



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเชิงทฤษฎีของความว่องไวต่อปฏิกิริยาและการดูดซับ
ไฮโดรเจน
ของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ได้ไปด้วยโลหะ

โดย ดร.บรรจบ วันโน

สิงหาคม 2555

สัญญาเลขที่ MRG5180141

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเชิงทฤษฎีของความว่องไวต่อปฏิกิริยาและการดูดซับ
ไฮโดรเจน
ของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่โด้ปด้วยโลหะ

คณะผู้วิจัย

ดร.บรรจบ วันโน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย โดยความร่วมมือของมหาวิทยาลัยมหาสารคามที่สนับสนุนในด้านสถานที่และวัสดุต่างๆในการทำวิจัย คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและมหาวิทยาลัยมหาสารคามที่สนับสนุนและให้โอกาสในการทำการวิจัยครั้งนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เสียสละเวลารับเป็นนักวิจัยที่ปรึกษาในโครงการวิจัยนี้ ซึ่งช่วยสนับสนุน แนะนำเกี่ยวกับการทำงานวิจัย การแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นและให้กำลังใจในการทำงานวิจัยตลอดเวลา

นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณบุคลากรในหน่วยวิจัยเคมีซูพราโมเลคิวลาร์และคณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ช่วยสนับสนุนในการทำงานวิจัยในทุกๆด้านด้วยดี มา ณ ที่นี้ด้วย

ดร.บรรจบ วันโน

หัวหน้าโครงการ

สัญญาเลขที่ MRG5180141

โครงการ การศึกษาเชิงทฤษฎีของความว่องไวต่อปฏิกิริยาและการดูดซับไฮโดรเจนของ
 ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ได้ปด้วยโลหะ

ผู้วิจัย ดร.บรรจบ วันโน

นักวิจัยที่ปรึกษา รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธิ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสามารถในการยึดจับของอะตอมของโลหะแทรนซิชันบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวขนาด (5,5) (SWCNT) และความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ทฤษฎีเค้นซิทที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ผลการศึกษาพบว่า ความสามารถในการยึดจับเรียงลำดับได้ดังนี้ $Os > Ru > Ir > Fe > Rh > Ni > Pt > Co > Pd$ แสดงให้เห็นว่าอะตอม Os ยึดจับกับ SWCNT ได้แข็งแรงที่สุด ในขณะที่อะตอม Pd ยึดจับได้อ่อนที่สุด ได้ศึกษาความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบน SWCNT ทั้งแบบที่ไม่ได้โด๊ปและโด๊ปด้วยอะตอม Pd และ Os การดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนบนท่อ SWCNT ที่โด๊ปด้วย Pd และ Os แข็งแรงกว่าบนท่อที่ไม่ได้โด๊ป นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อแบบปกติและท่อแบบบกพร่องแบบ Stone–Wales (SW) ที่โด๊ปด้วย Fe เปรียบเทียบกับท่อแบบปกติ การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนโครงสร้างที่โด๊ปด้วย Fe ทั้งแบบที่โด๊ปบนท่อปกติหรือบนท่อแบบบกพร่อง SW พบว่าแข็งแรงกว่าบนโครงสร้างแบบเดียวกันที่ไม่ได้โด๊ปด้วย Fe

คำสำคัญ : ท่อนาโนคาร์บอน; การดูดซับแก๊ส; ทฤษฎีเค้นซิทที่ฟังก์ชันนัล; แก๊สไฮโดรเจน; โลหะแทรนซิชัน

Grant No. MRG5180141

Title A Theoretical Study of Reactivity and Hydrogen Absorption of
Metal-doped Single-Walled Carbon Nanotubes

Researcher Dr. Banchob Wanno

Mentor Assoc. Prof. Dr. Vithaya Ruangpornvisuti

Abstract

The binding abilities of transition metal atoms on the (5,5) single-walled carbon nanotube (SWCNT) and the adsorption abilities of hydrogen gas have been studied by using the density functional theory at the B3LYP/LanL2DZ level of theory. The results show that binding abilities are in the order: Os > Ru > Ir > Fe > Rh > Ni > Pt > Co > Pd, indicating that Os atom shows the strongest binding with SWCNT whereas Pd atom shows the weakest binding with SWCNT. The adsorption abilities of H₂ gas on the undoped, Pd- and Os-doped SWCNTs were investigated. The adsorptions of this gas on the Pd- and Os-doped SWCNTs are obviously stronger than on the undoped SWCNT. In addition, the adsorptions of hydrogen gas on the Fe-doped pristine and Stone-Wales (SW) defected SWCNTs compared with the pristine SWCNT were also investigated. The adsorptions of hydrogen gas on the Fe-doped structures of either perfect or SW defected SWCNTs are stronger than on their corresponding undoped structures.

Keywords : Carbon nanotube; Gas adsorption; Density functional theory; Hydrogen gas;

Transition metal

สารบัญ

	หน้า
หน้าสรุปโครงการ	1
การทดลองและผลการทดลอง	21
ผลงานที่ได้รับจากโครงการ	50
บรรณานุกรม	51
ภาคผนวก	52

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาเชิงทฤษฎีของความว่องไวต่อปฏิกิริยาและการดูดซับไฮโดรเจนของท่อ
นาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่โด๊ปด้วยโลหะ

(ภาษาอังกฤษ) A Theoretical Study of Reactivity and Hydrogen Absorption of Metal-
doped Single-Walled Carbon Nanotubes

1) ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานที่สังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ e-mail

(ชื่อ-สกุล ภาษาไทย) นายบรรจบ วันโน

(ชื่อ-สกุล ภาษาอังกฤษ) Mr. Banchob Wanno

หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

ตำแหน่งปัจจุบัน (อาจารย์ ผศ. รศ. ศ.) อาจารย์

สถานที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

จังหวัด มหาสารคาม รหัสไปรษณีย์ 44150

โทรศัพท์ 043-754246 โทรสาร 043-754246

โทรศัพท์มือถือ 082-316-6746 e-mail banchobw@gmail.com

2) สาขาวิชาที่ทำการวิจัย พลังงานทดแทนและนาโนเทคโนโลยี

3) ปัญหาที่ทำการวิจัย และความสำคัญของปัญหา

จากการค้นพบท่อนาโนคาร์บอน (Carbon Nanotube, CNT) โดย Iijima เป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 [1] ทำให้วิทยาศาสตร์ด้านท่อนาโนคาร์บอนและท่อนาโนชนิดอื่นๆได้รับความสนใจศึกษาและได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็ว เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนเหล่านี้มีสมบัติเด่นเฉพาะตัว เช่นด้านสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และสมบัติเชิงกลเป็นต้น [2-5] ปัจจุบันนี้การนำท่อนาโนคาร์บอนไปประยุกต์ใช้เป็นตัวกักเก็บไฮโดรเจนนั้นกำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากว่า CNT สามารถกักเก็บไฮโดรเจนได้สูง เพราะ CNT มีค่าอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักสูงมาก วัสดุชนิดใดที่กักเก็บไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงกว่าก็จะเป็นไปได้อีกสูงว่าเช่นกันที่จะนำไปใช้เป็นแหล่งพลังงานได้ในอนาคต แม้ว่าอัลลอยหลายชนิดสามารถกักเก็บและปลดปล่อยไฮโดรเจนได้ แต่ความสามารถในการกักเก็บมีค่าต่ำเกินไปเมื่อจะนำไปประยุกต์ใช้งานจริงๆ ในขณะที่วัสดุที่จะสามารถนำไปใช้งานได้จริงควรมีความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนได้มากกว่า 6.5% โดยน้ำหนัก ณ อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ [6] ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว (Single-walled Carbon Nanotube, SWCNT) เป็นท่อนาโนคาร์บอนอีกกลุ่มหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจศึกษาจากนักวิจัยเป็นจำนวนมากทั้งทางห้องปฏิบัติการและทางทฤษฎี โดย SWCNT มีลักษณะ คล้ายการนำเอาแผ่นกราฟีน (Graphene Sheet) มาม้วนเป็นท่อ เมื่อเร็วๆนี้ได้มีรายงานว่า การโต้ปอะตอมของโลหะลงบน CNT ก่อให้เกิดวัสดุชนิดใหม่ที่มีสมบัติที่น่าสนใจ โดยผิวของ CNT บริเวณที่มีโลหะอยู่นั้นจะเป็นจุดศูนย์กลางที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นการโต้ปอะตอมของโลหะลงบน CNT จึงมีศักยภาพที่จะพัฒนาและนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆได้หลากหลายเช่น วัสดุเซ็นเซอร์ (Sensor material) ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) อุปกรณ์ทางด้านนาโนอิเล็กทรอนิกส์ (Nano-electronic device) และตัวกักเก็บไฮโดรเจน (Hydrogen storage media) เป็นต้น [7-10] โดยการจะประยุกต์ใช้สมบัติต่างๆเหล่านี้ต้องใช้ความรู้ความเข้าใจอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับท่อนาโนคาร์บอนอย่างลึกซึ้งจึงจะทำให้การพัฒนานั้นเกิดประสิทธิภาพสูงสุด Zhang และคณะได้โต้ปโลหะชนิดต่างๆบน SWCNT ด้วยเทคนิค Electron-beam evaporation พบว่าโลหะ Ti, Ni, และ Pd สามารถโต้ปได้อย่างสม่ำเสมอ ในขณะที่ Au, Al, และ Fe มีการ

กระจายตัวไม่ค่อยดี [11] นอกจากนั้น Kim และคณะได้ศึกษาการโด๊ป Ni ลงบน CNT และพบว่าความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้น ได้มีรายงานการศึกษาทางทฤษฎีพบว่าอันตรกิริยาระหว่างโลหะทรานสิชันกับ SWCNT จะขึ้นอยู่กับลักษณะการเกิดไฮบริดเซชันระหว่างออร์บิทัล p_z ของคาร์บอนและออร์บิทัล d ของโลหะทรานสิชัน [12] ในขณะที่การศึกษาทางทฤษฎีของการดูดซับไฮโดรเจนของ SWCNT ที่โด๊ปด้วย Ni และ Pt นั้นพบว่าสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนแปลงไป ความว่องไวของ SWCNT เพิ่มขึ้นขณะที่ค่าพลังงานการดูดซับไฮโดรเจนก็มากขึ้นด้วยนั่นคือการโด๊ปด้วย Ni และ Pt จะทำให้ SWCNT การดูดซับไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้นนั่นเอง [13,14] อย่างไรก็ตามยังมีโลหะหรือธาตุอีกหลายชนิด ที่ยังไม่ได้ศึกษาในทางทฤษฎีอย่างเป็นระบบเพื่อให้ทราบว่าโลหะใดที่ทำให้ SWCNT มีความว่องไวมากที่สุดและดูดซับไฮโดรเจนได้ดีที่สุด ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาผลของการโด๊ปโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt ที่มีต่อสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติการกักเก็บหรือดูดซับไฮโดรเจนของ SWCNT

4) วัตถุประสงค์

- เพื่อศึกษาผลของการโด๊ปโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt ที่มีผลต่อสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และความว่องไวต่อปฏิกิริยาของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว
- เพื่อศึกษาผลของการโด๊ปโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt ที่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว
- ค้นหาโลหะที่เหมาะสมที่สุดเพื่อใช้ปรับปรุงความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจน
- เพื่อเผยแพร่องค์ความรู้ของโครงการวิจัยนี้ในวารสารทางวิชาการ ทั้งภายในและต่างประเทศ

5) ระเบียบวิธีวิจัย

- ค้นหาหาข้อมูลการวิจัย
- จัดซื้อวัสดุและซอฟต์แวร์
- คำนวณหาแบบจำลองโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่างๆ
- คำนวณหาแบบจำลองโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่างๆที่ได้ปด้วยโลหะ
Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt
- คำนวณหาสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และความว่องไวต่อปฏิกิริยาของท่อนาโนคาร์บอนทั้งที่
ได้ปและไม่ได้ปโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt
- คำนวณความสามารถในการดูดซับไฮโดรเจนของท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่างๆทั้งที่ได้ปและ
ไม่ได้ปโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt
- เขียนผลงานวิจัยและบทความเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ/นานาชาติ

6) ตารางแสดงแผนงานและผลงาน (ในแต่ละช่วงเวลา) นับตั้งแต่เริ่มโครงการจนถึงสิ้นสุดโครงการ

ตารางที่ 1 : แสดงแผนงานปีที่ 1

กิจกรรม	ระยะเวลา (เดือน)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย และสร้างฐานข้อมูลสำหรับตรวจสอบและเปรียบเทียบข้อมูลเพื่อเป็นแนวทางในการทำวิจัย	x	x	x									
2. เตรียมโครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนด้วยโปรแกรม GaussView 3.0 คำนวณโครงสร้างที่เสถียร โดยใช้ทฤษฎี DFT ด้วยโปรแกรม Gaussian 03			x	x								
3. คำนวณโครงสร้างที่เสถียรของท่อคาร์บอนนาโนแบบ (5,5)-SWCNT ที่ได้ปด้วยโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt โดยใช้ทฤษฎี DFT ด้วยโปรแกรม Gaussian 03			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4. แปรผลข้อมูล จัดทำรายงานความก้าวหน้า					x	x	x			x	x	x

ตารางที่ 2 : แสดงแผนงานปีที่ 2

กิจกรรม	ระยะเวลา (เดือน)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. คำนวณการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของท่อคาร์บอนนาโน ที่ได้ปด้วยโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt โดยใช้ทฤษฎี DFT	x	x	x	x	x	x	x					
2. คำนวณพลังงาน สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยโปรแกรม Gaussian 03 และคำนวณ Density of State (DOS) ด้วยโปรแกรม GaussSum 2.1			x	x	x	x	x	x	x	x		
4. รวบรวมข้อมูล แปรผลข้อมูลที่ได้ทั้งหมด และเตรียมบทความส่งไปตีพิมพ์					x	x	x			x	x	x

7) ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- การเผยแพร่ผลงานการวิจัยในวารสารทางวิชาการทั้งภายในและต่างประเทศไม่น้อยกว่า 2 เรื่อง
- การนำเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาในระดับชาติและระดับนานาชาติไม่น้อยกว่า 2 เรื่อง

ประวัตินักวิจัยที่ปรึกษา

- 1) ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) นายวิทยา เรืองพรวิสุทธิ
(ภาษาอังกฤษ) Mr. Vithaya Ruangpornvisuti
เพศ ชาย อายุ 50 ปี
สถานภาพสมรส ☐ โสด ☒ สมรส
- 2) การทำงาน
ตำแหน่งปัจจุบัน (อาจารย์, ผศ., รศ., ศ.) รองศาสตราจารย์ ระดับ 9
สถานที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10330
โทรศัพท์มือถือ 081-4987073 e-mail vithaya.r@gmail.com
vithaya.r@chula.ac.th
- 3) ประวัติการศึกษา
 - 3.1)ปริญญาตรีสาขา เคมี สถาบัน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ปีที่จบ 2523
 - 3.2)ปริญญาโทสาขา เคมี สถาบัน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีที่จบ 2526
 - 3.3)ปริญญาเอกสาขา เคมี สถาบัน Universitat Innsbruck, Austria
ปีที่จบ 2530

3.4) Post-Doctorate Training

สถาบัน Universite Louis Pasteur, France

ปี 2537

4) ประสบการณ์ทำงาน

2002-2005 Consultant and Committee of Technology Promotion Association (Thailand-Japan), 5-7 Sukhumvit Rd., Soi 29, Klongtoey Nua, Vadhana, Bangkok 10110, Thailand.

2002-2003 Chairman of Systop Co., Ltd.

2000-2002 Chairman of Siam E-commerce Technologies Co., Ltd.

1997-2004 Vice Chairman of IT division, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

1997 Committee of Computer Green Label, Thailand Environment Institute, 210 Sukhumvit 64, Bangchak Refinery Building 4, Prakanong, Bangkok 10260, Thailand.

1997 Internet Consultant, The Viriyah Insurance Co., Ltd., RS Tower 5th Floor, Rachjadapisak Rd, Bangkok, 10400 Thailand.

1996-2002 Internet and Intranet Consultant, Chulalongkorn University Book Center, Sala Prakeow, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

1996 Intranet Consultant, Modernform OA Co., Ltd., 10000

Modernform Tower 22nd floor, Srinakarin Rd., Suanluang, Bangkok
10250, Thailand.

- 1994-1995 Vice Chairman, Department of Chemistry, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
- 1992 Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
- 1991-1992 Analytical Laboratory Supervisor, TEMAC Ltd., Kawasaki Bld., 4th
Floor, Rama IX Road, Bangkok, 10300, Thailand.
- 1990 Expert of the National Metal and Materials Technology Center:
MTEC, Bangkok, Thailand.
- 1989 Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
- 1989 Coordinator of Division of Physical Chemistry, Department of
Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok,
10330, Thailand.
- 1984 Committee of Computer Centre, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.
- 1984 Committee of Educational Science, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand.

- 1984 Permanent Lecturer, Department of chemistry, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, 10330, Bangkok, Thailand.
- 1983 Production Supervisor, Crown Paint Factory Co.,Ltd., Thiwanont
Road, Nonthaburee, Thailand.
- 1982-1983 Lecturer, Department of Chemistry, Faculty of Education and
Industry, KMIT (Thonburee), Bangkok, Thailand.

5) สาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง (ตอบได้มากกว่า 1) สาขาเคมีซูพราโมเลคิวลาร์ สาขาวัสดุศาสตร์

สาขานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

6) ผลงานวิจัย

- 6.1) Sang-aroon, W.; Ruangpornvisuti, V. "Determination of aqueous acid-dissociation constants of aspartic acid using PCM/DFT method" Int. J. Quant. Chem. in press.
- 6.2) Wanbayor, R. ; Ruangpornvisuti, V. "Theoretical study of adsorption of C1 to C3 alkoxides on various cap-ended and open-ended armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes" Carbon in press.
- 6.3) Ruangpornvisuti, V. "A DFT study of molecular structures and tautomerizations of 2-benzoylpyridine semicarbazone and picolinaldehyde N-oxide thiosemicarbazone and their complexations with Ni(II), Cu(II) and Zn(II)" Struct. Chem. in press.

- 6.4) Sang-aroon, W.; Ruangpornvisuti, V. "Conformational analysis of alkali metal complexes of anionic species of aspartic acid, their interconversion and deprotonation: A DFT investigation" J. Mol. Graph. Model. in press.
- 6.5) Ruangpornvisuti, V.; Supakornchailert, K.; Tungchitpienchai, C.; Wanno B. "Tautomerizations of 2-, 3- and 4-formylpyridine semicarbazone conformers in gas and aqueous phases" Struct. Chem. 2007, 18, 555-561.
- 6.6) Sang-aroon, W.; Ruangpornvisuti, V. "Conformational analysis of alkali metal complexes of aspartate dianion and their interactions in gas phase" J. Mol. Graph. Model. 2007, 26, 342-351.
- 6.7) Wanbayor, R. ; Ruangpornvisuti, V. "Adsorptions of proton, hydroxide on various cap-ended and open-ended armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes" Chem. Phys. Lett. 2007, 441, 127-131.
- 6.8) Keawwangchai, S.; Tuntulani, T.; Ruangpornvisuti, V. "Molecular structures of 3,6-di(hexylthioureido)acridine conformers, their protonation, ¹H NMR and IR analyses: Theoretical and experimental studies" J. Mol. Struct. 2007, 832, 16-25.
- 6.9) Wanno, B.; Du, A.J.; Ruangpornvisuti, V.; Smith, S.C. "Addition of diazomethane to armchair single-walled carbon nanotubes and their reaction sequences: A computational study" Chem. Phys. Lett. 2007, 436, 218-223.
- 6.10) Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. "A DFT study of chloride and hydroxide anions effects on deprotonations of 3,4-dichloro-2,5-diamido-substituted pyrrole derivatives" J. Mol. Struct. (Theochem) 2007, 806, 145-153.

- 6.11) Ruangpornvisuti, V.; Wanno, B.; “Molecular model for host-guest interaction of tetraamino-tert-butylthiacalix[4]arene and tetraamino-tert-butylcalix[4]arene receptors with carboxylate and dicarboxylate guests: An ONIOM study” J. Mol. Model. 2007, 13, 65-77.
- 6.12) Navakhun, K.; Ruangpornvisuti, V. “Molecular structures of 3,4-dichloro-2,5-diamido-substituted pyrrole anion dimers, their deprotonation reactions in systems with and without fluoride ion “J. Mol. Struct. (Theochem) 2006, 772, 23-30.
- 6.13) Wanno, B.; Ruangpornvisuti, V. “Structures of gas-phase nitrosamine-dimer isomers, their interconversions and energetics: A DFT study” J. Mol. Struct. (Theochem) 2006, 775, 113-120.
- 6.14) Wanno, B.; Ruangpornvisuti, V. “DFT investigation of structures of nitrosamine isomers and their transformations in gas phase” J. Mol. Struct. (Theochem) 2006, 766, 159-164.
- 6.15) Ruangpornvisuti, V.; Supakornchailert, K.; Tungchitpienchai, C.; Wanno B. “A DFT Investigation on Molecular Structures of Semicarbazone Complexes with Co(II), Ni(II) and Zn(II) and Reaction Energies of Their Complexation” Struct. Chem. 2006, 17, 27-34.

- 6.16) Wanno, B.; Ruangpornvisuti, V. "An investigation of molecular structures of sulfonylcalix[4]arene, mercaptosulfonylcalix[4]arene and aminosulfonylcalix [4]arene, their proton affinities and complexation with zinc(II)" J. Mol. Struct. 2006, 787, 76-89.
- 6.17) Sang-aroon, W.; Ruangpornvisuti, V. "Conformational study of cationic, zwitterionic, anionic species of aspartic acid, water-added forms and their protonation. A DFT method" J. Mol. Struct. (Theochem) 2006, 758, 181-187.
- 6.18) Wanno, B.; Ruangpornvisuti, V. "Tautomeric and rotameric transformations of 4-methyl-3,6-pyridazinedione isomers" Chem. Phys. Lett. 2005, 415, 176-182.
- 6.19) Rungnim, C.; Ruangpornvisuti, V. "A density functional study of propylene glycol conversion to propanal and propanone of various acid-catalyzed reaction models: A water-addition effect" J. Comput. Chem. 2005, 26, 1592-1599.
- 6.20) Thipyapong, K.; Yasarawan, N.; Wanno, B.; Arano, Y.; Ruangpornvisuti, V. "Conformational investigation of N,N-propylene bis(benzohydroxamamide), its oxotechnetium(v) and oxorhenium (v) complexes and determination of their reaction energies" J. Mol. Struct. (Theochem) 2005, 755, 45-53.
- 6.21) Rattanasumrit, A.; Ruangpornvisuti, V. "Theoretical study of conversion reactions of ketone to hydroxyalkylene in cluster models of zeolite H-ZSM-5" J. Mol. Catal. A Chem. 2005, 239, 68-75.

- 6.22) Thipyapong, K.; Arano, Y., Ruangpornvisuti, V. "Conformational investigation of benzyldihydroxamamide, its oxotechnetium(V) complexes and determination of their reaction energies" J. Mol. Struct. (Theochem) 2004, 676, 65-71.
- 6.23) Boonchoo, T.; Pulpoka, B.; Ruangpornvisuti, V. "Potomation and energetical investigations of calyx[4]-cyclen-benzo-crown-6 and its complexes with zinc and copper" Bull. Korean Chem. Soc. 2004, 25, 819-822.
- 6.24) Chantarasiri, N.; Ruangpornvisuti, V.; Muangsin, N.; Detsen, H.; Mananunsap, T.; Batiya, C.; Chaichit, N "Structure and physico-chemical properties of hexadentate Schiff base zinc complexes derived from salicylaldehydes and triethylenetetramine" J. Mol. Struct. 2004, 701, 93-103.
- 6.25) Ruangpornvisuti, V. "Conformational structures, proton affinity of p-tert-butylthiacalix[4]arene and its zinc complex" J. Mol. Struct. (Theochem) 2004, 683, 103-113.
- 6.26) Wannoo, B.; Ruangpornvisuti, V. "Theoretical investigation of geometrical conformation, protonation of tetraamino-p-tert-butylthiacalix[4]arene and complexation with zinc. A comparative theoretical method" J. Mol. Struct. (Theochem) 2004, 685, 57-71.
- 6.27) Ruangpornvisuti, V. "Recognition of carboxylate and dicarboxylates by azophenol-thiourea derivatives: A theoretical host-guest investigation" J. Mol. Struct. (Theochem) 2004, 686, 47-55.

