1 Kontroll av programmet med kända resultat

För att försäkra sig om att koden som användes i detta projekt gav pålitliga resultat kontrollerades den genom att modellera två enkla GO-strukturer från en publicerad forskningsartikel (se ref. [18]). De GO-strukturer som jämfördes innehåller två epoxid-grupper på var sin sida av basplanet, vilket illustreras i Figur 4.1, och de olika beräknade bindningsenergierna visas i Tabell 4.1. Den vänstra kolumnen innehåller de bindningsenergier som beräknats med vårt program och kolumn tre innehåller respektive artikelvärden för de båda GO-strukturerna.



Figur 4.1: De två grafenoxider (D1 och D8 från ref. [18]) som används för att kontrollera programkoden. Kolatomer representeras av gula sfärer och syreatomer av röda.

Tabell 4.1: Bindningsenergierna för de båda GO-strukturerna i Figur 4.1 där första kolumnen men energier är de som vi beräknat och andra är artikelvärden. Sista kolumnen anger den procentuella skillnaden mellan våra värden och de från artikeln. Sista raden anger den numeriska differensen mellan strukturerna.

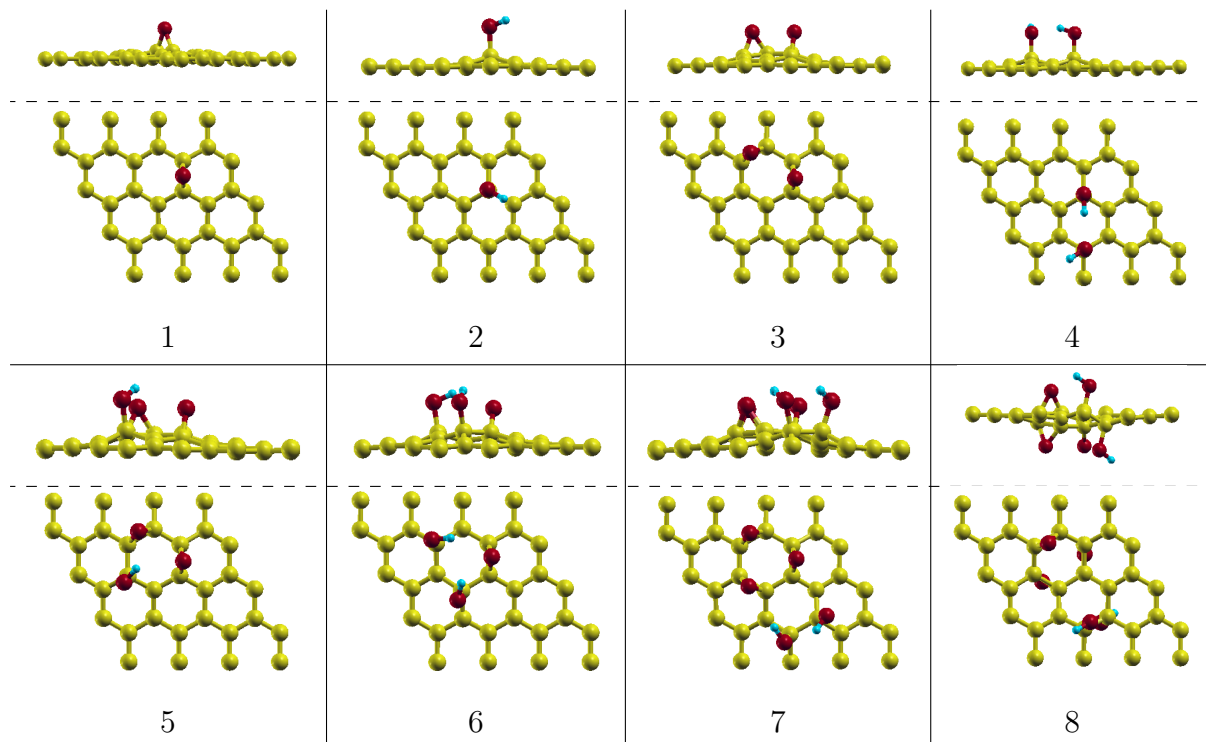
	Beräknad E_b (eV)	Rapporterad E_b (eV)	ΔE_{B-R} (%)
1	5.27	4.76	10.7
2	4.28	3.59	19.2
ΔE	0.98	1.17	16.2

4.2 Bindningsenergier i grafenoxidstrukturer

När man undersöker bindningsenergin hos funktionella grupper på GO framgår det att epoxidgrupper binder bättre med grafenet än hydroxigrupper. Detta är tydligt i Figur 4.2 när man jämför GO som består av epoxider med liknande strukturer med hydroxyler. Exempelvis har GO (1) och (3) högre bindningsenergi än (2) och (4). GO (5) och (6) innehåller både hydroxigrupper och epoxider men den med fler epoxider har högre bindningsenergi. Beräkningarna indikerar även att bindningsenergin ökar då funktionella grupper förekommer på båda sidor av basplanet.

Ju fler funktionella grupper man har desto mer tenderar grafenet att vecka sig. GO

med bara en epoxid eller hydroxigrupp förändrar inte råheten av ytan nämnvärt medan flera grupper ger en veckning på 0.89 Å.



