



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพการสะสมของอนุภาคนาโนของโลหะ

บนคาร์บอนนาโนทิวป์

(A Theoretical Investigation of Substrate-Enhanced Electroless Deposition of

Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes)

โดย

ดร.ชาญ อินทร์แท้

พฤษภาคม 2552

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพการสะสมของอนุภาคนาโนของโลหะ

บนคาร์บอนนาโนทิวป์

(A Theoretical Investigation of Substrate-Enhanced Electroless Deposition of
Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes)

คณะผู้วิจัย

ดร.ชาญ อินทร์แท้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา(สกอ.) และ

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สัญญาเลขที่ MRG5080253
 โครงการ การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพการสะสมของอนุภาคนาโนของ
 โลหะบนคาร์บอนนาโนทิวบ์
 ผู้วิจัย ดร.ชาญ อินทร์แท้
 นักวิจัยที่ปรึกษา ศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการดูดซับโลหะทองแดง เงินและทอง ที่อยู่ในรูปของอะตอม แคลไออน แอนไอออนและไดเมอร์บนผิวข้างของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดต่างๆ ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมร่วมกับแบบจำลองทางควอนตัมที่มีขนาดอะตอม 100 อะตอม เพื่อศึกษาตำแหน่งและรูปร่างของโลหะอะตอมและโลหะไดเมอร์ที่ถูกดูดซับบนผิวข้างของท่อนาโน ผลการศึกษาในครั้งนี้ได้ข้อมูลที่สอดคล้องกับงานวิจัยที่ศึกษาด้วยระเบียบวิธีขั้นสูง เมื่อเปรียบเทียบโลหะที่อยู่ในรูปต่างๆพบว่าโลหะแคลไออนจะเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ดีกว่าโลหะแอนไอออนและโลหะอะตอม โดยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะไปยังคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นปัจจัยสำคัญที่ช่วยให้เกิดอันตรกิริยาได้ดีในขณะที่แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะลดความแรงของการเกิดอันตรกิริยา การถ่ายโอนอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นนี้จะทำให้โลหะแสดงประจุบวกและคาร์บอนอะตอมของท่อนาโนแสดงประจุลบ จากพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้ทำให้ทราบว่าโลหะจะเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีตำหนิมากกว่าท่อที่ไม่มีตำหนิโดยเฉพาะตำหนิแบบวาแคนซีจะเกิดอันตรกิริยาที่แรงมาก นอกจากนี้ยังพบว่าพลังงานการดูดซับต่ออะตอมของโลหะมีค่าลดลงเมื่อจำนวนอะตอมของโลหะเพิ่มขึ้นเนื่องจากพลังงานยึดเหนี่ยวภายในระหว่างแต่ละอะตอมของโลหะมีค่ามากกว่าอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับคาร์บอนนาโนทิวบ์

คำสำคัญ โลหะ-คาร์บอนนาโนทิวบ์ การสะสมของโลหะ สโตน-เวลล์ วาแคนซี ไดเมอร์ไรเซชัน

Grant No. MRG5080253
 Title A Theoretical Investigation of Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes
 Researcher Dr.Chan Inntam
 Mentor Prof.Dr.Jumras Limtrakul

Abstract

The adsorption of neutral M, charged M and M_2 dimers ($M = \text{Cu, Ag, Au}$) on pristine SWNTs as well as on Stone-Wales and vacancy sites has been studied using a density functional theory at B3LYP level of calculation. The most favorable adsorption site and geometry relevant to atomic metal species and metal dimers were identified. Our results for neutral metal atom on the pristine and defective SWNTs agree very well with previous periodic calculations. The interaction of metal cations on SWNTs is stronger than that of metal anions and neutral metal atoms, respectively. This is mainly contributed by the transfer of electron density from metal species to the nanotubes, counteracted by the Pauli repulsion. Our results are in accordance with the Mulliken population analysis. The transfer of electron density induces positive charges of metal species as well as negative charges of carbon atoms of the nanotubes. As far as the adsorption energy is concerned, the metal species are likely to deposit on the defect site, particularly on vacancy site, rather than the pristine tube. We also found that the adsorption energy per atom decreases from metal atom to metal dimers in line with the fact that metal-metal cohesion dominates over metal-SWNTs interaction.

Keywords: Metal-carbon nanotubes, metal deposition, Stone-Wales, vacancy, dimerization

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยในโครงการนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) โดยความร่วมมือของมหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่สนับสนุนในด้านสถานที่และวัสดุต่างๆในการทำวิจัย คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยอุบลราชธานีที่สนับสนุนและให้โอกาสในการทำวิจัยครั้งนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศ.ดร. จำรัส ลิ้มตระกูล คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่เสียสละเวลารับเป็นนักวิจัยที่ปรึกษาในโครงการวิจัยนี้ ซึ่งช่วยสนับสนุน แนะนำเกี่ยวกับการทำงานวิจัย การแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นและให้กำลังใจในการทำงานวิจัยตลอดเวลา

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณบุคลากรในสังกัดคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ที่ช่วยสนับสนุนในการทำงานวิจัยในทุกๆด้านด้วยดี มา ณ ที่นี้ด้วย

ดร.ชาญ อินทร์แท้ม
หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

	หน้า
1. หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)	1
2. ผลการวิจัย	11
3. ผลลัพธ์ที่ได้ (output)	23
4. ภาคผนวก	24

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

1. ชื่อโครงการ

ภาษาไทย: การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพการสะสมของอนุภาคนาโนของโลหะบนคาร์บอนนาโนทิวบ์

ภาษาอังกฤษ: A Theoretical Investigation of Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes

2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

ดร.ชาญ อินทร์แท้ สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
โทรศัพท์ 045-353401-4 ต่อ 4108 หรือ 4114 โทรสาร 045-288379
มือถือ 084-642-0438

E-mail: scchanin@ubu.ac.th, inntam@gmail.com

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย Theoretical Study of Metal Nanoparticles Deposition on Carbon Nanotubes

4. ระยะเวลาดำเนินงาน 2 ปี 4 เดือน ตั้งแต่ 2 กรกฎาคม 2550 – 1 พฤศจิกายน 2552

5. ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

คาร์บอนนาโนทิวบ์ถูกค้นพบครั้งแรกโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย ในปี 1952 และเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางเมื่อ S.Iijima นักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นเผยแพร่ผลงานในปี 1991 โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นสารที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยสาขาต่างๆ จำนวนมาก เนื่องจากมีสมบัติเฉพาะตัวที่โดดเด่น เช่น

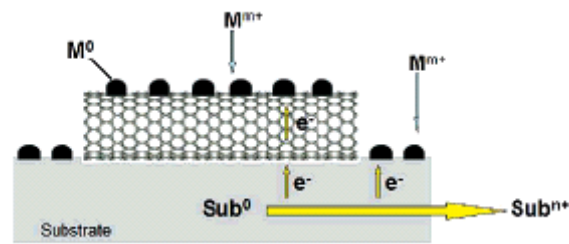
- มีพื้นที่ผิวมากและมีความเสถียรสูง
- มีแรงต้านความกดดันตามยาว (tensile strength) สูงถึง 63 GPa เนื่องจากพันธะของคาร์บอนแต่ละอะตอมในโครงสร้างเป็นแบบ sp^2 -hybridization จึงทำให้มีโครงสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์
- มีความแข็งแรงสูง มีสัมประสิทธิ์การยืดหยุ่น (elastic modulus) สูงคือประมาณ 1 TPa
- เป็นของแข็งที่มีความหนาแน่นต่ำ 1.3-1.4 g/m^3 จึงเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงจำเพาะ (specific strength) ดีที่สุดในจำนวนวัสดุที่รู้จักกันในปัจจุบัน
- มีสมบัติเป็นได้ทั้งโลหะ (metallic) และสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ในกรณีที่เป็นโลหะ คาร์บอนนาโนทิวบ์จะมีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามากกว่าโลหะทั่วไป เช่น ทองแดง เงิน ถึง 1,000 เท่า

- คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นตัวนำความร้อนที่ดีในทิศทางยาวแต่จะเป็นฉนวนในทิศทางที่ตั้งฉากกับท่อ โดยที่คาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถส่งผ่านความร้อนได้ถึง 6000 W/m/K ที่อุณหภูมิห้อง เทียบกับทองแดงซึ่งสามารถส่งผ่านได้ 385 W/m/K

จากสมบัติที่โดดเด่นและเป็นเอกลักษณ์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่กล่าวมานี้ทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีและอุตสาหกรรมด้านต่างๆ จำนวนมาก เช่น การเร่งปฏิกิริยา (catalysis) นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (nanoelectronics) วัสดุศาสตร์ (material) การนำส่งยา (drug delivery) ตัวตรวจวัดในร่างกาย (biological labeling and sensing) โฟโตนิกส์ (photonics) หน่วยเก็บข้อมูล (informative storage) เป็นต้น อย่างไรก็ตามการที่จะสามารถนำคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปใช้ได้อย่างเต็มประสิทธิภาพได้นั้นจะต้องมีการปรับปรุง ดัดแปลงหรือสร้างหมู่ฟังก์ชันที่มีความเฉพาะบนโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ให้เหมาะสมก่อนที่จะนำไปใช้งาน ตัวอย่างเช่น การนำคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปใช้เป็นตัวเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดโมเลกุลหนึ่งๆ จะต้องมีการผูกเชื่อมสารที่ว่องไวต่อโมเลกุลที่ต้องการตรวจจับไว้บนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ก่อน หรือการสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูงจะต้องมีการเชื่อมต่อหรือผสมกันระหว่างโครงสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์กับพอลิเมอร์เข้าด้วยกัน

การสร้างหมู่ฟังก์ชันบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยอนุภาคนาโนของโลหะ จัดว่าเป็นการเตรียมคาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ ที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางวิธีหนึ่ง โดยสามารถนำไปศึกษาการเชื่อมต่อกันของเกลียวคู่ของ DNA หรือการสะสมของไอออนโลหะบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ทั้งที่มีและไม่มีตัวรีดิวซ์อยู่รวมถึงสามารถศึกษาการสะสมแบบกายภาพและแบบเคมีบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ไม่มีพลังงานขวางกัน

อย่างไรก็ตามการสะสมของไอออนโลหะบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์มีข้อจำกัด เนื่องจากโลหะที่จะจับบนคาร์บอนนาโนทิวบ์นั้นจะต้องมีค่าศักย์รีดิวซ์สูงกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์เท่านั้น ทำให้ชนิดของโลหะที่จะเกิดเป็นอนุภาคนาโนสามารถมีได้ไม่กี่ชนิด โดยมีวิธีแก้ไขก็คือสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์บนตัวรองรับ (substrate) โลหะออกไซด์ คือ SiO_2 ซึ่งจะทำให้สามารถสร้างอนุภาคนาโนของโลหะชนิดต่างๆ ได้หลายชนิดมากกว่าเดิม อย่างไรก็ตามองค์ความรู้และกลไกเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดอนุภาคนาโนของโลหะเมื่อมีตัวรองรับ (substrate) อยู่ด้วยยังขาดแคลนและยังคลุมเคลืออยู่ รวมถึงอิทธิพลของตัวรองรับ (substrate) ที่มีต่อสมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์ของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังนั้นเพื่อให้รู้และเข้าใจเกี่ยวกับการเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดอนุภาคนาโนของโลหะเมื่อมีตัวรองรับ (substrate) อยู่ด้วย จึงต้องอาศัยการศึกษาเชิงทฤษฎีซึ่งจะช่วยลดค่าใช้จ่ายและเวลาในการศึกษาเพื่อสร้างองค์ความรู้เหล่านี้โดยจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์หรือเป็นพื้นฐานในการวิจัยด้านต่างๆต่อไป เช่น การสร้างอนุภาคนาโนของโลหะชนิดใหม่บนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ เพื่อการปรับปรุงสมบัติของคาร์บอนนาโนทิวบ์ให้เหมาะสมตามที่ต้องการ



รูปที่ 1 แสดงการสะสม (deposition) ของอนุภาคโลหะไอออนบนผิวด้านข้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยมีตัวรองรับ (substrate) ช่วยในการเพิ่มประสิทธิภาพการสะสมของอนุภาคโลหะไอออน

6. วัตถุประสงค์

- (7.1) เพื่อศึกษาหลักการเพิ่มประสิทธิภาพในการสะสม (deposition) ของไอออนของโลหะระดับนาโนบนผิวด้านข้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งทำให้ทราบและเข้าใจถึงขั้นตอน กระบวนการและตำแหน่งที่เหมาะสมที่หมู่ฟังก์ชันจะเกิดขึ้นของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังนั้นจึงสามารถเลือกสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งที่ต้องการได้
- (7.2) เพื่อศึกษาอันตรกิริยาของคาร์บอนนาโนทิวบ์กับโลหะไอออน
- (7.3) เพื่อสร้างองค์ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับการสะสม (deposition) ของไอออนโลหะต่างๆ คือ Cu, Ag และ Au และโลหะไดเมอร์ คือ Cu_2 , Ag_2 และ Au_2 บนผิวด้านข้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์

7. ระเบียบวิธีวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับการสะสม (deposition) ของไอออนโลหะบนผิวด้านข้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์โดยอาศัยระเบียบวิธีทางเคมีควอนตัมซึ่งอยู่ในรูปของสมการทางคณิตศาสตร์ และถูกจัดการให้อยู่ในรูปของโปรแกรมทางเคมีคำนวณเพื่อความสะดวกในการศึกษา โดยระเบียบวิธีที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆคือ Density Functional Theory (DFT) ซึ่งทำการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันแบบ B3LYP และอธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนด้วยในออร์บิทัลต่างด้วย เซตมูลฐาน (basis set) แบบ 6-31G(d,p) โดยขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ใช้ศึกษานั้นจะมีจำนวนคาร์บอนประมาณ 60-120 อะตอม ทั้งนี้ขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เหมาะสมจะต้องคำนวณหาออกมาให้ได้เสียก่อนในขั้นตอนแรก โดยเพื่อให้โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ดังนั้นวิธีดำเนินการวิจัยในโครงการนี้สามารถสรุปได้ดังนี้

- (8.1) ในขั้นตอนแรกเป็นการศึกษาเพื่อหาขนาดและโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เหมาะสมในการศึกษา โดยจะขนาดโครงสร้างที่ใช้จะต้องไม่ใหญ่จนเกินไปเนื่องจากจะใช้เวลา

ในการศึกษานานและมีขนาดเล็กที่สุดแต่ยังคงแสดงสมบัติต่างๆเหมือนคาร์บอนนาโนทิวบ์ขนาดใหญ่ไว้ได้

(8.2) หลังจากที่ได้ขนาดและจำนวนอะตอมที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 8.1 แล้วจะทำการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์กับโลหะอะตอมของ Cu Ag และ Au เพื่อให้ทราบตำแหน่งการดูดซับ สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบที่เกิดขึ้น โดยอาจจะหาโครงสร้างแบบคร่าวๆของระบบนี้ก่อนโดยใช้การคำนวณที่ระดับความถูกต้องไม่มากและใช้เวลาน้อย เช่น HF/3-21G หลังจากนั้นค่อยทำการศึกษาในระดับที่มีความถูกต้องที่น่าเชื่อถือต่อไป

(8.3) เพื่อที่จะเปรียบเทียบรูปแบบของโลหะที่มีต่อการสะสมของโลหะไอออนบนผิวคาร์บอนนาโนทิวบ์ ดังนั้นจึงต้องทำการศึกษาการดูดซับหรือการสะสม (deposition) ของโลหะแคตไอออน คือ Cu^+ Ag^+ และ Au^+ รวมถึง โลหะแอนไอออน คือ Cu^- Ag^- และ Au^- บนผิวข้างของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้มาจาก ขั้นตอนที่ 8.1 โดยในการศึกษาจะคำนวณที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) โดยจะได้ผลอยู่ในรูปของ พลังงานในการดูดซับ (Adsorption Energy) ของโลหะไอออนแต่ละชนิด

(8.4) ศึกษาแนวโน้มในการการสะสมของโลหะคลัสเตอร์ขนาดนาโนบนผิวคาร์บอนนาโนทิวบ์ โดยการศึกษาการดูดซับหรือการสะสม (deposition) ของโลหะไดเมอร์ คือ Cu_2 Ag_2 และ Au_2 บนผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ และในการศึกษาจะคำนวณสมบัติต่างๆ ที่ระดับ B3LYP/6-31G(d,p) โดยผลการศึกษาที่ได้จะอยู่ในรูปของพลังงานในการดูดซับ (Adsorption Energy) ของโลหะไอออนแต่ละชนิด รวมถึงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของระบบ

(8.5) รวบรวมและวิเคราะห์ผลที่ได้จากการศึกษาทั้งหมดและสรุปผล โดยเฉพาะการเปรียบเทียบพลังงานการดูดซับที่ได้จากขั้นตอนที่ 8.3 และ 8.4 เพื่อหาปัจจัยมีต่อการดูดซับและการรวมตัวของโลหะไอออน

ประวัตินักวิจัยที่ปรึกษา

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) ...ศ.ดร. จำรัส ลิ้มตระกูล.....

(ภาษาอังกฤษ) ...Prof.Dr.Jumras Limtrakul.....

เพศชาย.....อายุ...53 ปี.....

สถานภาพสมรส ☐ โสด ☒ สมรส

2. การทำงาน

ตำแหน่งปัจจุบัน (อาจารย์, ผศ., รศ., ศ.) ...ศาสตราจารย์ ระดับ 10.....

สถานที่ทำงานภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.....

จังหวัดกรุงเทพ.....รหัสไปรษณีย์10900.....