- 6.28) Ruangpornvisuti, V.; Wanno, B. "A DFT investigation of conformational geometries and interconversion equilibria of phenylthiosemicarbazone and its complexation with zinc" *J. Mol. Model.* 2004, 10, 418-426.
- 6.29) Wanno, B.; Sang-aroon, W.; Tuntulani, T.; Polpoka, B.; Ruangpornvisuti, V. "Conformational and energetical structures of sulfonylcalix[4] arene, p-tert-butylsulfonylcalix[4]arene and their zinc complexes" *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2003, 629, 137-150.
- 6.30) Tuntulani, T.; Thavornnyutikarn, P.; Poompradub, S.; Jaiboon, N.; Ruangpornvisuti, V.; Chaichit, N.; Asfari, Z.; Vicens, J. "Synthesis of Tripodal Aza Crown Ether Calix[4]arenes and Their Supramolecular Chemistry with Transition-, Alkali Metal Ions and Anions" *Tetrahedron* 2002, 58, 10277-10285.
- 6.31) Ruangpornvisuti, V.; Polpoka, B.; Tuntulani, T.; Thipyapong, K. and Suksai, C. "Conformational Investigations of HMPAO Isomers and Their Zinc(II) Complexes" *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002, 23(4), 555-562.
- 6.32) Tuntulani, T.; Tumcharern, G.; Ruangpornvisuti, V. "Recognition studies of a pyridine-pendant calix[4]arene with neutral molecules: Effects of non-covalent interactions on supramolecular structures and stabilities" *J. Incl. Phenom.* 2001, 39, 47-53.
- 6.33) Sukwattanasinitt, M.; Rojanathanes, R.; Tuntulani, T.; Sritana-Anant, Y.; Ruangpornvisuti, V. "Synthesis of stilbene crown ether p-tert-butylcalix[4]arenes" *Tetrahedron Letters* 2001, 42, 5291-5293.

- 6.34) Tuntulani, T.; Poompradub, S.; Thavornyutikarn, P.; Jaiboon, N.; Ruangpornvisuti, V.; Chaichit, N.; Asfari, Z.; Vicens, "Aza crown ether calix[4]arenes containing cation and anion binding sites: effects of metal ions towards anion binding ability" J. Tetrahedron Letters 2001, 42, 5541-5544.
- 6.35) Navakhun, K.; Tuntulani, T. and Ruangpornvisuti, V. "p-tert-Butylcalix[4]arene Derivatives Containing Azathiol Receptors and Their Recognition towards Hg(II)" J. Incl. Phenom. 2000, 38, 113-122.
- 6.36) Pulpoka, B.; Jamkratoke, M.; Tuntulani, T. and Ruangpornvisuti, V. " Synthesis of 1,3-Alternate Calix[4]-Cyclen-Benzo-Crown-6 as a Hard-Soft Receptor" Tetrahedron Letters 2000, 41, 9167-9171.
- 6.37) Tuntulani, T.; Ruangpornvisuti, V.; Tantikunwatthana, N.; Ngampaiboonsombut, O.; Seangprasertkij-Magee, R.; Asfari, Z.; and Vicens, J. "Synthesis of the Tripodal-Amine Capped Benzo Crown p-tert-Butylcalix[4]arene and Its Host-Guest Chemistry" Tetrahedron Letters 1997, 38, 3985-3988.
- 6.38) Thipyapong, K., Thongyoi, C., Poramatikul, N., Sangsuriyan, J., Kullaprawitthaya, U., Kongpetch, P., Ruangpornvisuti, V.W. "The influence of copper (II) ion on the complex of ^{99m}Tc -MAG3" J. Labelled Compd. Radiopharm. 1994, 35, 69-71.
- 6.39) Ruangpornvisuti,V. "Basicity of N-Acetyl-L-Histidine and Stability of Its Complexes with Divalent Metal Ions" Bull. Sing. N.I. Chem. 1990, 18, 131-135.

- 6.40) Ruangpornvisuti,V.; Probst, M.M.; Rode, B.M. "Magnesium and Lithium Complexation by 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane" *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 144, 21-23.
- 6.41) Ruangpornvisuti,V.; Probst, M.M.; Rode, B.M. "A Monte Carlo study on a Magnesium Cyclen Complex" *Z. Naturforsch.* 1988, 43a, 797-800.
- 6.42) Ruangpornvisuti,V.; Probst, M.M.; Rode, B.M. "The Interaction of Magnesium Cyclen Complex with Water" *Z. Naturforsch.* 1987, 42a, 871-874.
- 6.43) Ruangpornvisuti,V.; Probst, M.M.; Rode, B.M. "Monte Carlo Study on the Hydration of a Macrocyclic Magnesium Complex" *Inorg. Chim. Acta* 1987, 134, 297-302.
- 6.44) Ruangpornvisuti,V.; Probst, M.M.; Rode, B.M. "On the Additivity of Intermolecular Potential Function in Ion/Neutral Molecule Interactions" *Inter. J. Mass Spect. and Ion Proc.* 1986, 71, 283-286.
- 6.45) Ruangpornvisuti, V.; Tomapatanaget, B. "Determination of Acidity and Basicity Constants of Polyaspartic Acids by Potentiometric Titrations" *J. ScienceAsia* 2002, 28, 199-204.
- 6.46) Sukwattanasinitt, M; Rojanathanes, Tuntulani, T.; Ruangpornvisuti, V. "Selective Oxidation of 25,27-Di-(3'-formylphenoxyethoxy)-p-tert-butylcalix[4]arene" *J. Science Asia* 2002, 28(1), 25-28.

- 6.47) Veravong, S.; Ruangpornvisuti, V.; Pipoosananakaton, B.; Sukwattanasinitt, M. and Tuntulani, T. "Synthesis of Tetraalkylated Calix[4]arenes and Studies of Their Conformational Behaviors" J. ScienceAsia 2000, 26, 163.
- 6.48) Suwattanamala, E.; Tuntulani, T. and Ruangpornvisuti, V. "Quantum Chemical Investigations on Stabilities of Protonated Species of 25,27-{2,2'-[2,2'-((2,5,8-Triaza)nonyl)diphenoxyl] diethyl}-p-tert-butylcalix[4]arene " J. ScienceAsia 1999, 25, 207.
- 6.49) Ruangpornvisuti, V.; Thammapattanakij, B."Acidity and Basicity Study of Aspartic Acid Compounds by Potentiometric Titration" J. Sci. Fac. CMU., 1998, 25(1), 34.
- 6.50) Suwattanamala, E.; Ruangpornvisuti, V. ; Magee-Seangprasertkij, R. and Arnaud-Neu, F. "A Potentiometric Study of Basicity of 25,27-{2,2'-[2,2'-((2,5,8-Triaza)nonyl)diphenoxyl] diethyl}-p-tert-butylcalix[4]arene in Methanol" J. Sci. Res. Chula. Univ., 1997, 22(2), 43.
- 6.51) Ruangpornvisuti, V. ; Kongnoi, A.; and Tumrai, K. "A Study of Complexation between Copper(II) and Pyrrole-2-Carboxylic Acid in Methanol by Potentiometric Titration" J. Sci. Res. Chula.Univ., 1996, 21(2), 95.
- 6.52) Ruangpornvisuti, V.; Magee R.S.; Arnaud-Neu, F. "A Potentiometric Study of Complexation between Zinc(II) Ion and Diza Crown-p-tert-Butyl Calix[4]arene in Methanol" J. Sci. Res .Chula. Univ., 1993, 18, 89.

- 6.53) Ruangpornvisuti, V. "Investigation on Protonation of N-Acetyl-L-Alanine by Quantum Chemical Calculations" J. Sci. Soc. Thailand, 1991, 17, 151.
- 6.54) Ruangpornvisuti, V. "Determination of Acidity and Basicity Constants of Various N-Acetyl- Peptide Compounds" J. Sci. Soc. Thailand, 1991, 17, 141.
- 6.55) Ruangpornvisuti,V.; Watcharachanchai,B.; Aengmaitrepirom,W. "A Study of Deprotonation and Protonation Equilibria of N-Acetyl-L-Glycine, N-Acetyl-L-Proline and N-Acetyl-L-Lysine" J. Sci. Res. Chula. Univ., 1991, 16, 121.
- 6.56) Ruangpornvisuti, V.; Sangsoontorn,T. "Interaction Potential between Beryllium(II) Ion and Ammonia Derived from Ab-Initio Calculations", J. Sci. Soc. Thailand, 1990, 16, 43.
- 6.57) Ruangpornvisuti, V. "Non-Iteration Least-Squares Treatment of an Analytical Pair Potential Function for Computer Simulation" J. Sci. Res. Chula. Univ., 1988, 13(2), 111.
- 6.58) Ruangpornvisuti, V. "Quantum Chemical Investigation of Hydrogen-Bonded Species of Acetic Acid" J. Sci. Soc. Thailand, 1988, 14, 147.
- 6.59) Dhabanandana, S; Ruangpornvisuti,V. "A Study of Hydrogen-Bonded Species of Acetic Acid in Water" J. Sci. Soc. Thailand, 1988, 14, 141.
- 6.60) Rode, M.B. ; Ruangpornvisuti,V.; Hannongbua, S. "The Role of Solvation for the Macrocyclic Effect" J. Sci. Soc. Thailand, 1987, 13, 47.

- 7) ผลงานวิชาการอื่น ๆ (เช่น Proceeding ตำรา ฯลฯ)
- 8) รางวัลที่เคยได้รับ (ด้านวิชาการโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เกี่ยวกับงานวิจัย) Grants Awarded

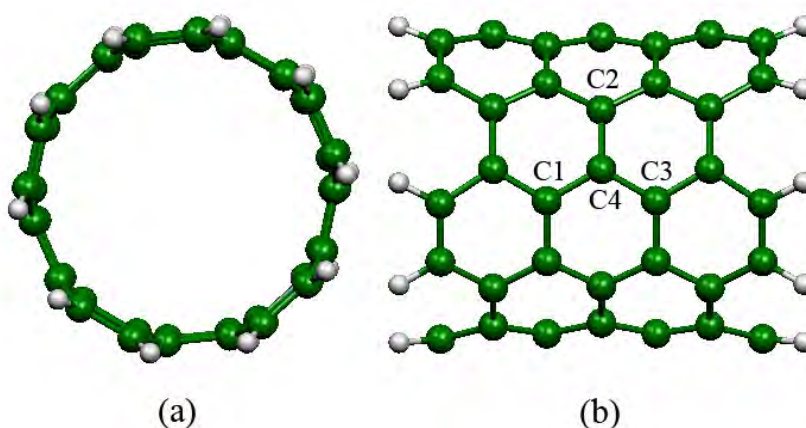
2006-2008	National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
2005	Rachadapiseksompoch Research Fund, Chulalongkorn University.
2003-2005	Thailand Research Fund (TRF)
2003	Rachadapiseksompoch Research Fund, Chulalongkorn University.
2001	Rachadapiseksompoch Research Fund, Chulalongkorn University.
1999	Rachadapiseksompoch Research Fund, Chulalongkorn University.
1996	Rachadapiseksompoch Research Fund, Chulalongkorn University.
1994	French Research Fellowship, French Government.
1991	Rachadapiseksompoch Research Fund, Chulalongkorn University.
1985	Austrian Fellowship, Austria Government.

การทดลองและผลการทดลอง

1. ระบบของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้ปและได้ปด้วยอะตอมของโลหะ

การคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้ป และได้ปด้วยอะตอมของโลหะเหล็ก (Fe), รูทีเดียม (Ru), ออสเมียม (Os), โคบอลต์ (Co), โรเดียม (Rh), เออร์เดียม (Ir), นิกเกิล (Ni), พาลาเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ได้ผลลัพธ์ดังนี้

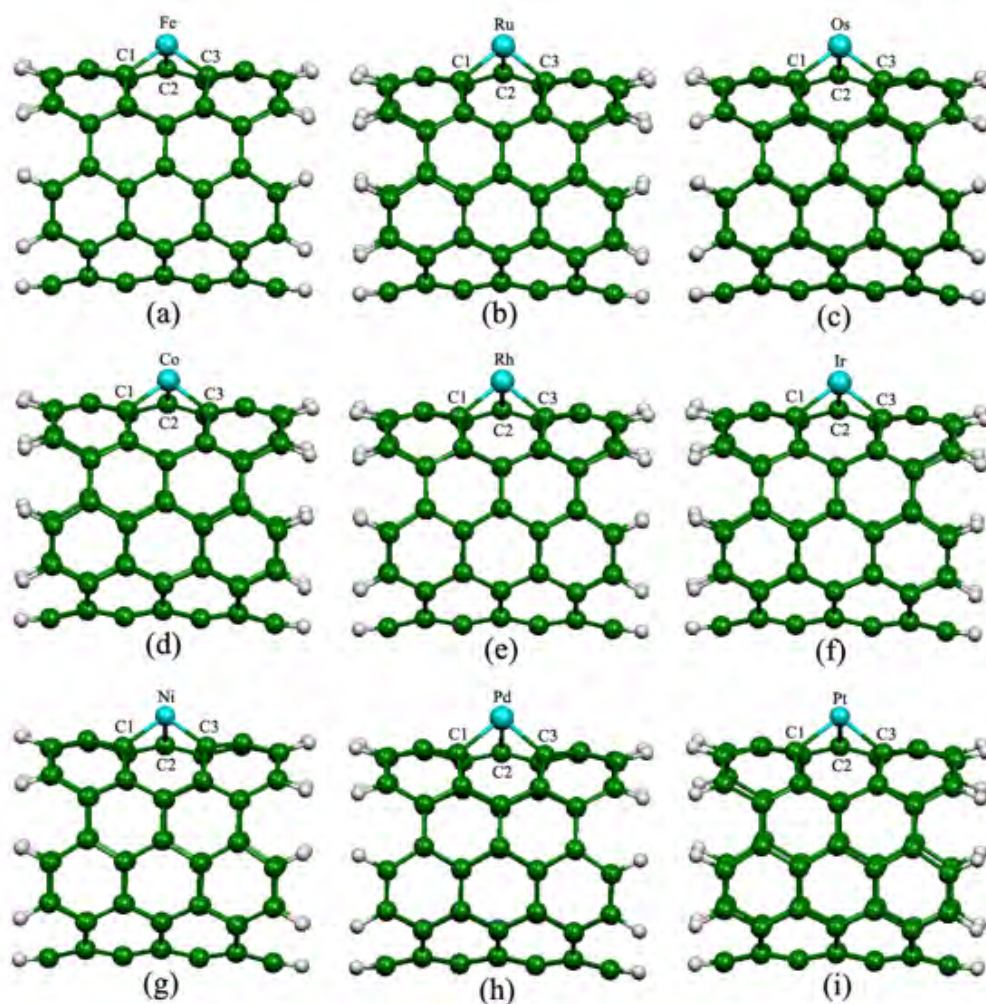
โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว ($C_{70}H_{20}$) ที่ไม่ได้ปด้วยอะตอมของโลหะ แสดงใน รูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้ปอะตอมโลหะ

โครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ได้ปด้วยอะตอมของโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt (TM-SWCNT หรือ $TM-C_{69}H_{20}$, TM = โลหะแทรนซิชัน) คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันที่

ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ แสดงในรูปที่ 1.2 ผลการคำนวณแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนสามารถยึดจับกับอะตอมของโลหะต่างๆ ได้



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ได้ปอะตอมโลหะ (a) Fe-SWCNT, (b) Ru-SWCNT, (c) Os-SWCNT, (d) Co-SWCNT, (e) Rh-SWCNT, (f) Ir-SWCNT, (g) Ni-SWCNT, (h) Pd-SWCNT และ (i) Pt-SWCNT

ข้อมูลเชิงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้โด๊ปและโด๊ปด้วยอะตอมของโลหะ

Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt แสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงข้อมูลเชิงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้โด๊ปและโด๊ปด้วยอะตอมของโลหะ คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันที่ฟังก์ชันที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

TM-SWCNTs	Bond distance (Å)			Bond angle (°)		
	C1-TM ^{a,b}	C2-TM ^{a,b}	C3-TM ^{a,b}	C1-TM-C2 ^{a,b}	C2-TM-C3 ^{a,b}	C3-TM-C1 ^{a,b}
SWCNT (singlet)	1.442	1.418	1.441	118.6	118.6	120.3
Fe-SWCNT (singlet)	1.797	1.805	1.797	94.4	94.4	99.5
Ru-SWCNT (singlet)	1.908	1.939	1.908	89.9	89.9	95.3
Os-SWCNT (singlet)	1.911	1.911	1.911	90.6	90.6	97.6
Co-SWCNT (doublet)	1.802	1.838	1.802	93.7	93.7	98.7
Rh-SWCNT (doublet)	1.923	1.964	1.923	89.1	89.1	94.7
Ir-SWCNT (doublet)	1.920	1.920	1.920	90.4	90.4	96.9
Ni-SWCNT (singlet)	1.809	1.899	1.817	89.2	92.8	98.4
Pd-SWCNT (singlet)	1.956	2.036	1.956	85.7	85.7	93.8
Pt-SWCNT (singlet)	1.946	2.023	1.946	88.1	88.1	96.7

^a C1, C2 และ C3 เป็นอะตอมคาร์บอนบน SWCNT ซึ่งได้นิยามไว้ในรูปที่ 1.1

^b TM เป็นอะตอมของโลหะแทรนซิชันที่โด๊ปลงบน SWCNT (ดูรูปที่ 1.2 ประกอบ)

ค่าพลังงานการยึดจับ (ΔE_b) และค่าการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ (เอนทาลปี, ΔH และพลังงานอิสระกิบส์, ΔG) ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ

Pt แสดงในตารางที่ 1.2 จากตารางพบว่าค่าพลังงานการยึดจับระหว่างอะตอมโลหะและท่อนาโนคาร์บอนมีค่าเท่ากับ -187.46, -219.86, -240.66, -125.37, -162.23, -194.87, -135.76, -86.05 และ

-143.72 kcal/mol สำหรับท่อนาโนคาร์บอนที่ได้ปด้วยโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt ตามลำดับ และค่าความสามารถในการยึดจับระหว่างอะตอมโลหะกับท่อนาโนคาร์บอนเรียงตามลำดับได้ดังนี้
 $Os > Ru > Ir > Fe > Rh > Ni > Pt > Co > Pd$

ตารางที่ 1.2 แสดงค่าพลังงานการยึดจับและค่าการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมไดนามิกส์ ของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ได้ปด้วยอะตอมโลหะทรานซิชัน คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซิททีฟังก์ชันนัล ที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

SWCNT + TM $\rightarrow$ TM-SWCNT	ΔE_b^a	$\Delta H_{298}^o^a$	$\Delta G_{298}^o^a$
SWCNT + Fe $\rightarrow$ Fe-SWCNT	-187.46	-187.93	-178.41
SWCNT + Ru $\rightarrow$ Ru-SWCNT	-219.86	-220.19	-210.56
SWCNT + Os $\rightarrow$ Os-SWCNT	-240.66	-240.91	-231.14
SWCNT + Co $\rightarrow$ Co-SWCNT	-125.37	-125.74	-116.36
SWCNT + Rh $\rightarrow$ Rh-SWCNT	-162.23	-162.44	-153.03
SWCNT + Ir $\rightarrow$ Ir-SWCNT	-194.87	-195.05	-185.44
SWCNT + Ni $\rightarrow$ Ni-SWCNT	-135.76	-135.72	-127.55
SWCNT + Pd $\rightarrow$ Pd-SWCNT	-86.05	-85.91	-77.29
SWCNT + Pt $\rightarrow$ Pt-SWCNT	-143.72	-143.70	-134.49

^a หน่วยเป็น kcal/mol

ค่า natural bond orbital (NBO) แสดงในตารางที่ 1.3 จากตารางพบว่าค่าประจุ NBO ของอะตอมโลหะที่ได้ปบบนท่อนานโนคาร์บอนมีค่าเป็นบวกทั้งหมด

ตารางที่ 1.3 แสดงค่าประจุ NBO (in e) ของท่อนานโนคาร์บอนที่ได้ปด้วยโลหะ คำนวณด้วยทฤษฎี
เด็นซิทีฟังก์ชันัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Systems/Binding configurations	TM ^a	C1 ^b	C2 ^b	C3 ^b
Fe-SWCNT	0.434	-0.042	-0.005	-0.042
Ru-SWCNT	0.374	0.017	0.020	0.017
Os-SWCNT	0.576	-0.056	-0.039	-0.056
Co-SWCNT	0.575	-0.081	-0.085	-0.081
Rh-SWCNT	0.498	-0.028	-0.036	-0.028
Ir-SWCNT	0.644	-0.077	-0.093	-0.077
Ni-SWCNT	0.722	-0.113	-0.173	-0.129
Pd-SWCNT	0.726	-0.084	-0.128	-0.084
Pt-SWCNT	0.854	-0.134	-0.167	-0.134
Cu-SWCNT	1.028	-0.165	-0.450	-0.175
Au-SWCNT	1.053	-0.205	-0.525	-0.212
Zn-SWCNT	1.547	-0.385	-0.464	-0.391
Hg-SWCNT	1.220	-0.221	-0.355	-0.221

^a TM เป็นอะตอมของโลหะทรานซิชันที่ได้ปลงบน SWCNT (ดูรูปที่ 1.2 ประกอบ)

^b C1, C2 และ C3 เป็นอะตอมคาร์บอนบน SWCNT ซึ่งได้นิยามไว้ในรูปที่ 1.1

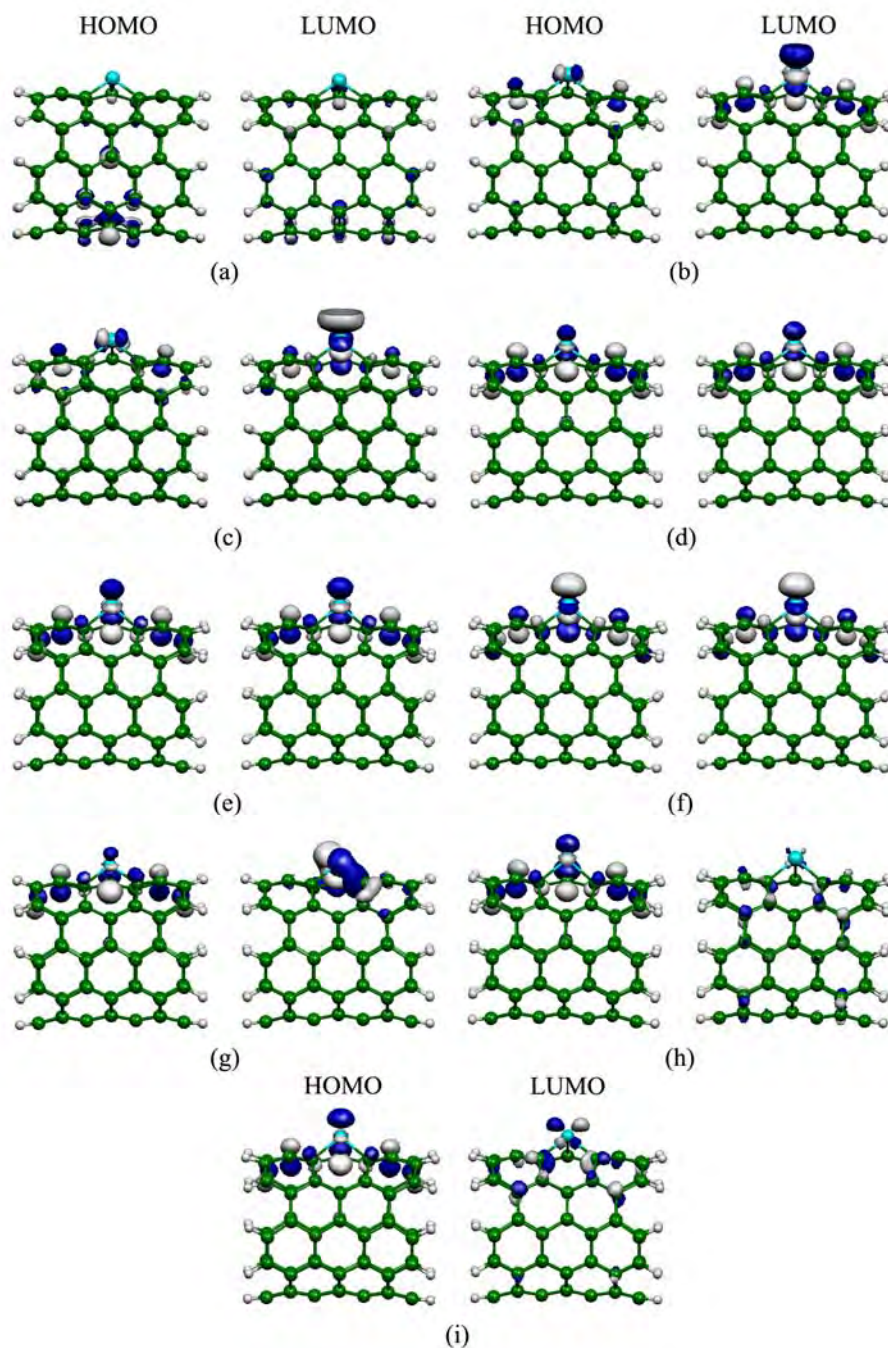
ค่าพลังงาน highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) และ $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปอะตอมของโลหะ แสดงในตารางที่ 1.4 จากตารางพบว่าค่า $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปโลหะ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Pt มีค่าเท่ากับ 1.606, 1.660, 1.579, 1.905 (alpha) and 1.551 (beta), 1.769 (alpha) and 1.660 (beta), 1.769 (alpha) and 1.633 (beta), 1.551, 1.606 และ 1.660 eV ตามลำดับ