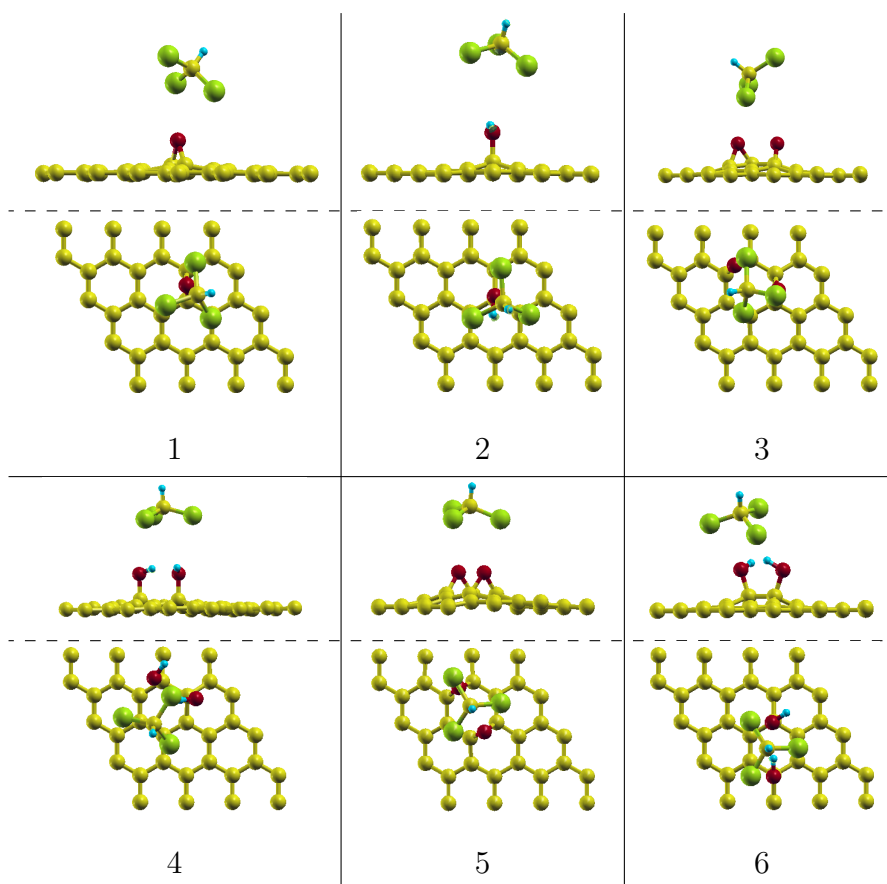
Figur 4.2: Modelleringar av GO där olika kombinationer av funktionella grupper används. Gula sfärer är kol, röda är syre och blåa är väte.

Tabell 4.2: De totala bindningsenergierna till GO i Figur 4.2 samt bindningsenergierna per syreatom.

GO	E_b (eV)	E_b/O (eV)	GO	E_b (eV)	E_b/O (eV)
1	2.33568	2.33568	5	4.59052	1.53017
2	0.97538	0.97538	6	6.47238	2.15746
3	5.08275	2.54138	7	10.63857	2.12771
4	2.62726	1.31363	8	11.92186	2.38437

4.3 Bindning av kloroform på grafenoxid

Resultaten visar att kloroform binds till GO med bindningsenergies mellan 200-350 meV. Det förekommer inga tydliga mönster av vad som påverkar bindningen men i Figur 4.3 kan man se att kloroform i snitt tenderar att bindas mer till hydroxigrupperna än till epoxidgrupperna. I de modelleringarna varierar bindningsenergierna till viss del men struktur (2), (4), och (6), som innehåller hydroxigrupper, har i snitt högre bindningsenergi än struktur (1), (3) och (5) som innehåller epoxidgrupper.



Figur 4.3: Modelleringar av kloroform över enkla strukturer av GO. Gula sfärer är kol, röda är syre, gröna är klor och blåa är väte.

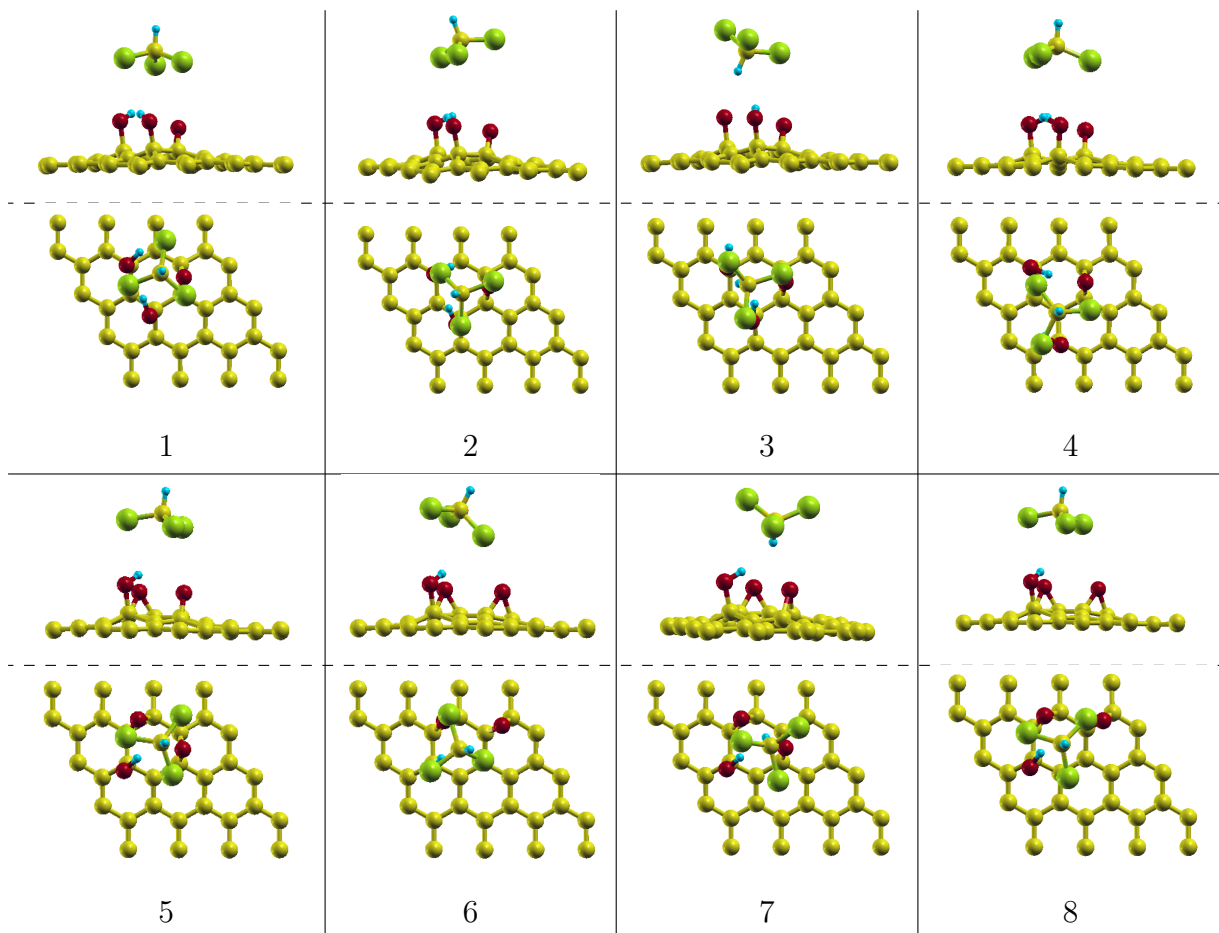
Tabell 4.3: Bindningsenergierna till modelleringarna i Figur 4.3 och höjden mellan kloratomen i kloroformet och de funktionella grupperna.