โทรศัพท์01-6926854.....โทรสาร02-9428900 ext. 324.....

e-mailfscijrl@ku.ac.th , Jumras.l@ku.ac.th.....

3. ที่อยู่ (ที่บ้าน)..... 99/16.....ตำบล...ตลาดบางเขน... อำเภอ...ดอนเมือง.....

จังหวัดกรุงเทพ.....รหัสไปรษณีย์10900.....

โทรศัพท์01-6926854.....โทรสาร02-9428900 ext. 324.....

e-mailfscijrl@ku.ac.th , Jumras.l@ku.ac.th.....

4. ประวัติการศึกษา

4.1 ปริญญาตรีสาขาเคมี.....สถาบัน...มหาวิทยาลัยขอนแก่น.....
ปีที่จบ.....2519.....

4.2 ปริญญาโทสาขาเคมีเชิงฟิสิกส์.....สถาบัน...มหาวิทยาลัยมหิดล.....
ปีที่จบ.....2523.....

4.3 ปริญญาเอกสาขาPhysical Chemistryสถาบัน.....University of Innsbruck
ปีที่จบ.....2527.....

4.4 Postdoctoral Catalysis University of Karlsruhe, Germany

5. สาขาวิชาที่เชี่ยวชาญ

1. Zeolite Chemistry and Catalysis
2. Physical Chemistry and Nanotechnology
3. Nanobiosystems and Nanoscale Applications

6. ผลงานวิจัย (ปี 2008-2009)

Titles	Journal Name	Year	Volume and Page number	Authors	Impact factor =
1. Structure and Dynamics of Water Confined in Single-Wall Nanotubes	<i>Journal of Physical Chemistry A</i>	2009	113(10) 2103-2108	Tanin Nanok, Nongnuch Artrith, Piboon Pantu, Philippe A. Bopp, Jumras Limtrakul	2.871
2. Effect of acidity on the formation of silica-chitosan hybrid materials and thermal conductive property	<i>Journal of Sol-Gel and Science Technology</i>	2009	51 (2) 146-152	Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul	Impact factor = 1.433
3. Potential energy surface and molecular dynamics simulation of gold(I) in liquid nitromethane	<i>Journal of Molecular Liquids</i>	2009	147 (1-2) 64-70	Natcha Injan, Tuende Megyes, Tamas Radnai, Imre Bako, Szabolcz Balint, Jumras Limtrakul, Daniel Spangberg, Micheal Probst	Impact factor = 1.188
4. Preparation and Characterization of Bis(mu-1,2-diaminoethane) cobalt(II) Hexavanadate: A Layered Polyoxovanadate Pillared by a Cobalt Coordination Complex	<i>Journal of Chemical Crystallography</i>	2009	39 (7) 525-529	Bunlawee Yotnoi, Jumras Limtrakul, Timothy Prior, Apinpus Rujiwatra	Impact factor = 0.574
5. Reaction Mechanisms of the Methylation of Ethene with Methanol and Dimethyl Ether over H-ZSM-5: An ONIOM Study	<i>Journal of Physical Chemistry C</i>	2009	113 (16) 6654-6662	Thana Maihom, Bundet Boekfa, Jakkrapan Sirijaraensre, Tanin Nanok, Micheal Probst, Jumras Limtrakul	Impact factor = 3.396
6. Application of a Crystallization Kinetics Model to Simulate the Effect of Operation Conditions on Crystal Profiles and Calibration Curves	<i>Journal of Polymer Science B – Polymer Physics</i>	2009	41 (9) 866-876	Siripon Anantawaraskul, Punawit Somnukguan-dee, Joao B.P. Soares, Jumras Limtrakul	Impact factor = 1.586
7. CoMFA and CoMSIA studies on a new series of xanthone derivatives against the oral human epidermoid carcinoma (KB) cancer cell line	<i>Monatshefte Chemie</i>	fur 2009	140 (3) 273-280-	Ketthip Suphavanich, Phornphimon Maitarad, Supa Hannongbua Pichit Sudta, Sunit Suksamrarn, Yuthana Tantirungrotechai, Jumras Limtrakul	Impact factor = 1.426
8. Effect of the acidic strength on the vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over the MFI zeolite: an embedded ONIOM study	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i>	2009	11 (3) 578-585	Akkapan Sirijaraensre, Jumras Limtrakul	Impact factor = 4.064
9. Stable nanoporous alkali halide polymorphs: a first principles bottom-up study	<i>Journal of Material Chemistry</i>	2008	18 (48) 5871-79	Winyoo Sangthong, Jumras Limtrakul, F. Illas, S.T. Bromley	Impact factor = 4.646

- | | | | | | |
|---|--|-------|---------------------|--|-----------------------|
| 10. Reversible Interconversion Behavior of Ag Species in AgHZSM-5: XRD, ¹ H MAS NMR, TPR, TPHE, and Catalytic Studies. | <i>Applied Catalysis, A: General</i> | 2008, | 345(1), 89-96. | Artit Ausavasukhi, Suratsawadee Suwannaran, Jumras Limtrakul and Tawan Sooknoi. | Impact factor = 3.166 |
| 11. Editorial Introduction to the Special Issue on Modeling in Chemical and Biological Engineering Sciences. | <i>Chemical Engineering Communications</i> | 2008, | 195(11), 1303-1304. | Jumras Limtrakul and Gregory Yablonsky | Impact factor = 0.450 |
| 12. Nanocavity Effects on N ₂ O Decomposition on Different Types of Fe-Zeolites (Fe-FER, Fe-BEA, Fe-ZSM-5 and Fe-FAU): A Combined Theoretical and Experimental Study | <i>Chemical Engineering Communications</i> | 2008, | 195: 11, 1477-1485. | Piboon Pantu, Bundet Boekfa, Boonruen Sunpetch and Jumras Limtrakul | Impact factor = 0.450 |
| 13. Calculation of Processes Relevant to Reactions between Nucleic Acids and Free Electrons | <i>Chemical Engineering Communications</i> | 2008, | 195: 11, 1371-1381. | Michael Probst, Natcha Injan, Stephan Denifl, Fabio Zappa, Ingo Mähr, Manuel Beikircher, Sylwia Ptasińska, Jumras Limtrakul, Tilman D. Märk and Paul Scheier | Impact factor = 0.450 |
| 14. Confinement Effects on Adsorption and Diffusion of Hexane in Nanoporous MCM-41 with Different Pore Sizes: A Molecular Dynamic Study | <i>Chemical Engineering Communications</i> | 2008, | 195: 11, 1486-1501. | Winyoo Sangthong, Michael Probst and Jumras Limtrakul | Impact factor = 0.450 |
| 15. Uniformity of Change in Porous Catalyst Activity During a Multi-Pulse TAP Experiment | <i>Chemical Engineering Communications</i> | 2008, | 195:11, 1305-1314. | Yupin Wongnuch, Phungphai Phanawadee, Korpong Hongsri and Jumras Limtrakul | Impact factor = 0.450 |
| 16. The Interaction of a Gold Atom with Carbon Nanohorn and Carbon Nanotube Tips and Their Complexes with a CO Molecule: A First Principle Calculation | <i>The European Physical Journal D</i> | 2008, | 48, 211-219. | Pipat Khongpracha, Michael Probst and Jumras Limtrakul | Impact factor = 1.515 |
| 17. Structures and Mechanisms of the Carbonyl-ene Reaction between MOF-11 Encapsulated Formaldehyde and propylene: An ONIOM Study | <i>Journal of Physical Chemistry C</i> | 2008, | 112, 10855–10861. | Saowapak Choomwattana, Thana Maihom, Pipat Khongpracha, Michael Probst and Jumras Limtrakul | Impact factor = 3.396 |
| 18. Structure and Electronic Properties of "DNA-Gold-Nanotube" Systems: A Quantum Chemical Analysis | <i>Journal of Molecular Graphics & Modelling</i> | 2008, | 26, (7), 1066-1075. | Panvipa Pannopard, Pipat Khongpracha, Michael Probst and Jumras Limtrakul | Impact factor = 1.932 |

- | | | | | | | | |
|-----|--|----------------|---|-------|-------------------------|--|-----------------------|
| 19. | Dissymmetric Nanotubes by Electrochemistry | Carbon Bipolar | <i>Nano Letters</i> | 2008, | 8, (2), 500-504. | Chompunuch Warakulwit, Thi Nguyen, Jerome Majimel, Marie-Helene Delville, Veronique Lapeyre, Patrick Garrigue, Valerie Ravaine, Jumras Limtrakul and Alexander Kuhn | Impact factor = 9.627 |
| 20. | Structure and Reaction Mechanism of Alkylation of Phenol with Methanol over H-FAU Zeolite: An ONIOM Study | | <i>Journal of Physical Chemistry C</i> | 2008, | 112, (2), 540-547. | Bavornpon Jansang, Tanin Nanok and Jumras Limtrakul | Impact factor = 3.396 |
| 21. | Metastable Dissociation of Anions Formed by Electron Attachment | | <i>ChemPhysChem</i> | 2008, | 9, (4), 607-611. | Fabio Zappa, Manuel Beikircher, Andreas Mauracher, Stephan Denifl, Michael Probst, Natcha Injan, Jumras Limtrakul, Arntraud Bacher, Olof Echt, Tilmann D. Maerk, Paul Scheier, Thomas A. Field and Karola Graupner | Impact factor = 3.502 |
| 22. | Crystal Structures, Thermogravimetric and Magnetic Properties of Four Organodiamine Templated Vanadium Oxide Frameworks: Influences of Diaminoalkane Templates | | <i>Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials</i> | 2008, | 18, (2), 253-263. | Thapanon Settheeworarit, Timothy J. Prior, Santi Meansiri, Jumras Limtrakul and Apinpus Rujiwatra | Impact factor = 1.000 |
| 23. | Synthesis of Bimodal Porous Silica from Rice Husk Ash via Sol-Gel Process using Chitosan as Template | | <i>Materials Letters</i> | 2008, | 62, (10-11), 1476-1479. | Thongthai Witoon, Metta Charoenpanich and Jumras Limtrakul | Impact factor = 1.625 |
| 24. | Controlled purification, solubilisation and cutting of carbon nanotubes using phosphomolybdic acid | | <i>Journal of Materials Chemistry</i> | 2008, | 18 (34) 4056-4061. | Chompunuch Warakulwit, Jérôme Majimel, Marie-Hélène Delville, Patrick Garrigue, Jumras Limtrakul and Alexander Kuhn | Impact factor = 4.34 |
| 25. | Theoretical Study on Structures and Reaction Mechanisms of Ethylene Oxide Hydration over H-ZSM-5: Ethylene Glycol Formation | | <i>Journal of Physical Chemistry C</i> | 2008, | 112 (33) 12914-12920 | Thana Maihom, Supawadee Namuangruk, Tanin Nanok and Jumras Limtrakul | Impact factor = 3.396 |
| 26. | On the Dynamical Instability of Packed-Bed Reactors in the Presence of Catalyst Deactivation | | <i>Computers and Chemical Engineering</i> | 2008, | 32(12), 2897-2902 | Attasak Jaree, Boonlerd Boonsomlanjit and Jumras Limtrakul | Impact factor = 1.238 |
| 27. | Interactions of Amino Acids with H-ZSM-5 Zeolite: An Embedded ONIOM Study | | <i>Journal of Molecular Structure</i> | 2008, | 889(1-3), 81-88. | Bundet Boekfa, Piboon Pantu and Jumras Limtrakul | Impact factor = 1.486 |

7. ผลงานวิชาการอื่น ๆ (เช่น Proceeding ตำรา ฯลฯ)

1. Warakulwit, C.; Bamrungsap, S.; Luksirikul, P.; Khongpracha, P.; **Limtrakul, J.** Diels-Alder cycloadditions of single-wall carbon nanotubes with electron-rich dienes
Nanoporous Materials 2005:823-828, Ed.A. Sayari and M. Jaroniec, Elsevier B. V., Amsterdam.
2. จารัส ลิ้มตระกูล 2530 เอกสารประกอบการสอนวิชาเคมีฟิสิกส์ I (403342)ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 180 หน้า

8. รางวัลที่เคยได้รับ (ด้านวิชาการโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เกี่ยวกับงานวิจัย)

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	หน่วยงานที่ให้
2532-2533	Humboldt Research Fellows	The Alexander von Humboldt Foundation
2537	รางวัลวิจัยดีเด่นสาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2538	รางวัลเมธีวิจัย สกว. ประจำปี 2538	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สกว.
2539	นักวิจัยที่มีผลงานยอดเยี่ยมของเมธีวิจัย สกว. ประจำปี 2539	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สกว.
2539	รางวัลผู้สร้างผลงานดีเด่น คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ประจำปี 2539	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2540-2547	รางวัลผู้สร้างผลงานดีเด่น คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2541	นักวิจัยดีเด่นแห่งชาติ สาขาเคมีและเภสัช ประจำปี 2541	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
2541	ผลงานวิจัยดีเด่นเนื่องในโอกาสครบรอบปีที่ 20 ของ สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2541	บุคคลตัวอย่างทางด้านวิชาการของ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2545	นักวิจัยดีเด่นคนแรกของคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2545	เมธีวิจัยอาวุโส จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สกว. ประจำปี 2545	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สกว.
2546	นักวิทยาศาสตร์ดีเด่นแห่งประเทศไทย ประจำปี 2546	มูลนิธิส่งเสริมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในพระบรมราชูปถัมภ์
2546	นักวิจัยที่มีผลงานวิจัยตีพิมพ์ ในวารสารมาตรฐานสากล	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

	สูงสุด ปี 2546 สาขา วิทยาศาสตร์กายภาพ และ วิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	
2548	นักวิจัยที่มีผลงานวิจัยตีพิมพ์ ในวารสารมาตรฐานสากล สูงสุด ปี 2548 สาขา วิทยาศาสตร์กายภาพ และ วิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
2548	เมธีวิจัยอาวุโส จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย สกว. ประจำปี 2548	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
2549	American Chemical Society's Petroleum Chemistry Division Awards (Spring, 2006 ACS Meeting in Atlanta, GA)	American Chemical Society, USA
2550	ศิษย์เก่าดีเด่น คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล	มหาวิทยาลัยมหิดล
2551	โครงการวิจัยดีเด่นของ สกว. ประจำปี 2551	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
2552	ทุน NSTDA Chair Professor	มูลนิธิสำนักงานทรัพย์สินส่วน พระมหากษัตริย์ โดยความร่วมมือกับ เครือซีเมนต์ไทย และสำนักงานพัฒนา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ผลการวิจัย

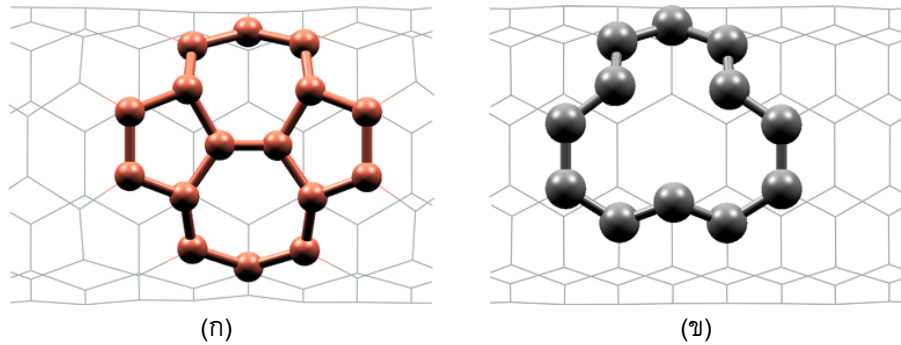
1. การดูดซับโลหะอะตอม

การวิจัยในตอนแรกนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาแบบจำลองทางควอนตัมที่เหมาะสมของคาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อใช้ศึกษาสมบัติทางเคมีต่างๆรวมถึงศึกษาอันตรกิริยาของอะตอมของโลหะและไอออนของโลหะกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วย ผลการวิจัยพบว่าแบบจำลองของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผืนเดี่ยวที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางอิเล็กทรอนิกส์นั้นควรมีจำนวนของคาร์บอนอย่างน้อย 80 อะตอมซึ่งเป็นแบบจำลองที่มีความเหมาะสมทั้งในแง่ของความถูกต้อง น่าเชื่อถือของผลที่ได้และเวลาที่ใช้ในการคำนวณสมบัติต่างๆของระบบไม่มากจนเกินไป จากการศึกษาการดูดซับอะตอมทองแดงนั้นพบว่าอะตอมของทองแดงจะถูกดูดซับที่ตำแหน่งบริเวณผิวด้านนอกของท่อคาร์บอนโดยจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมคาร์บอนของท่อนาโนทิวบ์จำนวน 3 อะตอมด้วยกันและมีพลังงานการดูดซับที่ได้จากการคำนวณเป็น $-40.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ซึ่งจะเสถียรกว่าการดูดซับที่ตำแหน่งระหว่างพันธะ (bridge site) และภายในท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งมีพลังงานการดูดซับเพียง $-34.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ และ $-22 \text{ kcal mol}^{-1}$ ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการดูดซับแคตไอออนของทองแดงพบว่ามีผลเสถียรในการดูดซับมากกว่าการดูดซับของอะตอมโดยมีค่าพลังงานการดูดซับที่มากกว่าของอะตอมถึง 2 เท่า โดยแคตไอออนจะถูกดูดซับไว้ตรงกึ่งกลางของวงแหวนเหลี่ยมบริเวณผิวข้างของท่อซึ่งจะเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนถึง 4 อะตอมจึงทำให้มีพลังงานที่เสถียรมากกว่านั่นเอง