ตารางที่ 1.4 แสดงค่าพลังงาน HOMO LUMO และ $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่โด๊ปด้วยอะตอมโลหะ คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

TM-SWCNTs	E_{LUMO}^a	E_{HOMO}^a	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}^a$
SWCNT	-2.748	-4.762	2.014
Fe-SWCNT	-3.076	-4.681	1.606
Ru-SWCNT	-2.967	-4.627	1.660
Os-SWCNT	-3.021	-4.600	1.579
Co-SWCNT	-2.640 (alpha)	-4.545 (alpha) ^b	1.905 ^c
	-3.239 (beta)	-4.790 (beta) ^b	1.551 ^c
Rh-SWCNT	-2.640 (alpha)	-4.409 (alpha) ^b	1.769 ^c
	-3.103 (beta)	-4.763 (beta) ^b	1.660 ^c
Ir-SWCNT	-2.667 (alpha)	-4.436 (alpha) ^b	1.769 ^c
	-3.130 (beta)	-4.763 (beta) ^b	1.633 ^c
Ni-SWCNT	-3.021	-4.572	1.551
Pd-SWCNT	-2.858	-4.464	1.606
Pt-SWCNT	-2.831	-4.491	1.660

^a หน่วยเป็น eV, ^b E_{SOMO} , ^c $\Delta E_{\text{SOMO-LUMO}}$

รูปที่ 1.3 แสดงตำแหน่งออร์บิทัลของ HOMOs หรือ SOMOs และ LUMOs ของท่อนาโนคาร์บอน
 ที่ได้ไปด้วยอะตอมโลหะ พบว่าตำแหน่งของ HOMOs หรือ SOMOs จะอยู่บริเวณอะตอมของโลหะแทรนซิชัน



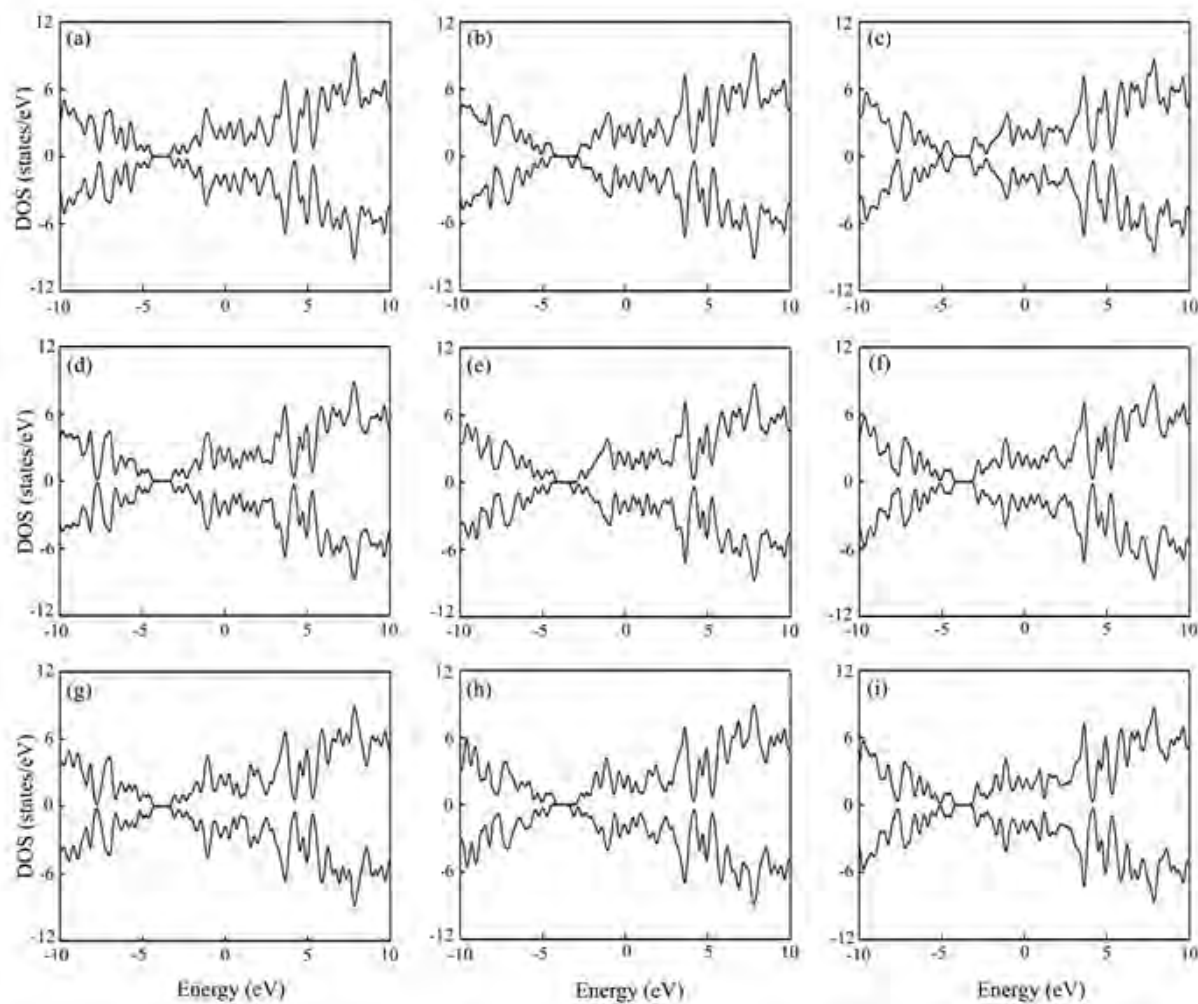
รูปที่ 1.3 แสดงตำแหน่งออร์บิทัลของ HOMO และ LUMO ของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้ไปด้วยอะตอมโลหะ

(a) Fe-, (b) Ru-, (c) Os-, (d) Co-, (e) Rh-, (f) Ir-, (g) Ni-, (h) Pd- และ (i) Pt-SWCNT, คำนวณที่

ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

กราฟ Density of States (DOSs) ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมโลหะทรานซิชันแสดง

ในรูปที่ 1.4



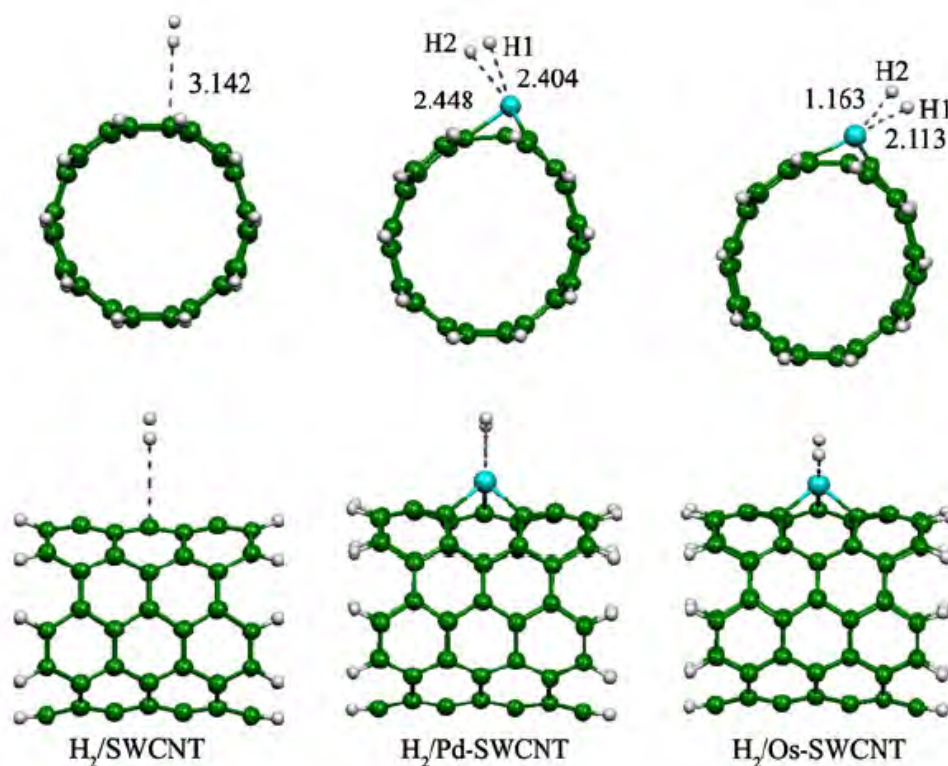
รูปที่ 1.4 แสดงกราฟ Density of States (DOSs) ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมโลหะ (a) Fe,

(b) Co, (c) Ni, (d) Ru, (e) Rh, (f) Pd, (g) Os, (h) Ir และ (i) Pt

2. การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ปและได้ปอะตอมโลหะ

2.1 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ปและได้ปอะตอมโลหะ Pd และ Os จากการศึกษาการได้ปโลหะทรานซิชันลงบนท่อ SWCNT พบว่าโลหะ Os เป็นตัวดูดซับที่ดีที่สุด ในขณะที่โลหะ Pd ดูดซับได้อ่อนที่สุด ดังนั้นในการศึกษาต่อเนื่องจึงเลือกใช้โลหะ 2 ตัวนี้ ได้ปลงบนท่อ SWCNT เพื่อใช้ศึกษาการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนต่อไป

โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ปและได้ปอะตอมโลหะ Pd และ Os คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ปและได้ปอะตอม

โลหะ Pd และ Os คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ระยะระหว่าง

พันธะแสดงในหน่วย Å

ตัวแปรทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้โด๊ป และท่อนาโนคาร์บอนที่ได้โด๊ปด้วยโลหะ Pd และ Os ที่ดูดซับกับแก๊สไฮโดรเจน แสดงในตารางที่ 2.1 พบว่าเมื่อดูดซับแก๊สไฮโดรเจน ค่าความยาวพันธะระหว่าง C1-C4, C2-C4 and C3-C4 ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ปด้วยโลหะไม่เปลี่ยนแปลง และเมื่อโด๊ปด้วยโลหะแล้วพบว่าความยาวพันธะที่ตำแหน่งเดียวกันนี้เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยที่ความยาวพันธะระหว่าง Pd-H(H₂) ยาวกว่าพันธะระหว่าง Os-H(H₂)

ตารางที่ 2.1 ตัวแปรทางโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวที่ไม่ได้โด๊ปและโด๊ปด้วยอะตอมโลหะ Pd และ Os และสารประกอบของท่อนาโนคาร์บอนที่ได้โด๊ปด้วย Pd และ Os ที่ดูดซับกับแก๊สไฮโดรเจน คำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันที่ฟังก์ชันพลังงานที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Adsorbent/Adsorption configuration	Bond distance (Å)				Bond angle (°)		
	C1-TM ^{a,b}	C2-TM ^{a,b}	C3-TM ^{a,b}	TM'-X ^c	C1-TM-C2 ^{a,b}	C2-TM-C3 ^{a,b}	C3-TM-C1 ^{a,b}
SWCNT	1.442	1.418	1.441		118.6	118.6	120.3
H ₂ /SWCNT	1.441	1.418	1.441	3.142 (C-H)	118.7	118.7	120.2
Pd-SWCNT	1.956	2.036	1.956		85.7	85.7	93.8
H ₂ /Pd-SWCNT	1.961	2.053	1.961	2.404 (Pd-H1), 2.448 (Pd-H2)	84.9	84.9	92.0
Os-SWCNT	1.911	1.944	1.911		90.6	90.6	97.6
H ₂ /Os-SWCNT	1.915	1.963	1.915	2.113 (Os-H1), 2.163 (Os-H2)	89.7	89.7	97.3

^a C1, C2 และ C3 เป็นอะตอมคาร์บอนบน SWCNT ซึ่งได้นิยามไว้ในรูป 1.1

^b TM เป็นอะตอมของโลหะ Pd หรือ Os ที่โด๊ปลงบน SWCNT (ดูรูปที่ 1.2)

^c TM' เป็นอะตอมของโลหะ Pd หรือ Os ที่โด๊ปลงบน SWCNT หรือ อะตอม C (ดูรูปที่ 1.1) และ X คืออะตอมที่ดูดซับแก๊ส (ดูรูปที่ 1.2)

ค่าพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (ΔE_{ads}) ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ป และโด๊ปด้วยอะตอมของโลหะ Pd และ Os และค่าการถ่ายโอนประจุบางส่วน (partial charge transfer, PCT) ระหว่างกระบวนการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของท่อนาโนคาร์บอน แสดงในตารางที่ 2.2 พบว่าค่า PCT ของแก๊สไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับมีค่าเป็นบวก และค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมของโลหะมีค่ามากกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ป ค่าประจุ NBO ของอะตอมต่างๆ สำหรับการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ปและโด๊ปด้วยอะตอมของโลหะ Pd และ Os แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 ค่าพลังงานการดูดซับแก๊ส (ΔE_{ads}) และค่า partial charge transfer (PCT) ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ป และโด๊ปด้วยโลหะ Pd และ Os คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Adsorbent/Adsorption configuration	ΔE_{ads} ^a	PCT ^b
H ₂ /SWCNT	-0.16	0.000
H ₂ /Pd-SWCNT	-2.09	0.018
H ₂ /Os-SWCNT	-5.94	0.187

^a หน่วยเป็น kcal/mol

^b นิยามจากค่าการเปลี่ยนแปลงประจุของแก๊สไฮโดรเจนก่อนและหลังการดูดซับ มีหน่วยเป็น e

ตารางที่ 2.3 ค่าประจุ NBO (in e) ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ป และโด๊ปอะตอมโลหะ Pd และ Os ที่ดูดซับแก๊ส คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Systems/Adsorption configurations	Adsorbent				Adsorbate
	C1 ^a	C2 ^a	C3 ^a	TM ^b	
H ₂ /SWCNT	-0.009	-0.005	-0.009	-0.008 (C)	H1=0.002, H2=-0.002
H ₂ /Pd-SWCNT	-0.087	-0.119	-0.087	0.735	H1=-0.005, H2=0.023
H ₂ /Os-SWCNT	-0.393	-0.364	-0.393	0.705	H1=0.072, H2=0.115

^a C1, C2 และ C3 เป็นอะตอมคาร์บอนบน SWCNT ซึ่งได้นิยามไว้ในรูปที่ 1.1

^b TM เป็นอะตอมของโลหะ Pd หรือ Os ที่โด๊ปลงบน SWCNT หรืออะตอม C (ดูรูปที่ 1.2)

ค่า E_{LUMO} , E_{HOMO} และ $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ป ท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมโลหะ ท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ปดูดซับแก๊ส และท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปอะตอมโลหะดูดซับแก๊ส แสดงในตารางที่ 4.6 ความว่องไวปฏิกิริยาสัมพัทธ์ของท่อนาโนคาร์บอนเหล่านี้เรียงตามลำดับคือ H₂/SWCNT > H₂/Pd-SWCNT > H₂/Os-SWCNT จากตารางที่ 2.4 ค่า $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ปที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมีค่ามากกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปอะตอมโลหะที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน บ่งบอกให้ทราบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนสามารถทำให้สมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ของท่อ SWCNT เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน

ตารางที่ 2.4 แสดงค่า E_{LUMO} , E_{HOMO} , $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ และ $\Delta\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้

โด๊ป ท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ป Pd และ Os และท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ป Pd และ Os ดูดซับแก๊ส คำนวณที่

ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

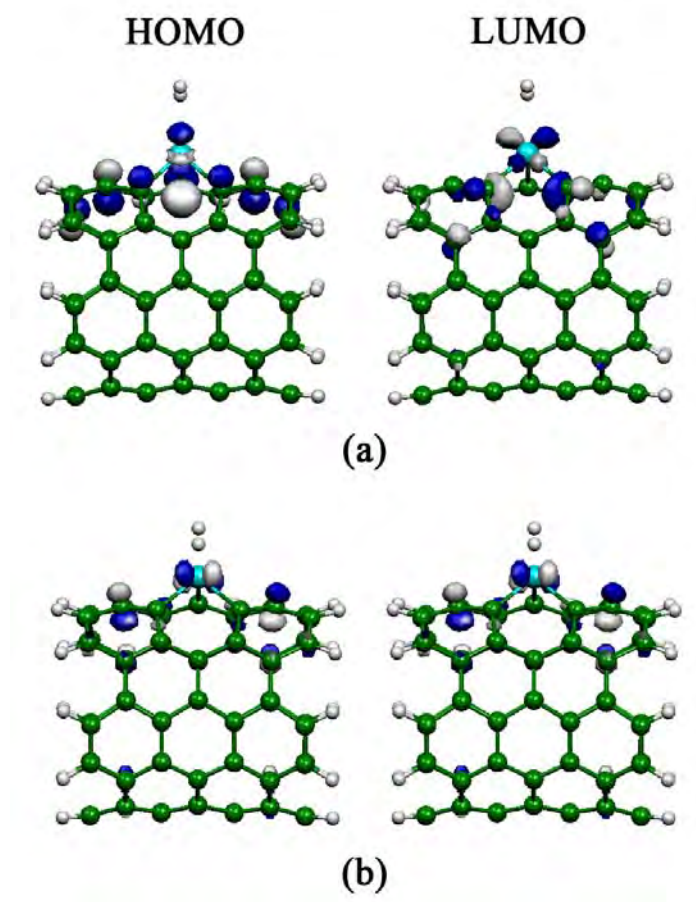
Adsorbent/Adsorption configuration	E_{LUMO}^a	E_{HOMO}^a	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}^a$	$\Delta\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}^{a,b}$
SWCNT	-2.748	-4.762	2.014	—
H ₂ /SWCNT	-2.667	-4.871	2.204	0.19
Pd-SWCNT	-2.857	-4.463	1.606	—
H ₂ /Pd-SWCNT	-4.436	-2.803	1.633	0.03
Os-SWCNT	-3.021	-4.599	1.578	—
H ₂ /Os-SWCNT	-2.857	-4.544	1.687	0.11

^a In eV

^b Defined as $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{adsorbed SWCNT}) - \Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{SWCNT})$ and $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{adsorbed M-doped SWCNT})$

$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}(\text{M-doped SWCNT})$ for systems of SWCNT and TM-doped SWCNTs, respectively

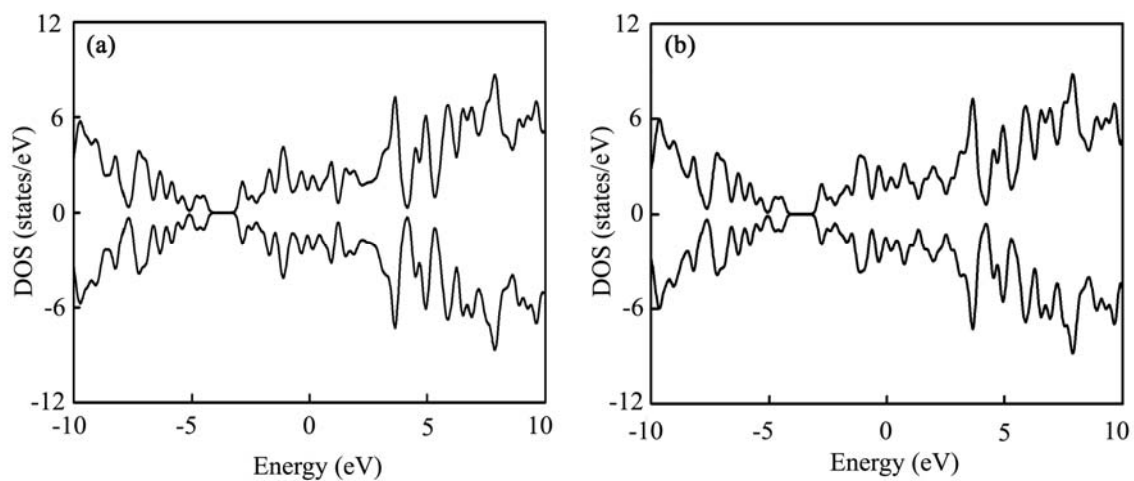
โมเลกุลอาร์ออร์บิทัล HOMOs และ LUMOs ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วย Pd และ Os ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แสดงดังรูปที่ 2.2 จากรูปพบว่าตำแหน่งของออร์บิทัล HOMOs ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วย Pd และ Os ที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนจะอยู่ที่บริเวณอะตอมของโลหะเช่นเดิมเมื่อเทียบกับออร์บิทัล HOMOs ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยโลหะที่ยังไม่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน



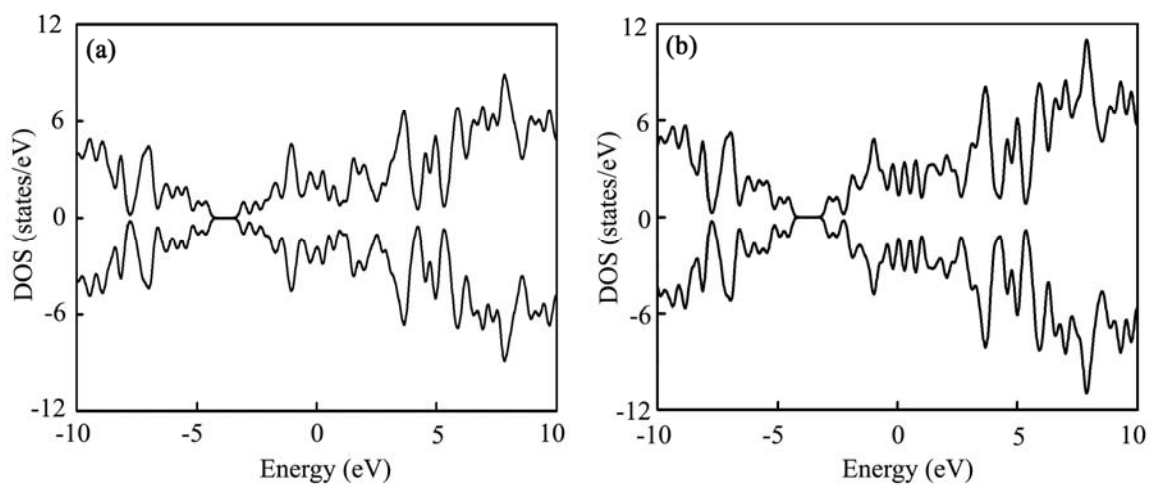
รูปที่ 2.2 แสดงตำแหน่ง HOMO และ LUMO ของ (a) $\text{H}_2/\text{Pd-SWCNT}$ และ (b) $\text{H}_2/\text{Os-SWCNT}$ คำนวณที่

ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

กราฟ Density of States (DOSs) ของท่อนาโนคาร์บอนที่โด๊ปด้วยอะตอมโลหะ Pd และ Os ที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แสดงในรูปที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ



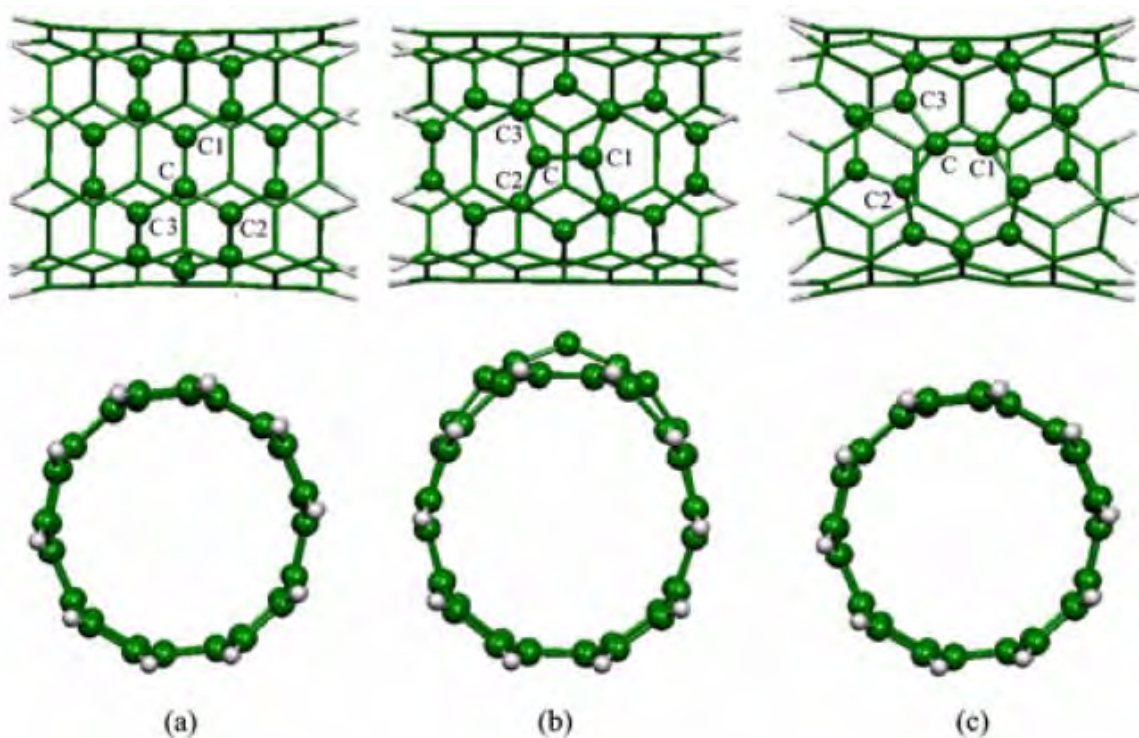
รูปที่ 2.3 แสดงกราฟ Density of States (DOSs) ของ (a) Pd-SWCNT และ (b) H_2 /Pd-SWCNT