GO	E_b (meV)	Höjd (Å)	GO	E_b (meV)	Höjd (Å)
1	168	4.37	4	187	2.30
2	147	5.41	5	225	3.54
3	161	3.95	6	260	3.80

I modelleringarna testas olika rumsliga orienteringar av kloroform i förhållande till GO där kloratomerna placeras direkt över respektive mellan funktionella grupper i GO. I Figur 4.4 har kloroformet placerats med kloratomerna rakt ovanför syreatomerna i modellering (2), (3), (4) och (6). I samtliga av de modelleringarna förutom i (4) har kloroformet stannat med kloratomerna ovanför syreatomerna. I de fallen då kloratomerna har bundits rakt ovanför syreatomerna varierar bindningsenergin mellan 256-280 meV samtidigt som kloroform binds med 225-302 meV med kloratomerna mellan syreatomerna. Utifrån detta kan man alltså inte dra några direkta slutsatser om hur kloratomerna kommer positionera sig i förhållande till de funktionella grupperna.

I de flesta beräkningarna är vätet initialt riktat uppåt, det vill säga ut från GO-ytan men i modellering (3) och (7) i Figur 4.4 har däremot kloroformet placerats med vätet riktat ned mot GO-ytan. I (7) där vätet är placerat nedåt är bindningsenergin lägre än samtliga av de andra modelleringarna medan (3) har jämförelsevis stor bindningsenergi.

Modellering (1)-(4) innehåller här två hydroxigrupper och en epoxid medan modellering (5)-(8) tvärtom innehåller två epoxider och en hydroxigrupp. De fyra GO-strukturerna med två hydroxigrupper binder kloroform vid 256-302 meV, vilket är något mer än strukturerna med bara en hydroxigrupp där bindningsenergin varierar mellan 225-280 meV.



Figur 4.4: Modelleringar där kloroform är placerat på olika sätt över GO enligt. Gula sfärer är kol, röda är syre, gröna är klor och blåa är väte.

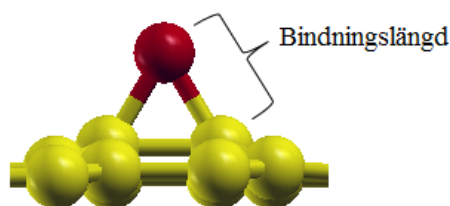
Tabell 4.4: Bindningsenergier, E_b , bindningslängd, bindningslängd mellan kolet i kloroform och funktionella grupper samt placering av kloroformmolekylen i de modelleringar som visas i Figur 4.4. Då kloroform är placerat med kloratomen rakt ovanför ett syre betecknas det med O_Cl och O_ClO då kloreter placeras mellan två syreatomer.

GO	E_b (meV)	Höjd (Å)	Orientering av kloroform
1	301	3.52	O_ClH, H upp
2	256	4.23	O_Cl, H upp
3	287	3.30	O_Cl, H ner
4	302	3.76	O_Cl, H upp
5	227	3.47	O_ClO, H upp
6	280	3.59	O_Cl, H upp
7	225	2.81	O_ClO, H ner
8	273	3.65	O_ClO, H upp