สำหรับการดูดซับอะตอมโลหะบนผิวข้างของแบบจำลองท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ขนาด 80 อะตอมที่ปิดปลายเปิดทั้งสองข้างด้วยอะตอมไฮโดรเจนทั้งหมด 20 อะตอม ($\text{C}_{80}\text{H}_{20}$) ชนิดที่มีตำแหน่งแบบ Stone-Wales (SW) และแบบ Vacancy นั้น พบว่าการดูดซับอะตอมทองแดงบนโครงสร้างแบบ Stone-Wales อะตอมของทองแดงจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมคาร์บอนบนผิวข้างของท่อนาโนทิวบ์ 2 อะตอมของโครงสร้างที่เป็นแบบ 7 เหลี่ยมด้วยระยะ 196 และ 199 พิโกเมตร และคำนวณพลังงานในการดูดซับของอะตอมทองแดงได้เท่ากับ $-58.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ส่วนการดูดซับบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีตำแหน่งแบบ vacancy นั้น อะตอมของทองแดงจะถูกดูดซับบนผิวข้างของท่อบริเวณเดียวกันกับตำแหน่งอะตอมคาร์บอนที่หายไปจากผิวของท่อดังกล่าว และจะเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนอะตอมที่อยู่ใกล้เคียง 3 อะตอมด้วยระยะทางระหว่างทองแดงกับคาร์บอน 183 184 และ 190 พิโกเมตร นอกจากนี้จากพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้นั้นพบว่าสารประกอบที่เกิดขึ้นในระบบนี้มีพลังงานเสถียรมากที่สุดคือ $-145.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ซึ่งเสถียรกว่าการดูดซับบนผิวข้างแบบที่ไม่มีตำแหน่งและตำแหน่งแบบ Stone-Wales ถึง 106 และ 88 kcal mol^{-1} ตามลำดับ

จากการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของแบบจำลองทางโครงสร้างคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีขนาดต่างๆ คือ $\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ $\text{C}_{60}\text{H}_{20}$ $\text{C}_{80}\text{H}_{20}$ และ $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ พบว่าความยาวพันธะของคาร์บอน-คาร์บอน ของแบบจำลองทั้ง 4 ชนิดอยู่ระหว่าง 136-146 นาโนเมตร ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ระหว่างพันธะคาร์บอน-คาร์บอนแบบพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ของโครงสร้างของคาร์บอนโดยทั่วไป สำหรับช่องว่างของระดับพลังงาน (Energy gap) จะขึ้นอยู่กับขนาดของแบบจำลองที่ใช้โดยที่

แบบจำลองที่มีขนาดตั้งแต่ $C_{80}H_{20}$ ขึ้นไปจะมีค่าช่องว่างพลังงานที่ค่าใกล้เคียงกับแบบจำลองที่มีขนาดใหญ่มาก ดังนั้นในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางเคมีของคาร์บอนนาโนทิวบ์ ในกรณีนี้คือการเกิดอันตรกิริยากับอะตอมของโลหะจึงเลือกใช้แบบจำลองขนาด $C_{80}H_{20}$ ซึ่งมีสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของท่อที่คล้ายคลึงกับแบบจำลองที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่และสามารถให้ผลการศึกษาที่มีความถูกต้องในระดับเดียวกันแต่ใช้เวลาในการศึกษาน้อยกว่า



รูปที่ 1. แบบจำลองทางควอนตัมของคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบ (5,5) ขนาด $C_{80}H_{20}$ ที่มีตำแหน่งบนผิวข้างแบบต่างๆ (ก) แบบ Stone-Wales (SW) (ข) แบบ Vacancy

ในตารางที่ 1 จะแสดงการดูดซับอะตอมของทองแดง ณ ตำแหน่งต่างๆบนผิวข้างของแบบจำลองคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยว ($C_{80}H_{20}$) โดยตำแหน่งที่ศึกษามี 4 ตำแหน่งที่ต่างกัน (Three-fold site, bridge site, On-top site) จากค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้พบว่าอะตอมของทองแดงจะถูกดูดซับที่ตำแหน่ง Three-fold บนผิวด้านนอกของท่อคาร์บอนเนื่องจากมีพลังงานที่เสถียรที่สุดคือ $-40.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ เมื่อเทียบกับตำแหน่ง bridge site ($-34.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) และตำแหน่งภายในท่อ ($-22 \text{ kcal mol}^{-1}$) นอกจากนี้ยังไม่พบการดูดซับอะตอมทองแดงเหนืออะตอมคาร์บอน (On-top site) ของท่อนาโนเนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวไม่เสถียร สำหรับการดูดซับแคตไอออนของทองแดงนั้นพบว่า

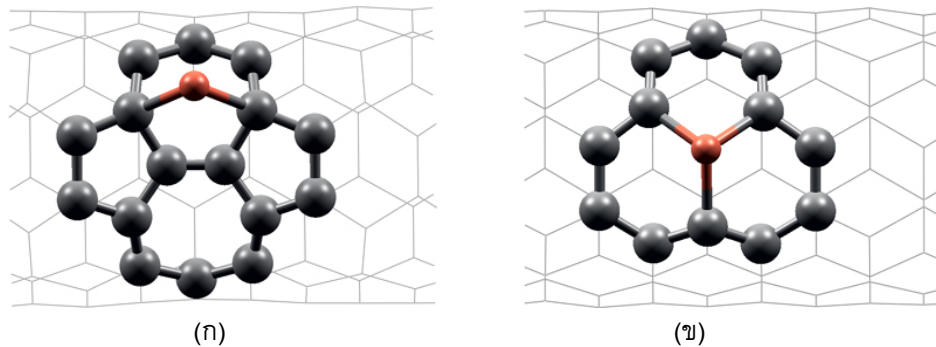
ตาราง 1. การดูดซับอะตอมทองแดงที่ตำแหน่งต่างๆบนผิวข้างของ (5,5) SWCNT ขนาด $C_{80}H_{20}$ ($Cu-C_{80}H_{20}$) ที่ศึกษาด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p): $r(Cu-C)$ — ระยะทางระหว่างทองแดงกับอะตอมคาร์บอนของแบบจำลอง; BE (Binding Energy) — พลังงานการดูดซับอะตอมทองแดง

	Adsorption site				
	Three-fold	Bridge	Three-fold ^a	Top ^b	Four-fold
Total Charge, <i>e</i>	0	0	0	-	+1
State	Doublet	Doublet	Doublet	-	Singlet
$r(Cu-C)$, pm	205, 202, 212,	196, 196	202, 213, 222	-	212, 212, 213, 213
BE (kcal mol^{-1})	-40.0	-34.9	-22.6	-	-132.3

^a Cu atom located inside the SWNTs

^b Optimized structure was not found

มีค่าพลังงานการดูดซับที่เสถียรกว่าการดูดซับของอะตอมทองแดงที่เป็นกลางถึงกว่า 2 เท่า โดยแคตไอออนจะถูกดูดซับไว้ตรงกึ่งกลางของวงแหวนเหลี่ยมบริเวณผิวข้างของท่อซึ่งจะเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอน 4 อะตอมจึงทำให้มีพลังงานที่เสถียรกว่า คือมีค่า $-132.3 \text{ kcal mol}^{-1}$



รูปที่ 2. โครงสร้างของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง Cu กับ แบบจำลองทางควอนตัม $\text{C}_{80}\text{H}_{20}$ ที่มีตำหนิบนผิวข้างแบบต่างๆ (ก) Cu- $\text{C}_{80}\text{H}_{20}$ (Stone-Wales (SW)) (ข) Cu- $\text{C}_{79}\text{H}_{20}$ (Vacancy)

นอกจากนี้ยังศึกษาดูดซับอะตอมโลหะบนผิวข้างของแบบจำลอง $\text{C}_{80}\text{H}_{20}$ ที่มีตำหนิ โดยโครงสร้างของท่อคาร์บอนที่มีตำหนิแบบ Stone-Wales(SW) และแบบ Vacancy นั้นแสดงในรูปที่ 1 และจะถูกนำมาศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นกับอะตอมของโลหะ จากผลการศึกษาที่ได้พบว่าสารประกอบ Cu- $\text{C}_{80}\text{H}_{20}$ จะมีโครงสร้างที่เสถียรดังแสดงในรูปที่ 2 โดยในโครงสร้างแบบ Stone-Wales นั้นอะตอมของทองแดงจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมคาร์บอน 2 อะตอม ด้วยระยะห่าง 196 และ 199 พิโกเมตร และมีพลังงานในการดูดซับ $-58.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ซึ่งมีค่าเสถียรมากกว่าการดูดซับบนผิวที่ไม่มีตำหนิที่ศึกษาในตอนแรก 18 kcal mol^{-1} สำหรับคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีตำหนิแบบ vacancy นั้นจะเกิดจากคาร์บอนอะตอมบริเวณด้านข้างท่อหายไป 1 อะตอมทำให้ผิวข้างของท่อนั้นเปิดออก เมื่อเกิดอันตร

ตาราง 2. ตัวแปรทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง Cu กับ แบบจำลองทางควอนตัม $\text{C}_{80}\text{H}_{20}$ ที่มีตำหนิบนผิวข้างแบบต่างๆ ซึ่งศึกษาด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31G(d,p): $r(\text{Cu-C})$ — ระยะทางระหว่างทองแดงกับอะตอมคาร์บอนของแบบจำลอง; BE (Binding Energy) — พลังงานการดูดซับอะตอมทองแดง

Parameters	Pristine SWCNT	Defective SWCNT	
	$\text{C}_{80}\text{H}_{20}$	Stone-Wales ($\text{C}_{80}\text{H}_{20}$)	Vacancy ($\text{C}_{79}\text{H}_{20}$)
$r(\text{Cu-C}), \text{ pm}$	205, 202, 212	196, 199	183, 184, 190
BE	-40.0	-58.3	-145.8

กิริยากับอะตอมทองแดงแล้ว อะตอมของทองแดงจะถูกดูดซับอยู่บริเวณเดียวกันกับอะตอมคาร์บอนที่หายไป ซึ่งระยะทางระหว่างทองแดงกับคาร์บอนนั้นมีค่า 183 184 และ 190 พิโกเมตร นอกจากนี้จากพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้นั้นพบว่ามีค่าเสถียรมากที่สุดคือ $-145.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ซึ่งเสถียรกว่าการดูดซับบนผิวข้างที่ไม่มีตำหนิและมีตำหนิแบบ Stone-Wales ถึง 106 และ 88 kcal mol^{-1} ตามลำดับ ตัวแปรอื่นๆที่น่าสนใจของสารประกอบที่เกิดจากการดูดซับแสดงในตารางที่ 2

2. การศึกษาการดูดซับโลหะทองแดง เงินและทอง บนแบบจำลองท่อคาร์บอนขนาด $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$

1) การดูดซับอะตอมโลหะทองแดง เงินและทอง

นอกจากแบบจำลองขนาดของท่อคาร์บอนขนาด 80 อะตอมแล้วยังได้ใช้แบบจำลองขนาดใหญ่ขึ้นคือขนาด 100 อะตอม ($\text{C}_{100}\text{H}_{20}$) ในการศึกษาด้วยและนอกจากนี้ได้ทำการศึกษาอันตรกิริยาของอะตอมเงินและอะตอมทองนอกจากอะตอมทองแดงอีกด้วย โดยแบบจำลองที่ใช้ในการศึกษานั้นมีทั้งแบบที่ไม่มีตำหนิ ($\text{C}_{100}\text{H}_{20}$) และมีตำหนิแบบ stone-wales ($\text{C}_{100}\text{H}_{20}$) และ vacancy ($\text{C}_{99}\text{H}_{20}$) ด้วย โดยผลที่ได้แสดงในตารางที่ 3

ตาราง 3. ตัวแปรทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง อะตอมโลหะกับแบบจำลองทางควอนตัม $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ ชนิดต่างๆ

	Metal	Pristine SWNTs	Defective SWNTs	
		$\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ cluster	Stone-Wales ($\text{C}_{100}\text{H}_{20}$)	Vacancy ($\text{C}_{99}\text{H}_{20}$)
$r(\text{M}-\text{C}_{\text{sur}})^a$	Cu	203.6, 206.2, 210.5	196.7, 199.0	183.2, 185.7, 190.0
	Ag	345.3, 363.6, 365.4	240.5	212.0, 220.6, 220.8
	Au	273.5	218.5	200.6, 204.1, 210.7
$q(e)^b$	Cu	0.27 (-0.34, -0.31, 0.09)	0.46 (-0.44, -0.43)	0.48 (-0.23, -0.33, -0.28)
	Ag	-0.06 (0.01, 0.01)	0.00 (-0.31)	0.29 (-0.20, -0.19, -0.22)
	Au	-0.22 (-0.14, 0.06, 0.05)	-0.10 (-0.46)	0.58 (-0.36, -0.36, -0.34)
E_{ads}	Cu	-40.9	-53.8	-131.3
	Ag	-0.5	-4.0	-10.8
	Au	-4.0	-15.0	-26.3

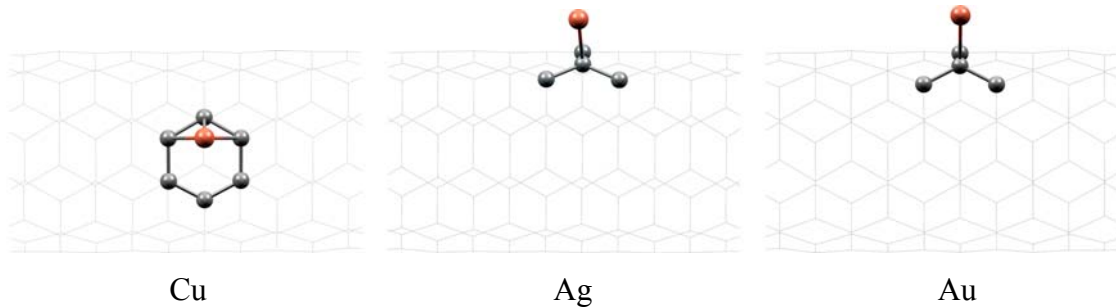
ในการดูดซับบนแบบจำลองท่อคาร์บอน $C_{100}H_{20}$ พบว่า ทองแดงและเงินมีแนวโน้มที่จะถูกดูดซับบนตำแหน่งระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน (bridge site) ในขณะที่อะตอมทองจะเป็นตำแหน่งเหนืออะตอมของคาร์บอน (on-top site) โดยที่อะตอมของทองแดงนั้นจะเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนอะตอมของท่อที่แข็งแรงกว่าอะตอมของเงินและทองโดยจะเห็นได้จากความยาวพันธะระหว่าง Cu-C จะสั้นกว่าความยาวพันธะ Ag-C และ Au-C ซึ่งพันธะ Cu-C ยาว 204-211 พิโกเมตร ส่วนพันธะของ Ag-C และ Au-C ยาว 345-365 และ 274 พิโกเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้พลังงานการดูดซับของอะตอมที่คำนวณได้ก็ช่วยยืนยันผลดังกล่าวโดยพลังงานการดูดซับของทองแดง เงิน ทอง มีค่าเท่ากับ -40.9 -0.5 และ -4.0 kcal mol⁻¹ ตามลำดับ ความแรงของอันตรกิริยาที่แตกต่างกันนี้มาจากความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างท่อคาร์บอนและโลหะอะตอมที่แตกต่างกัน ในกรณีของทองแดงอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ไปยังท่อคาร์บอนได้ดีทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันที่แรงและอะตอมทองแดงแสดงประจุบวก (+0.27) ส่วนอะตอมของเงินและทองนั้นอิเล็กตรอนจะถ่ายโอนระหว่างกันน้อยกว่าจึงทำให้อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นอ่อนตามไปด้วย นอกจากนี้แรงผลักรันของอิเล็กตรอน (Pauli repulsion) ก็มีผลต่ออันตรกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย โลหะที่ขนาดอะตอมมีขนาดใหญ่ เช่น เงิน ทอง แรงผลักรันของอิเล็กตรอนของโลหะอะตอมกับท่อคาร์บอนก็จะมากตามไปด้วยจึงทำให้การดูดซับเกิดได้ไม่ดีเมื่อเทียบกับอะตอมที่มีขนาดเล็ก เช่น ทองแดง เป็นต้น

เมื่อเปรียบเทียบการดูดซับบนท่อคาร์บอนที่มีตำหนินั้นพบว่า การดูดซับของโลหะบนท่อคาร์บอนแบบ Stone-Wales และ vacancy จะมีความเสถียรมากกว่าการดูดซับบนท่อคาร์บอนที่ไม่มีตำหนิ โดยความยาวพันธะที่เกิดขึ้นก็จะสั้นกว่าและพลังงานในการดูดซับของโลหะอะตอมก็จะเสถียรมากกว่า ซึ่งกรณีของท่อคาร์บอนแบบ Stone-Wales อะตอมทองแดงมีพลังงานการดูดซับเท่ากับ -53.8 กิโลแคลอรีต่อโมล ส่วนในกรณีของ เงินและทองก็เสถียรขึ้นเช่นกันคือมีค่า -4.0 และ -15.0 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ สำหรับการดูดซับบน vacancy site นั้นพบว่ามีเสถียรมากที่สุด เนื่องจากอะตอมของโลหะสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของท่อคาร์บอนในตำแหน่งเดิมของคาร์บอนที่หายไปและเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนที่อยู่รอบๆ ได้อย่างแข็งแรง ดังแสดงในรูปที่ 3 จากโครงสร้างที่เสถียรพบว่าความยาวพันธะของ Cu-C_{sur} มีค่า 183.2, 185.7 และ 190.0 พิโกเมตร ซึ่งสั้นกว่าความยาวของ Au-C_{sur} (200.6, 204.1 และ 210.7 พิโกเมตร) และความยาวของ Ag-C_{sur} (212.0, 220.6 และ 220.8 พิโกเมตร) นอกจากนี้พลังงานการดูดซับของอะตอม ทองแดง เงินและทองมีค่าเท่ากับ -131.3, -26.3, -10.8 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับซึ่งมีค่ามากกว่าการดูดซับบนตำหนิแบบ Stone-Wales ถึงกว่าสองเท่า