รูปที่ 2.4 แสดงกราฟ Density of States (DOSs) ของ (a) Os-SWCNT และ (b) H_2 /Os-SWCNT

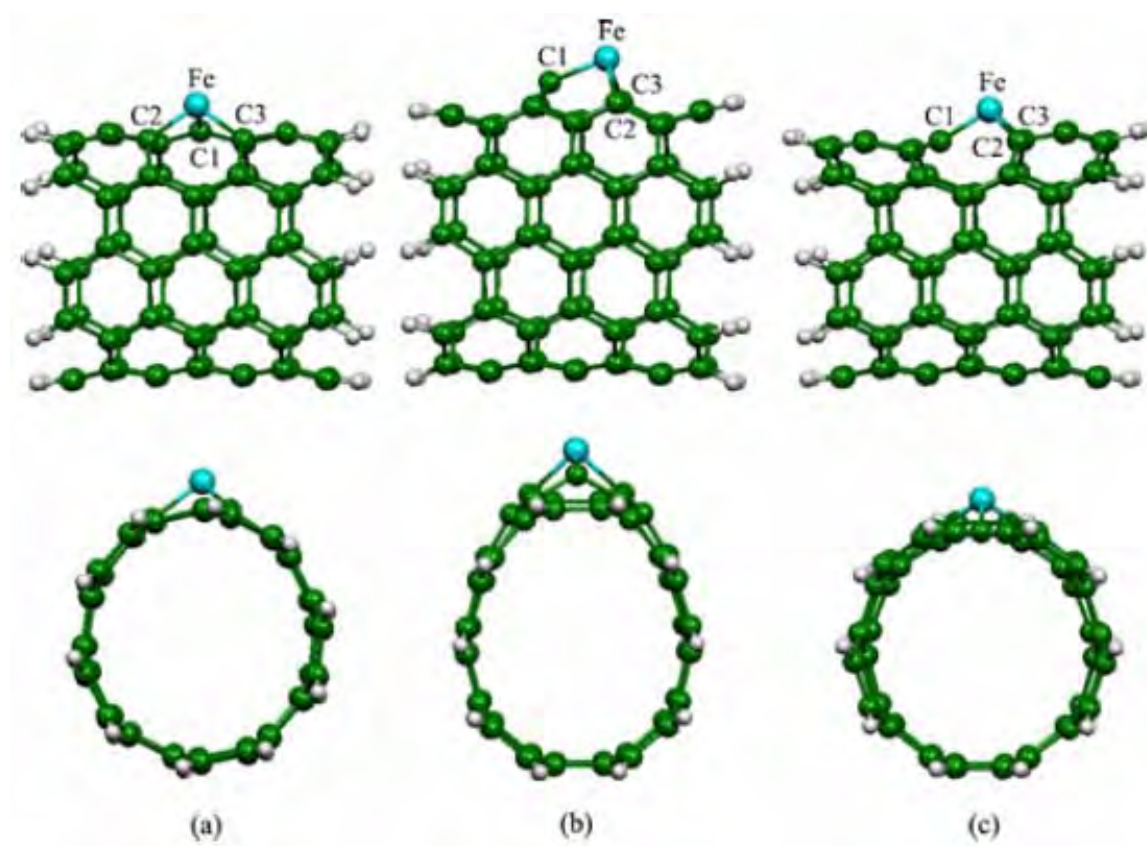
2.2 การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติที่ไม่ได้โด๊ป ท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติที่ได้โด๊ปด้วย Fe และท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องที่ได้โด๊ปด้วย Fe

รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ (PS-SWCNT) ท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่อง 7-5-5-7 SWCNT (SW1-SWCNT) และท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่อง 5-7-7-5 SWCNT (SW2-SWCNT) ที่ได้จากการคำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซิทที่ฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ของ (a) PS-SWCNT, (b) SW1-SWCNT และ (c) SW2-SWCNT

รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ (PS-SWCNT) ท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่อง SW1-SWCNT และ SW2-SWCNT ที่มีการโด๊ปด้วย Fe คำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ (a) Fe-PS-SWCNT, (b) Fe-SW1-SWCNT และ (c) Fe-SW2-SWCNT

จากโครงสร้างที่คำนวณได้ พบว่าค่าความยาวพันธะของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติที่มีการโด๊ปด้วย Fe มีค่าดังนี้ $C1-Fe=1.805 \text{ \AA}$, $C2-Fe=1.797 \text{ \AA}$ และ $C3-Fe=1.797 \text{ \AA}$ ซึ่งพบว่ามีค่ามากกว่าความยาว

พันธะของท่อนานคาร์บอนแบบปกติที่ไม่มีการโต้ปด้วย Fe ซึ่งมีค่าดังนี้ $C1-C=1.418 \text{ \AA}$, $C2-C=1.442 \text{ \AA}$ และ $C3-C=1.441 \text{ \AA}$ นอกจากนั้นยังได้รายงานค่ามุมพันธะของท่อนานคาร์บอนแบบปกติที่มีการโต้ปด้วย Fe ดังนี้ $C1-Fe-C2=94.4^\circ$, $C2-Fe-C3=99.5^\circ$ และ $C3-Fe-C1=94.4^\circ$ ซึ่งพบว่ามีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับค่ามุมพันธะของท่อนานคาร์บอนแบบปกติที่ไม่มีการโต้ปด้วย Fe ซึ่งมีค่าดังนี้ $C1-C-C2=118.7^\circ$, $C2-C-C3=120.2^\circ$ และ $C3-C-C1=118.7^\circ$ จากข้อมูลสรุปได้ว่าการโต้ปด้วย Fe บนท่อนานคาร์บอนแบบปกติมีผลทำให้โครงสร้างของท่อบริเวณที่มีการโต้ปด้วย Fe มีการเปลี่ยนรูป ผิดไปจากเดิม

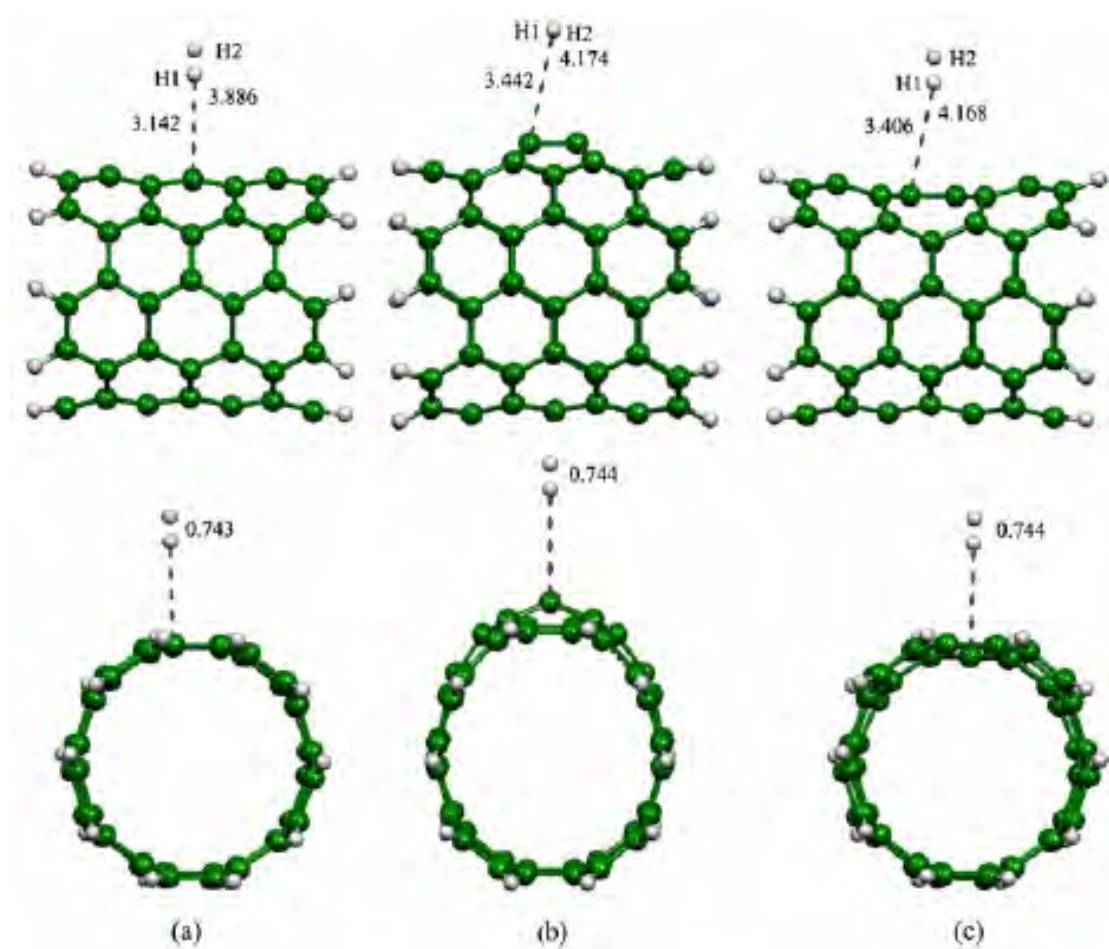
โครงสร้างของโมเลกุลไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับด้วยท่อนานคาร์บอนที่ไม่ได้โต้ปด้วย Fe และที่โต้ปด้วย Fe คำนวณด้วยทฤษฎีเค้นซิติฟังก์ชันนัลที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ แสดงในรูปที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ และค่าตัวแปรเชิงโครงสร้างบางส่วนแสดงในตารางที่ 2.5 จากการคำนวณพบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนานคาร์บอนที่ไม่มีการโต้ปด้วย Fe ค่าความยาวพันธะของ $C1-C$, $C2-C$ และ $C3-C$ ไม่เปลี่ยนแปลง แต่การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนานคาร์บอนที่มีการโต้ปด้วย Fe มีผลทำให้ค่าความยาวพันธะของ $C1-Fe$, $C2-Fe$ และ $C3-Fe$ ยาวกว่าที่ไม่มีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน นอกจากนั้นเมื่อพิจารณาจากมุมพันธะพบว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนานคาร์บอนที่ไม่มีการโต้ปด้วย Fe ค่ามุมพันธะระหว่าง $C1-C-C2$, $C2-C-C3$ และ $C3-C-C1$ ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนานคาร์บอนที่มีการโต้ปด้วย Fe มีผลทำให้ค่ามุมพันธะระหว่าง $C1-Fe-C2$, $C2-Fe-C3$ และ $C3-Fe-C1$ แคบกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ไม่มีการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน จากข้อมูลชี้ให้เห็นว่าการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมีผลต่อโครงสร้างบริเวณที่มีการดูดซับสำหรับท่อนานคาร์บอนที่มีการโต้ปด้วย Fe มากกว่าท่อนานคาร์บอนที่ไม่มีการโต้ปด้วย Fe

ตารางที่ 2.5 ค่าตัวแปรเชิงโครงสร้างบางส่วนของท่านาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ได้ป ท่านาโนคาร์บอนที่ได้ปด้วย Fe และท่านาโนคาร์บอนที่ได้ปด้วย Fe ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

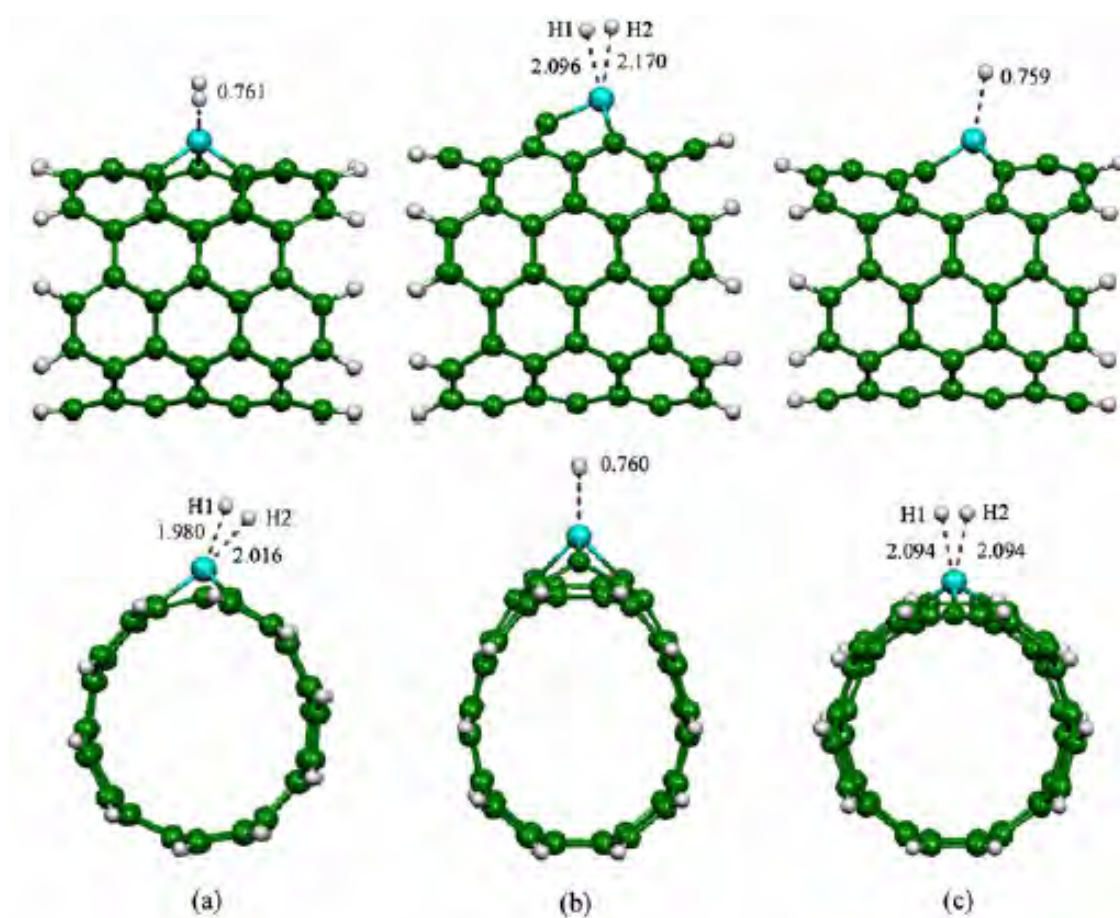
Species	Bond length (Å)				Bond angle (°)		
	C1-TM ^{a,b}	C2-TM ^{a,b}	C3-TM ^{a,b}	TM-H ^b	C1-TM-C2 ^{a,b}	C2-TM-C3 ^{a,b}	C3-TM-C1 ^{a,b}
PS SWCNT	1.418	1.442	1.441		118.6	120.3	118.6
Fe-PS SWCNT	1.805	1.797	1.797		94.4	99.5	94.4
H ₂ /PS SWCNT	1.418	1.441	1.441	3.142 (C-H1) 3.886 (C-H2)	118.7	120.2	118.7
H ₂ /Fe-PS SWCNT	1.818	1.799	1.799	1.980 (Fe-H1) 2.016 (Fe-H2)	93.5	99.0	93.5
SW1 SWCNT	1.406	1.468	1.468		108.9	120.7	108.9
Fe-SW1 SWCNT	1.782	1.884	1.884		85.2	91.6	85.2
H ₂ /SW1 SWCNT	1.406	1.468	1.468	3.442 (C-H1) 4.174 (C-H2)	108.9	120.7	108.9
H ₂ /Fe-SW1 SWCNT	1.786	1.888	1.888	2.096 (Fe-H1) 2.170 (Fe-H2)	84.49	88.84	84.49
SW2 SWCNT	1.352	1.467	1.467		126.6	106.8	126.6
Fe-SW2 SWCNT	1.690	1.831	1.831		99.1	91.7	99.1
H ₂ /SW2 SWCNT	1.353	1.467	1.467	3.406 (C-H1) 4.168 (C-H2)	126.6	106.8	126.6
H ₂ /Fe-SW2 SWCNT	1.686	1.840	1.840	2.094 (Fe-H1) 2.094 (Fe-H2)	98.2	90.4	98.2

^a C1, C2 และ C3 เป็นอะตอมคาร์บอนบน SWCNTs ซึ่งได้นิยามไว้ในรูปที่ 2.5

^b TM คืออะตอม C ของ SWCNT ที่ไม่ได้ได้ปด้วย Fe และ SWCNT ที่ได้ปด้วย Fe ดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ของ (a) H₂/PS-SWCNT, (b) H₂/SW1-SWCNT และ (c) H₂/SW2-SWCNT ความยาวพันธะแสดงในหน่วย Å



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ ของ (a) $\text{H}_2/\text{Fe-PS-SWCNT}$, (b) $\text{H}_2/\text{Fe-SW1-SWCNT}$ และ (c) $\text{H}_2/\text{Fe-SW2-SWCNT}$ ความยาวพันธะแสดงในหน่วย Å

ตารางที่ 2.6 แสดงค่าพลังงานการยึดจับของ Fe บนท่อนาโนคาร์บอน จากตารางพบว่า กระบวนการยึดจับที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน และค่าความสามารถในการยึดจับเรียงตามลำดับได้ดังนี้: Fe-SW2-SWCNT ($\Delta E_b = -219.36 \text{ kcal/mol}$) > Fe-PS-SWCNT ($\Delta E_b = -188.99 \text{ kcal/mol}$) > Fe-SW1-SWCNT ($\Delta E_b = -140.36 \text{ kcal/mol}$) จะเห็นว่า SW2-SWCNT มีค่าพลังงานการยึดจับกับ Fe สูงที่สุด

ตารางที่ 2.6 แสดงค่าพลังงานการยึดจับเหล็กที่โด๊ปบนท่อนาโนคาร์บอนทั้งแบบปกติ และแบบบกพร่อง
คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Species	ΔE_b^a
SWCNT + Fe $\rightarrow$ Fe-PS SWCNT	-188.99
SWCNT + Fe $\rightarrow$ Fe-SW1 SWCNT	-140.36
SWCNT + Fe $\rightarrow$ Fe-SW2 SWCNT	-219.36

^a หน่วยเป็น kcal/mol

การดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่ไม่ได้โด๊ปด้วย Fe และบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่ได้โด๊ปด้วย Fe พบว่ากระบวนการที่เกิดขึ้นแบบคายพลังงาน ยกเว้นการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องที่ไม่ได้โด๊ปด้วย Fe พบว่าท่อ SW2-SWCNT การดูดซับเป็นแบบดูดพลังงาน ค่าพลังงานการดูดซับและ partial charge transfer (PCT) แสดงในตาราง 2.7 ค่า PCT คือค่าความแตกต่างของประจุระหว่างไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับบนท่อนาโนคาร์บอนกับไฮโดรเจนที่ไม่ถูกดูดซับ พบว่าค่า PCT ของไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการโด๊ปด้วย Fe มีค่ามากกว่าบนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่มีการโด๊ปด้วย Fe ค่าความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนต่างๆ เรียงตามลำดับได้ดังนี้: $H_2/Fe-PS\ SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -5.49\ kcal/mol$) $>$ $H_2/Fe-SW2\ SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -3.88\ kcal/mol$) $\approx$ $H_2/Fe-SW1\ SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -3.25\ kcal/mol$) $>$ $H_2/SW1\ SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -0.16\ kcal/mol$) $\approx$ $H_2/PS\ SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -0.15\ kcal/mol$) จากข้อมูลชี้ให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติที่มีการโด๊ปด้วย Fe สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุด

ตารางที่ 2.7 แสดงค่าพลังงานการดูดซับ (ΔE_{ads}) และ partial charge transfer (PCT) ของไฮโดรเจนบน

ท่อนาโนคาร์บอนทั้งแบบปกติและแบบบกพร่อง ที่ไม่ได้ปและได้ปด้วย Fe จำนวนที่ระดับของทฤษฎี

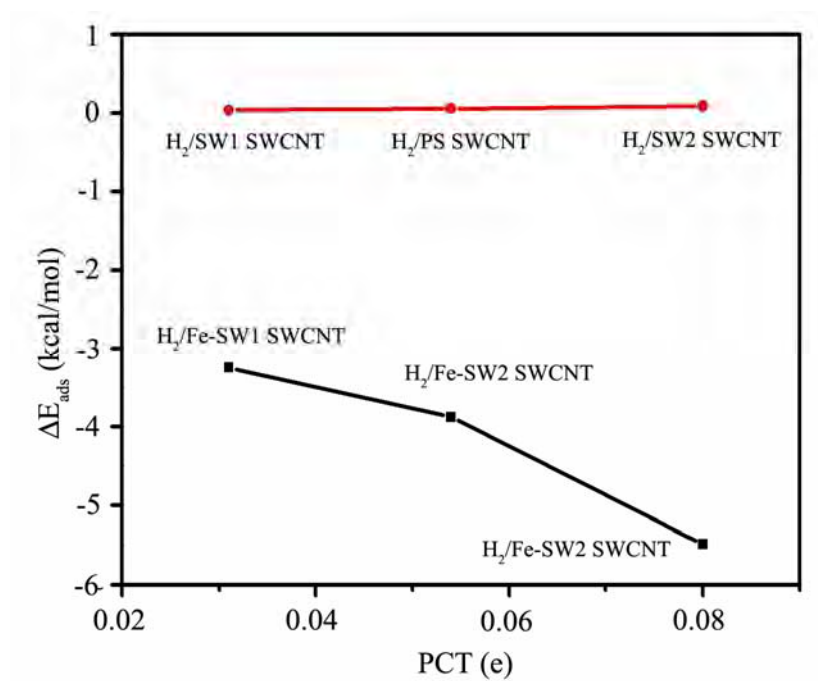
B3LYP/LanL2DZ

Species	ΔE_{ads}^a	PCT ^b
H ₂ /PS SWCNT	-0.15	0.000
H ₂ /SW1 SWCNT	-0.17	-0.001
H ₂ /SW2 SWCNT	0.02	0.000
H ₂ /Fe-PS SWCNT	-5.49	0.080
H ₂ /Fe-SW1 SWCNT	-3.25	0.031
H ₂ /Fe-SW2 SWCNT	-3.88	0.054

^a หน่วยเป็น kcal/mol

^b นิยามจากการเปลี่ยนแปลงประจุของแก๊สไฮโดรเจนก่อนและหลังการดูดซับ มีหน่วยเป็น e

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (ΔE_{ads}) บนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ปและได้ปด้วย Fe และค่า PCT ของไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอนแสดงดังรูปที่ 2.9 พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการได้ปด้วย Fe เมื่อค่า PCT เพิ่มขึ้น ค่าพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเห็นว่าการถ่ายโอนประจุที่มากมีผลทำให้ค่าพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนมีค่ามาก ค่าประจุ NBO ของอะตอมต่างๆ บนท่อนาโนคาร์บอนที่มีการได้ปด้วย Fe ที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจนแสดงดังตารางที่ 2.8



รูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน (ΔE_{ads}) บนท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้

โด๊ปและโด๊ปด้วย Fe กับค่า PCT ของไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอน

ตารางที่ 2.8 ค่าประจุ NBO (in e) ของอะตอมต่างๆ ที่มีการดูดซับแก๊สบนท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ
ท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่อง ท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและท่อนาโนคาร์บอนแบบบกพร่องที่ได้ป
ด้วย Fe คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Systems/Adsorption configurations	C1 ^a	C2 ^a	C3 ^a	TM ^b	H1 ^c	H2 ^c
H ₂ /PS SWCNT	-0.005	-0.009	-0.009	-0.008	0.002	-0.002
H ₂ /Fe-PS SWCNT	-0.019	-0.012	-0.012	0.367	0.067	0.013
H ₂ /SW1 SWCNT	-0.008	-0.017	-0.017	-0.008	0.011	-0.012
H ₂ /Fe-SW1 SWCNT	0.082	-0.108	-0.108	0.461	0.009	0.022
H ₂ /SW2 SWCNT	-0.020	-0.020	0.012	0.011	0.002	-0.002
H ₂ /Fe-SW2 SWCNT	0.082	-0.045	-0.045	0.389	0.027	0.027

^a C1, C2 และ C3 เป็นอะตอมคาร์บอนบน SWCNT ซึ่งได้นิยามไว้ในรูปที่ 2.5

^b TM คืออะตอม C ของ SWCNT ที่ไม่ได้ติดด้วย Fe และ SWCNT ที่ติดด้วย Fe ดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ