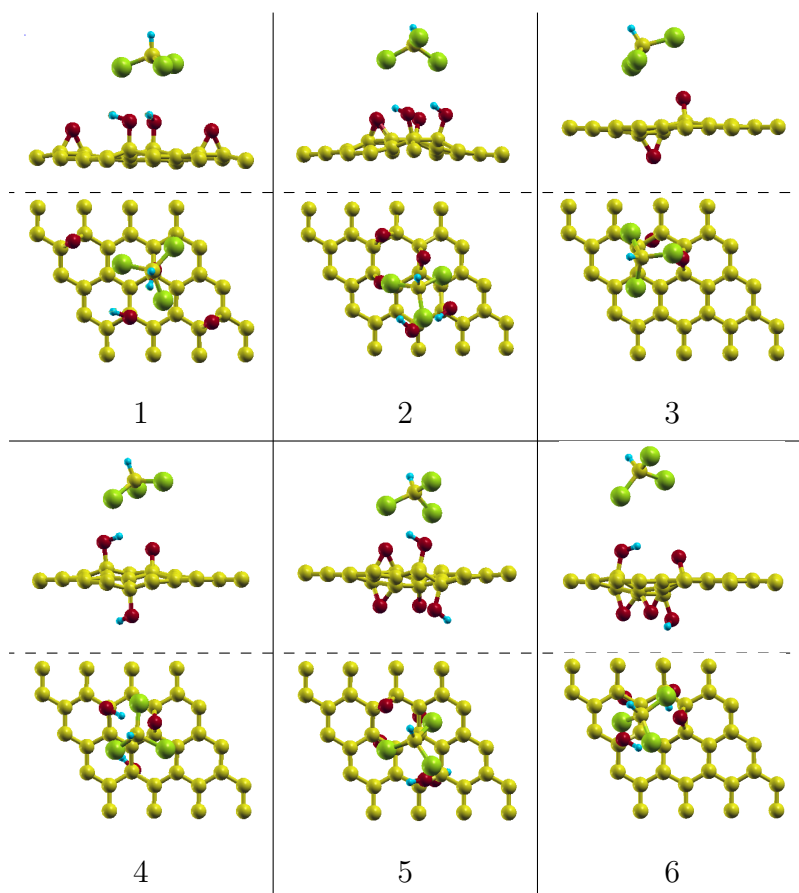
Bindningslängden mellan kolatomerna och de funktionella grupperna ökar marginellt då kloroform binder på GO. Hydroxigruppernas bindningslängd ökar med ungefär 18 mÅ medan epoxidgruppernas bindningslängd bara ökar med 1.5 mÅ. Bindningslängden som beräknats förtydligas i Figur 4.5. Avståndet mellan syret i de funktionella grupperna och kolet i kloroform varierar mellan 3.47-4.23 Å när vätet i kloroform placeras uppåt. När vätet placeras nedåt binder kloroform på ett mindre avstånd till GO, ungefär 2.81-3.30 Å.

Beräkningarna visar även att kloroform binder lika starkt till GO som vatten gör. På vissa GO binder kloroform aningen starkare än vatten och tvärtom på andra GO. Skillnaderna i bindningsenergi mellan kloroform respektive vatten på GO varierar mellan 13-185 meV.

I Figur 4.6 visas modelleringar med fyra och fem funktionella grupper samt där de funktionella grupperna befinner sig på båda sidor av basplanet. I samtliga av dessa modelleringar har kloroformet placerats med vätet uppåt från GO-planet. Bindningsenergierna ligger inom värdeintervall som modelleringarna ovan i Figur 4.4 med tre funktionella grupper på samma sida av basplanet.



Figur 4.5: Illustration av hur bindningslängden i epoxidgrupper har beräknats.



Figur 4.6: Kloroform som binder över GO med flera funktionella grupper samt där de ligger på olika sidor av basplanet. Gula sfärer är kol, röda är syre, gröna är klor och blåa är väte.

Tabell 4.5: Bindningsenergierna, E_b , mellan kloroform och GO för strukturerna i Figur 4.6 samt höjden mellan kolet i kloroformmolekylen och de funktionella grupperna.

GO	E_b (meV)	Höjd (Å)
1	229	3.56
2	258	3.88
3	354	2.81
4	201	3.40
5	303	2.83
6	190	4.37

Kapitel 5

Diskussion & Slutsats

Beräkningarna visar att kloroform binder till GO men uppvisar få tydliga mönster av vad som påverkar styrkan i bindningarna. Det verkar som att kloroform binder bättre till hydroxigrupperna än epoxiderna över lag men ytterligare beräkningar med strängare konvergenskrav kan vara befogade för att bekräfta detta. Modellering (2) i Figur 4.3 är kloroform som binder till en hydroxigrupp och denna bindningsenergin motsäger detta resonemanget då den är lägre än bindningsenergin i beräkning (1) i samma figur som bara innehåller en epoxidgrupp. Höjden mellan kloroformet och hydroxigruppen är däremot mycket större än för övriga beräkningar, vilket kan förklaras med att den kan ha hamnat i ett lokalt energiminimum och därför gett en lägre bindningsenergi.

Kloroformen har initialt placerats i olika positioner över de funktionella grupperna i grafenoxiden, antingen med kloratomerna rakt ovanför syreatomerna eller mellan syreatomerna. Bindningsenergin skiljer sig inte på något karakteristiskt sätt för olika positioner. Detta kan betyda att olika orienteringar av kloroform är lika gynnsamma men det skulle också kunna förklaras med att modelleringarna har fastnat i lokala energiminimum. I modellering (4) i Figur 4.4 har exempelvis kloroformet initialt placerats med kloratomerna rakt ovanför syreatomerna men flyttat sig från dem. I en fortsättningsstudie kan det därför vara relevant att testa positionering av kloroform med högre noggrannhet i parametervärden.

De grafenoxidstrukturer som studeras i detta arbetet skiljer sig från hur man tror att GO ser ut i verkligheten genom att våra grafenoxidstrukturer bara innehåller små kluster av funktionella grupper samt inga defekter. Våra resultat visar inte hur kloroform binder till större kluster av funktionella grupper eller vilken inverkan defekter har.