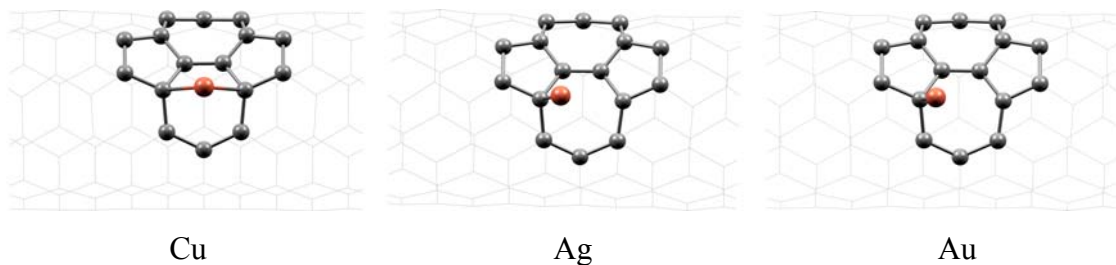
2) การดูดซับแคตไอออนและแอนไอออนของทองแดง เงินและทอง

นอกจากการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของโลหะกับคาร์บอนนาโนทิวแล้ว ยังได้ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนและแอนไอออนของโลหะเหล่านี้คือ ทองแดง เงินและทองกับท่อนาโนดังกล่าวด้วย โดยผลการศึกษาที่ได้แสดงอยู่ในตารางที่ 4 และ ตารางที่ 5 จากผลการทดลองดังกล่าวจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าอันตรกิริยาระหว่างแคตไอออนและแอนไอออนจะแข็งแรงกว่าของอะตอมที่เป็นกลางที่ได้ศึกษาก่อนหน้านี้

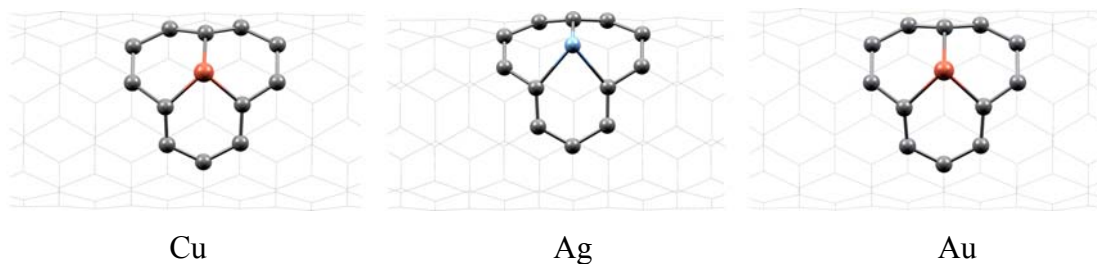
(ก) Pristine $C_{100}H_{20}$



(ข) Stone-Wales $C_{100}H_{20}$



(ค) Vacancy $C_{99}H_{20}$



รูปที่ 3. โครงสร้างของโลหะ (Cu Ag และ Au) ที่ดูดซับบนท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดต่างๆ

โครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จะคล้ายกันกับโครงสร้างของโลหะอะตอมกับท่อคาร์บอนที่ศึกษาในตอนที่แล้ว ยกเว้นในกรณีของไอออนของเงินและทองซึ่งจะเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับอะตอมคาร์บอน 1 อะตอม ในกรณีของทองแดงแคตไอออนจะเกิดอันตรกิริยากับอะตอมคาร์บอน 3 อะตอม ด้วยความยาวพันธะ 200.5 202.5 และ 205.9 พิโกเมตร ซึ่งมีการคายพลังงานออกมาสู่ระบบหลังการดูดซับ 130.8 กิโลแคลอรีต่อโมล ในขณะที่ความยาวพันธะและพลังงานการดูดซับของระบบที่เป็นแคตไอออนเงินและทองจะมีค่า 239.5 221.4 พิโกเมตร และ 62.3 102.8 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ

ในการดูดซับบนท่อคาร์บอนที่มีตำหนิแบบ SW อันตรกิริยาระหว่างโลหะไอออนและท่อคาร์บอนจะเกิดได้ดีกว่าเดิมโดยจะเห็นได้จากระยะห่างระหว่างโลหะและอะตอมคาร์บอนจะอยู่ใกล้กันมากขึ้นคือ 196.6 และ 198.3 พิโกเมตรในกรณีของทองแดง นอกจากนี้พลังงานที่คายออกในระหว่างการดูดซับก็จะมีค่ามากด้วยคือ 154.4 76.0 และ 121.5 กิโลแคลอรีต่อโมล สำหรับ Cu^+ Ag^+ และ Au^+ ตามลำดับ นอกจากนี้การดูดซับบนท่อคาร์บอนที่มีตำหนิแบบ vacancy นั้นอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นจะแข็งแกร่งที่สุดโดยจะเห็นได้จากระยะห่างระหว่างโลหะและอะตอมคาร์บอนจะลดลงเป็นระยะ 17 27 และ 17 พิโกเมตรในกรณีของ Cu^+ Ag^+ และ Au^+ พลังงานที่คายออกในระหว่างการดูดซับก็จะมีค่าเป็น 210.0 71.3 และ 128.4 กิโลแคลอรีต่อโมล ตามลำดับ

สำหรับอันตรกิริยาของแอนไอออนของโลหะทั้งสามชนิดกับคาร์บอนนาโนทิวป์แบบต่างๆนั้นจากการศึกษาพบว่าแนวโน้มของอันตรกิริยาระหว่างโลหะแอนไอออนและท่อคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะมีแนวโน้มคล้ายกับผลของแคตไอออนคือ การดูดซับบนตำหนิแบบ vacancy จะแข็งแกร่งที่สุด รองลงไปเป็นตำหนิแบบ SW และแบบไม่มีตำหนิตามลำดับ อย่างไรก็ตามอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในกรณีของแอนไอออนนี้จะอ่อนกว่าในระบบของแคตไอออนแต่จะแข็งแกร่งกว่าในระบบของโลหะที่เป็นกลาง ทั้งนี้เนื่องมาจากความตำแหน่งและจำนวนของคาร์บอนอะตอมของท่อนาโนที่แตกต่างกัน รวมถึงความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของโลหะกับท่อคาร์บอนซึ่งส่งผลต่ออันตรกิริยาที่เกิดขึ้น ผลการศึกษาที่ได้เกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานถูกรวบรวมและแสดงในตารางที่ 5

ตาราง 4. ตัวแปรทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะแคตไอออนกับแบบจำลองทางควอนตัม $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ ชนิดต่างๆ

	Metal	Pristine SWNTs	Defective SWNTs	
		$\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ cluster	Stone-Wales ($\text{C}_{100}\text{H}_{20}$)	Vacancy ($\text{C}_{99}\text{H}_{20}$)
$r(\text{M}-\text{C}_{\text{sur}})^a$	Cu^+	200.5,202.5,205.9	196.6, 198.3	183.6, 183.8, 189.9
	Ag^+	239.5,278.7	229.1	209.4, 210.1, 217.3
	Au^+	221.4	214.1	200.7, 201.2, 209.5
$q(e)^b$	Cu^+	0.65 (-0.35,-0.34,0.09)	0.58 (-0.45, -0.45)	0.54 (-0.25,-0.26,-0.32)
	Ag^+	0.30 (-0.34)	0.26 (-0.39)	0.39 (-0.22,-0.28,-0.33)
	Au^+	0.05 (-0.48)	0.08 (-0.50)	0.68 (-0.36,-0.36,-0.37)
E_{ads}	Cu^+	-130.8	-154.4	-210.0
	Ag^+	-62.3	-76.0	-71.3
	Au^+	-102.8	-121.5	-128.4

ตาราง 5. ตัวแปรทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะแอนด์ไอออนกับแบบจำลองทางควอนตัม $C_{100}H_{20}$ ชนิดต่างๆ

	Metal	Pristine SWNTs	Defective SWNTs	
		$C_{100}H_{20}$ cluster	Stone-Wales ($C_{100}H_{20}$)	Vacancy ($C_{99}H_{20}$)
$r(M-C)^a$	Cu^-	195.1, 195.1	196.7, 199.8	181.3, 184.4, 189.9,
	Ag^-	343.0, 359.0	236.6	211.8, 217.2, 220.2
	Au^-	241.4	222.9	200.5, 203.0, 211.7
$q(e)^b$	Cu^-	0.18 (-0.28, -0.28)	0.36 (-0.42, -0.41)	0.37 (-0.25, -0.26, -0.32)
	Ag^-	-0.36 (0.02, 0.02)	-0.13 (-0.31)	0.14 (-0.19, -0.20, -0.24)
	Au^-	-0.48 (-0.26)	-0.28 (-0.41)	0.43 (-0.38, -0.33, -0.36)
E_{ads}	Cu^-	-104.4	-128.2	-209.9
	Ag^-	-15.8	-24.4	-39.1
	Au^-	-8.7	-17.3	-32.3

3) การดูดซับโมเลกุลอะตอมคู่ของทองแดง เงินและทอง

นอกจากการศึกษอันตรกิริยาของอะตอมของโลหะแล้ว การดูดซับของโลหะไดเมอร์หรือโลหะอะตอมคู่คือ Cu_2 , Ag_2 และ Au_2 บนท่อคาร์บอนที่มีและไม่มีตำหนินั้นก็ได้ทำการศึกษาเช่นกัน เพื่อหาความสัมพันธ์และแนวโน้มในการรวมตัวของโลหะอะตอมเป็นโลหะคลัสเตอร์ในกระบวนการต่อไป โดยอันตรกิริยาระหว่างโลหะไดเมอร์และท่อคาร์บอนนั้นจะศึกษาบนแบบจำลองชนิดเดิมคือ $C_{100}H_{20}$ สำหรับท่อคาร์บอนที่ไม่มีตำหนิและมีตำหนิแบบ SW ส่วนแบบจำลอง $C_{99}H_{20}$ จะใช้แทนท่อคาร์บอนที่มีตำหนิแบบ vacancy โดยผลการศึกษาที่ได้แสดงดังตารางที่ 6 และ ตารางที่ 7 โดยในแต่ละระบบจะศึกษารูปแบบการดูดซับของโลหะไดเมอร์ 2 แบบ (แบบ A และแบบ B) ซึ่งการจัดเรียงไดเมอร์จะแตกต่างกันคือ ในแบบแรกโลหะไดเมอร์จะอยู่ในลักษณะขนานกันกับท่อคาร์บอน ส่วนในแบบที่สองโลหะไดเมอร์จะจัดตัวตั้งฉากกับท่อคาร์บอน จากการศึกษาพบว่าโลหะไดเมอร์จะจัดตัวในทิศทางที่ขนานกับท่อซึ่งจะเกิดอันตรกิริยากับท่อคาร์บอนได้ดีกว่าการจัดเรียงตัวในทิศทางตั้งฉาก ซึ่งพลังงานที่คายออกในระหว่างการดูดซับไดเมอร์จะมีค่าเท่ากับ 35.4 และ 26.6 กิโลแคลอรีต่อโมล สำหรับ Cu_2 สำหรับแบบ A และแบบ B ตามลำดับ นอกจากนี้แล้วการดูดซับบนท่อคาร์บอนจะทำให้โครงสร้างของโลหะไดเมอร์เปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะความยาวพันธะโดยความยาวพันธะ Cu-Cu ยึดออกเป็น 219.7 พิโกเมตรเมื่อเทียบกับความยาวของ Cu-Cu ในสถานะแก๊สคือ 202.4 พิโกเมตร ทั้งนี้เนื่องมาจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ ๆ อะตอมทองแดงลดลงเพราะเกิดอันตรกิริยากับท่อคาร์บอนจึงทำให้พันธะภายในของ Cu_2 อ่อนลงด้วย

ในกรณีของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีตำหนิก็ได้ผลในทิศทางเดียวกันคือ โลหะไคเมอร์จะจัดตัวในทิศทางที่ขนานกับท่อซึ่งจะเกิดอันตรกิริยาได้ดีที่สุดเพราะอะตอมของโลหะสามารถเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนอะตอมของท่อนาโนได้ทั้งสองอะตอม โดยพลังงานที่คายออกในระหว่างการดูดซับไคเมอร์จะมีค่ามากกว่าท่อคาร์บอนที่ไม่มีตำหนิคือมีพลังงานการดูดซับเท่ากับ 46.0 และ 30.7 กิโลแคลอรีต่อโมลสำหรับ Cu_2 บนท่อคาร์บอนแบบ SW และ 79.1 กิโลแคลอรีต่อโมลสำหรับ Cu_2 บนท่อคาร์บอนแบบ vacancy ส่วนพลังงานการดูดซับของ Ag_2 มีค่า 3.8 และ 10.8 กิโลแคลอรีต่อโมลบนท่อคาร์บอนแบบ SW และ vacancy ตามลำดับ และ Au_2 คำนวณพลังงานได้เป็น 10.6 และ 28.2 กิโลแคลอรีต่อโมล ซึ่งจะเห็นว่าเกิดอันตรกิริยาที่แรงจึงส่งผลให้ความยาวพันธะของไคเมอร์ยืดออกมากถึง 19 พิโกเมตรเมื่อเทียบกับความยาวของไคเมอร์ในสถานะแก๊ส

อย่างไรก็ตามในบางกรณีไม่สามารถหาโครงสร้างที่เสถียรของสารประกอบที่เกิดจากการดูดซับได้ เนื่องจากโครงสร้างไม่เสถียร เช่น การดูดซับของ Ag_2 และ Au_2 ในทิศทางที่ขนานกับกับท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์ (แบบ B) ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากการผลักกันของอิเล็กตรอนของโลหะเงินหรือทองกับอิเล็กตรอนของท่อคาร์บอน ที่เรียกว่า Pauli repulsion จึงทำให้ระบบไม่เสถียรโดยการผลักกันของอิเล็กตรอนแบบนี้จะแสดงผลที่ชัดเจนในระบบที่อะตอมมีขนาดใหญ่และมีอิเล็กตรอนจำนวนมาก เช่น กลุ่มของโลหะทรานซิชันแถวที่ 4 และ แถวที่ 5 เป็นต้น ส่วนโลหะที่มีขนาดเล็กเช่น ทองแดงปรากฏการณ์ดังกล่าวจะไม่ค่อยส่งผลต่ออันตรกิริยาของทั้งโลหะและท่อคาร์บอนมากนัก

ตาราง 6. ตัวแปรทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะไคเมอร์กับแบบจำลองทางควอนตัม $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ ชนิดที่ไม่มีตำหนิ

	Metal	Pristine $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$	
		mode A	mode B
$r(\text{M}-\text{C})^b$	Cu	192.2, 200.6, 215.6	195.0, 198.2
	Ag	366.2, 405.9, 415.0, 423.6	276.8, 282.7
	Au	343.0, 370.6, 389.4, 398.3	241.3, 246.6
$r(\text{M}-\text{M})^c$	Cu	219.7	210.2
	Ag	261.6	261.9
	Au	257.7	257.3
$q(e)^d$	Cu	0.23 (-0.56); 0.18 (-0.33)	0.46 (-0.57, 0.07); -0.34
	Ag	-0.04 (0.0); -0.02 (0.0)	0.06 (-0.08, -0.03); -0.19
	Au	-0.07 (0.00, 0.01, 0.03); -0.07	-0.02 (-0.19, -0.10); -0.19
E_{ads}	Cu	-35.4	-26.6
	Ag	-0.5	-2.0
	Au	-0.8	-6.7

ตาราง 7. ตัวแปรทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างโลหะไโคเมอร์กับแบบจำลองทางควอนตัมของคาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดที่มีตำหนิแบบต่างๆ

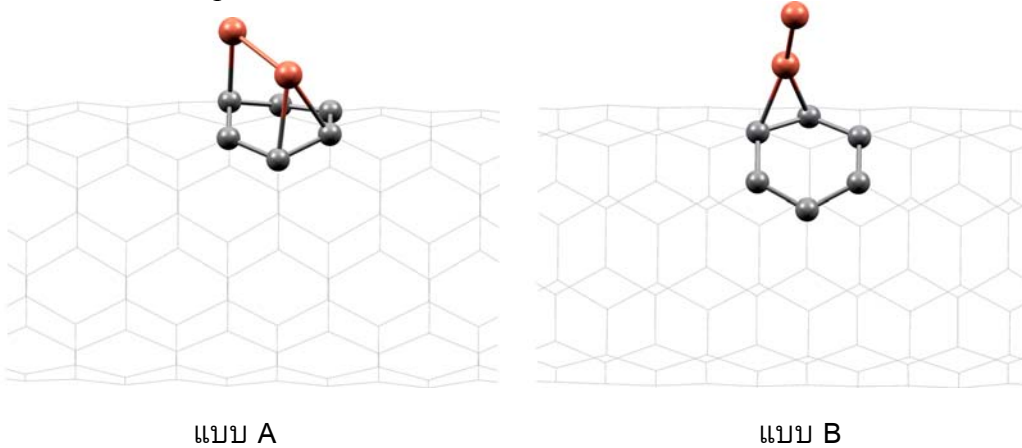
	Metal	Stone-Wales C ₁₀₀ H ₂₀		Vacancy C ₉₉ H ₂₀	
		mode A	mode B	mode A	mode B
$r(M-C)^b$	Cu	188.3, 196.9, 213.0, 219.3	200.2, 205.9	191.7, 217.3, 220.8, 181.6, 186.2, 198.4	-
	Ag	-	259.4	229.2, 207.5, 210.1, 230.5	220.0
	Au	-	224.0	214.6, 207.1, 208.9, 201.3	202.4
$r(M-M)^c$	Cu	221.7	211.3	231.2	-
	Ag	-	262.4	272.0	264.6
	Au	-	259.1	292.0	259.8
$q(e)^d$	Cu	0.22 (-0.50, -0.21); 0.30 (-0.30, -0.13)	0.46 (-0.12, -0.21); -0.28	0.42 (-0.41, -0.24); 0.36 (-0.21, -0.22)	-
	Ag	-	0.04 (-0.18), -0.20	0.17 (-0.38); (-0.23, -0.26)	0.26 0.05 (-0.26 -0.23)
	Au	-	-0.05 (-0.44); -0.20	0.60 (-0.64, -0.35); -0.01	0.08 (-0.42 -0.20)
E_{ads}	Cu	-46.0	-30.7	-79.1	-
	Ag	-	-3.8	-0.8	-10.8
	Au	-	-10.6	-28.2	-23.5