^c H1 และ H2 เป็นอะตอมที่ถูกดูดซับบน SWCNT ที่ไม่ได้ติดด้วย Fe และ SWCNT ที่ติดด้วย Fe ซึ่งได้นิยามไว้ในรูปที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ

ค่า E_{LUMO} , E_{HOMO} และ $\Delta E_{\text{H-L}}$ (หรือ $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), global hardness, chemical potential และ electrophilicity สำหรับท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ติดด้วย Fe และท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่มีการติดด้วย Fe ที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แสดงในตารางที่ 2.9 ความว่องไวปฏิกิริยาสัมพัทธ์ของท่อนาโนคาร์บอนเหล่านี้เรียงตามลำดับได้ดังนี้ $\text{H}_2/\text{Fe-SW1 SWCNT} > \text{H}_2/\text{Fe-SW2 SWCNT} > \text{H}_2/\text{Fe-PS SWCNT}$ ค่า $\Delta E_{\text{H-L}}$ ของท่อนาโนคาร์บอนที่ติดด้วย Fe มีค่าน้อยกว่าท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้ติดด้วย Fe

Table 2.9 Quantum molecular descriptors ของท่อนาโนคาร์บอนที่ไม่ได้โด๊ป ท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ แบบบกพร่องที่ได้ปด้วย Fe และท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ แบบบกพร่องที่ได้ปด้วย Fe ที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

Species	E_{LUMO}^a	E_{HOMO}^a	$\Delta E_{\text{H-L}}^a$	$\Delta\Delta E_{\text{H-L}}^{a,b}$	η^c	μ^d	ω^e
PS SWCNT	-2.748	-4.762	2.014	–	1.007	3.755	7.099
Fe-PS SWCNT	-3.076	-4.872	1.605	–	0.802	3.879	6.036
H ₂ /PS SWCNT	-2.667	-4.871	2.204	-0.19	1.102	3.769	7.827
H ₂ /Fe-PS SWCNT	-2.884	-4.653	1.769	-0.16	0.884	3.769	6.281
SW1 SWCNT	-2.939	-5.143	2.204	–	1.102	4.041	8.998
Fe-SW1 SWCNT	-2.939	-4.953	2.014	–	1.007	3.946	7.838
H ₂ /SW1 SWCNT	-2.939	-5.143	2.204	0.00	1.102	4.041	8.998
H ₂ /Fe-SW1 SWCNT	-2.884	-4.898	2.014	0.00	1.007	3.891	7.623
SW2 SWCNT	-2.830	-4.898	2.068	–	1.034	3.864	7.720
Fe-SW2 SWCNT	-3.075	-4.735	1.660	–	0.830	3.905	6.328
H ₂ /SW2 SWCNT	-2.830	-4.898	2.068	0.00	1.034	3.864	7.720
H ₂ /Fe-SW2 SWCNT	-2.884	-4.708	1.823	-0.16	0.912	3.796	6.568

^a หน่วยเป็น eV

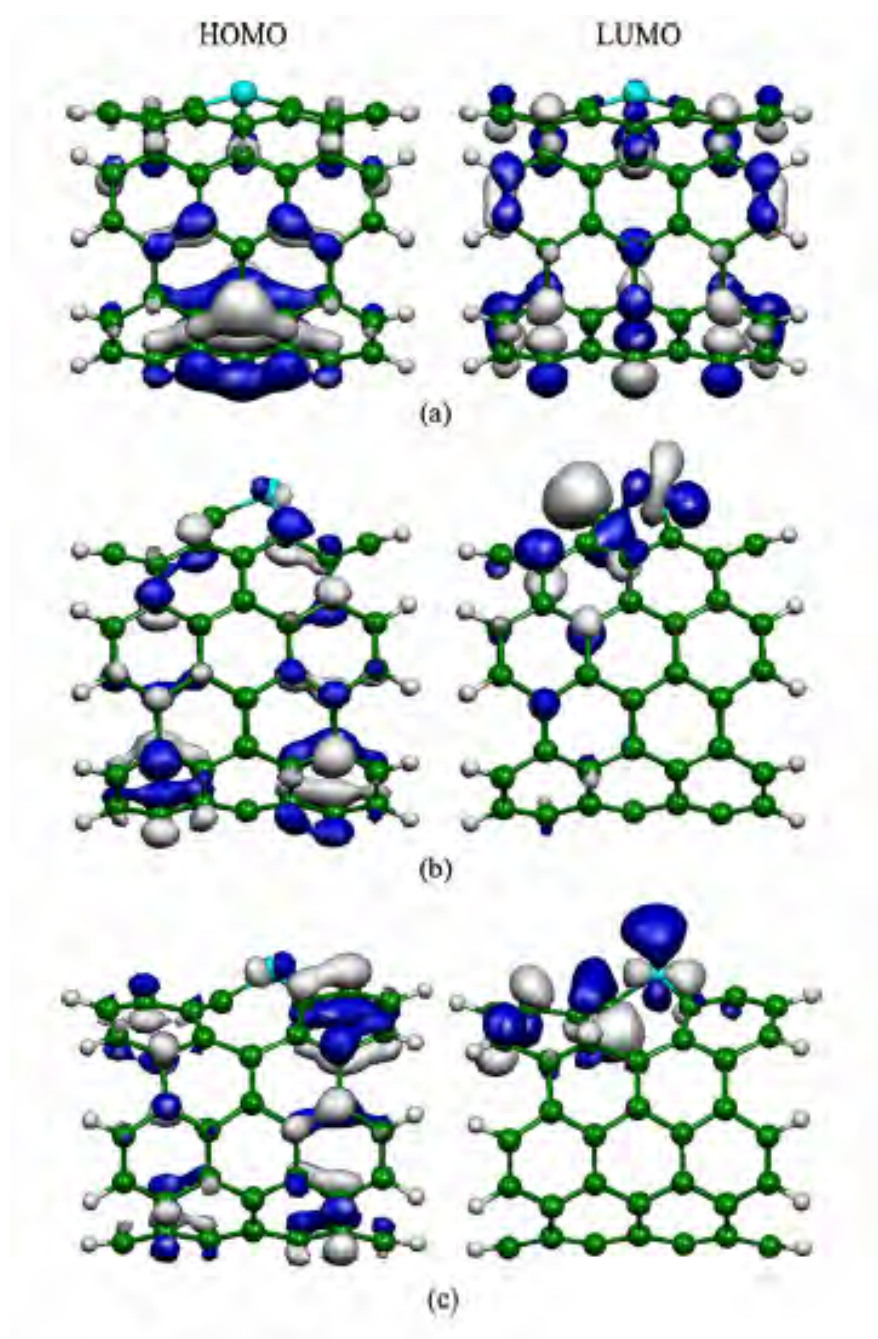
^b Defined as $\Delta E_{\text{H-L}}(\text{H}_2/\text{SWCNT}) - \Delta E_{\text{H-L}}(\text{SWCNT})$ and $\Delta E_{\text{H-L}}(\text{H}_2/\text{Fe-SWCNT}) - \Delta E_{\text{H-L}}(\text{Fe-SWCNT})$ for systems of SWCNT and Fe-doped SWCNTs, respectively

^c η = Global hardness = $(I - A)/2$; $I = -E_{\text{HOMO}}$ and $A = -E_{\text{LUMO}}$

^d μ = Chemical potential = $(I + A)/2$

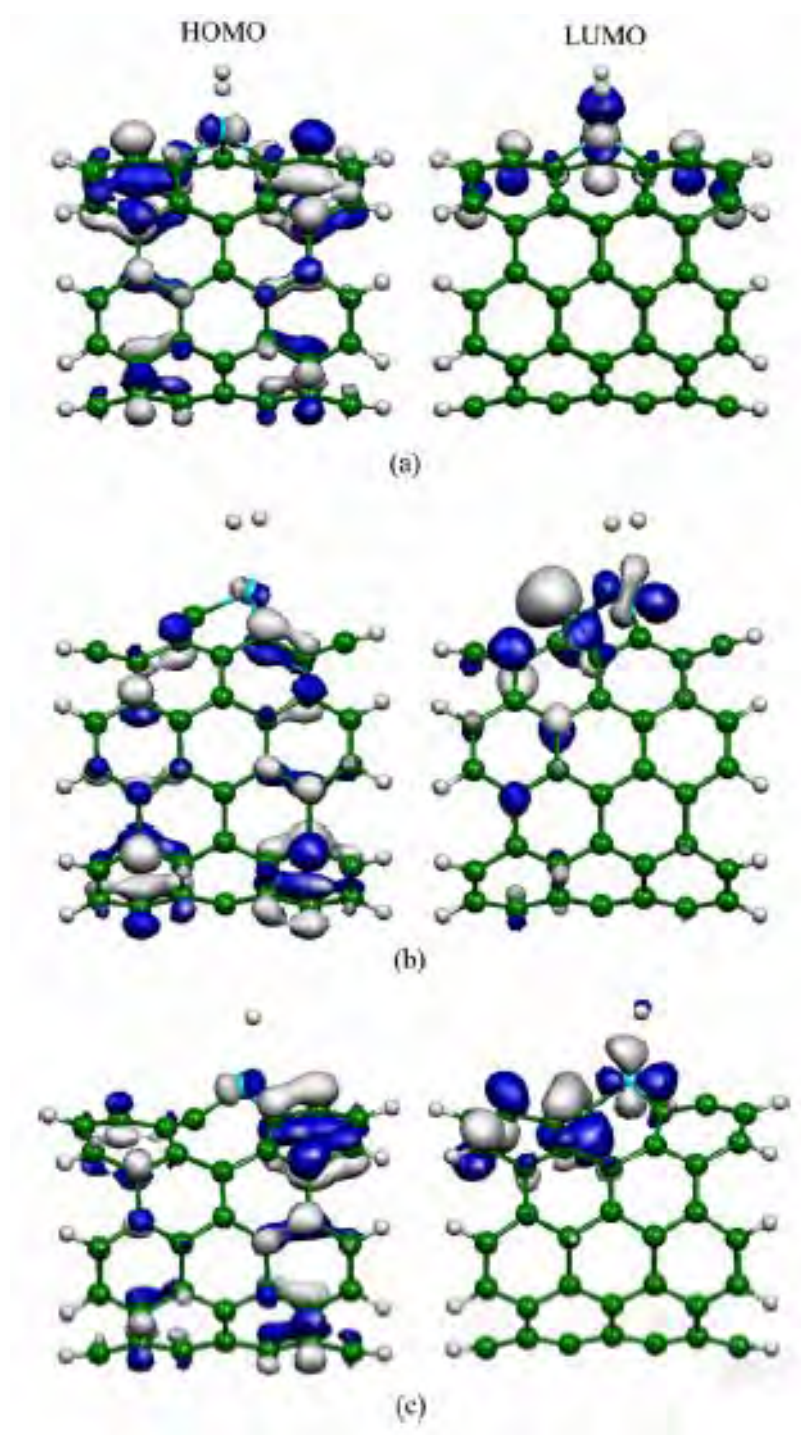
^e ω = Electrophilicity = $\mu^2/2\eta$

ภาพแสดงออร์บิทัล HOMO และ LUMOs ของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่ได้ปด้วย Fe และท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่ได้ปด้วย Fe ที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน แสดงในรูปแบบที่ 2.10 และ 2.11 ตามลำดับ



รูปที่ 2.10 แสดงบริเวณ HOMO และ LUMO ของ (a) PS-SWCNT, (b) SW1-SWCNT และ

(c) SW2-SWCNT คำนวณที่ระดับของทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ



รูปที่ 2.11 แสดงบริเวณของออร์บิทัล HOMO และ LUMO ของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนบนท่อนาโนคาร์บอน

แบบต่างๆ ที่ได้ปด้วย Fe บน (a) PS-SWCNT, (b) SW1-SWCNT และ (c) SW2-SWCNT คำนวณที่ระดับของ

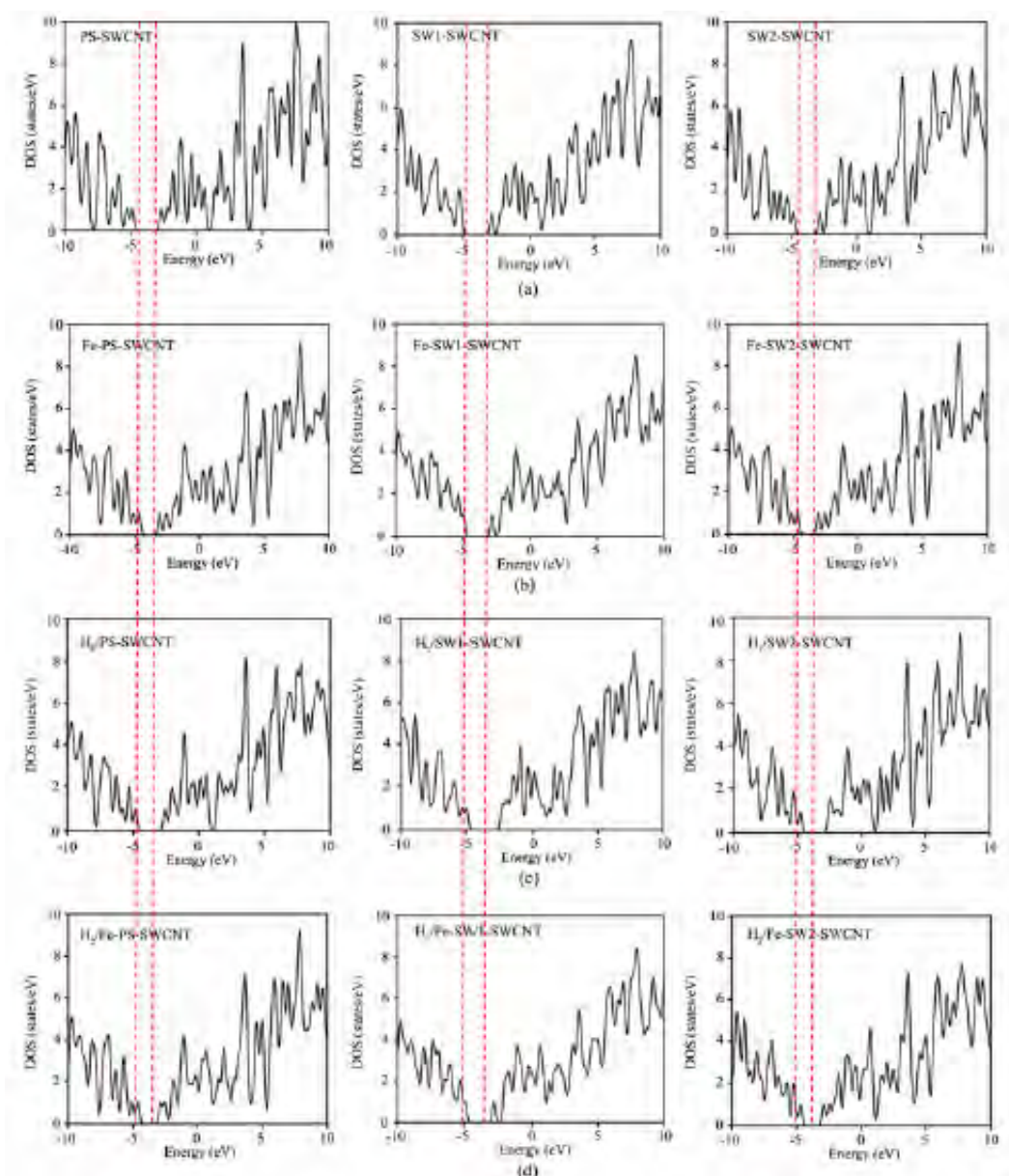
ทฤษฎี B3LYP/LanL2DZ

กราฟ Density of States (DOSs) ของท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ ท่อนาโนคาร์บอนแบบ

บกพร่อง ท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่ได้ปด้วย Fe ท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบ

บกพร่องที่ดูดซับแก๊สไฮโดรเจน และท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติและแบบบกพร่องที่ได้ปด้วย Fe และดูดซับ

แก๊สไฮโดรเจน แสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงกราฟ density of states ของ (a) PS, (b) SW1, (c) SW2 (d), Fe-PS, (e) Fe-SW1, (f) Fe-SW2, (g) H_2 /PS, (h) H_2 /SW1 (i) H_2 /SW2, (j) H_2 /Fe-PS, (k) H_2 /Fe-SW1 และ (l) H_2 /Fe-SW2 SWCNTs

ผลงานที่ได้รับจากโครงการ (Out Put)

1. ผลการวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติจำนวน 2 เรื่อง

- C. Tabtimsai, S. Keawwangchai, B. Wanno, V. Ruangpornvisuti, “Gas adsorption on the Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes” *Journal of Molecular Modeling*, 18 (2012) 351–358. (Impact factor ปี 2011 = 1.797)
- C. Tabtimsai, S. Keawwangchai, N. Nunthaboot, V. Ruangpornvisuti, B Wanno, “Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone–Wales defected single-walled carbon nanotubes” *Journal of Molecular Modeling*, (2012) 18:3941–3949. (Impact factor ปี 2011 = 1.797)

2. ผลงานวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีอื่นๆ ที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติจำนวน 2 เรื่อง ซึ่งเป็นผลงานที่ได้ดำเนินการในระหว่างรับทุน และได้ประกาศเกียรติคุณ (Acknowledgements) ทุนวิจัยที่ได้รับในครั้งนี้ ไว้ท้ายบทความ

- S. Tontapha, N. Morakot, V. Ruangpornvisuti, B. Wanno, “Geometries and stabilities of transition metals doped perfect and Stone–Wales defective armchair (5,5) boron nitride nanotubes” *Structural Chemistry*, In Press (2012), DOI 10.1007/s11224-012-9988-z (Impact factor ปี 2011 = 1.846)
- S. Tontapha, V. Ruangpornvisuti, B. Wanno, “Density functional investigation of CO adsorption on Ni-doped single-walled armchair (5,5) boron nitride nanotubes” *Journal of Molecular Modeling*”, In Press (2012), DOI 10.1007/s00894-012-1537-6 (Impact factor ปี 2011 = 1.797)

บรรณานุกรม

- [1] Iijima, S. Nature 1991, 354, 56.
- [2] Yakobson, B. I.; Brabed, C. J.; Bernholc, J. Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 2511.
- [3] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. Science 1997, 277, 1971.
- [4] Hamada, N.; Sawada, S.; Oshiyana, A. Phys. Rev. Lett. 1992, 68, 1579.
- [5] Wildoer, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. Nature 1998, 391, 59.
- [6] Schlapbach, L.; Züttel, A. Nature 2001, 414, 353.
- [7] Yildirim, T.; Ciraci, C. Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 175501.
- [8] Zhao, Q.; Nardelli, M. B.; Lu, W.; Bernholc, J. Nano Lett. 2005, 5, 847.
- [9] Javey, A.; Tu, R.; Farmer, D. B.; Guo, J.; Gordon, R. G.; Dai, H. Nano Lett. 2005, 5, 345.
- [10] Li, W.; Liang, C.; Zhou, W.; Qiu, J.; Zhou, Z. H.; Sun, G.; Xin, Q. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 6292.
- [11] Zhang, Y.; Franklin, N. W.; Chen, R. J.; Dai, H. Chem. Phys. Lett. 2000, 331, 35.
- [12] Yagi, Y.; Briere, T. M.; Sluiter, M. H. F.; Kumar, V.; Farajian, A. A.; Kawazoe, Y. Phys. Rev. B 2004, 69, 075414.
- [13] Ho, S.; Shin, W.H.; Lee, J.W.; Kim, S.Y.; Woo, S.I.; Kang, J.K. J. Phys. Chem. B 2006, 110(28), 13941.
- [14] Tain, W.Q.; Liu, L.V.; Wang, Y.A. Phys. Chem. B 2006, 110 (27), 13363.

ภาคผนวก

ภาคผนวก A

Reprint บทความเรื่อง “Gas adsorption on the Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes”

ภาคผนวก B

Reprint บทความเรื่อง “Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone-Wales defected single-walled carbon nanotubes”

ภาคผนวก A

Reprint บทความเรื่อง “Gas adsorption on the Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes”

Gas adsorption on the Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes

Chanukorn Tabtimsai · Somchai Keawwangchai ·
 Banchob Wanno · Vithaya Ruangpornvisuti

Received: 11 September 2010 / Accepted: 17 March 2011 / Published online: 28 April 2011
 © Springer-Verlag 2011

Abstract The adsorption of NO₂, NH₃, H₂O, CO₂ and H₂ gases on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were studied using density functional method. The adsorptions of these five gases on the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are obviously stronger than on the undoped SWCNT and their adsorption abilities are in the same order: NO₂ > NH₃ > H₂O > CO₂ > H₂. Adsorption energies for all the studied gases on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs computed at the B3LYP/LanL2DZ level are reported.

Keywords Adsorption · Carbon nanotubes · Gases · Osmium-doped · Palladium-doped · Zinc-doped

Introduction

Carbon nanotubes were discovered by Iijima [1] and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were found [2]. SWCNTs have generated strong interests because of their noticeable chemical and physical properties and potential applications in mechanical, electronical were widely studied [3–7]. Adsorptions of NO₂ [8–11], N₂O₄ [10], O₂ [9], NH₃ [9, 12], N₂ [9], CO₂ [9, 11], CH₄ [9],

H₂O [9], H₂ [9, 13] and Ar [9] gases on unloaded-SWCNTs were studied. Hydrogen storage by adsorption on SWCNTs and in multiple-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was reviewed [14]. Due to electronic properties, NO₂ and O₂ adsorption are sensitive to the electronic properties of SWCNTs [9]. As no charge transfer between the tube and molecules, NO₂ and CO₂ molecules adsorb weakly on the tube wall [11]. Our previous works, adsorption of water [15], C1–C3 alkoxides [16] and nitrosamine [17] on various cap-ended and open-ended armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes were studied. The sidewall additions of diazomethane to (n,n), $n=3$ –10 armchair SWCNTs on two different orientations of C–C bonds in our previous work [18] were studied using ONIOM approach.

The metal-doped SWCNTs on their adsorption of small gaseous molecules were therefore widely studied for their gas sensing properties. The adsorptions of CO [19, 20], NO [19], NH₃ [19], N₂ [19], H₂ [19, 21], C₂H₄ [19, 21] and C₂H₂ [19] gases on Pt-doped SWCNTs were studied. The adsorption ability of CO [20], H₂ [21], C₂H₄ [21] onto the SWCNTs can be enhanced by Pt doping into the side wall. The CO-adsorption on Rh-decorated (8,0) SWCNT [22] was studied using density functional theory (DFT) calculations. The adsorption of H₂ on the Pd-SWCNT [23]. The experiments have also shown that transition metals (TMs) nanoparticles of Co, Ni, Ir, Pt, Ag, Rh, and Pd dispersed in carbon nanostructure have been synthesized and measured their hydrogen storage [24]. Moreover, theoretical calculations show the strong interaction between TMs (Sc, Ti, V, Ce, Mn, Fe, Co and Ni) with SWCNTs [25–27]. These results are described by the electron transferring process between gases and tubes resulting in the increasing of the conductance of the nanotubes [19, 28]. Recently, laboratory and theoretical studies have shown that SWCNT doped Rh nanoparticle can be used to detect CO at room temperature [20]. Adsorption of NH₃ on Stone–Wales defective carbon

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00894-011-1047-y) contains supplementary material, which is available to authorized users.

C. Tabtimsai · S. Keawwangchai · B. Wanno
 Center of Excellence for Innovation in Chemistry and Department
 of Chemistry, Faculty of Science, Mahasarakham University,
 Mahasarakham 44150, Thailand

V. Ruangpornvisuti (✉)
 Department of Chemistry, Faculty of Science,
 Chulalongkorn University,
 Bangkok 10330, Thailand
 e-mail: vithaya.r@chula.ac.th

annotated was investigated using density functional theory [29]. Moreover, SWCNTs coated with Pd nanoparticles as the sensors have high sensitivity to H_2 molecules [30].

The Al-doped SWCNT presents high sensitivity to CO, compared with the intrinsic SWCNT, as indicated by the calculated geometrical structures and electronic properties for these systems [31]. B or N doping into the side wall of SWCNTs can increase the detection sensitivity for CO and H_2O molecules compared to pristine SWCNTs [32] and B doping onto SWCNTs also makes it highly sensitive for HNC and HCHO adsorptions [33]. The adsorption of NH_3 and NO_2 on B- and N-doped SWCNTs was investigated by using density functional computations to exploit their potential applications as gas sensors [34]. The calculated results indicate that NH_3 and NO_2 show the physisorption on metal doped sites with weakly binding energy and slight charge transfers [34].

In this work, adsorption of gaseous NO_2 , NH_3 , H_2O , CO_2 and H_2 on undoped armchair (5,5) SWCNT and Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs have been investigated using density functional method. Electronic properties for all adsorption complexes of all the studied gases on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) SWCNTs have been determined and their structures have been reported.