De resultat som presenteras i denna studie indikerar att kloroform binder bättre till hydroxigrupper än epoxider. De funktionella grupperna i GO består däremot av fler epoxider än hydroxigrupper, vilket antyder att kloroform kommer binda något svagare till GO i experimentella studier än de högsta bindningsenergier man hittar i ab initio-beräkningar. Detta kan också förklara varför bindningslängden mellan hydroxigrupper och grafenytan ökar mer än för epoxider. Det kan därför vara relevant att vidare undersöka

vad som händer med hydroxigrupperna när kloroform adsorberas. Hypotetiskt skulle de exempelvis kunna lossna från grafenoxidytan och bilda hydroxidjoner i vattnet som ska renas på grund av att kloroformet binder för starkt samtidigt som grafenoxiden inte binder så starkt.

5.1 Rimlighet för adsorption

Adsorption innebär att ett ämne fastnar på en fast yta när det är löst i en vätska. Denna studie har endast undersökt bindingsenergin mellan enskilda kloroformmolekyler och GO, resultaten beskriver alltså inte hur bra kloroform adsorberas på GO men indikerar snarare att det är möjligt för kloroform att adsorberas.

För att adsorption ska ske krävs det att systemet energimässigt tjänar på att kloroform övergår från att ha varit löst i vattnet till att binda sig till GO. Resultatet visar på att kloroform och vatten binder ungefär lika starkt till GO, alltså krävs undersökningar av fler parametrar för att kunna dra en slutsats om huruvida adsorption sker. Om vatten hade bundit mycket starkare än kloroform hade det inneburit att färre platser på GO-ytan hade varit tillgängliga för kloroform att binda till. Ytterligare faktorer som påverkar adsorption av kloroform är hur väl det binder till vattenmolekylerna samt hur bra vattenmolekylerna binder till varandra. Detta har inte undersökts i studien men är nödvändigt för att beskriva adsorption av kloroform på GO.

Vatten binder till sig självt med vätebindningar. Vattenmolekylerna är alltså starkt polära medan kloroformmolekylen är näst intill opolär. Detta gör att man kan argumentera för att kloroform inte löser sig starkt i vatten då vatten hellre binder till sig självt, vilket gör det mer troligt att kloroformet adsorberas på GO.

Ytterligare faktorer som entropi och den faktiska lösningsenergin för kloroform i vatten behöver undersökas.

5.2 Beräkningarnas validitet

Under arbetets gång har beräkningar gjorts för att kunna bekräfta modelleringens validitet. Den mest omfattande presenteras i avsnitt 4.1. Där ligger det relativa felet runt 20% mellan de i studien[18] och de reproducerade. I grunden används samma beräkningsmetod men den skiljer sig åt på vissa ställen. Den största skillnaden är att de använder PBE-funktionaler för att approximera utbytes- och korrelationsbidragen i Kohn-Shamekvationen (2.1) istället för van der Waals-funktionaler som användes i denna studien. Istället för att använda programmet Quantum Espresso har de använt GPAW vilket kan innebära skillnader. De har också använt en större enhetscell med 72 stycken kolatomer, i vår studie består enhetscellen av 32 stycken kolatomer. Eftersom varje enhetscell upprepas periodiskt innebär detta att funktionella grupper på grafenplanet kan växelver-

ka mer mellan enhetscellerna. Med hänsyn till dessa skillnader är våra resultat tillräckligt nära de publicerade.

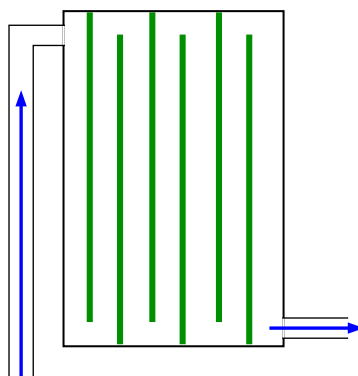
På grund av den tidsbegränsning som funnits på projektet har en lägre noggrannhet använts. Det har gjorts i form av svagare konvergenskriterier samt att programmet sorterar ut vågfunktioner och elektrontätheter med låg energi.¹ Våra resultat är dock fortfarande starkt vägledande trots att de inte har den rigiditet som är vanligt vid denna typ av beräkningar.

5.3 Potentiell tillämpningsmetod för grafenoxid

Det är idag oklart hur grafenoxid kan komma att tillämpas i framtiden då tekniken ännu är i utvecklingsstadiet. I själva verket är det framställningen av grafenoxid som kommer vara avgörande för hur den tillämpas eftersom en gynnsam storskalig produktion är mer utmanande. Vi har däremot valt att redovisa två metoder hur grafenoxid kan komma att tillämpas för att underlätta läsarens uppfattning om teknikens framtida bruk.

5.3.1 Grafenoxid i filter

Den gemensamma nämnaren för alla metoder är att maximera grafenoxidens kontakt med vattenflödet. För att åstadkomma detta skulle en metod kunna hämtas från liknande processer, såsom bilkatalysatorer och värmewäxlare, där man använder sig av bafflar för att styra vattenflödet. Dessa bafflar skulle kunna vara täckta av grafenoxidytor som möjliggör en stor kontaktyta med vattnet. Figur 5.1 visar hur detta skulle kunna se ut.



Figur 5.1: Bilden visar hur ett system skulle kunna se ut när man tillämpar grafenoxiden. Man tänker sig att vatten flödar längs med grafenoxid (det gröna i bilden) som agerar som bafflar och optimerar kontaktyta i förhållande till mängden grafenoxid.

¹Se appendix A.1 för exemplifiering i inputfilen.

5.3.2 Grafenoxid som aktivt kol

En alternativ metod skulle vara att istället använda grafenoxid som aktivt kol. Aktivt kol är ett poröst material som förekommer i både pulver- och solid form. Aktivt kol används flitigt i många andra reningsprocesser då det har väldigt goda bindningsmöjligheter på grund av dess amorfa och defekta struktur. Metoden är väldigt lik reningsprocessen som nämndes tidigare men innehåller inga bafflar.