3. สรุป

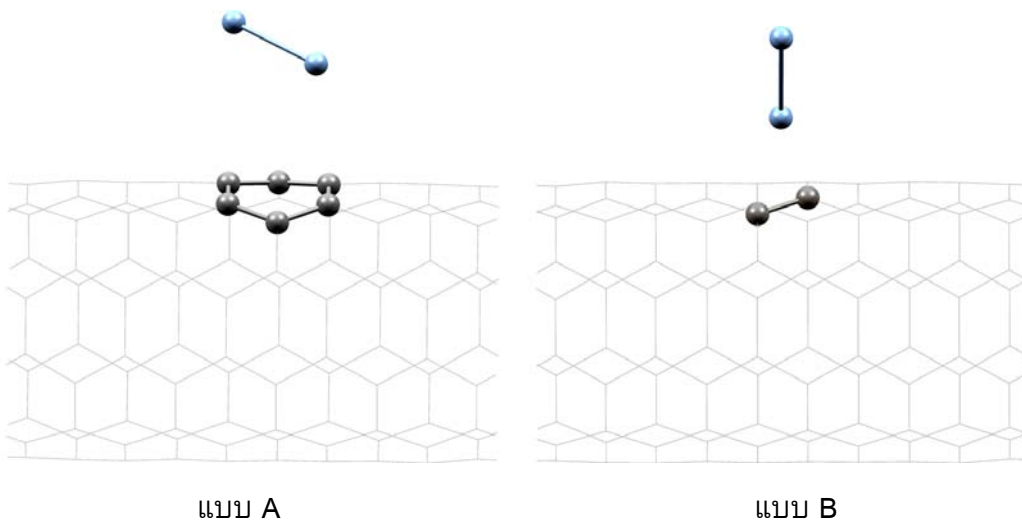
การวิจัยครั้งนี้เป็นการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโลหะทองแดง เงินและทอง ที่อยู่ในรูปของอะตอม แคลไออน แอนไอออนและไโคเมอร์หรือโมเลกุลอะตอมคู่กับคาร์บอนนาโนทิวบ์แบบชนิดต่างๆ ทั้งที่ไม่มีตำหนิและมีตำหนิแบบ SW และ vacancy โดยใช้แบบจำลองทางควอนตัมที่มีขนาด 100 อะตอม คือ C₁₀₀H₂₀ และ C₉₉H₂₀ จากการศึกษาพบว่าโลหะทั้งสามชนิดนี้ทองแดงเกิดอันตรกิริยากับท่อคาร์บอนได้ดีที่สุดเนื่องจากมีขนาดเล็กจึงสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีและแรงผลักลีเกิ้ลตรอนมีน้อยกว่าของทองและเงิน นอกจากนี้ตำหนิที่เกิดขึ้นบนผิวด้านข้างของท่อคาร์บอนจะช่วยทำให้โลหะเกิดอันตรกิริยากับท่อคาร์บอนได้ดียิ่งขึ้นโดยเฉพาะตำหนิแบบ vacancy ที่คาร์บอนอะตอมบนผิวข้างของท่อคาร์บอนหายไปนั้นจะเกิดอันตรกิริยาได้แรงที่สุด รองลงมาเป็นตำหนิแบบ SW และแบบที่ไม่มีตำหนิตามลำดับ ซึ่งความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับท่อคาร์บอนนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการคือ ความสามารถในการถ่ายโอนอิเล็กตรอนระหว่างโลหะกับท่อคาร์บอนโดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากโลหะไปยังท่อคาร์บอน จะเห็นได้จากการที่คาร์บอนอะตอมของท่อมีประจุเป็นลบ

นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับผลึกกันของอิเล็กตรอนหรือ Pauli repulsion ด้วย โดยเฉพาะอะตอมที่มีขนาดใหญ่และมีอิเล็กตรอนเยอะจะยิ่งมีผลกระทบจากแรงผลักนี้ตามไปด้วย เช่น โลหะแทรนซิชัน ในแถวที่ 3

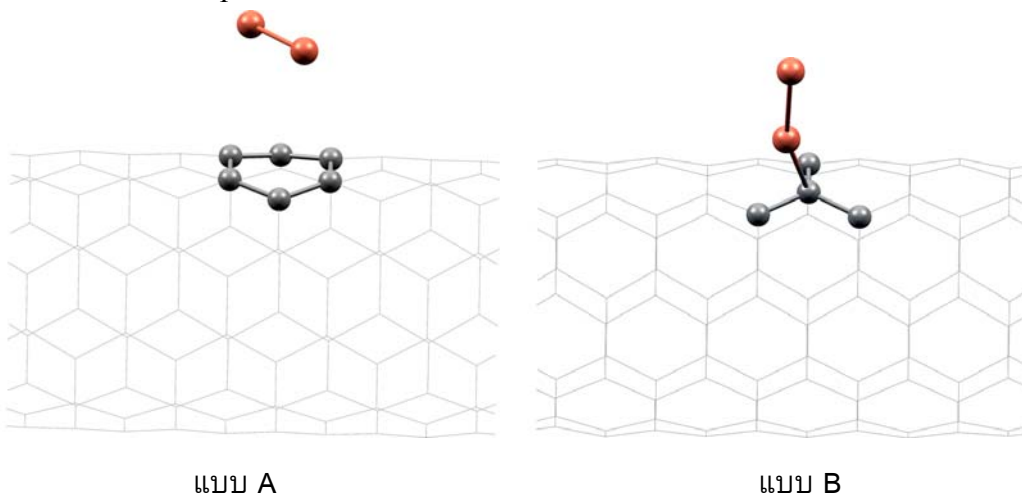
(ก) $\text{Cu}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex



(ข) $\text{Ag}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex



(ค) $\text{Au}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex



รูปที่ 4. โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโคบอลต์ (Cu_2 , Ag_2 และ Au_2) ที่ถูกดูดซับบนผิวข้างของท่อคาร์บอนนาโนทิวบ์

และ 4 เป็นต้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการดูดซับของโลหะไคเมอร์บนผิวข้างของท่อดังกล่าวซึ่งพบว่าโลหะไคเมอร์สามารถถูกดูดซับบนผิวข้างของท่อได้แต่จะที่ไม่มีการสลายพันธะของไคเมอร์แต่อย่างไร ทำนองเดียวกับผลของโลหะอะตอมที่การดูดซับของโลหะไคเมอร์จะเกิดการดูดซับได้ดีที่สุดบนผิวที่มีตำหนิ โดยเฉพาะตำหนิแบบ vacancy และจากพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้สรุปได้ว่า Cu_2 เกิดการดูดซับได้ดีกว่า Au_2 และ Ag_2 ตามลำดับ

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. บทความวิจัย (Research article) 1 เรื่อง

ชื่อเรื่อง Adsorption of M species and M₂ dimers (M=Cu, Ag and Au) on the pristine and defective single-walled carbon nanotubes (SWNTs): A density functional theory (DFT) study

วารสาร To be submitted to Journal of Physical Chemistry B

ภาคผนวก

A. Manuscript

Title: Adsorption of M species and M_2 dimers (M=Cu, Ag and Au) on the pristine and defective single-walled carbon nanotubes (SWNTs): A density functional theory (DFT) study

(To be submitted to Journal of Physical Chemistry B)

Adsorption of M species and M₂ dimers (M=Cu, Ag and Au) on the pristine and defective single-walled carbon nanotubes (SWNTs): A density functional theory (DFT) study

Chan Inntam^{1,*} and Jumras Limtrakul^{2,3}

¹*Chemistry Department, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University,
Ubon Ratchathani, Thailand 34190*

²*Laboratory for Computational and Applied Chemistry (LCAC), Chemistry Department,
Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok, Thailand 10900*

³*Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok, Thailand 10900*

*E-mail: scchanin@ubu.ac.th

Abstract

We studied the adsorption of neutral M, charged M and M₂ dimers (M = Cu, Ag, Au) on pristine SWNTs as well as on Stone-Wales and vacancy sites using a density functional theory at B3LYP level of calculation. The most favorable adsorption site and geometry relevant to atomic metal species and metal dimers were identified. Our results for neutral metal atom on the pristine and defective SWNTs agree very well with previous periodic calculations. The interaction of metal cations on SWNTs is stronger than that of metal anions and neutral metal atoms, respectively. This is mainly contributed by the transfer of electron density from metal species to the nanotubes, counteracted by the Pauli repulsion. Our results are in accordance with the Mulliken population analysis. The transfer of electron density induces positive charges of metal species as well as negative charges of carbon atoms of the nanotubes. As far as the adsorption energy is concerned, the metal species are likely to deposit on the defect site, particularly on vacancy site, rather than the pristine tube. We also found that the adsorption energy per atom decreases from metal atom to metal dimers in line with the fact that metal-metal cohesion dominates over metal-SWNTs interaction. Finally, based on calculated interaction energies, dimerization of adsorbed atoms on defect sites is not particularly favored compared to dimerization on the pristine tube.

Keywords. Metal-carbon nanotubes, metal deposition, Stone-Wales, vacancy, dimerization

2. Introduction

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs)^{1,2} have attached a great deal of interests due to their unique structural, electrical and mechanical properties.³⁻⁷ They have been the focus of many recent studies such as sensor materials, optics, catalysts and nano-electronic devices.⁸⁻¹⁹ The electronic properties of the SWNTs depend on the structure and chirality of the nanotubes, resulting in the semiconducting or metallic in natures. However, these properties can be modified by metal-doping or functionalization processes of the nanotubes. Recently, various transition metal atoms have been doped and decorated on the sidewall of SWNTs for investigating the reactivity and the characteristic of such organometallic complexes²⁰⁻²³ as well as for developing novel techniques of the decoration of SWNTs with metal nanoparticles.²⁴⁻³⁰ These are of particular interest due to the metal atom and metal nanoparticles-decorated SWNTs exhibit high sensitivities, being able to detect the presence of gases at concentrations below the order of parts per million (ppm), and reactivity materials. For example, Rh-decorated SWNTs was found to bind strongly with NO₂ molecule at 200K.³¹ After some modifications, this material can be considered as CNT-based sensor for detecting NO₂ at room temperature.

The interaction between transition metal atoms and SWNTs has been investigated through experimental and theoretical approaches.^{15,18,20-22,32-42} Durgun *et. al.*²² systematically studied the adsorption of 23 transition metal atoms on the perfect (8,0) and 4 transition metal atoms on perfect (6,6) SWNTs. They found that the interaction of two species depends on the hybridization between p_z of carbon and d orbitals of the transition metals. Also, various kinds of defects found in the SWNTs, e.g. vacancies, Stone-Wales (SW), dangling bonds and rehybridization,⁴³⁻⁴⁵ can affect the properties of nanotubes and the nature of transition metal adsorption as reported by Yang *et. al.*⁴⁶ Theoretically study of Ni atom adsorption on the perfect and defective (5,5) and (10,0) SWNTs was investigated. They reported that the presence of defects enhances the interaction between Ni and SWNTs, especially the single vacancy. Nevertheless, most theoretical studies of SWNTs and transition metal have focused either on the pristine tube or neutral metal atoms. The interactions of charged metal atom, both of cation and anion, or even the small metal coinages are still lacking. The fundamental knowledge based on the interaction of charged metal species and small metal cluster on the sidewall of SWNTs is crucial. The results can provide an in-depth understanding of the

nature of transition metal-nanotube interaction for producing metal nanoparticles with controlled sizes and shapes as well as for fabricating functional nano-devices.

In this article, we study systematically the interactions of neutral metal atom M , metal M cation and metal M anion ($M=\text{Cu}$, Ag and Au) on the sidewall of (5,5) SWNTs by using a density functional theory calculation. To elucidate the influence of the defect sites on the adsorption of such metal species, the study on the pristine and intrinsic defective, vacancy and Stone-Wales (SW), SWNTs is considered. Also, the adsorption of metal dimers (Cu_2 , Ag_2 and Au_2) on such sites is investigated, for inspecting the initial stage of metal deposition on the sidewall of SWNTs. This study aims to identify preferred adsorption site and geometries of deposited metal atoms and metal dimers, to explore the nature of the metal-SWNTs bonding, and to examine the propensity of adsorbed species to aggregate, forming metal dimers in the presence of vacancy and SW defects on SWNTs. It is believed that a fundamental understanding obtained by this work is of particular important for fabricating of hybrid metal-SWNTs materials and for manufacturing of chemical sensors.

3. Computational Details

In this work, the armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes (SWNTs) was employed for exploring the adsorption of metal atoms and metal dimers. A quantum cluster model consisting of 100 carbon atoms of the nanotubes with H atoms capped at the ends of the fragment were applied to represent this SWNTs structure, resulting in a $C_{100}H_{20}$ cluster model. The capped H atoms were used for avoiding dangling bonds at the open ends. For the defective SWNTs, the Stone-Wales (SW) and atomic vacancy defects were generated by modifying the pristine $C_{100}H_{20}$ cluster model. Figure 1 shows a SW defect which creates a pentagon and heptagon pair by rotating a C-C bond in hexagon by 90° and a vacancy which one carbon atom of hexagon was removed, consequently yielded a $C_{99}H_{20}$ cluster model. After geometry optimizations of such cluster models, they were employed for studying the adsorptions of metal atoms and metal dimers on the sidewall.

Calculations were performed based on the density functional theory (DFT), employing the Becke's three-parameter hybrid exchange functional combined with the Lee, Yang and Parr correlation functional (B3LYP)^{47,48} method implemented in a Gaussian 03⁴⁹ program. The basis sets used in the calculation were 6-31G(d,p) for C, capped H and Cu atoms. For Ag and Au atoms, we employed the effective core pseudopotential of Hay and Wadt⁵⁰ which the relativistic effect of Ag and Au atoms were already taken into account. Also, the spin-unrestricted DFT calculation was performed for all open-shell systems.

Adsorption energies, E_{ads} , presented in this study were calculated with respect to the sum of the corresponding spin-polarized ground-state energy of a free metal species, M_1 or M_2 , in its equilibrium geometry, and the energy of the relaxed cluster models as follows

$$E_{\text{ads}} = E[M_n\text{-SWNTs}] - E[\text{SWNTs}] - E[M_n] \quad (1)$$

where $E[M_n\text{-SWNTs}]$ is the total energy of the metal atom (M_1) or dimer (M_2) adsorbed on the pristine or defective SWNTs, $E[\text{SWNTs}]$ is the total energy of either pristine $C_{100}H_{20}$ or defective SWNTs, $E[M_n]$ is the total energy of the corresponding free metal species, M_1 or M_2 . As we focus on a comparison of different metal species deposited on SWNTs as well as the dimerization of adsorbed metal atoms, the basis set superposition error (BSSE) was neglected for this study. To inspect the global minimum of adsorption complexes, the frequency calculation was performed for all complexes.

4. Results and Discussion

1) **Metal dimers.** Free dimers Cu_2 , Ag_2 , Au_2 , a singlet ground state ($^1\Sigma_g^+$) are characterized by the density functional theory (DFT) calculation. Their experimental bond lengths⁵¹ are 222, 248 (253^{52,53}), 247 pm for Cu_2 , Ag_2 and Au_2 , respectively. The corresponding experimental dissociation energies (D_e)⁵¹ are 23.2, 19.1, 26.5 kcal mol⁻¹/atom. Our calculated bond lengths and dissociation energies of these metal dimers are documented in Table 1. For Cu_2 dimer, the bond length is shorter than the experimental value about 20 pm and consequently shows the overestimated dissociation energies. The calculated bond lengths of Ag_2 and Au_2 with employing the ECP of Hay and Wadt somewhat overestimate the experimental values reflecting that the underestimated dissociation energies are obtained.

2) **Adsorption of neutral metal atoms on the sidewall SWNTs.** In this study, the adsorptions of neutral Cu, Ag and Au atoms on both of pristine and defective SWNTs, Stone-Wales (SW) and vacancy sites, were investigated. The various positions of the metal atoms deposited on the sidewall of SWNTs, c.f. Figure 1, were considered for investigating the most stable geometry. Figure 1c shows the most stable defective SWNTs with a vacancy ($\text{C}_{99}\text{H}_{20}$ cluster) that the structure of $\text{C}_{99}\text{H}_{20}$ cluster is greatly distorted around the vacancy site. Three dangling bonds created by a C_{sur} removing from the $\text{C}_{99}\text{H}_{20}$ cluster are not stable and two of them recombine forming a pentagon-enneagon defect. This result agrees very well with previous theoretical studies.^{23,54,55} Our calculated results concerning the most stable adsorption complex are summarized in Table 2.