Computational methodology

Geometrical optimizations of SWCNT with and without doped metals and their gas adsorption structures were carried out using restricted density functional theory (DFT)

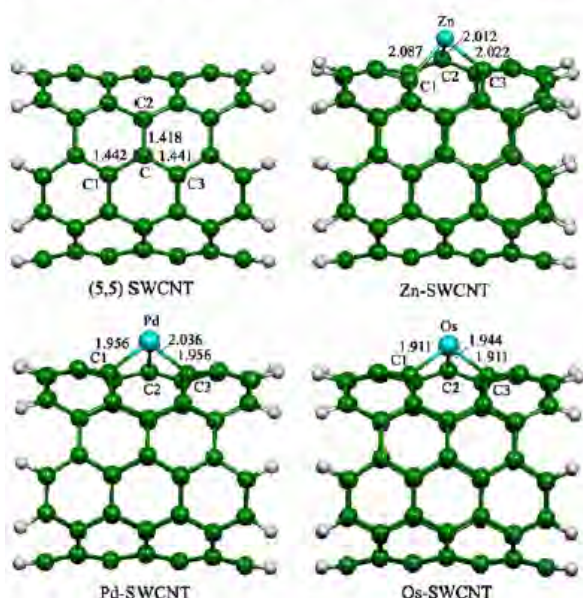


Fig. 1 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of the pristine armchair (5,5) SWCNT and Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs

approach. Seven-layered (5,5) armchair SWCNT was applied for all models. The hydrogen atoms were used to saturate the carbon atoms with dangling bonds at the two ends. The calculations have been performed with hybrid density functional B3LYP, the Becke's three-parameter exchange functional [35] with the Lee–Yang–Parr correlation functional [36], using the Los Alamos LanL2DZ split-valence basis set [37–39]. All calculations were performed using GAUSSIAN 03 program [40]. The electronic densities of states (DOSs) for the SWCNTs doped Zn, Pd and Os atoms and their gas adsorption were investigated and plotted by the GaussSum 2.1.4 program [41].

Table 1 The orbital energies, E_{LUMO} , E_{HOMO} and frontier molecular orbital energy gap, ΔE_{H-L} for adsorption of gas on Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, and change of ΔE_{H-L} ($\Delta\Delta E_{H-L}$) during adsorption, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Adsorbent/adsorption configuration	E_{LUMO}^a	E_{HOMO}^a	ΔE_{H-L}^a	$\Delta\Delta E_{H-L}^{a,b}$
SWCNT system:				
SWCNT	-2.748	-4.762	2.014	
NO_2 /SWCNT	-2.966	-4.925	1.959	-0.05
NH_3 /SWCNT	-2.694	-4.925	2.231	0.22
H_2O /SWCNT	-2.748	-4.953	2.204	0.19
CO_2 /SWCNT	-2.640	-4.844	2.204	0.19
H_2 /SWCNT	-2.667	-4.871	2.204	0.19
Zn-SWCNT system:				
Zn-SWCNT	-3.293	-4.680	1.388	
NO_2 /Zn-SWCNT	-3.973	-5.170	1.197	-0.19
NH_3 /Zn-SWCNT	-2.830	-4.408	1.578	0.19
H_2O /Zn-SWCNT	-2.912	-4.490	1.578	0.19
CO_2 /Zn-SWCNT	-3.129	-4.544	1.415	0.03
H_2 /Zn-SWCNT	-3.293	-4.626	1.333	-0.05
Pd-SWCNT system:				
Pd-SWCNT	-2.857	-4.463	1.606	
NO_2 /Pd-SWCNT	-3.048	-4.980	1.932	0.33
NH_3 /Pd-SWCNT	-4.218	-2.558	1.660	0.05
H_2O /Pd-SWCNT	-4.218	-2.558	1.660	0.05
CO_2 /Pd-SWCNT	-2.748	-4.381	1.633	0.03
H_2 /Pd-SWCNT	-4.436	-2.803	1.633	0.03
Os-SWCNT system:				
Os-SWCNT	-3.021	-4.599	1.578	
NO_2 /Os-SWCNT	-3.020	-4.925	1.905	0.33
NH_3 /Os-SWCNT	-2.286	-4.299	2.014	0.44
H_2O /Os-SWCNT	-2.286	-4.299	2.014	0.44
CO_2 /Os-SWCNT	-2.558	-4.490	1.932	0.35
H_2 /Os-SWCNT	-2.857	-4.544	1.687	0.11

^a In eV

^b Defined as $\Delta E_{H-L}(\text{adsorbed SWCNT}) - \Delta E_{H-L}(\text{SWCNT})$ and $\Delta E_{H-L}(\text{adsorbed M-doped SWCNT}) - \Delta E_{H-L}(\text{M-doped SWCNT})$ for systems of SWCNT and metal-doped SWCNTs, respectively

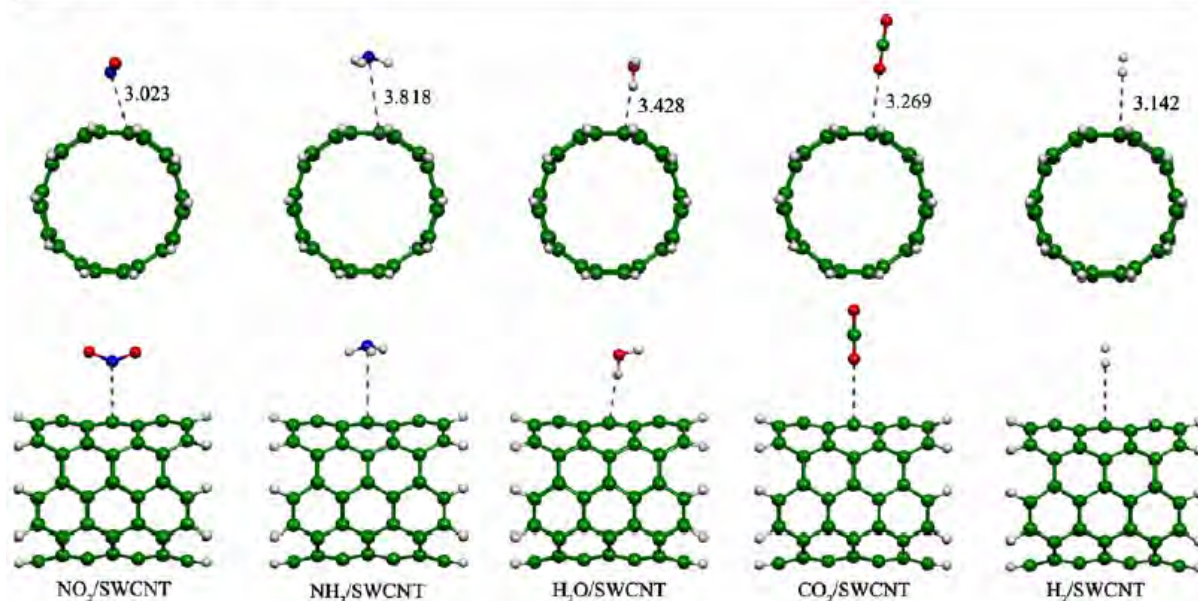


Fig. 2 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of various gases adsorbed on the pristine (5,5) SWCNT. Top and bottom are front and side views of tubes. Bond distances are in Å

The SWCNT was doped with Zn, Pd and Os atoms whereas the small molecular gaseous NO_2 , NH_3 , H_2O , CO_2 and H_2 were chosen for the gas adsorption study of SWCNT with and without doped metals. The adsorption of these small molecular gaseous have been studied on the ground-state surfaces of the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs using the B3LYP/LanL2DZ computations. As the adsorptions of NO_2 on the metal-doped SWCNTs were

found to be the strongest energies, adsorption energies of NO_2 adsorbed on the spin-polarized (high spin) surfaces of Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs using the unrestricted B3LYP/LanL2DZ computations were also examined. It was found that the adsorption energies of NO_2 on the spin-polarized Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are smaller than on the ground state Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs but still high, as shown in Table S1, the Electronic

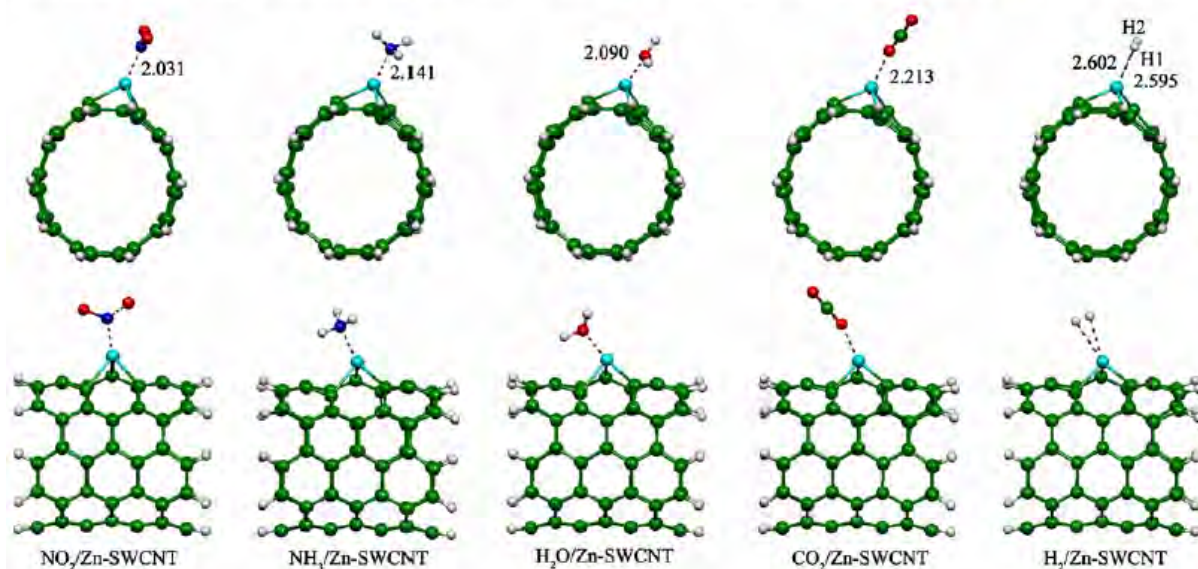


Fig. 3 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of various gases adsorbed on the Zn-doped SWCNT. Top and bottom are front and side views of tubes. Bond distances are in Å

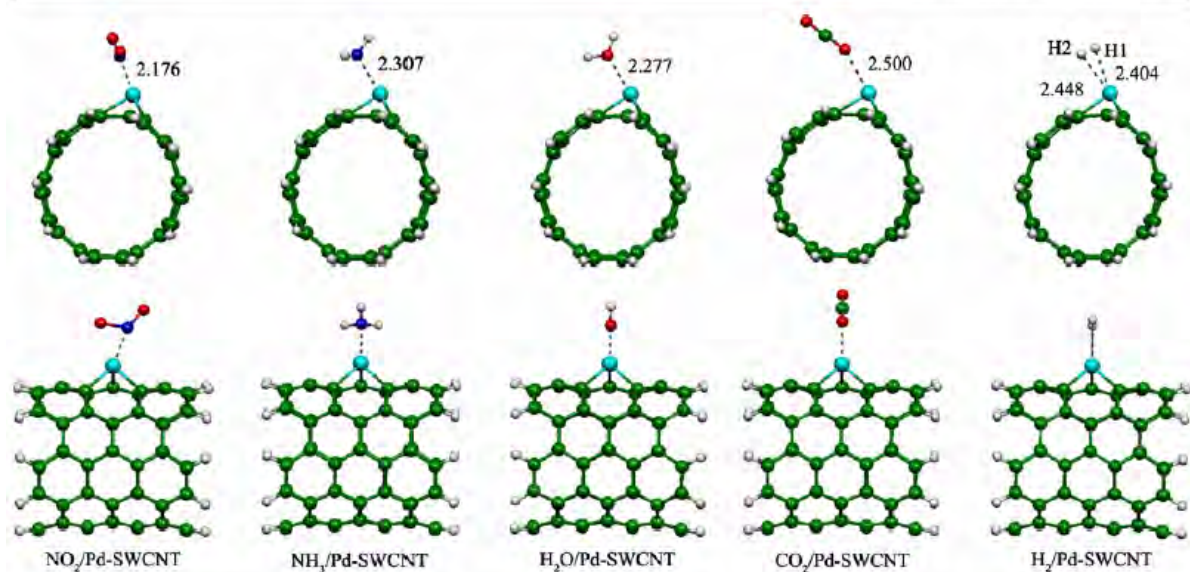


Fig. 4 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of various gases absorbed on the Pd-doped SWCNT. Top and bottom are front and side views of tubes. Bond distances are in Å

supplementary material (ESM). The adsorption energies of NO_2 on ground-state and spin-polarized surfaces of the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are still high although they are not in the same order. Nevertheless, the adsorptions of these small molecular gaseous on the ground-state surfaces of the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are good enough to describe adsorption abilities of the ground-state Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs.

Results and discussion

Properties of metal-doped armchair (5,5) SWCNTs

The B3LYP/LanL2DZ-optimized structures of the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) SWCNTs are shown in Fig. 1. It seems to show that metal atom of metal-doped SWCNT is located between the top of three

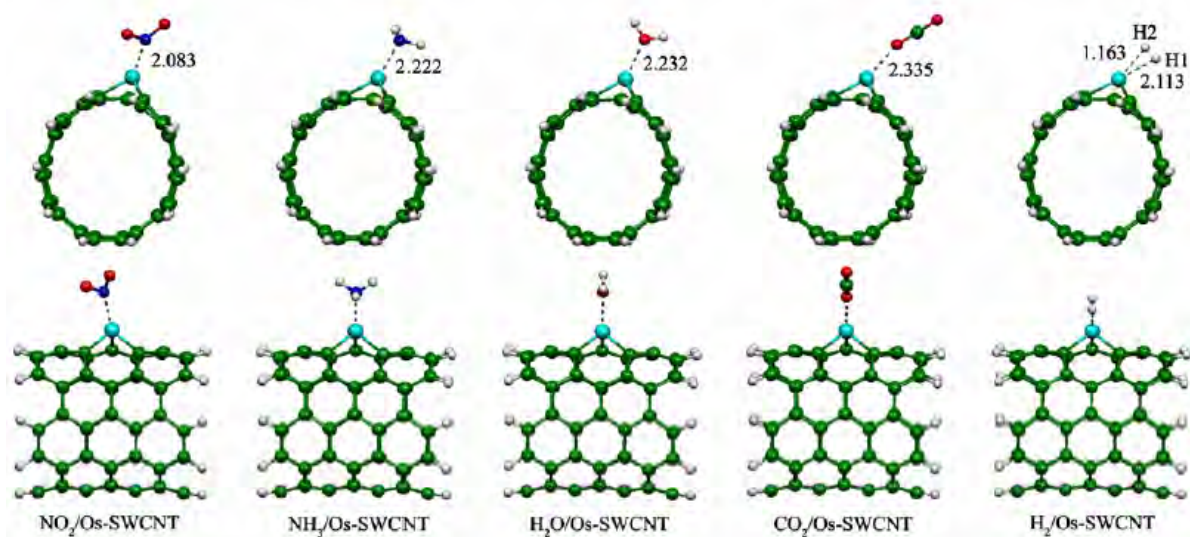


Fig. 5 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of various gases absorbed on the Os-doped SWCNT. Top and bottom are front and side views of tubes. Bond distances are in Å

neighboring carbon atoms of SWCNT. The bond lengths between doped metal and carbon atom, M–C are in order: Zn–C > Pd–C > Os–C. These M–C bond lengths correspond with sizes of Zn, Pd and Os metals.

The computed IR spectra of the B3LYP/LanL2DZ-optimized structures of the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are shown in Fig. S1. It shows that intensities of vibration frequencies within the range of 1100 to 1600 cm^{-1} of metal-doped SWCNTs are remarkably increased as compared with the undoped SWCNT. The principal vibration frequencies and their corresponding intensities are listed in Table S2. There are two dominant spectra of which vibration intensities are very strong namely $\delta_{\text{CCH}} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{CH}} (\text{sym.}) \approx 3100 \text{ cm}^{-1}$. The lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) energy, the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}) energy and frontier molecular orbital energy gap ($\Delta E_{\text{H-L}}$) for the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are shown in Table 1. The relative reactivities of these SWCNTs are in

order: Zn-doped > Os-doped > Pd-doped > undoped SWCNTs.

Adsorption of gases on the undoped and metal-doped armchair (5,5) SWCNTs

The B3LYP/LanL2DZ-optimized structures of adsorption of gaseous NO_2 , NH_3 , H_2O , CO_2 and H_2 on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) SWCNTs are shown in Figs. 2, 3, 4 and 5, respectively. The E_{LUMO} , E_{HOMO} and $\Delta E_{\text{H-L}}$ for adsorption complexes of the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, listed in Table 1 show that the relative reactivities of these complexes are in orders: $\text{NO}_2/\text{SWCNT} > \text{H}_2\text{O}/\text{SWCNT} \approx \text{CO}_2/\text{SWCNT} \approx \text{H}_2/\text{SWCNT} > \text{NH}_3/\text{SWCNT}$, $\text{NO}_2/\text{Zn-SWCNT} > \text{H}_2/\text{Zn-SWCNT} > \text{CO}_2/\text{Zn-SWCNT} > \text{NH}_3/\text{Zn-SWCNT} \approx \text{H}_2\text{O}/\text{Zn-SWCNT}$, $\text{CO}_2/\text{Pd-SWCNT} \approx \text{H}_2/\text{Pd-SWCNT} \approx \text{NH}_3/\text{Pd-SWCNT} > \text{H}_2\text{O}/\text{Pd-SWCNT} > \text{NO}_2/\text{Pd-SWCNT}$ and $\text{H}_2/\text{Os-SWCNT} > \text{NO}_2/\text{Os-SWCNT}$

Table 2 The selected geometrical parameters for the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs and their adsorption complexes with studied gases, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Adsorbent/adsorption configuration	r^a				θ^b		
	C1–M ^{c,d}	C2–M ^{c,d}	C3–M ^{c,d}	M'–X ^e	C1–M–C2 ^{c,d}	C2–M–C3 ^{c,d}	C3–M–C1 ^{c,d}
SWCNT	1.442	1.418	1.441		118.6	118.6	120.3
NO_2/SWCNT	1.442	1.422	1.441	3.023 (C–N)	118.5	118.5	120.3
NH_3/SWCNT	1.441	1.417	1.441	3.818 (C–N)	118.6	118.6	120.2
$\text{H}_2\text{O}/\text{SWCNT}$	1.444	1.419	1.442	3.428 (C–O)	118.5	118.5	120.2
CO_2/SWCNT	1.441	1.417	1.441	3.269 (C–O)	118.6	118.6	120.2
H_2/SWCNT	1.441	1.418	1.441	3.142 (C–H)	118.7	118.7	120.2
Zn–SWCNT	2.087	2.012	2.022		82.7	100.9	85.8
$\text{NO}_2/\text{Zn-SWCNT}$	2.226	2.060	2.138	2.031 (Zn–N)	82.0	89.4	75.3
$\text{NH}_3/\text{Zn-SWCNT}$	2.151	2.040	2.057	2.141 (Zn–N)	78.9	96.2	81.8
$\text{H}_2\text{O}/\text{Zn-SWCNT}$	2.148	2.036	2.048	2.090 (Zn–O)	78.5	96.8	82.6
$\text{CO}_2/\text{Zn-SWCNT}$	2.102	2.018	2.029	2.213 (Zn–O)	88.9	99.5	85.5
$\text{H}_2/\text{Zn-SWCNT}$	2.075	2.009	2.018	2.595 (Zn–H1), 2.602 (Zn–H2)	89.7	101.3	87.4
Pd–SWCNT	1.956	2.036	1.956		85.7	85.7	93.8
$\text{NO}_2/\text{Pd-SWCNT}$	1.987	2.013	1.982	2.176 (Pd–N)	85.8	85.5	89.9
$\text{NH}_3/\text{Pd-SWCNT}$	1.976	2.042	1.976	2.307 (Pd–N)	85.1	85.1	88.0
$\text{H}_2\text{O}/\text{Pd-SWCNT}$	1.967	2.042	1.967	2.277 (Pd–O)	85.4	85.4	89.6
$\text{CO}_2/\text{Pd-SWCNT}$	1.962	2.043	1.962	2.500 (Pd–O)	85.2	85.2	91.7
$\text{H}_2/\text{Pd-SWCNT}$	1.961	2.053	1.961	2.404 (Pd–H1), 2.448 (Pd–H2)	84.9	84.9	92.0
Os–SWCNT	1.911	1.944	1.911		90.6	90.6	97.6
$\text{NO}_2/\text{Os-SWCNT}$	1.907	1.993	1.899	2.083 (Os–N)	87.9	87.8	94.21
$\text{NH}_3/\text{Os-SWCNT}$	1.906	1.983	1.906	2.222 (Os–N)	88.2	88.2	96.5
$\text{H}_2\text{O}/\text{Os-SWCNT}$	1.905	1.972	2.000	2.232 (Os–O)	88.2	88.2	96.8
$\text{CO}_2/\text{Os-SWCNT}$	1.911	1.957	1.911	2.335 (Os–O)	89.3	89.3	97.1
$\text{H}_2/\text{Os-SWCNT}$	1.915	1.963	1.915	2.113 (Os–H1), 2.163 (Os–H2)	89.7	89.7	97.3

^a In Å

^b In degree

^c C1, C2 and C3 are atoms on the SWCNT which are defined in Fig. 1

^d M is atom of Zn, Pd or Os metal which is doped on SWCNT, see Fig. 1

^e M' is atom of Zn, Pd or Os metal which is doped on SWCNT or C atom which is labeled in Fig. 1 and X is atom of adsorbed gas, see Fig. 1

$> \text{CO}_2/\text{Os-SWCNT} > \text{NH}_3/\text{Os-SWCNT} \approx \text{H}_2\text{O}/\text{Os-SWCNT}$ for the systems of undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, respectively. Table 1 also shows that reactivities of all adsorbents are increased during adsorption except adsorption of NO_2 on the undoped SWCNT and Zn-doped SWCNT and adsorption of H_2 on Zn-doped SWCNT.

The selected geometrical parameters for on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs and their adsorption complexes with the studied gases are listed in Table 2. It was found that the adsorption of gas on the carbon center (C, see Fig. 1) of undoped SWCNT has hardly ever affected the bond lengths C1–C, C3–C (see Fig. 1 and Table S3). For the bond distances between the closest atom of gases and metal center of metal-doped SWCNTs are in increasing orders: $\text{Zn-N}(\text{NO}_2) > \text{Zn-O}(\text{H}_2\text{O}) > \text{Zn-N}(\text{NH}_3) > \text{Zn-O}(\text{CO}_2) > \text{Zn-H}(\text{H}_2)$, $\text{Pd-N}(\text{NO}_2) > \text{Pd-O}(\text{H}_2\text{O}) > \text{Pd-N}(\text{NH}_3) > \text{Pd-H}(\text{H}_2) > \text{Pd-O}(\text{CO}_2)$ and $\text{Os-N}(\text{NO}_2) > \text{Os-H}(\text{H}_2) > \text{Os-N}(\text{NH}_3) > \text{Os-O}(\text{H}_2\text{O}) > \text{Os-O}(\text{CO}_2)$ for Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, respectively.

The adsorption energy (ΔE_{ads}) of gas adsorbed on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs and partial charge transfer (PCT) [42] during adsorption are shown in Table 3. It was found that PCT for all adsorbed gases on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are positive except the adsorption of NO_2 on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs being negative PCT values which is implied that the direction of PCT found in NO_2 adsorption is different to the other gas adsorptions. The selected NBO charges for adsorption of gases on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are shown in Table S4. The adsorption energies of gases adsorbed on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are given in Table 3 and their plot are shown in Fig. 6. The adsorptions of all studied gases on the undoped SWCNT are weak and their abilities are in decreasing order: H_2O ($\Delta E_{\text{ads}} = -8.39 \text{ kJ mol}^{-1}$) $> \text{NO}_2$ ($\Delta E_{\text{ads}} = -5.58 \text{ kJ mol}^{-1}$) $> \text{NH}_3$ ($\Delta E_{\text{ads}} = -3.19 \text{ kJ mol}^{-1}$) $> \text{CO}_2$ ($\Delta E_{\text{ads}} = -1.61 \text{ kJ mol}^{-1}$) $> \text{H}_2$ ($\Delta E_{\text{ads}} = -0.66 \text{ kJ mol}^{-1}$). The adsorption abilities of gases on the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are remarkably increased as compared with the undoped SWCNT. The adsorptions of all studied gases on the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are obviously stronger than on the undoped SWCNT and their adsorption abilities are in the same order: $\text{NO}_2 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$.