5.4 Slutsats

Den data som har erhållits i denna studie kan varken utesluta eller bekräfta att GO kan användas för att rena bort kloroform ur vatten. De bindningsenergier som har beräknats mellan kloroform och GO tyder dock på att kloroform adsorberas på GO. Detta för att energin är av samma storlek som bindningsenergin mellan vatten och GO samtidigt som vatten kan antas binda bättre till sig självt. Därmed konkurrerar inte kloroform och vatten om platserna på GO. För att kunna dra en slutsats om adsorption krävs ytterligare information om lösningsenergin för kloroform i vatten. Entropi är dessutom något som kan påverka men har inte utretts i denna rapport.

Litteraturförteckning

- [1] P. Kelly, “Diarrhoeal disease,” *Clinical medicine (London, England)*, vol. 11, no. 5, pp. 488–491, 2011.
- [2] J. P. S. Cabral, “Water microbiology. bacterial pathogens and water,” *International journal of environmental research and public health*, vol. 7, no. 10, pp. 3657–3703, 2010.
- [3] K. Gopal, S. S. Tripathy, J. L. Bersillon, and S. P. Dubey, “Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 140, no. 1–2, pp. 1 – 6, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406012878>
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- [6] G. Niklasson, P. Apell, and B. Lundqvist, *Kvantfysik, del 2*. Institutionen för teknisk fysik och fundamental fysik, Chalmers Tekniska Högskola, 2008.
- [7] D. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley-Interscience, 2009.
- [8] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. [Online]. Available: www.summon.com
- [9] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der waals density functional for general geometries,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 246401, Jun 2004. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.246401>
- [10] L. A. Constantin, J. P. Perdew, and J. M. Pitarke, “Exchange-correlation hole of a generalized gradient approximation for solids and surfaces,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, no. 7, 2009.

- [11] K. Berland and P. Hyldgaard, “Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der waals density functional,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 89, no. 3, 2014. [Online]. Available: www.summon.com
- [12] K. Berland, C. A. Arter, V. R. Cooper, K. Lee, B. I. Lundqvist, E. Schröder, T. Thonhauser, and P. Hyldgaard, “van der waals density functionals build upon the electron gas tradition: Facing the challenge of competing interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, 2014. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/140/18/10.1063/1.4871731>
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [14] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb Carbon: A Review of Graphene,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 132–145, 2010.
- [15] J. Chen, M. Duan, and G. Chen, “Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 37, pp. 19 625–19 628, 2012.
- [16] Z. Xu and K. Xue, “Engineering graphene by oxidation: a first-principles study,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 4, p. 045704, 2010. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=4/a=045704>
- [17] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 228–240, 2010. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/B917103G>
- [18] Ž. Šljivančanin, A. S. Milošević, Z. S. Popović, and F. R. Vukajlović, “Binding of atomic oxygen on graphene from small epoxy clusters to a fully oxidized surface,” *Carbon*, vol. 54, no. 0, pp. 482 – 488, 2013. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312009724>
- [19] Y. Peng and J. Li, “Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide: a first-principles study,” *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 7, no. 3, pp. 403–411, 2013. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s11783-013-0491-6>
- [20] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla, “Atomic and electronic structure of graphene-oxide,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 3, pp. 1058–1063, 2009. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8034256>

- [21] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, “Structure of graphite oxide revisited,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9731821>
- [22] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth, “Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 125112, Sep 2007. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.125112>
- [23] G. Román-Pérez and J. M. Soler, “Efficient implementation of a van der waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 096102, Aug 2009. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.096102>
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [25] A. Kokalj, “Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 155 – 168, 2003, proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design. [Online]. Available: <http://www.xcrysden.org/>

Appendix A

Filer för beräkningar

Här presenteras exempel på hur filerna som användes kan se ut. Gemensamt är att kommentarer i koden görs efter utropstecken. En körning startas på glenn med kommandot "sbatch <submissionfil>".