For the adsorption on the pristine SWNTs ($\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ cluster), we found that the Cu and Ag atoms are preferred to adsorb over the C-C bond tilted to the tube axis (bridge site) while the Au atom adsorbs directly above a surface carbon atom, C_{sur} , (on-top site). The Cu atom interacts stronger with C_{sur} atoms of the hexagon rather than the Ag and Au atoms which the Cu- C_{sur} distances (203.6-210.5 pm) are shorter than those of the Au- C_{sur} (273.5 pm) and the Ag- C_{sur} , (345.3-365.4 pm). These distances are corresponding with the difference of calculated adsorption energies, E_{ads} . The calculated adsorption energies of Cu, Ag and Au atoms are -40.9, -0.5 and -4.0 kcal mol⁻¹, respectively. The different interaction of these three metal atoms can be explained by the transfer of electron density from metal atom to nanotubes. From Mulliken population analysis, the Cu atom exhibits the strong positive charges (+0.27 e) while the Ag and Au atoms are -0.06 and -0.22 e , respectively. Therefore, there are more electrons transferring from the Cu atom to the nanotubes and results in the stronger interaction. On the other hand, the Pauli repulsion weakens the interaction between

the nanotubes and metal atom, particularly for Au atom which atomic size is large. Our results are in agreement with the previous periodic calculation.⁵⁶ Durgun *et.al.* reported the interaction of Au atom on the sidewall of pristine (6,6) SWNTs to be $-6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Stronger interactions of Au atom were observed by Khongpracha *et. al.*³⁴ which the Au atom bonded to the tip of single-walled carbon nanohorn (SWNH) and of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). The calculated adsorption energies using PBE functional⁵⁷ were reported to be -10.8 and -16.2 kcal mol for SWNH and SWNTs systems, respectively. The curvature effect is taken into account for describing the difference of adsorption energies obtained from various adsorption sites. The interaction of metal atom was found to be even stronger at the high curvature site of SWNTs.⁵⁸

The defective SWNTs, either the Stone-Wales (SW) or the vacancy site, was found to be the favorable adsorption site rather than on the pristine SWNTs, based on the calculated adsorption energies. On the SW defect, the pyramidalization angle of C_{sur} plays important role for binding with metal.⁴⁶ The Cu atom interacts with two C_{sur} atoms which involve the highest pyramidalization angles with the distances of 196.7 and 199.0 pm (c.f. Figure 2). The adsorption energy was calculated to be $-53.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. For the Ag and Au adsorption complexes, they adsorb directly above the C_{sur} atom of the nanotubes with 240.5 and 218.5 pm for Ag- C_{sur} and Au- C_{sur} distances, respectively. The corresponding adsorption energies were estimated to be -4.0 and $-15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively.

Interestingly, the atomic adsorption on the vacancy site of SWNTs, is even stronger than that of the SW defect for all metal atoms. We observed that the metal atoms prefer to be adsorbed above a position which a C_{sur} atom was removed and form bonding with three nearby C_{sur} atoms of the nanotubes. Such C_{sur} atoms with dangling bond are unstable and prefer to bond with the metal atom. One can see from Table 2 that the Cu- C_{sur} distances are 183.2, 185.7 and 190.0 pm which are shorter than those of the Au- C_{sur} (200.6, 204.1 and 210.7 pm) and Ag- C_{sur} (212.0, 220.6 and 220.8 pm). The estimated adsorption energies are in accordance with the metal- C_{sur} distances. The E_{ads} of Cu, Ag and Au atoms were found to be -131.3 , -26.3 , $-10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. These energies are stronger by about twice compared with the adsorption on the SW defect. Also, the distance of metal atom and the nanotubes is quite shorter than that value obtained from the SW defect and the pristine SWNTs. The Mulliken population analysis confirms that the transfer of electrons density from the metal atom to nearby C_{sur} atoms for the defect sites is greater than the pristine tube. Therefore, we conclude that the metal atoms prefer to adsorb on the defect sites, particularly on the vacancy, rather than the pristine SWNTs.

3) **Adsorption of charged metal atoms on the sidewall SWNTs.** To describe the metal particles aggregation procedure such as the electroless deposition on the sidewall of SWNTs, the interaction of metal cations and metal anions species on the pristine and defective SWNTs were investigated. The results are listed in Table 3 and Table 4. It obviously notices that the metal cations and metal anions bind strongly to the sidewall of SWNTs compared with the neutral metal atoms (Table 2). The most stable configurations of the adsorption complexes are similar to those of the neutral metal complexes except the charged Ag and Au atoms deposited on the pristine tube. The charged Ag and Au atoms, both of metal cations and anions, bind directly on-top the C_{sur} atom of the nanotubes. These result in the shorter distances of charged metal atoms and the C_{sur} atom and consequently exhibit the strong adsorption energies.

For the adsorption of metal cation, we found that the Cu^+ ion interacts on three C_{sur} atoms of the pristine tube with the distances of 200.5, 202.5 and 205.9 pm which are shorter than those of the neutral Cu complex by about 38 pm. This adsorption complex corresponds to the stronger adsorption energy of $-130.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. The surface carbon atoms bonded to the metal cation exhibit the negative charges. Therefore, the interaction of Cu^+ ion and negative C_{sur} atoms of SWNTs is stronger than that of neutral metal atom. The similar results are also obtained for the adsorption of Ag^+ and Au^+ ions. The Ag^+ and Au^+ ions interact directly on-top the C_{sur} atom with the distances of 239.5 and 221.4 pm, respectively. Based on the adsorption energies, the adsorptions of Ag^+ and Au^+ are stronger than those of the neutral metal complexes. The estimated adsorption energies of Ag^+ and Au^+ ions are -62.3 and $-102.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively. For the adsorption on the SW defect, the interactions of the metal cations are stronger than those on the pristine SWNTs. In this system, the adsorption complex of Cu^+ ion is related to the metal ion adsorbed on the bridge site with strong M- C_{sur} bonding (196.6 and 198.3 pm) while the adsorption complexes of Ag^+ and Au^+ ions are similar to the pristine SWNTs. However, the M- C_{sur} distances are shorter by about 5, 10 and 7 pm for the Cu^+ , Ag^+ and Au^+ ions, respectively. Consequently, the adsorption energies are more stable by about 18-22% (Cu^+ : -154.4 , Ag^+ : -76.0 , Au^+ : $-121.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Stronger interactions of metal cations are obtained for the adsorption on the vacancy site. From the most stable adsorption complexes, the metal cations lie above the position that a C_{sur} atom was removed and form bonding with three nearby C_{sur} atoms. Compared with the adsorption complexes on the pristine SWNTs, the M- C_{sur} distances are shorter by 17, 27 and 17 pm for Cu^+ , Ag^+ and Au^+ ions, respectively. Therefore, stronger adsorption energies are obtained; Cu^+ ($-210.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), Ag^+ ($-71.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) and Au^+ ($-128.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Also,

the adsorptions of metal cations on the vacancy site are stronger than those of the SW defect except for Ag^+ ion which the E_{ads} is slightly less stable by $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. So, the Cu^+ ion is preferred to adsorb on the vacancy site rather than the SW defect and the pristine SWNTs, respectively. For Ag^+ and Au^+ ions, the most favorable site is either the SW site or vacancy site which is more stable than the pristine tube.

For the adsorption of metal anions on the sidewall of SWNTs, we found that the adsorption of metal anions on the pristine tube is more stable than the neutral metal atoms but less stable than the metal cations. Even the Cu^- - C_{sur} distances (195.1 and 195.1 pm) are shorter than the Cu^+ - C_{sur} , the adsorption complex of Cu^- ion is less stable due to the influence of the C_{sur} atoms bonded to the metal ion. The Cu^- ion binds with two C_{sur} atoms while the Cu^+ ion binds with three C_{sur} atoms. This also leads to the greater electron density transfer. The C_{sur} atoms exhibit less negative charges for the Cu^- ion complex. For the adsorption of Ag^- and Au^- ions, the $\text{M}-\text{C}_{\text{sur}}$ distances lengthen by 92 and 20 pm and the weaker adsorption energies are obtained (Ag^- : -15.7 and Au^- : $-8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Moreover, the adsorption on the SW defect site is more stable rather than the pristine tube. These results are in accordance with the greater transfer of electron density from the metal anions to the nanotube compared with the pristine tube. Consequently, the charges of M ions are more positive while the charges of C_{sur} atoms are more negative. Compared with the adsorption of metal cations on the SW defect site, however, the adsorption of the metal anions is less favorable. The similar results are found for the adsorption on the vacancy site. On the vacancy site, the adsorption of metal cation is more stable than that of metal anion and neutral metal atom, respectively. Note that geometry of the adsorption complexes of Cu^+ and Cu^- ions on vacancy site are very close together as well as the charges of metal and C_{sur} atoms. Therefore, their estimated adsorption energies are isoenergetic. Unlike the Cu^- ion, the adsorption of Ag^- and Au^- ions is less stable than that of the metal cation species. The can be explained by the longer $\text{M}-\text{C}_{\text{sur}}$ distances and the less amount of electron transfer in each complex.

4) Adsorption of metal dimers on the pristine and defective SWNTs. In this section, we studied the adsorption of the Cu_2 , Ag_2 and Au_2 dimers on the pristine and the defective SWNTs, the Stone-Wales and the vacancy sites. In order to inspect the most favorable geometry of metal dimer adsorbed on the nanotubes, metal dimer oriented parallel (mode A) and standing (mode B) to the tube axis were considered as shown in Figure 3 and Figure 4. The results are listed in Table 5 and Table 6. Combining with the results of the metal atoms, these can provide us the information concerning a propensity of dimerization on

the various sites of SWNTs which is expected to be the beginning step for the nanoparticles deposited on the nanotubes.

On the pristine SWNTs, the adsorption of Cu₂ dimer in parallel orientation (mode A) is more stable than that of the standing orientation, mode B. The corresponding adsorption energies were calculated to be -35.4 and -26.6 kcal mol⁻¹/atom for mode A and mode B, respectively. The adsorption complex in mode A involves the forming of three bonding between the Cu and C_{sur} atoms with the distances of 192.2, 200.6 and 215.6 pm. This is strong interaction and weakens the intramolecular Cu-Cu bond. The electron density of the Cu-Cu bonding reduces and results in the weakness of such bond. This clearly sees from the longer Cu-Cu bond (219.7 pm) of adsorption complex, mode A, compared with the gas phase Cu₂ (202.4 pm). In contrast to mode A, only one bonding of Cu and C_{sur} atom is formed in the standing orientation, mode B. This adsorption complex is found with the smaller change in Cu-Cu bond, 210.2 pm. The Mulliken population analysis is also consistent with the results above. Both of Cu atoms act as electron donor in mode A but only a Cu atom bound to the C_{sur} does for mode B. For the Ag₂ and Au₂ dimers, however, the results are different. On the pristine SWNTs, the adsorptions of Ag₂ and Au₂ dimers prefer to adsorb in the standing orientation rather than the parallel orientation. These results are ascribed by the Pauli repulsion of the SWNTs and the Ag₂ and Au₂ dimers which is stronger than Cu₂ dimer system. The Pauli repulsion is less for the smaller atom as well as the orientation of dimer in standing mode. However, the Au₂ dimer binds stronger to the SWNTs than the Ag₂ dimer with the estimated adsorption energies of -6.7 kcal mol⁻¹/atom (Au₂) and -2.0 kcal mol⁻¹/atom (Ag₂) for the adsorption in mode B. The distances between Au atom and two C_{sur} atoms of the nanotubes (241.3 and 246.6 pm) are shorter than that of adsorption complex of Ag₂ (276.8 and 282.7 pm). Their M-M bonds slightly lengthen during the adsorption on the nanotubes compared with the corresponding gas phase. Nevertheless, the adsorptions of the Ag₂ and Au₂ dimers on the pristine SWNTs are less stable than those on the defective sites (see below).

For the study on defective SWNTs, the adsorption of metal dimers in mode A and mode B was employed. On the SW defect, the adsorption complex of Cu₂ was found to be more stable in mode A rather than in mode B, c.f. Figure 4. The corresponding adsorption energies were calculated to be -46.0 and -30.7 kcal mol⁻¹/atom, respectively. In mode A, two Cu atoms binds strongly with the C_{sur} atoms of SWNTs with the distances of 188.3, 196.9 and 213.0 pm and causes the Cu-Cu bonding weaker. Consequently, the Cu-Cu bond lengthen by 19.3 pm compared with the gas phase Cu₂ (202.4 pm). For mode B, the

adsorption of Cu₂ dimer is less stable due to only one Cu atom bonded with C_{sur} atoms. As expected, the longer Cu-C_{sur} distances (200.2 and 205.9 pm) are obtained in the adsorption mode B. In contrast to the adsorption of Cu₂ dimer, the optimized geometries of Ag₂ and Au₂ adsorbed on the SW defect are obtained only the standing orientation, mode B, although the various orientations of the dimers were employed. The strong Pauli repulsion in the parallel orientation of metal dimers probably destabilizes the adsorptions complex. As shown in Figure 4, the adsorption complex in mode B corresponds to the metal atom adsorbed directly on-top of one C_{sur} atom. The Ag-C_{sur} and Au-C_{sur} distances are 259.4 and 224.0 pm, respectively. These results are in accordance with the smaller change in M-M bond length compared with the gas phase dimers, 0.8 pm for Ag₂ and 2.3 pm for Au₂. The corresponding adsorption energies were estimated to be -3.8 and -10.6 kcal mol⁻¹/atom for Ag₂ and Au₂, respectively.

Table 6 shows the results concerning the metal dimers adsorption on the vacancy site, C₉₉H₂₀ cluster. We found that the metal dimers adsorb stronger on the vacancy site than the pristine tube and SW defect. The most stable geometry of Cu₂ and Au₂ dimers involves one metal atom of dimer located at the position of missed C_{sur} interacts greatly with the nearby C_{sur} atoms of the nanotubes as illustrated in Figure 5. The corresponding adsorption energies were calculated to be -79.1 and -28.2 kcal mol⁻¹/atom for Cu₂ and Au₂ dimers, respectively. The adsorption on such site affects strongly on the bonding of metal dimer. Compared with the gas phase dimers, the bond lengths increase significantly by 28.8 and 45.2 pm for Cu-Cu and Au-Au, respectively. As described above, the electron density of M-M bond decreases dramatically and causes the metal-metal bond longer. For Ag₂, however, the stable adsorption complex with different orientation was obtained. The Ag₂ dimer interacts with the C_{sur} atom by one Ag atom and orientate in upright position. The corresponding Ag-C_{sur} and Ag-Ag distances are 220.0 and 264.6 pm, respectively. The adsorption energy of Ag₂ was estimated to be -10.8 kcal mol⁻¹/atom. This similar mode of adsorption complex was also found for the Au₂ dimer but it is less stable than mode A described above by about 5 kcal mol⁻¹/atom. It is worth to mention that in this adsorption mode the geometries of metal dimers, specifically bond length, change slightly with respect to the other adsorption modes due to the upright orientation of dimers. Note that for the most stable adsorption complexes, electron transfer from the metal dimers to the SWNTs was found. The metal atom contacted to C_{sur} atom exhibits positive charges while the charges of nearby C_{sur} atoms are negative.

Finally, we discuss on the crucial stage whether indeed defect sites on SWNTs are stronger attractors for nucleation than pristine tube. The stability of a dimer M₂ adsorbed at

any site under inspection ($M_2/\text{SWNT}_{\text{site}}$) with respect to two adatoms M, one of them bound to this site ($M_1/\text{SWNT}_{\text{site}}$) and the other attached to a surface of pristine SWNTs site ($M_1/\text{SWNT}_{\text{prist}}$), is characterized by the following dimer dissociation energy on a surface site (per atom).^{59,60}

$$E_{\text{dis}} = [E(M_1/\text{SWNT}_{\text{prist}}) + E(M_1/\text{SWNT}_{\text{site}}) - E(M_2/\text{SWNT}_{\text{site}}) - E(\text{SWNT}_{\text{prist}})]/2 \quad (2)$$

From Table 7, one sees that on the pristine tube E_{dis} is 17–24 kcal mol⁻¹/atom, slightly larger for Au₂ than for Cu₂ and Ag₂. These values are close to the gas phase values, D_e . The dimer dissociation energies on all sites are not significantly different except for the Au₂ adsorbed on the vacancy site. The stability of adsorbed Cu₂ dimer on any sites decreases as seen from the depressing of E_{dis} by 5-7 kcal mol⁻¹/atom with respect to the gas phase value. This can be described by the strong interaction of Cu₂ dimer on the SWNTs which causes the increasing of Cu-Cu bond length. The different results, however, are found for the adsorption of Ag₂ and Au₂ dimers. They are stabilized on all sites of SWNTs because the Ag₂ and Au₂ dimers which are in upright orientation do not substantially distort from the gas phase geometry. These are in accordance with the orientation of metal dimer presented in the most stable geometry. Therefore, the adsorption on the SWNTs stabilizes the gas phase dimer for Ag₂ and Au₂ dimers but destabilizes for Cu₂ dimer with respect to the gas phase energies. Thus far, one may speculate that all metal dimers are stable on the sidewall of SWNTs with respect to dissociation on the surface and do not dissociate to monatomic species. In addition, the results demonstrate that the propensity for dimerization on pristine sites is virtually the same as on SW and vacancy sites.

5. Conclusion

The interactions of metal atom species and metal dimers on the different surfaces of the single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have been studied by means of the density functional theory (DFT) combined with the quantum cluster model representing the nanotube structure. We have identified the most favorable adsorption site and geometry of adsorption complexes as well as dimerization of adsorbed metal atoms.

For the interaction of atomic metal species on the pristine and defective SWNTs, we found that the metal cation binds stronger than that of the metal anion and the neutral metal atom, respectively. Such strong binding is mainly contributed by the transfer of electron density from metal species to the nanotubes, counteracted by the Pauli repulsion. On the pristine SWNTs, Cu species interacts strongly with the C_{sur} atoms of the nanotubes while the Ag and Au species bind directly on-top a C_{sur} atom. Based on the estimated adsorption energies, consequently, the adsorption complexes of Cu species are more stable than those of the Au and Ag species. For the defective SWNTs, they affect the structural and energetic properties of adsorption complexes in which the metal species are likely to deposit on the defect sites, on vacancy site in particular, rather than the pristine tube. The adsorption on the vacancy site is notably stronger than other sites for two reasons. The Pauli repulsion is reduced and the electron density of the metal species as well as that of a vacancy is easier to polarize. The Mulliken population analysis confirms qualitatively that the transfer of electron density from metal to the nanotubes induces the positive charges of metal species as well as the negative charges of nearby C_{sur} atoms.