Nevertheless, the adsorption abilities of all the studied gases on Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are in the same order. The adsorption of the NO_2 on the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs which are the highest strengths are much higher than of the NH_3 , the second highest strengths. The adsorption ability order for the NO_2 adsorption on the

Table 3 Adsorption energy (ΔE_{ads}) and partial charge transfer (PCT) of gas adsorbed on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Adsorbent/adsorption configuration	ΔE_{ads}^a	PCT ^b
SWCNT:		
NO_2/SWCNT	-5.58	-0.035
NH_3/SWCNT	-3.19	0.005
$\text{H}_2\text{O}/\text{SWCNT}$	-8.39	0.002
CO_2/SWCNT	-1.61	0.002
H_2/SWCNT	-0.66	0.000
Zn-SWCNT:		
$\text{NO}_2/\text{Zn-SWCNT}$	-194.57	-0.798
$\text{NH}_3/\text{Zn-SWCNT}$	-123.61	0.074
$\text{H}_2\text{O}/\text{Zn-SWCNT}$	-105.15	0.048
$\text{CO}_2/\text{Zn-SWCNT}$	-39.98	0.020
$\text{H}_2/\text{Zn-SWCNT}$	-5.61	0.016
Pd-SWCNT:		
$\text{NO}_2/\text{Pd-SWCNT}$	-201.97	-0.626
$\text{NH}_3/\text{Pd-SWCNT}$	-100.97	0.119
$\text{H}_2\text{O}/\text{Pd-SWCNT}$	-79.70	0.070
$\text{CO}_2/\text{Pd-SWCNT}$	-26.46	0.024
$\text{H}_2/\text{Pd-SWCNT}$	-8.74	0.018
Os-SWCNT:		
$\text{NO}_2/\text{Os-SWCNT}$	-240.99	-0.568
$\text{NH}_3/\text{Os-SWCNT}$	-155.97	0.194
$\text{H}_2\text{O}/\text{Os-SWCNT}$	-108.79	0.127
$\text{CO}_2/\text{Os-SWCNT}$	-45.63	0.051
$\text{H}_2/\text{Os-SWCNT}$	-24.86	0.187

^a In kJ mol^{-1}

^b Defined as a change of adsorbate's charges during adsorption, in e

metal-doped SWCNTs is Os-doped ($\Delta E_{\text{ads}} = -240.99 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>>$ Pd-doped ($\Delta E_{\text{ads}} = -201.97 \text{ kJ mol}^{-1}$) $>$ Zn-doped ($\Delta E_{\text{ads}} = -194.57 \text{ kJ mol}^{-1}$) SWCNTs. These data imply that the Os-doped SWCNT can be circumstantially used as a sensor for nitrogen dioxide gas detection.

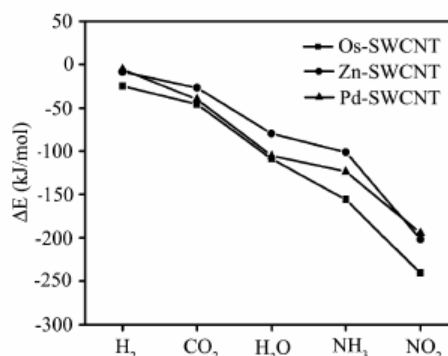


Fig. 6 Plot of adsorption energies (ΔE_{ads}) of the various gases adsorbed on the Zn-, Pd- and Os-doped (5,5) SWCNTs

The plots of the HOMOs and LUMOs of the adsorption complexes of all the studied gases with the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, are shown in Figs. S2, S3 and S4, in the ESM, respectively. The plots show that all the HOMOs of gas adsorption complexes with the Pd- and Os-doped SWCNTs are delocalized over the metal atoms but the HOMOs of gas adsorption complexes with the Zn-doped SWCNT are located over carbon atoms around the Zn atom. This implies that the Pd and Os atoms enhance gas adsorption abilities of the Pd- and Os-doped SWCNTs, respectively.

The density of states (DOSs) determined for the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs and their adsorption complexes with gas are shown in Figs. S5, S6 and S7, in the ESM, respectively. These figures show that DOSs peaks of the spin up and spin down for the bare adsorbents and their gas adsorption are all symmetries except for the NO₂ adsorbed on the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are asymmetries. Asymmetric peaks of the spin up and spin down for the NO₂ adsorbed on the Pd- and Os-doped SWCNTs are remarkably different from the Zn-doped SWCNT. Nevertheless, the DOS plots for the gases adsorbed on the Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are slightly different from their corresponding bare metal-doped SWCNTs.

Conclusions

The optimized structures of the undoped armchair (5,5) SWCN, Zn-, Pd- and Os-doped armchair (5,5) SWCNTs and their adsorption of NO₂, NH₃, H₂O, CO₂ and H₂ were obtained using the B3LYP/LanL2DZ calculations. The closest C–C bonds of the undoped and metal-doped SWCNTs at adsorption area are in order: Zn-doped > Pd-doped > Os-doped >> undoped SWCNTs. The bond lengths between doped metal and carbon atom, M–C are in order: Zn–C > Pd–C > Os–C. The computed IR spectra of the B3LYP/LanL2DZ-optimized structures of the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs were analyzed. The relative reactivities of these adsorbents are in order: Zn-doped > Os-doped > Pd-doped > undoped SWCNTs.

The relative reactivities of these complexes are in orders: NO₂/SWCNT > H₂O/SWCNT ≈ CO₂/SWCNT ≈ H₂/SWCNT > NH₃/SWCNT, NO₂/Zn-SWCNT > H₂/Zn-SWCNT > CO₂/Zn-SWCNT > NH₃/Zn-SWCNT ≈ H₂O/Zn-SWCNT, CO₂/Pd-SWCNT ≈ H₂/Pd-SWCNT ≈ NH₃/Pd-SWCNT > H₂O/Pd-SWCNT > NO₂/Pd-SWCNT and H₂/Os-SWCNT > NO₂/Os-SWCNT > CO₂/Os-SWCNT > NH₃/Os-SWCNT ≈ H₂O/Os-SWCNT for the systems of undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs, respectively. The adsorption abilities of all the studied gases on the undoped, Zn-, Pd- and Os-doped SWCNTs are in orders: H₂O > CO₂ > NO₂ > NH₃ > H₂, NO₂ >> NH₃ > H₂O >>

CO₂ >> H₂, NO₂ >> NH₃ > H₂O >> CO₂ >> H₂ and NO₂ >> NH₃ >> H₂O >> CO₂ >> H₂, respectively.

Acknowledgments The financial support (Grant No. MRG5180141) to BW by the Thailand Research Fund is gratefully acknowledged. Financial support from the Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education is gratefully acknowledged. We also thank the Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahasarakham University, the Thailand Research Fund (TRF), the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency, for providing facility. The Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand is also acknowledged for partly financial support.

References

- Iijima S (1991) *Nature* 354:56–58
- Iijima S, Ichihashi T (1993) *Nature* 363:603–605
- Burchell TD (1996) Carbon materials for advances technologies. Elsevier Science Ltd, Kidlington
- Meyyappan M (2005) Carbon nanotubes: science and applications. CRC, Boca Raton, FL
- Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC (1996) Science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic, New York
- Gogotsi Y (2006) Carbon Nanomaterials. CRC, Boca Raton, FL
- Popov V, Lambin P (2006) Carbon Nanotubes. Springer, Berlin
- Peng S, Cho K, Qi P, Dai H (2004) *Chem Phys Lett* 387:271–276
- Zhao JJ, Buldum A, Han J, Lu JP (2002) *Nanotechnol* 13:195–200
- Yim WL, Gong XG, Liu ZF (2003) *J Phys Chem B* 107:9363–9369
- Santucci S, Picozzi S, Di Gregorio F, Lozzi L, Cantalini C, Valentini L, Kenny JM, Delley B (2003) *J Chem Phys* 119:10904–10910
- Bauschlicher WC, Ricca A (2003) *Phys Rev B* 70:115409–115416
- Han SS, Lee HM (2004) *Carbon* 42:2169–2177
- Darkrima FL, Malbrunot P, Tartaglia GP (2002) *Int J Hydrogen Energy* 27:193–202
- Wanbayor R, Ruangpornvisuti V (2007) *Chem Phys Lett* 441:127–131
- Wanbayor R, Ruangpornvisuti V (2008) *Carbon* 46:12–18
- Ruangpornvisuti V (2010) *J Mol Model* 16:1127–1138
- Wanno B, Du AJ, Ruangpornvisuti V, Smith SC (2007) *Chem Phys Lett* 436:218–223
- Yeung CS, Liu LV, Wang YA (2008) *J Phys Chem C* 112:7401–7411
- Yeung CS, Liu LV, Wang YA (2007) *J Theor Comput Nanosci* 4:1108–1119
- Tian W, Liu LV, Wang Y (2006) *Phys Chem Chem Phys* 8:3528–3539
- Zhoa JX, Ding YH (2008) *Mater Chem Phys* 110:411–416
- Kong J, Chapline MG, Dai H (2001) *Adv Mater* 13:1384–1386
- Yang YX, Singh RK, Webley PA (2008) *Adsorption* 14:265–274
- Yang CK, Zhao J, Lu JP (2004) *Nano Lett* 4:561–563
- Dag S, Durgun E, Ciraci S (2004) *Phys Rev B* 69:121407(R)
- Wang G, Huang Y (2009) *J Phys Chem C* 112:9128–9132
- An W, Turner H (2009) *Chem Phys Lett* 482:274–280
- Andzelm J, Govind N, Maiti A (2006) *Chem Phys Lett* 421:58–62
- Xiao H, Li SH, Cao JX (2009) *Chem Phys Lett* 483:111–114

31. Wang R, Zhang D, Sun W, Han Z, Liu C (2007) *J Mol Struct THEOCHEM* 806:93–97
32. Peng C, Cho K (2003) *Nano Lett* 3:513–517
33. Zhang Y, Zhang D, Liu C (2006) *J Phys Chem B* 110:4671–4674
34. Bai L, Zhou Z (2007) *Carbon* 45:2105–2110
35. Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648–5652
36. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785–789
37. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:270–283
38. Wadt WR, Hay PJ (1985) *J Chem Phys* 82:284–298
39. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:299–310
40. Frisch MJ et al. (2004) *Gaussian03*, Rev D.02, Gaussian Inc, Wallingford, CT
41. O'Boyle NM, Tenderholt AL, Langner KM (2008) *J Comput Chem* 9:839–845
42. Marichev VA (2009) *Physicochem Eng Aspects* 348:28–34

ภาคผนวก B

Reprint บทความเรื่อง “Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone–Wales defected single-walled carbon nanotubes”

Density functional investigation of hydrogen gas adsorption on Fe-doped pristine and Stone–Wales defected single-walled carbon nanotubes

Chanukorn Tabtimsai · Somchai Keawwangchai ·
 Nadtanet Nunthaboot · Vithaya Ruangpornvisuti ·
 Banchob Wanno

Received: 7 January 2012 / Accepted: 21 February 2012 / Published online: 21 March 2012
 © Springer-Verlag 2012

Abstract The adsorptions of hydrogen molecule of the Fe-doped pristine and Stone–Wales defected armchair (5,5) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) compared with the pristine SWCNT were investigated by using the density functional theory at the B3LYP/LanL2DZ level. The doping of Fe atom into SWCNTs occurring via an exothermic process was found. The adsorptions of hydrogen molecule on the Fe-doped structures of either perfect or SW defected SWCNTs are stronger than on their corresponding undoped structures. The structural and electronic properties of the pristine and SW defected SWCNTs, their Fe-doped structures and their hydrogen molecule adsorptions are reported.

Keywords Adsorption · Carbon nanotube · DFT · Fe-doped · Stone–Wales defect

Introduction

Since the discovery of multi wall carbon nanotubes (MWCNTs) in 1991 [1] and single wall carbon nanotubes (SWCNTs) in 1993 [2], they have attracted the attention of the researchers due to their extraordinary structural, mechanical and electrical properties and a variety of potential applications including the hydrogen storage [3].

Hydrogen is the cleanest energy source and in the future the hydrogen energy system is expected to progressively replace the existing fossil fuels. The suitable material used for hydrogen storage should be high storage capacity, release of hydrogen at room temperature and moderate pressure. One of the possible methods of hydrogen storage is the adsorption of hydrogen on materials with a large specific surface area such as carbon nanotubes (CNTs). Since the first experimental reported by Dillon and co-workers, hydrogen is stored in CNTs [4]. The hydrogen adsorptions on the surfaces of SWCNTs have attracted considerable experimental and theoretical interest [5–11]. In order to enhance hydrogen storage capacity, the transition metal-doped SWCNTs and defected structures are adopted and much progress is made. Many of the research works reported that the foreign atoms [12] can be doping on the side wall of SWCNTs [13–15] including to Fe atom [16, 17]. The physisorption of hydrogen on SWCNT is found at low temperature [7]. The physisorption energies per hydrogen molecule decrease when the surface of SWCNTs is fully covered [8]. Hydrogen adsorption is found to be dependent on the micropore volume as well as the pore-size, larger micropore volumes showing higher hydrogen adsorption capacity [10]. The hydrogen adsorption on Pd-doped SWCNTs has been investigated and reported [11]. The binding energy of hydrogen storage capacity can be further enhanced by using the Pd-doped SWCNTs. Hydrogen adsorption on Eu-doped SWCNTs has also been calculated. The results indicate that five H₂ per Eu atom can be adsorbed in the Eu-doped SWCNT systems [18]. The theoretical study of the sidewall reactivity based on SWCNT in reacting with C₂H₄, O₂, and O₃ species illustrates that the central C–C bond of carbon ad-dimer defects in SWCNT is chemically more reactive than that of perfect sites (PS)

C. Tabtimsai · S. Keawwangchai · N. Nunthaboot · B. Wanno (✉)
 Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of
 Chemistry, Faculty of Science, Mahasarakham University,
 Mahasarakham 44150, Thailand
 e-mail: banchobw@gmail.com

V. Ruangpornvisuti
 The Postgraduate Education and Research in Chemistry (PERCH)
 Program and Department of Chemistry, Faculty of Science,
 Chulalongkorn University,
 Bangkok 10330, Thailand

[19]. The 5–7–7–5 Stone–Wales (SW) defects are more highly reactive than perfect tube walls confirmed for the reaction with methylene [20, 21].

In the present work, the adsorption abilities for hydrogen gas on Fe–doped pristine and Stone–Wales defected armchair (5,5) SWCNTs compared with their corresponding undoped structures have been investigated by using the density functional theory (DFT) method. Structural and electronic properties for clean structures of pristine and SW–defected SWCNTs, their Fe–doped and their hydrogen gas adsorption structures have been determined and reported.

Computational details

The structural properties of perfect sited SWCNT (PS–SWCNT), Stone–Wales defected 7–5–5–7 SWCNT (SW1–SWCNT), Stone–Wales defected 5–7–7–5 SWCNT (SW2–SWCNT), Fe–doped perfect sited SWCNT (Fe–PS–SWCNT), Fe–doped SW1 SWCNT (Fe–SW1–SWCNT), Fe–doped SW2 SWCNT (Fe–SW2–SWCNT) and their hydrogen adsorptions (H_2 /PS–SWCNT, H_2 /SW1–SWCNT, H_2 /SW2–SWCNT, H_2 /Fe–PS–SWCNT, H_2 /Fe–SW1–SWCNT and H_2 /Fe–SW2–SWCNT) have been optimized by using the DFT method. The calculations with hybrid density functional B3LYP have recommended the Becke’s three–parameter exchange functional [22] with the Lee–Yang–Parr correlation functional [23], using the Los Alamos LanL2DZ split–valence basis set [24–26]. All calculations were performed using GAUSSIAN 03 program [27]. The electronic properties of the undoped and Fe–doped SWCNTs and their hydrogen adsorptions were analyzed. The electronic densities of states (DOSs) for the undoped and Fe–doped SWCNTs and their hydrogen adsorption were investigated and plotted by the GaussSum 2.1.4 program [28]. The partial charge transfer (PCT) [29] during hydrogen adsorption which is defined as a change of hydrogen charges during adsorption by using natural bond orbital (NBO) analysis implemented in GAUSSIAN 03 program.

The binding energy (ΔE_b) of the Fe–doped SWCNT in the fully optimized geometry is obtained from Eq. 1.

$$\Delta E_b = E[\text{Fe} - \text{SWCNT}] - E[\text{SWCNT}] - E[\text{Fe}] \quad (1)$$

Where $E[\text{Fe} - \text{SWCNT}]$ is the total energy of the Fe–doped on a perfect or defected SWCNT, $E[\text{SWCNT}]$ is the total energy of the perfect or defected SWCNT, and $E[\text{Fe}]$ is the total energy of the isolated Fe atom.

The adsorption energies (ΔE_{ads}) of hydrogen molecule on undoped and Fe–doped perfect and SW–defected SWCNTs in the fully optimized geometry are calculated from Eqs. 2 and 3, respectively.

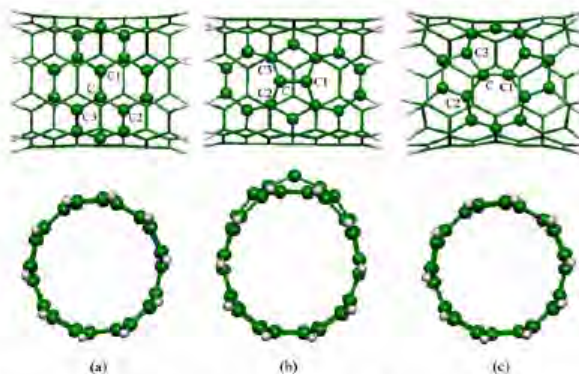


Fig. 1 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of (a) PS–SWCNT, (b) SW1–SWCNT and (c) SW2–SWCNT. Top and bottom are side and front views of tubes

$$\Delta E_{\text{ads}} = E[H_2/\text{SWCNT}] - E[\text{SWCNT}] - E[H_2] \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{ads}} = E[H_2/\text{Fe} - \text{SWCNT}] - E[\text{Fe} - \text{SWCNT}] - E[H_2] \quad (3)$$

Where $E[H_2/\text{SWCNT}]$ is the total energy of the hydrogen adsorbed on a perfect or defected SWCNT, $E[H_2/\text{Fe} - \text{SWCNT}]$ is the total energy of the hydrogen molecule adsorbed on a Fe doped perfect or defected SWCNT and $E[H_2]$ is the total energy of the isolated hydrogen molecule.

Results and discussion

Geometries of the undoped and Fe–doped SWCNTs and their adsorptions with hydrogen molecule

The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of undoped and Fe–doped SWCNTs are displayed in Figs. 1 and 2.

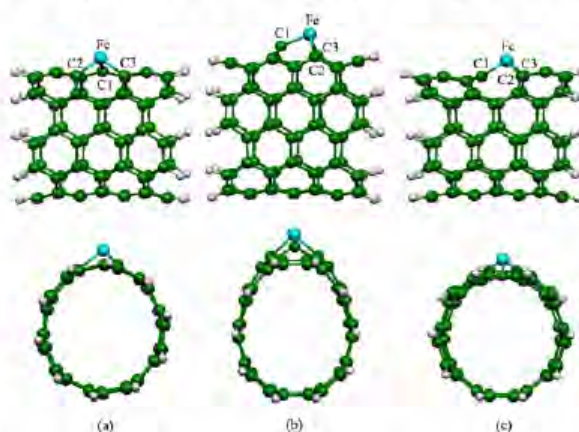


Fig. 2 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of the Fe–doped as (a) Fe–PS–SWCNT, (b) Fe–SW1–SWCNT and (c) Fe–SW2–SWCNT. Top and bottom are side and front views of tubes

Table 1 Selected geometrical parameters of the pristine and SW defected SWCNTs, their Fe-doped structures and their hydrogen adsorptions, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Species	Bond length (Å)			Binding distance (Å)	Bond angle (°)		
	C1–M ^{a,b}	C2–M ^{a,b}	C3–M ^{a,b}		M–H ^b	C1–M–C2	C2–M–C3
Species of PS–SWCNT:							
PS–SWCNT	1.418	1.442	1.441	–	118.6	120.3	118.6
Fe–PS–SWCNT	1.805	1.797	1.797	–	94.4	99.5	94.4
H ₂ /PS–SWCNT	1.418	1.441	1.441	3.142 (C–H1) 3.886 (C–H2)	118.7	120.2	118.7
H ₂ /Fe–PS–SWCNT	1.818	1.799	1.799	1.980 (Fe–H1) 2.016 (Fe–H2)	93.5	99.0	93.5
Species of SW1–SWCNT:							
SW1–SWCNT	1.406	1.468	1.468	–	108.9	120.7	108.9
Fe–SW1–SWCNT	1.782	1.884	1.884	–	85.2	91.6	85.2
H ₂ /SW1–SWCNT	1.406	1.468	1.468	3.442 (C–H1) 4.174 (C–H2)	108.9	120.7	108.9
H ₂ /Fe–SW1–SWCNT	1.786	1.888	1.888	2.096 (Fe–H1) 2.170 (Fe–H2)	84.5	88.8	84.5
Species of SW2–SWCNT:							
SW2–SWCNT	1.352	1.467	1.467	–	126.6	106.8	126.6
Fe–SW2–SWCNT	1.690	1.831	1.831	–	99.1	91.7	99.1
H ₂ /SW2–SWCNT	1.353	1.467	1.467	3.406 (C–H1) 4.168 (C–H2)	126.6	106.8	126.6
H ₂ /Fe–SW2–SWCNT	1.686	1.840	1.840	2.094 (Fe–H1) 2.094 (Fe–H2)	98.2	90.4	98.2

^a C1, C2 and C3 are atoms on the SWCNTs which are defined in Fig. 1

^b M is C atom for without Fe doping species and Fe metal which is doped on SWCNT species labeled in Figs. 1 and 2, respectively

respectively, and the selected geometrical parameters of the data of all optimized structures are tabulated in Table 1. The C1–Fe (1.805 Å), C2–Fe (1.797 Å) and C3–Fe (1.797 Å) bond lengths of Fe-doped SWCNTs are longer than C1–C (1.418 Å), C2–C (1.442 Å) and C3–C (1.441 Å) bond lengths of undoped SWCNTs. The C1–Fe–C2 (94.4°), C2–Fe–C3

(99.5°) and C3–Fe–C1 (94.4°) bond angles for Fe-doped SWCNTs are smaller compared to C1–C–C2 (118.7°), C2–C–C3 (120.2°) and C3–C–C1 (118.7°) bond angles of the undoped SWCNTs. Clearly, doping of Fe atom causes the deformation of the six-membered rings in the doping site of the SWCNTs and the SWCNT surfaces are protruding

Fig. 3 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of the hydrogen molecule adsorption configurations of (a) H₂/PS–SWCNT, (b) H₂/SW1–SWCNT and (c) H₂/SW2–SWCNT. Top and bottom are side and front views of tubes. Bond distances are in Å

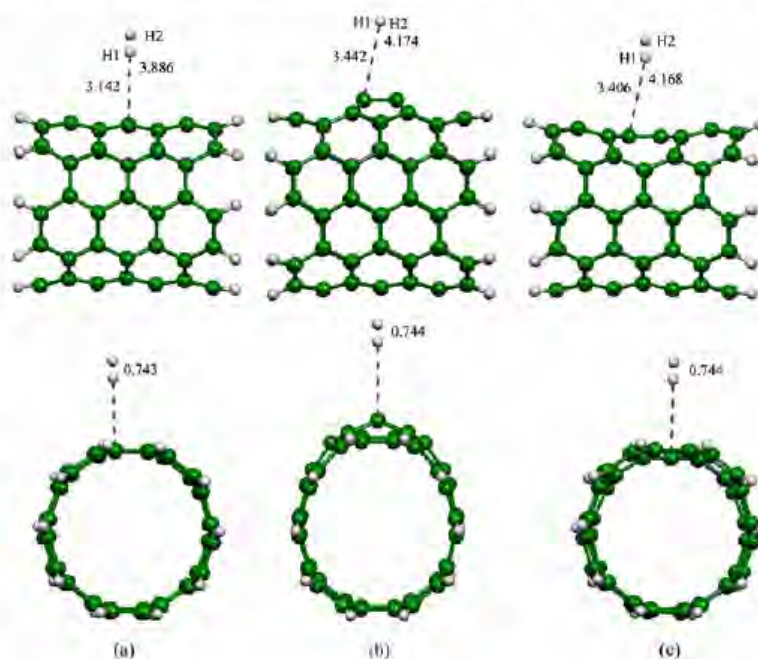
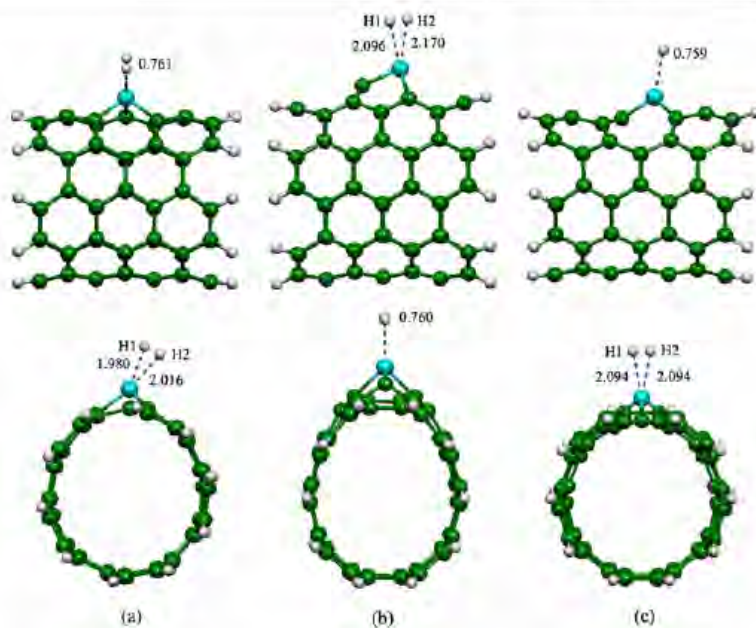


Fig. 4 The B3LYP/LanL2DZ optimized structures of the hydrogen molecule adsorption configurations of (a) H₂/Fe-PS-SWCNT, (b) H₂/Fe-SW1-SWCNT and (c) H₂/Fe-SW2-SWCNT. Top and bottom are side and front views of tubes. Bond distances are in Å



similarly to pyramidal structure. The buckling pattern of C-Fe sp^2 bonds in which C atoms slightly protrude Fe atom to out side surface is visible for all systems. The optimized structures of hydrogen molecule adsorbed on the undoped and Fe-doped SWCNTs computed at B3LYP/LanL2DZ level of theory are displayed in Figs. 3 and 4, respectively and the selected geometrical parameters are tabulated in Table 1. The adsorptions of hydrogen molecule on the undoped SWCNTs are not affected by the C1-C, C2-C and C3-C bond lengths. Whereas for the hydrogen molecule adsorbed on Fe-doped SWCNTs, the C1-Fe, C2-Fe and C3-Fe bond lengths are longer than that without hydrogen adsorptions. The adsorptions of hydrogen molecule on the undoped SWCNTs are not affected to C1-C-C2, C2-C-C3 and C3-C-C1 bond angles. Whereas the C1-Fe-C2, C2-Fe-C3 and C3-Fe-C1 bond angles of hydrogen molecule adsorbed on Fe-doped SWCNTs are narrowed compared to without hydrogen adsorptions. The results indicate that hydrogen adsorptions have more affect on the geometrical structures at the adsorption sites of Fe-doped SWCNTs than that of the undoped SWCNTs.