A.1 In-fil till Quantum-Espresso

```
&control
  calculation = 'relax' ! Indikerar för espresso att atomer får flyttas
  restart_mode = 'from_scratch' ! Om det kraschar så starta om från början
  tprnfor = .true.
  outdir = './' ! all information skrivs i den aktuella mappen
  pseudo_dir = '/c3se/users/schroder/Glenn/ESPRESSO/PseudoLibrary/'
  ! ^^ Mapp där information om olika atomer lagras (Pseudopotentialerna)
  prefix = 'go_vdwdfpc' ! Namn på outputfiler
  wf_collect = .false. ! Huruvida information om vågfunktionerna ska sparas
  forc_conv_thr = 3d-4 ! Konvergenskriterie för positioner, storleken på krafter.
  tstress = .true.
  verbosity = 'high' ! Mängden data som skrivs ut av espresso
/

&system
  ibrav=4, celldm(1)=18.6435, celldm(3)=2.5118 ! Enhetscellsparametrar
  nat=44, ntyp=4 ! Antalet atomer samt antalet typer.
  ecutwfc=30.0 ! Antalet vågfunktioner som tas med.
  ecutrho=240 ! Antalet elektrontätheter som tas med.
  nbnd=160 ! Antalet elektronband
  input_dft='vdw-df-pc' ! Funktionaltyp (vdw-df eller PBE)
  occupations = 'smearing'
  degauss = 0.02
  smearing = 'gaussian'
/
```

```

&electrons
    diagonalization = 'david'
    mixing_beta = 0.7d0
    conv_thr = 1.0d-8 ! Konvergenzkriterie für energien
/
&cell
/
ATOMIC_SPECIES ! Definierar vilomassa och vilken funktionsfil som används.
C 12.011  c_pbe_v1.01.uspp.F.UPF
O 15.999  o_pbe_v1.01.uspp.F.UPF
H 1.008   h_pbe_v1.uspp.F.UPF
Cl 35.45  cl_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal ! Koordinater för atomer (hexagonalt)
C 0.000000 0.000000 0.100000 ! Grafenplanet
C 0.0833333 0.1666667 0.100000
C 0.2500000 0.2500000 0.100000
C 0.3333333 0.4166667 0.100000
C 0.5000000 0.5000000 0.110000
C 0.5833333 0.6666667 0.100000
C 0.7500000 0.7500000 0.100000
C 0.8333333 0.9166667 0.100000
C 0.0000000 0.2500000 0.100000
C 0.0833333 0.4166667 0.100000
C 0.2500000 0.5000000 0.100000
C 0.3333333 0.6666667 0.100000
C 0.5000000 0.7500000 0.100000
C 0.5833333 0.9166667 0.100000
C 0.7500000 0.0000000 0.100000
C 0.8333333 0.1666667 0.100000
C 0.0000000 0.5000000 0.100000
C 0.0833333 0.6666667 0.100000
C 0.2500000 0.7500000 0.100000
C 0.3333333 0.9166667 0.100000
C 0.5000000 0.0000000 0.100000
C 0.5833333 0.1666667 0.100000
C 0.7500000 0.2500000 0.100000
C 0.8333333 0.4166667 0.100000
C 0.0000000 0.7500000 0.100000
C 0.0833333 0.9166667 0.100000
C 0.2500000 0.0000000 0.100000
C 0.3333333 0.1666667 0.100000
C 0.5000000 0.2500000 0.100000
C 0.5833333 0.4166667 0.100000
C 0.7500000 0.5000000 0.100000
C 0.8333333 0.6666667 0.100000

O 0.5416666 0.5833333 0.1403540 ! Funktionella grupper
O 0.2916666 0.4583333 0.0506460
O 0.2916666 0.7083333 0.0506460

```

```

O 0.0833333 0.4166667 0.1808212
H 0.1343597 0.3656402 0.1935313
O 0.5000000 0.7500000 0.0191788
H 0.5510263 0.6989735 0.0191788

C 0.3000000 0.6000000 0.346686644 ! Kloroformen
Cl 0.274334764 0.430062235 0.379901035
Cl 0.169554262 0.551571484 0.290873093
Cl 0.497382429 0.722246985 0.326849658
H 0.269525206 0.667055075 0.374321012

K_POINTS automatic
4 4 1 1 1 1

```

A.2 Submissionfil till Glenn

```

#!/usr/bin/env bash
#SBATCH -n 64 ! Antalet processorkärnor som ska användas
#SBATCH -p glenn ! Beräkningskluster
#SBATCH -A C3SE001-12-16 ! Användare
#SBATCH -o /c3se/users/benlind/Glenn/espresso/3epoxy2hydroxy.stdout
#SBATCH -t 60:00:00 ! Maxtid för beräkningarna (60h)
#SBATCH --mail-user benlind@student.chalmers.se
#SBATCH --mail-type=all ! Notation via mejl

!Allt ovanför är komandon till kösystemet, och under är det som görs på noderna

module purge ! Rensar minnet och laddar in de moduler
module load untested ! som krävs för den aktuella beräkningen
module load gcc/4.7/4.7.3
module load acml/5.1.0/gfortran64_fma4
module load openmpi/1.5.4
module load espresso/5.0.1

pdcp -r * $TMPDIR ! Kommandon som krävs på grund av hur filer
cd $TMPDIR ! hanteras av glenn.

time mpirun my_pw.x -inp ./*.in >& $SLURM_SUBMIT_DIR/QEgo_vdwdfpc_out
! ^^ startar själva körningen, läser in .in-filen

\rm *.wf* ! Ta bort en mängd information som inte
\rm *.igk* ! behövs.
\rm -r *.save

rpdcp -r $TMPDIR/* $SLURM_SUBMIT_DIR ! Kopiera data från noder

cd $SLURM_SUBMIT_DIR
\rm *glenn* ! Ta bort nodspecifika filer

```

Appendix B

DFT

Kohn-Hohenbergs första sats säger att:

"Väntevärdet för den totala energin för grundtillståndet är en unik funktional av elektrontätheten".

vilket kan skrivas som

$$E_0[n(\mathbf{r})] = \min_{\psi} \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{B.1})$$

och andra satsen säger att:

"Genom variationsprincipen kan energin för grundtillståndet erhållas. Den elektrontäthet som minimerar energin är elektrontätheten för grundtillståndet". [4]

Målet är nu att hitta en funktional som minimerar energin med avseende på elektrontätheten. Om man utgår från den tidsberoende, icke-relativistiska SE

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

med normerade vågfunktioner, det vill säga

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | \psi(\mathbf{r}) \rangle = 1 \quad (\text{B.3})$$

så kan $\hat{H}$ skrivas som summan av termerna

$$\hat{H} = T + V_{ee} + V_{ext} \quad (\text{B.4})$$

där T är det kinetiska energibidraget, V_{ee} är elektron-elektron växelverkan och V_{ext} den externa potentialen.