For the adsorption of the metal dimers, similar order of interaction is obtained; $\text{Cu}_2 > \text{Au}_2 > \text{Ag}_2$. The weakness of the metal dimer bonding during the adsorption is mainly due to the transfer of electron density from the M_2 bonding to the nanotubes. These effect results in the increasing of M-M distance. However, such M-M bond does not break down reflecting that interactions within the metal species are stronger than interactions with the nanotubes. The effective adsorption energy per atom decreases from atoms to dimers. On various sites of SWNTs, the adsorption complex of Cu_2 dimer involves with two Cu atoms interacting on C_{sur} atoms and consequently yielding the strong adsorption energy; -35.4 (pristine tube), -46.0 (SW defect) and -79.1 kcal mol⁻¹/atom (vacancy site). In contrast to Cu_2 dimer, most of adsorption complexes of Ag_2 and Au_2 dimers involve in upright orientation with respect to the tube axis. This orientation reduces the Pauli repulsion of the dimers and the nanotubes.

However, the adsorption of Ag_2 and Au_2 dimers is weaker than that of Cu_2 dimer for all sites of SWNTs.

Based on calculated interaction energies, we conclude that dimerization of adsorbed atoms on defect sites is not particularly favored compared to dimerization on the pristine tube. In general, cluster growth is a complicated phenomenon; it is significantly affected by the type of metal as well as the type of sites on the sidewall SWNTs involved in the very first stage of the metal nucleation. Therefore, high-level electronic structure calculations of adequate models are of special importance for providing information on the metal dimerization processes.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education (TRF-CHE), MRG5080253.

References

- (1) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56.
- (2) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, 363, 603.
- (3) Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579.
- (4) Byon, H. R.; Choi, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2188.
- (5) Chen, Z.; Appenzeller, J.; Lin, Y. M.; Sippel-Oakley, J.; Rinzler, A. G.; Tang, J.; Wind, S. J.; Solomon, P. M.; Avouris, P. *Science* **2006**, 311, 1735.
- (6) Lastella, S.; Mallick, G.; Woo, R.; Karna, S. P.; Rider, D. A.; Manners, I.; Jung, Y. J.; Ryu, C. Y.; Ajayan, P. M. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 024302.
- (7) Singh, K. V.; Pandey, R. R.; Wang, X.; Lake, R.; Ozkan, C. S.; Wang, K.; Ozkan, M. *Carbon* **2006**, 44, 1730.
- (8) Liu, J.; Tian, S.; Knoll, W. *Langmuir* **2005**, 21, 5596.
- (9) Jeng, E. S.; Moll, A. E.; Roy, A. C.; Gastala, J. B.; Strano, M. S. *Nano Lett.* **2006**, 6, 371.
- (10) Kose, M. E.; Harruff, B. A.; Lin, Y.; Veca, L. M.; Lu, F.; Sun, Y. P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14032.
- (11) Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A. *Science* **2000**, 287, 1801.
- (12) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C. W.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K. J.; Dai, H. *J. Science* **2000**, 287, 622.
- (13) Rozhin, A. G.; Sakakibara, Y.; Tokumoto, M.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Thin Solid Films* **2004**, 464.
- (14) Sakakibara, Y.; Rozhin, A. G.; Kataura, H.; Achiba, Y.; Tokumoto, M. *Jap. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 1621.
- (15) Cuong, N. T.; Fujiwara, A.; Mitani, T.; Chi, D. H. *Comput. Mater. Sci.* **2008**, 44, 163.
- (16) Feldman, A. K.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1731.
- (17) Miyata, Y.; Yanagi, K.; Maniwa, Y.; Kataura, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 13187.
- (18) Yeung, C. S.; Liu, L. V.; Wang, Y. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7401.
- (19) Li, J.; Lu, Y.; Ye, Q.; Cinke, M.; Han, J.; Meyyappan, M. *Nano Lett.* **2003**, 3, 929.
- (20) Mercuri, F.; Sgamellotti, A. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 785.
- (21) Wang, G.; Huang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 9128.
- (22) Durgun, E.; Dag, S.; Bagci, V. M. K.; Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 201401.
- (23) Zhuang, H. L.; Zheng, G. P.; Soh, A. K. *Comput. Mater. Sci.* **2008**, 43, 823.
- (24) Lin, Y.; Watson, K. A.; Fallbach, M. J.; Ghose, S.; Smith, J. G.; Delozier, D. M.; Cao, W.; Crooks, R. E.; Connell, J. W. *Acs Nano* **2009**, 3, 871.
- (25) Guo, D.-J.; Li, H.-L. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 286, 274.
- (26) Qu, L.; Dai, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10806.
- (27) Quinn, B. M.; Dekker, C.; Lemay, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6146.
- (28) Zhao, Q.; Nardelli, M. B.; Lu, W.; Bernholc, J. *Nano Lett.* **2005**, 5, 847.
- (29) Zhang, G.; Qi, P.; Wang, X.; Lu, Y.; Mann, D.; Li, X.; Dai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6026.
- (30) Qu, L.; Dai, L.; Osawa, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5523.
- (31) Larciprete, R.; Petaccia, L.; Lizzit, S.; Goldoni, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 12169.
- (32) Okada, S. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 447, 263.
- (33) Inoue, S.; Matsumura, Y. *Carbon* **2008**, 46, 2046.
- (34) Khongpracha, P.; Probst, M.; Limtrakul, J. *Eur. Phys. J. D* **2008**, 48, 211.

- (35) Pannopard, P.; Khongpracha, P.; Probst, M.; Limtrakul, J. *J. Mol. Graphics Modell.* **2008**, *26*, 1066.
- (36) Zhao, J.-X.; Ding, Y.-H. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 411.
- (37) An, W.; Turner, C. H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7069.
- (38) Inoue, S.; Suto, H.; Wongwiriyan, W.; Kimura, T.; Murata, Y.; Honda, S.; Katayama, M. *Appl. Phys. Express* **2009**, *2*.
- (39) Ni, M. Y.; Zeng, Z.; Ju, X. *Microelectron. J.* **2009**, *40*, 863.
- (40) Pannopard, P.; Khongpracha, P.; Probst, M.; Limtrakul, J. *J. Mol. Graphics Modell.* **2009**, doi:10.1016/j.jmngm.2009.04.005
- (41) Zhao, J.-x.; Ding, Y.-h. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116*, 21.
- (42) Yagi, Y.; Briere, T. M.; Sluiter, M. H. F.; Kumar, V.; Farajian, A. A.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 075414.
- (43) Charlier, J.-C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1063.
- (44) Li, X.; Niu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Liu, Z. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2453.
- (45) Ishigami, M.; Choi, H. J.; Aloni, S.; Louie, S. G.; Cohen, M. L.; Zettl, A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 196803.
- (46) Yang, S. H.; Shin, W. H.; Lee, J. W.; Kim, S. Y.; Woo, S. I.; Kang, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13941.
- (47) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (48) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (49) Frisch, M. J. Gaussian 03; Revision E.01 ed.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (50) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- (51) Morse, M. D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
- (52) Simard, B.; Hackett, P. A.; James, A. M.; Langridge-Smith, P. R. R. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 415.
- (53) Krämer, H. G.; Beutel, V.; Weyers, K.; Demtröder, W. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *193*, 331.
- (54) Rossato, J.; Baierle, R. J.; Fazzio, A.; Mota, R. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 197.
- (55) Lu, A. J.; Pan, B. C. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 105504.
- (56) Durgun, E.; Dag, S.; Ciraci, S.; Gulseren, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 575.
- (57) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (58) Gulseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, C. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 116802.
- (59) Del Vitto, A.; Sousa, C.; Illas, F.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem.* **2004**, *121*, 7457.
- (60) Inntam, C.; Moskaleva, L. V.; Neyman, K. M.; Nasluzov, V. A.; Rösch, N. *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 181.

Table 1. Calculated bond lengths $r_e(\text{M-M})$ (pm) and dissociation energies per atom D_e (kcal mol⁻¹/atom) of free M₂ dimers (M = Cu, Ag, Au).

M ₂	Symmetry	Ground state	r_e (M-M)		D_e	
			calc.	expt.	calc.	expt.
Cu ₂	D _{∞h}	¹ Σ _g ⁺	202.4	222 ^a	25.6	23.2 ^a
Ag ₂	D _{∞h}	¹ Σ _g ⁺	261.6	248 ^a , 253 ^b	17.4	19.1 ^a
Au ₂	D _{∞h}	¹ Σ _g ⁺	256.8	247 ^a	21.8	26.5 ^a

^a Ref. ⁵¹

^b Refs. ^{52,53}

Table 2. Calculated parameters (bond lengths in pm, atomic charges in electron and adsorption energies E_{ads} in kcal mol⁻¹) of adsorption complexes formed by neutral metal atom M at pristine and defective SWNTs.

	Metal	Pristine SWNTs	Defective SWNTs	
		C ₁₀₀ H ₂₀ cluster	Stone-Wales (C ₁₀₀ H ₂₀)	Vacancy (C ₉₉ H ₂₀)
$r(\text{M}-\text{C}_{\text{sur}})^a$	Cu	203.6, 206.2, 210.5	196.7, 199.0	183.2, 185.7, 190.0
	Ag	345.3, 363.6, 365.4	240.5	212.0, 220.6, 220.8
	Au	273.5	218.5	200.6, 204.1, 210.7
$q(e)^b$	Cu	0.27 (-0.34, -0.31, 0.09)	0.46 (-0.44, -0.43)	0.48 (-0.23, -0.33, -0.28)
	Ag	-0.06 (0.01, 0.01)	0.00 (-0.31)	0.29 (-0.20, -0.19, -0.22)
	Au	-0.22 (-0.14, 0.06, 0.05)	-0.10 (-0.46)	0.58 (-0.36, -0.36, -0.34)
E_{ads}	Cu	-40.9	-53.8	-131.3
	Ag	-0.5	-4.0	-10.8
	Au	-4.0	-15.0	-26.3

^a The distances of metal atom M and nearby C_{sur} atom.

^b The charges derived from Mulliken population analysis of metal atom M. Values in parenthesis are the charges of nearby C_{sur} atom.

Table 3. Calculated parameters (bond lengths in pm, atomic charges in electron and adsorption energies E_{ads} in kcal mol⁻¹) of adsorption complexes formed by metal cation M⁺ at pristine and defective SWNTs.

	Metal	Pristine SWNTs	Defective SWNTs	
		C ₁₀₀ H ₂₀ cluster	Stone-Wales (C ₁₀₀ H ₂₀)	Vacancy (C ₉₉ H ₂₀)
$r(\text{M}-\text{C}_{\text{sur}})^a$	Cu ⁺	200.5,202.5,205.9	196.6, 198.3	183.6, 183.8, 189.9
	Ag ⁺	239.5,278.7	229.1	209.4, 210.1, 217.3
	Au ⁺	221.4	214.1	200.7, 201.2, 209.5
$q(e)^b$	Cu ⁺	0.65 (-0.35,-0.34,0.09)	0.58 (-0.45, -0.45)	0.54 (-0.25,-0.26,-0.32)
	Ag ⁺	0.30 (-0.34)	0.26 (-0.39)	0.39 (-0.22,-0.28,-0.33)
	Au ⁺	0.05 (-0.48)	0.08 (-0.50)	0.68 (-0.36,-0.36,-0.37)
E_{ads}	Cu ⁺	-130.8	-154.4	-210.0
	Ag ⁺	-62.3	-76.0	-71.3
	Au ⁺	-102.8	-121.5	-128.4

^a The distances of metal atom M and nearby C_{sur} atom.

^b The charges derived from Mulliken population analysis of metal atom M. Values in parenthesis are the charges of nearby C_{sur} atom.

Table 4. Calculated parameters (bond lengths in pm, atomic charges in electron and adsorption energies E_{ads} in kcal mol⁻¹) of adsorption complexes formed by metal anion M⁻ at pristine and defective SWNTs.

	Metal	Pristine SWNTs	Defective SWNTs	
		C ₁₀₀ H ₂₀ cluster	Stone-Wales (C ₁₀₀ H ₂₀)	Vacancy (C ₉₉ H ₂₀)
$r(\text{M-C})^a$	Cu ⁻	195.1, 195.1	196.7, 199.8	181.3, 184.4, 189.9,
	Ag ⁻	343.0, 359.0	236.6	211.8, 217.2, 220.2
	Au ⁻	241.4	222.9	200.5, 203.0, 211.7
$q(e)^b$	Cu ⁻	0.18 (-0.28,-0.28)	0.36 (-0.42,-0.41)	0.37 (-0.25, -0.26, -0.32)
	Ag ⁻	-0.36 (0.02, 0.02)	-0.13 (-0.31)	0.14 (-0.19,-0.20, -0.24)
	Au ⁻	-0.48 (-0.26)	-0.28 (-0.41)	0.43 (-0.38, -0.33, -0.36)
E_{ads}	Cu ⁻	-104.4	-128.2	-209.9
	Ag ⁻	-15.8	-24.4	-39.1
	Au ⁻	-8.7	-17.3	-32.3

^a The distances of metal atom M and nearby C_{sur} atom.

^b The charges derived from Mulliken population analysis of metal atom M. Values in parenthesis are the charges of nearby C_{sur} atom.

Table 5. Calculated parameters (bond lengths in pm, atomic charges in electron and adsorption energies E_{ads} in kcal mol⁻¹) of adsorption complexes formed by metal dimer M_2 at pristine SWNTs.^a

	Metal	Pristine C ₁₀₀ H ₂₀	
		mode A	mode B
$r(\text{M}-\text{C})^b$	Cu	192.2, 200.6, 215.6	195.0, 198.2
	Ag	366.2, 405.9, 415.0, 423.6	276.8, 282.7
	Au	343.0, 370.6, 389.4, 398.3	241.3, 246.6
$r(\text{M}-\text{M})^c$	Cu	219.7	210.2
	Ag	261.6	261.9
	Au	257.7	257.3
$q(e)^d$	Cu	0.23 (-0.56); 0.18 (-0.33)	0.46 (-0.57, 0.07); -0.34
	Ag	-0.04 (0.0); -0.02 (0.0)	0.06 (-0.08, -0.03); -0.19
	Au	-0.07 (0.00, 0.01, 0.03); -0.07	-0.02 (-0.19, -0.10); -0.19
E_{ads}	Cu	-35.4	-26.6
	Ag	-0.5	-2.0
	Au	-0.8	-6.7

^a See Figure 3 for the definition of the adsorption modes.

^b The distances of metal atom M and nearby C_{sur} atom.

^c The bond length of metal dimer.

^d The charges derived from Mulliken population analysis of metal atom M. Values in parenthesis are the charges of nearby C_{sur} atom.

Table 6. Calculated parameters (bond lengths in pm, atomic charges in electron and adsorption energies E_{ads} in kcal mol⁻¹) of adsorption complexes formed by metal dimer M₂ at pristine SWNTs.^a

	Metal	Stone-Wales C ₁₀₀ H ₂₀		Vacancy C ₉₉ H ₂₀	
		mode A	mode B	mode A	mode B
$r(\text{M}-\text{C})^b$	Cu	188.3, 196.9, 213.0, 219.3	200.2, 205.9	191.7, 217.3, 220.8, 181.6, 186.2, 198.4	-
	Ag	-	259.4	229.2, 207.5, 210.1, 230.5	220.0
	Au	-	224.0	214.6, 207.1, 208.9, 201.3	202.4
$r(\text{M}-\text{M})^c$	Cu	221.7	211.3	231.2	-
	Ag	-	262.4	272.0	264.6
	Au	-	259.1	292.0	259.8
$q(e)^d$	Cu	0.22 (-0.50, -0.21); 0.30 (-0.30, -0.13)	0.46 (-0.12, -0.21); -0.28	0.42 (-0.41, -0.24); 0.36 (-0.21, -0.22)	-
	Ag	-	0.04 (-0.18), -0.20	0.17 (-0.38); (-0.23, -0.26)	0.26 0.05 (-0.26); -0.23
	Au	-	-0.05 (-0.44); -0.20	0.60 (-0.64, -0.35); -0.01	0.08 (-0.42); -0.20
E_{ads}	Cu	-46.0	-30.7	-79.1	-
	Ag	-	-3.8	-0.8	-10.8
	Au	-	-10.6	-28.2	-23.5

^a See Figure 3 for the definition of the adsorption modes.

^b The distances of metal atom M and nearby C_{sur} atom.

^c The bond length of metal dimer.

^d The charges derived from Mulliken population analysis of metal atom M. Values in parenthesis are the charges of nearby C_{sur} atom.

Table 7. Comparison of adsorption energies (E_{ads}) of neutral metal atoms and metal dimers ($\text{kcal mol}^{-1}/\text{atom}$) on pristine and defective SWNTs as well as dissociation energies (E_{dis}) of adsorbed dimers.

Site	Metal	D_e^a	$E_{\text{ads}}(\text{M}_1)^b$	$E_{\text{ads}}(\text{M}_2)^c$	$E_{\text{dis}}(\text{M}_2)^d$
Pristine tube	Cu	25.6	-40.9	-35.4	20.1
	Ag	17.4	-0.5	-2.0	17.5
	Au	21.8	-4.0	-6.7	24.5
SW defect	Cu	25.6	-53.8	-46.0	20.0
	Ag	17.4	-4.0	-3.8	19.0
	Au	21.8	-15.0	-10.6	22.9
Vacancy site	Cu	25.6	-131.3	-79.1	18.6
	Ag	17.4	-10.8	-10.8	22.6
	Au	21.8	-26.3	-28.2	34.9

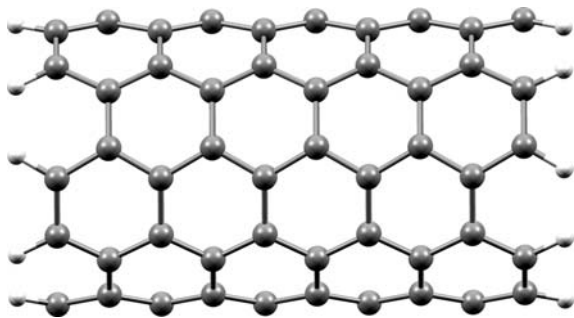
^a Table 1

^b Table 2

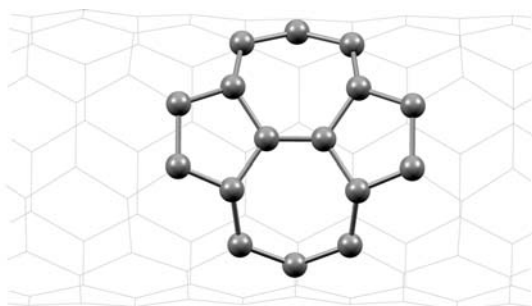
^c Table 5 and Table 6

^d $E_{\text{dis}} = [E(\text{M}_1/\text{SWNT}_{\text{S}_{\text{prist}}}) + E(\text{M}_1/\text{SWNT}_{\text{S}_{\text{site}}}) - E(\text{M}_2/\text{SWNT}_{\text{S}_{\text{site}}}) - E(\text{SWNT}_{\text{S}_{\text{prist}}})]/2$.

(a) a pristine SWNTs ($C_{100}H_{20}$)



(b) a Stone-Wales defect



(c) a vacancy defect ($C_{99}H_{20}$)

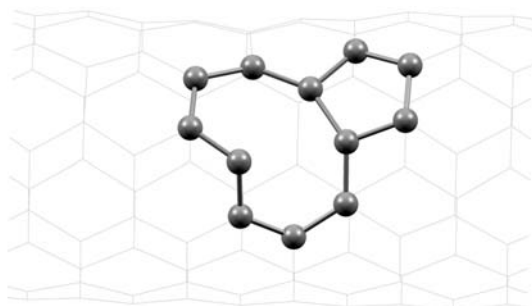
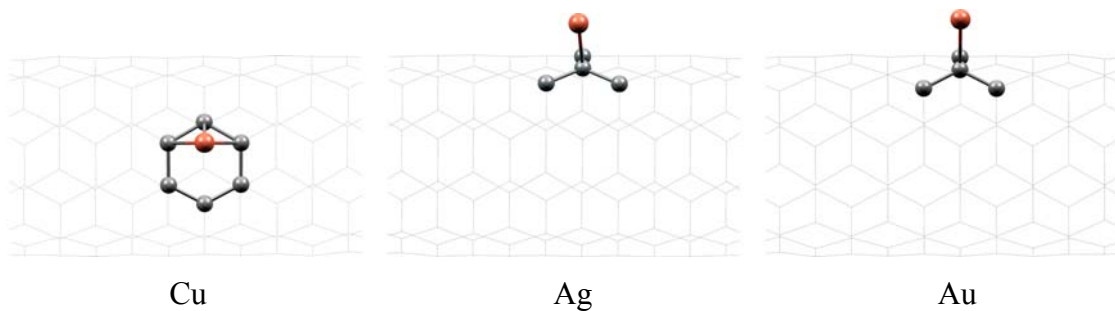
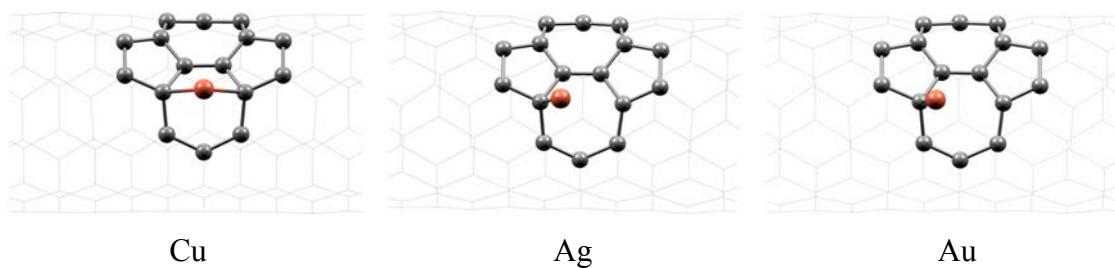


Figure 1. Sketches of the cluster models of SWNTs: (a) a pristine SWNTs ($C_{100}H_{20}$), (b) a Stone-Wales defect ($C_{100}H_{20}$), (c) a vacancy defect ($C_{99}H_{20}$).

(a) the pristine $C_{100}H_{20}$



(b) the Stone-Wales $C_{100}H_{20}$



(c) the vacancy $C_{99}H_{20}$

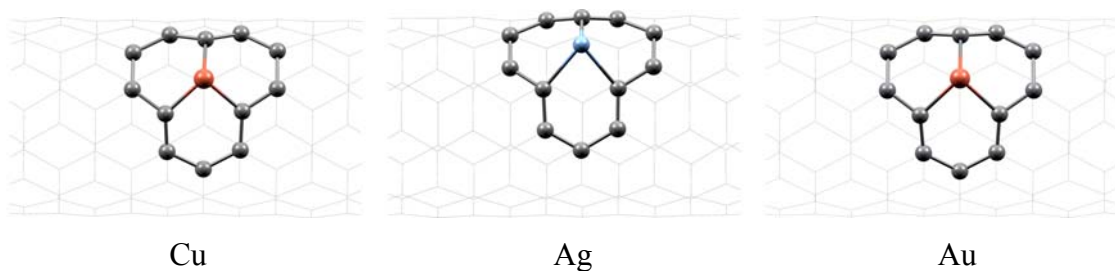
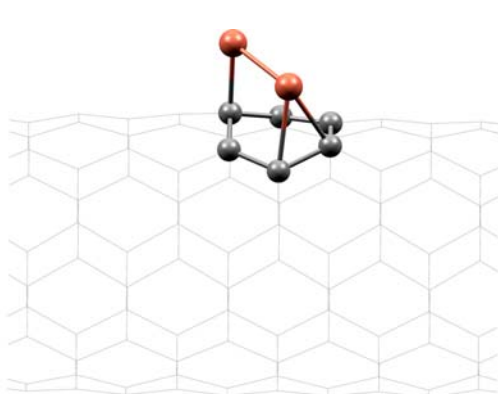
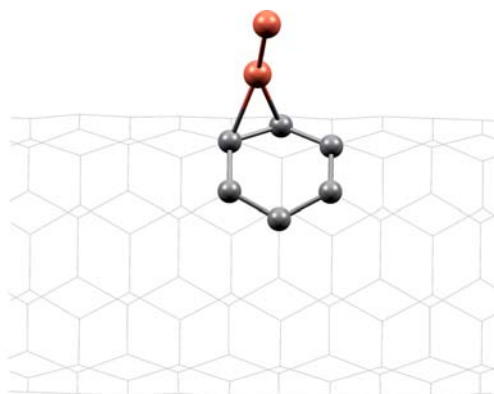


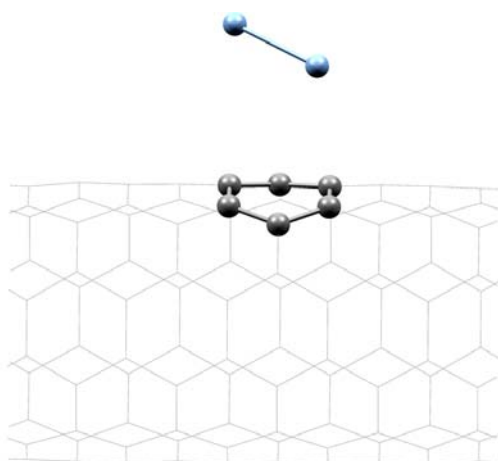
Figure 2. Adsorption complexes for M (M = Cu, Ag or Au) species deposited on the pristine $C_{100}H_{20}$ –a; the Stone-Wales $C_{100}H_{20}$ –b and the vacancy $C_{99}H_{20}$ -c.

(a) $\text{Cu}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex

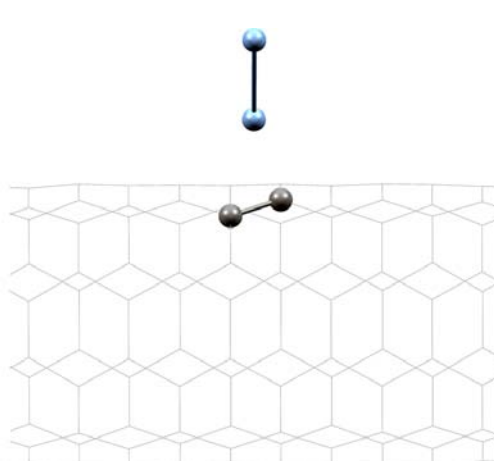
mode A



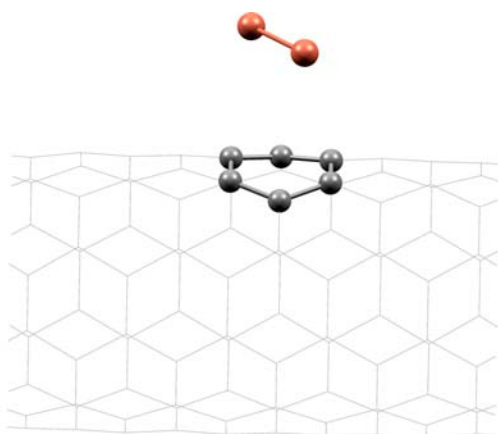
mode B

(b) $\text{Ag}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex

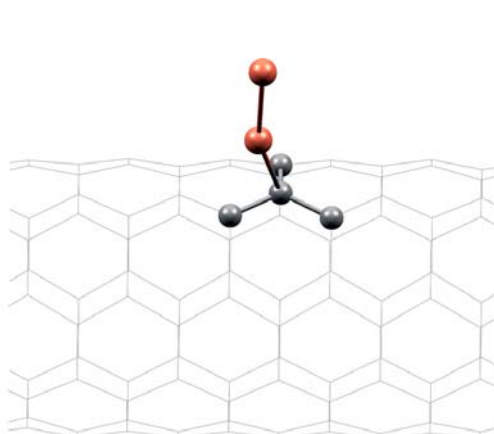
mode A



mode B

(c) $\text{Au}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex

mode A



mode B

Figure 3. Adsorption complexes for M_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ or Au) dimers deposited on the pristine $\text{C}_{100}\text{H}_{20}$ cluster for adsorption mode A and mode: a- $\text{Cu}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex, b- $\text{Ag}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex, c- $\text{Au}_2\text{-C}_{100}\text{H}_{20}$ complex.

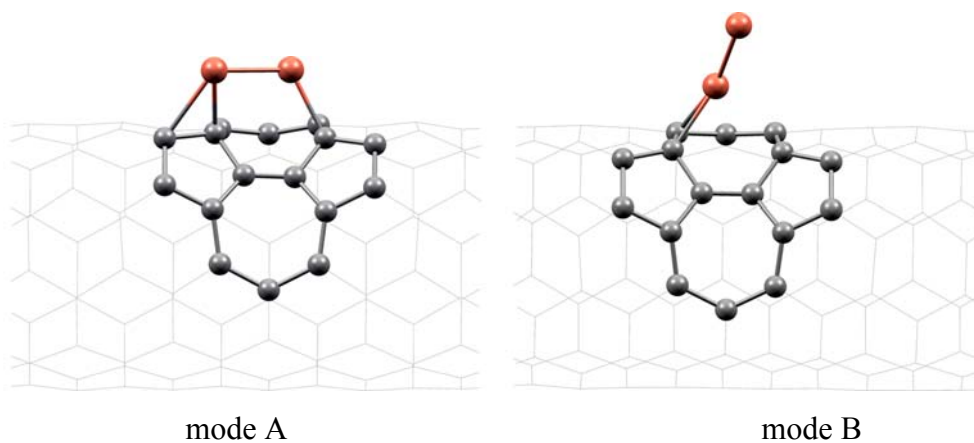
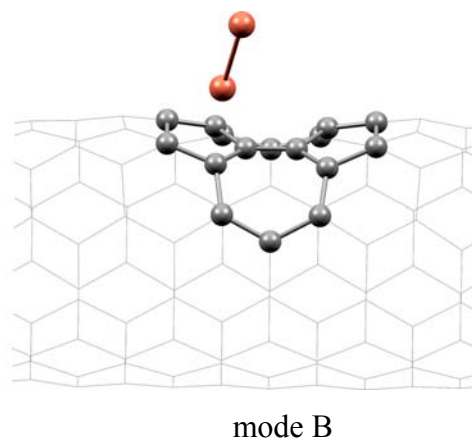
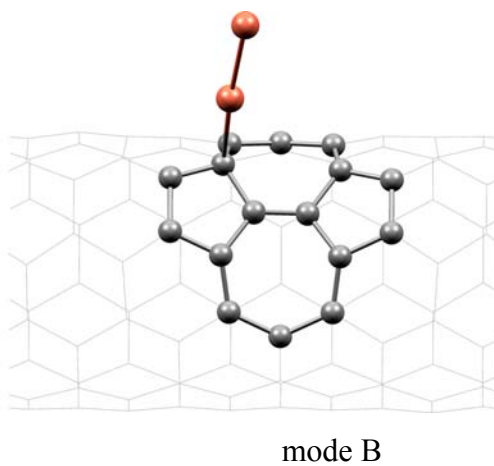
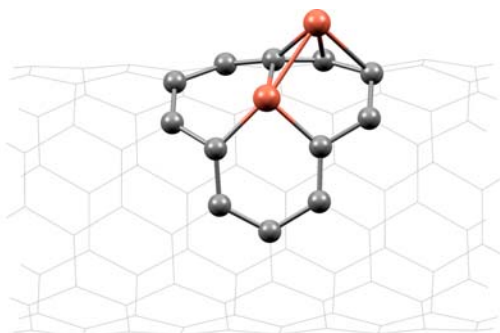
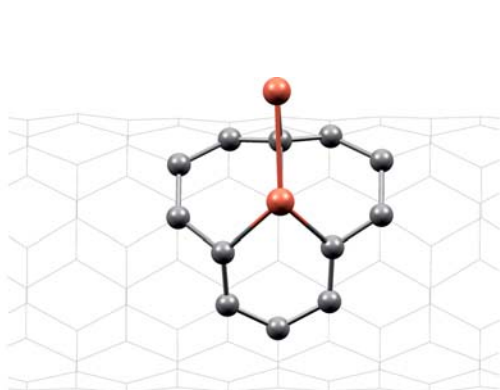
(a) Cu_2 -SW complex(b) Ag_2 -SW complex(c) Au_2 -SW complex

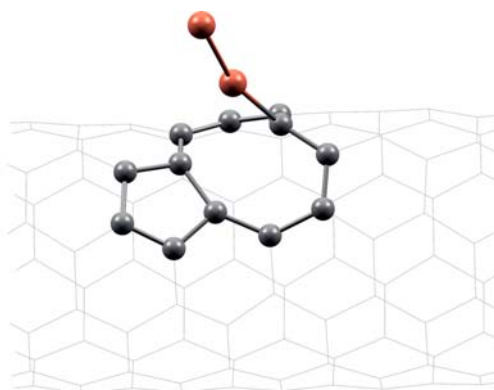
Figure 4. Adsorption complexes for M_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ or Au) dimers deposited on the Stone-Wales (SW) defect for adsorption mode A and mode B: a- Cu_2 -SW complex, b- Ag_2 -SW complex, c- Au_2 -SW complex.

(a) $\text{Cu}_2\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex

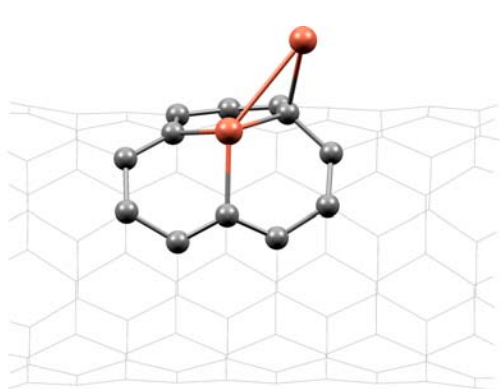
mode A

(b) $\text{Ag}_2\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex

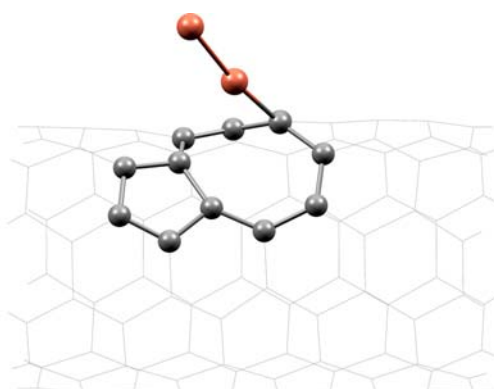
mode A



mode B

(c) $\text{Au}_2\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex

mode A



mode B

Figure 5. Adsorption complexes for M_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ or Au) dimers deposited on the vacancy defect ($\text{C}_{99}\text{H}_{20}$ cluster) for adsorption mode A and mode: a- $\text{Cu}_2\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex, b- $\text{Ag}_2\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex, c- $\text{Au}_2\text{-C}_{99}\text{H}_{20}$ complex.