Om man nu definierar

$$F[n(\mathbf{r})] = T + V_{ee} \quad (\text{B.5})$$

och

$$V_{ext} = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.6})$$

kan man skriva energifunktionalen på formen

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{B.7})$$

Med detta som utgångspunkt ska ett viktigt villkor för detta fysikaliska system uppfyllas: antalet elektroner, $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, i systemet måste bevaras. Detta villkor implementeras med hjälp av en Lagrange-multiplikator, μ

$$E[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{B.8})$$

För att erhålla den minsta energin och därmed ekvivalent energin för grundtillståndet varierar elektrontätheten. Med hjälp av ekvation (B.7) och (B.8) kan detta uttryckas

$$\delta F[n(\mathbf{r})] + \delta \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Genom omskrivning går detta uttryck att få på den lämpliga formen

$$\int d\mathbf{r} \left(\frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) - \mu \right) \delta n(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B.10})$$

där $\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})}$ anger funktionalderivata med avseende på funktionen $n(\mathbf{r})$. Om detta uttryck

ska gälla för alla variationer $\delta n(\mathbf{r})$ måste $\frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) - \mu = 0$ vilket ger villkoret

$$\frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) = \mu. \quad (\text{B.11})$$

Som tidigare nämnts var själva styrkan med DFT att förflytta det växelverkande systemet i en verklig potential till ett icke-växelverkande system i en effektiv potential. Genom att sedan samla skillnaden mellan dessa system i en tillagd term blir denna representation korrekt. För det icke-växelverkande (iv) systemet blir ekvation (B.11)

$$\frac{\delta T_{iv}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{iv}^{KS}(\mathbf{r}) = \mu \quad (\text{B.12})$$

där

$$T_{iv}[n(\mathbf{r})] = \min_{\psi_i} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.13})$$

det vill säga att elektron-elektron-växelverkan försvinner och det som återstår är den kinetiska energin för det icke-växelverkande systemet, T_{iv} . Den externa potentialen blir $v_{ext} = v_{iv}^{KS}$, där v_{iv}^{KS} kallas för Kohn-Sham-potentialen. Det nya systemet kan nu skrivas som en summa av funktionaler, likt ekvation (B.5)

$$F[n(\mathbf{r})] = T_{iv}[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{B.14})$$

med en ny Coulomb-växelverkan

$$U[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{B.15})$$

och kinetiskt energibidrag enligt ekvation (B.13). Den nya termen $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, vars index står för exchange-correlation, innehåller skillnaderna mellan $T - T_{iv}$ och $V_{ee} - U$. Detta innebär att felet av att byta system hamnar i en term som kan approximeras. Dessutom är denna term numeriskt liten jämfört med övriga termer i systemets totala energi. v_{iv}^{KS} väljs så att ekvation (B.11) blir identisk med ekvation (B.12) samt med $F[n(\mathbf{r})]$ enligt ekvation (B.14) det vill säga

$$\frac{\delta T_{iv}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{iv}^{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_{iv}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + \frac{\delta U[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.16})$$

vilket resulterar i

$$v_{iv}^{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta U[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.17})$$

Genom att nu använda samma villkor som i ekvation (B.8) och dessutom beskriva elektrontätheten enligt

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.18})$$

får man följande uttryck

$$\delta \left(E[n(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \right) = 0 \quad (\text{B.19})$$

med N stycken Lagrangemultiplikatorer ϵ_i . Efter lite beräkningar samt insättning av ekvation B.13, B.15, B.16 och B.17, fås uttrycket

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{iv}^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) - \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B.20})$$

vilket är samma uttryck som för en-elektron Schrödingerekvationen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{iv}^{KS} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.21})$$

där

$$\hat{f}_{iv}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{iv}^{KS} \quad (\text{B.22})$$

kallas för Kohn-Sham-operatorn. [8] Detta innebär att istället för att lösa Schrödingerekvationen för ett interagerande flerkroppssystem kan man nu istället lösa N stycken oberoende en-elektron Schrödingerekvationer med en annorlunda potential v_{iv}^{KS} . [6] [7]

Appendix C

Bidragsrapport

C.1 Ansvarsområden

När projektet började tog Sebastian, Christoffer och Fredrik ansvar för upplägg och skrivandet av planeringsrapport medan Benjamin lärde sig om programvara och datorkluster för att utföra beräkningarna samt hur man skulle visualisera resultaten. Sebastian och Christoffer tog gemensamt ansvar för att läsa in sig på den teori som ligger till grund för beräkningsmetoden medan Fredrik och Benjamin läste på om de strukturer som modellerades.

När väl modelleringen drog igång hade Fredrik och Benjamin ansvar för denna där Fredrik drog det större lasset.

C.2 Bidrag till problemlösning, syntes och analys

Gruppen har gemensamt försökt lösa problem som dykt upp på vägen. Samtliga har varit delaktiga och framåt i gruppens diskussioner, vilket har varit gynnsamt för projektets framskridande. Fredrik och Benjamin har haft huvudansvaret för själva modelleringen och Christoffer och Sebastian för själva litteraturstudien och övriga uppgifter. När respektive gruppering har fått problem togs detta med till de gemensamma mötena så att de kunde diskuteras i den stora gruppen. Mindre problem har dock lösts grupperingsvis, det vill säga två och två. Fredrik har varit mest framåt i projektet, vilket har genererat mycket av resultaten. Samtliga har varit delaktiga i de slutsatser som har dragits.

C.3 Huvudansvarig författare av avsnitt

Alla har varit med och diskuterat innehållet i de olika delarna.

- Inledning - Sebastian, Christoffer

- Teori: Täthetsfunktionalteori (DFT) - Sebastian
- Teori: Struktur och egenskaper hos grafenoxid - Fredrik
- Metod - Benjamin
- Resultat - Fredrik
- Diskussion - Fredrik
- Diskussion: Rimlighet för adsorption, Validitet - Benjamin, Fredrik
- Diskussion: Potentiell tillämpningsmetod f  r grafenoxid - Christoffer
- Slutsats - Benjamin, Christoffer
- Appendix A - Benjamin
- Appendix B - Sebastian