Table 2 Binding energies (ΔE_b) for Fe atom onto the pristine and SW defected SWCNTs, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Species	ΔE_b^a
PS-SWCNT+Fe $\rightarrow$ Fe-PS-SWCNT	-188.99
SW1-SWCNT+Fe $\rightarrow$ Fe-SW1-SWCNT	-140.36
SW2-SWCNT+Fe $\rightarrow$ Fe-SW2-SWCNT	-219.36

^a In kcal mol⁻¹

Binding energies of Fe-doped SWCNTs and adsorption energies of hydrogen molecule adsorbed on SWCNTs

The binding energies of Fe atom on the side wall SWCNTs are tabulated in Table 2. The binding energies of Fe-doped on perfect and defected SWCNTs indicate that the binding occurs via the exothermic processes. The binding strengths for Fe-doped PS-, SW1- and SW2-SWCNTs are in decreasing order: Fe-SW2-SWCNT ($\Delta E_b = -219.36$ kcal mol⁻¹) > Fe-PS-SWCNT ($\Delta E_b = -188.99$ kcal mol⁻¹) > Fe-SW1-SWCNT ($\Delta E_b = -140.36$ kcal mol⁻¹). The SW2-SWCNT shows the highest reactive to Fe atom. The binding energy of Fe-doped SWCNTs in this study agrees well with the previous works [6, 30].

The adsorptions of hydrogen molecule on undoped and Fe-doped PS-, SW1- and SW2-SWCNTs occur via exothermic

Table 3 Adsorption energies (ΔE_{ads}) of hydrogen molecule onto the pristine and SW defected SWCNTs, their Fe-doped and their PCT, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Species	ΔE_{ads}^a	PCT ^b
H ₂ /PS-SWCNT	-0.15	0.00
H ₂ /SW1-SWCNT	-0.17	0.00
H ₂ /SW2-SWCNT	0.02	0.00
H ₂ /Fe-PS-SWCNT	-5.49	0.08
H ₂ /Fe-SW1-SWCNT	-3.25	0.03
H ₂ /Fe-SW2-SWCNT	-3.88	0.05

^a In kcal mol⁻¹

^b Defined as a change of adsorbate's charges of H1 = H2 during adsorption, in e

processes which are in good agreement with the previous works [12, 13, 15, 18, 31, 32], except for Fe–SW2–SWCNT species the adsorption occurs via an endothermic process indicating that the hydrogen molecule can not adsorb on Fe–SW2–SWCNT. The adsorption energies and partial charge transfers are tabulated in Table 3. The adsorption energies of hydrogen molecule on Fe–SWCNTs are higher than their corresponding undoped SWCNT clearly indicating that the doping of Fe atom improved the adsorption abilities of hydrogen on SWCNTs. The adsorption strengths are in the ranking of $H_2/Fe-PS-SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -5.49 \text{ kcal mol}^{-1}$) $> H_2/Fe-SW2-SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -3.88 \text{ kcal mol}^{-1}$) $\approx H_2/Fe-SW1-SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -3.25 \text{ kcal mol}^{-1}$) $> H_2/SW1-SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -0.17 \text{ kcal mol}^{-1}$) $\approx H_2/PS-SWCNT$ ($\Delta E_{ads} = -0.15 \text{ kcal mol}^{-1}$) indicating that the Fe–PS–SWCNT species showed the highest suitable for hydrogen adsorptions. Moreover, the Fe–SW2–SWCNT is more reactive than Fe–SW1–SWCNT. For the undoped SWCNT system, the SW1–SWCNT is more reactive to hydrogen atoms than PS– and SW2–SWCNTs, respectively. It is shown that the sidewall reactivity of Fe–doped SWCNT toward the addition reaction increases with the increasing of pyramidalization angles, an indicator of deviation from sp^2 to sp^3 hybridization. The interaction between hydrogen and Fe–doped SWCNT is balanced by the electronic hybridization [18]. Thus, increasing of bond length (C–Fe) and pyramidalization angle at the doping site of the Fe–doped SWCNTs is expected to be more reactive to hydrogen than the undoped SWCNTs, corresponding to the previous reports, in which Pd–[15] and Eu–doped [18] SWCNTs increase the hydrogen adsorption abilities of SWCNTs. The previous works, the adsorption energy of hydrogen molecule on Pd–doped SWCNT of $-6.73 \text{ kcal mol}^{-1}$ [15] and on Eu–doped SWCNT of values within the range of -6.00 to $-11.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ [18] were found.

Electronic properties and partial charge transfer

The energies of the highest occupied molecular orbital (HOMO) E_{HOMO} , the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) E_{LUMO} , the frontier molecular orbital energy gaps (ΔE_{H-L}), global hardness (η), chemical potential (μ) and electrophilicity (ω) for the undoped and Fe–doped SWCNTs and their hydrogen adsorptions are tabulated in Table 4. Table 4 shows that the relative reactivity of hydrogen adsorbed on Fe–doped SWCNTs is in the order: $H_2/Fe-SW1-SWCNT > H_2/Fe-SW2-SWCNT > H_2/Fe-PS-SWCNT$, whereas the relative reactivity of hydrogen adsorbed on undoped SWCNT is in the order: $H_2/PS-SWCNT = H_2/SW1-SWCNT > H_2/SW2-SWCNT$. The ΔE_{H-L} of Fe–doped SWCNTs are lower than their corresponding undoped SWCNTs, indicating that the SWCNT clearly changes nearly to a conductor due to the doping of Fe atom. The energy gap of the hydrogen molecule adsorbed on PS–SWCNT, Fe–PS–SWCNT and Fe–SW2–SWCNT are larger than without hydrogen adsorption which is responsible for the weakened conductance. Plots of HOMOs and LUMOs of the Fe–doped PS–, SW1– and SW2–SWCNTs and their hydrogen adsorptions are displayed in Figs. 5 and 6, respectively. The plots show that the HOMOs of Fe–PS–SWCNT and their hydrogen adsorption are delocalized around the tube. Interestingly, the LUMOs of Fe–PS–SWCNT and their hydrogen adsorption are located over doping or adsorption sites. The electronic chemical potential is a measure of the tendency of electrons to escape a system and can be related to the energies of the HOMOs and LUMOs via Koopman's theorem [33], where I is the ionization potential and A is the electron affinity [34–36]. Due to the average local ionization energy ($\bar{I}$) was introduced as a means for identifying reactive sites on surface including carbon nanotubes, $\bar{I}$ has been connected to electronegativity, local polarizability and hardness. These characteristics are

Table 4 Chemical indices of the pristine and SW defected SWCNTs, their Fe–doped structures and their hydrogen adsorptions, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

^aIn eV

^bDefined as $\Delta E_{H-L}(H_2/SWCNT) - \Delta E_{H-L}(SWCNT)$ and $\Delta E_{H-L}(H_2/Fe-SWCNT) - \Delta E_{H-L}(Fe-SWCNT)$ for systems of SWCNT and Fe–doped SWCNTs, respectively

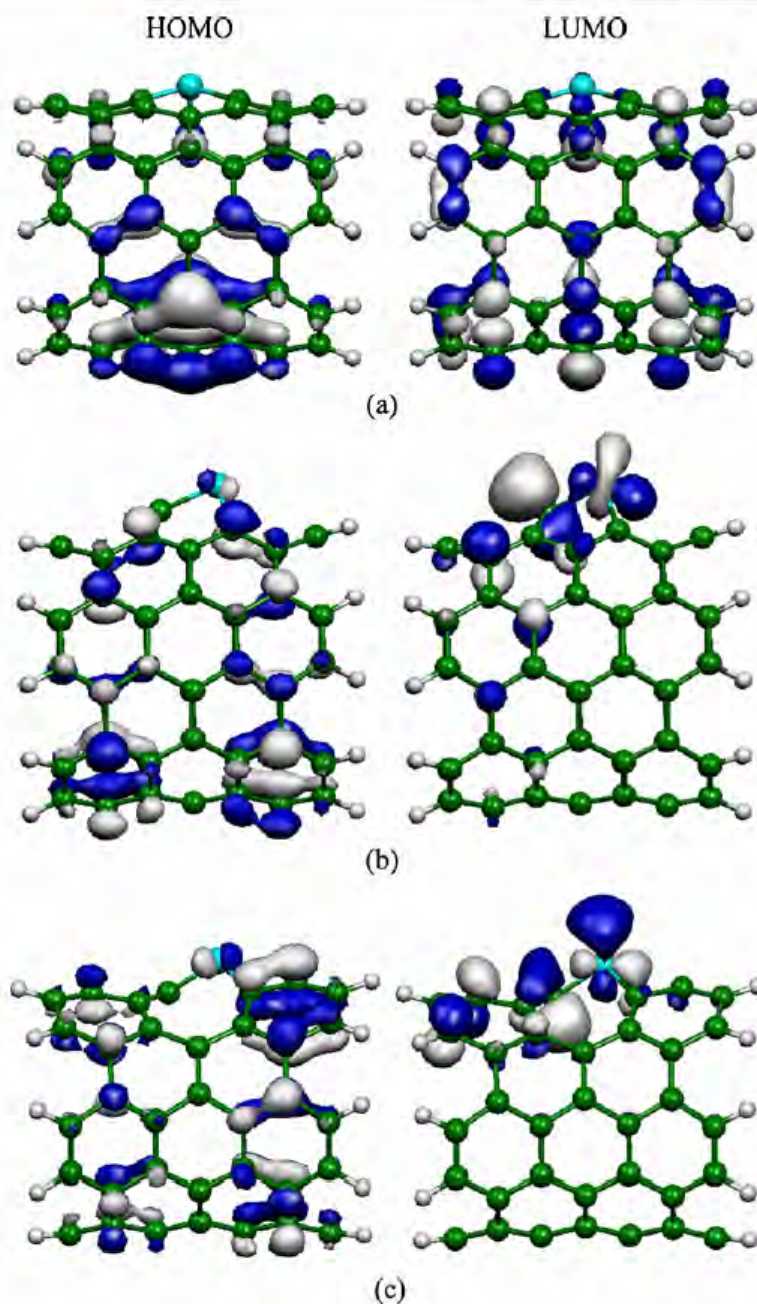
^c η = Global hardness = $(I - A)/2$; $I = -E_{HOMO}$ and $A = -E_{LUMO}$, respectively

^d μ = Chemical potential = $-(I + A)/2$

^e ω = Electrophilicity = $\mu^2/2\eta$

Species	E_{LUMO}^a	E_{HOMO}^a	ΔE_{H-L}^a	$\Delta \Delta E_{H-L}^{a,b}$	η^c	μ^d	ω^e
Species of PS–SWCNT:							
PS–SWCNT	−2.748	−4.762	2.014	–	1.007	3.755	7.099
Fe–PS–SWCNT	−3.076	−4.872	1.605	–	0.802	3.879	6.036
$H_2/PS-SWCNT$	−2.667	−4.871	2.204	−0.19	1.102	3.769	7.827
$H_2/Fe-PS-SWCNT$	−2.884	−4.653	1.769	−0.16	0.884	3.769	6.281
Species of SW1–SWCNT:							
SW1–SWCNT	−2.939	−5.143	2.204	–	1.102	4.041	8.998
Fe–SW1–SWCNT	−2.939	−4.953	2.014	–	1.007	3.946	7.838
$H_2/SW1-SWCNT$	−2.939	−5.143	2.204	0.00	1.102	4.041	8.998
$H_2/Fe-SW1-SWCNT$	−2.884	−4.898	2.014	0.00	1.007	3.891	7.623
Species of SW2–SWCNT:							
SW2–SWCNT	−2.830	−4.898	2.068	–	1.034	3.864	7.720
Fe–SW2–SWCNT	−3.075	−4.735	1.660	–	0.830	3.905	6.328
$H_2/SW2-SWCNT$	−2.830	−4.898	2.068	0.00	1.034	3.864	7.720
$H_2/Fe-SW2-SWCNT$	−2.884	−4.708	1.823	−0.16	0.912	3.796	6.568

Fig. 5 The plots of HOMOs (left) and LUMOs (right) of (a) Fe–PS–SWCNT, (b) Fe–SW1–SWCNT and (c) Fe–SW2–SWCNT, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

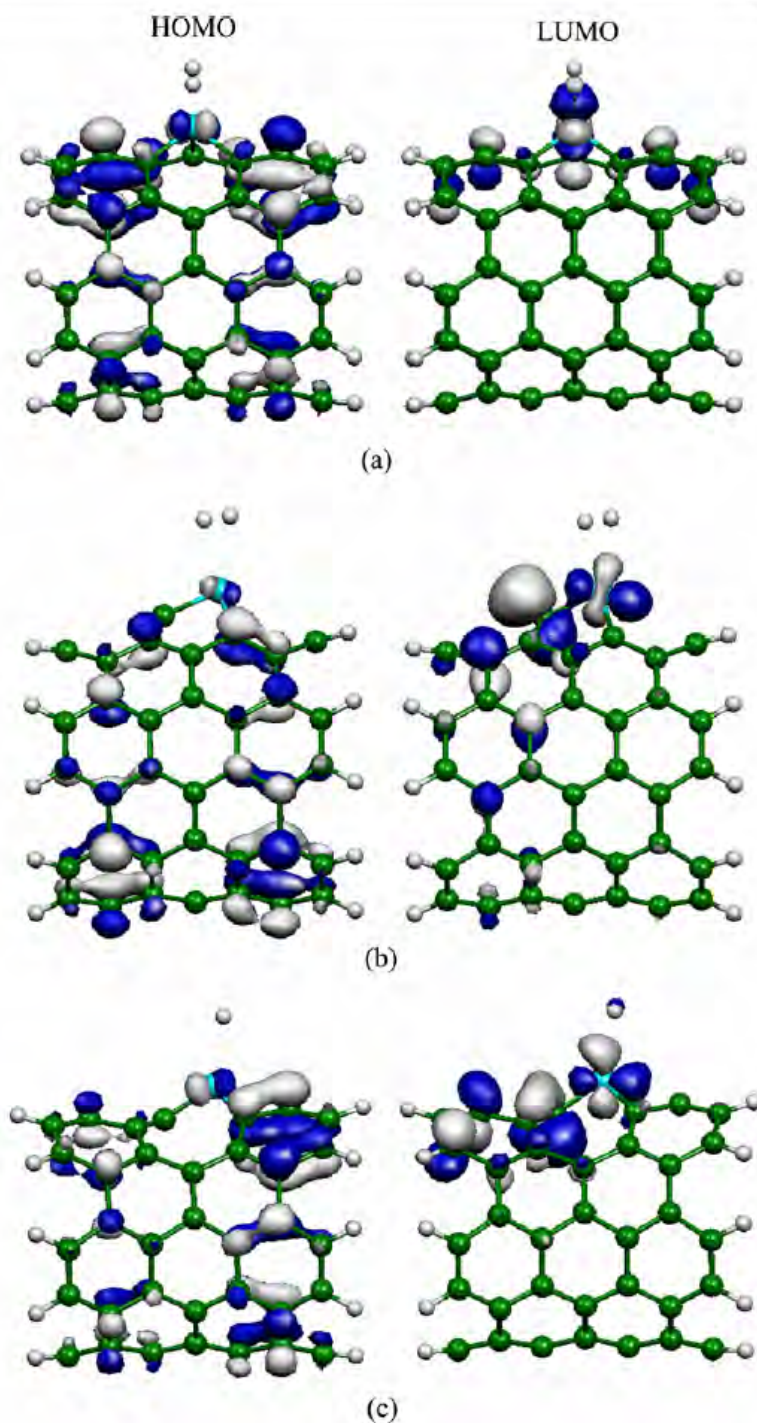


discussed in detail elsewhere [37]. The μ is also equal to the negative of Mulliken's electronegativity: the average of I and A [38]. The global hardness, chemical potential and electrophilicity for Fe-doped SWCNTs are in order: Fe–SW2–SWCNT > Fe–PS–SWCNT indicating that the Fe–PS–SWCNT is suitable for hydrogen adsorption.

The electronic densities of states for the undoped and Fe-doped SWCNTs with and without hydrogen adsorptions are plotted in Fig. 7 for better understanding the effect of creating

defect, Fe doping and hydrogen adsorption to the electronic structure of SWCNTs. The electronic structures observed near Fermi level of the undoped SWCNTs (Figs. 7a–c), also show significant change due to the interaction with Fe atom (see Figs. 7d–f). The band gaps near Fermi level become sharply narrower and the peaks of the DOSs are nearly continuous, suggesting that the DOSs of undoped SWCNTs change nearly to a conductor due to the doping of Fe atom. It is clear that the presence of Fe atom decreases the energy gaps of the undoped

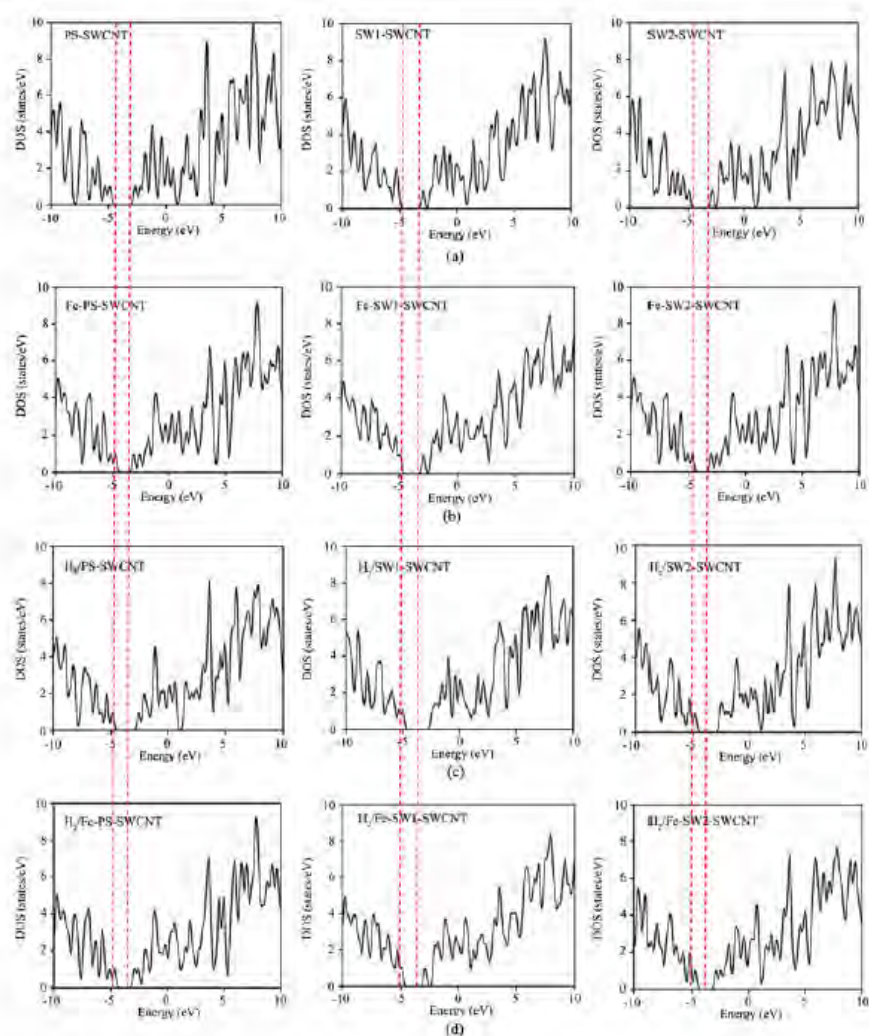
Fig. 6 The plots of HOMOs (left) and LUMOs (right) of hydrogen molecule adsorption configurations of (a) $H_2/Fe-PS-SWCNT$, (b) $H_2/Fe-SW1-SWCNT$ and (c) $H_2/Fe-SW2-SWCNT$, computed at the B3LYP/LanL2DZ level



SWCNTs. The total DOSs of hydrogen molecule adsorbed on the undoped and Fe-doped SWCNT surfaces are displayed in Figs. 7g–i. The DOSs at around the Fermi level of hydrogen molecule adsorbed on undoped and Fe-doped SWCNTs are slightly changed compared to without hydrogen adsorptions.

In order to appreciate the interaction between Fe atom and SWCNTs as well as the interaction between hydrogen molecule and SWCNTs, it is instructive to analyze the partial charge transfer. The PCT is defined as the charge difference between the hydrogen molecule adsorbed on the SWCNTs and two

Fig. 7 The density of states of (a) PS-SWCNT, (b) SW1-SWCNT, (c) SW2-SWCNT, (d) Fe-PS-SWCNT, (e) Fe-SW1-SWCNT, (f) Fe-SW2-SWCNT, (g) H₂/PS-SWCNT, (h) H₂/SW1-SWCNT, (i) H₂/SW2-SWCNT, (j) H₂/Fe-PS-SWCNT, (k) H₂/Fe-SW1-SWCNT and (l) H₂/Fe-SW2-SWCNT



hydrogen atoms (see Table 3). The selected NBO charges for adsorption of hydrogen on Fe-doped SWCNT are tabulated in

Table 5. Partial charge analysis indicates that most of the carbon atoms at the doping sites are the negative charges and most of

Table 5 Selected NBO charges (in *e*) of the adsorption structures of hydrogen molecule on the pristine and SW defected SWCNTs, their Fe-doped structures, computed at the B3LYP/LanL2DZ level

Species	C1 ^a	C2 ^a	C3 ^a	M ^b	H1 ^c	H2 ^c
H ₂ /PS-SWCNT	-0.005	-0.009	-0.009	-0.008	0.002	-0.002
H ₂ /Fe-SWCNT	-0.019	-0.012	-0.012	0.367	0.067	0.013
H ₂ /SW1-SWCNT	-0.008	-0.017	-0.017	-0.008	0.011	-0.012
H ₂ /Fe-SW1-SWCNT	0.082	-0.108	-0.108	0.461	0.009	0.022
H ₂ /SW2-SWCNT	-0.020	-0.020	0.012	0.011	0.002	-0.002
H ₂ /Fe-SW2-SWCNT	0.082	-0.045	-0.045	0.389	0.027	0.027

^a C1, C2 and C3 are atoms on the SWCNT which are defined in Fig. 1

^b M is C atom without Fe doping systems and Fe metal which is doped on SWCNT systems labeled in Figs. 1 and 2, respectively

^c H1 and H2 are atoms adsorbed on SWCNT and Fe-doped SWCNT which are defined in Figs. 3 and 4

the hydrogen atoms are positive. The PCTs of hydrogen molecule to SWCNT in these six structures are very small, suggesting that the interaction between the hydrogen molecule and SWCNT is intrinsically electrostatic. The PCTs from hydrogen molecule to Fe-doped SWCNTs are clearly larger than that of the undoped SWCNTs, which again proves that the doping of the Fe atom largely influences the electronic transport properties of the undoped SWCNTs. For doping species, when the PCT increases, the adsorption energy is also increased indicating that the large charge transfers result in the high adsorption energy. The results of PCT of CO adsorbed Al-doped SWCNT agrees well with this work which reported that the charge-transfer from a CO molecule to Al-doped SWCNT is clearly larger than that of the undoped SWCNT [39].

Conclusions

The interactions of hydrogen molecule with perfect sited SWCNT (PS-SWCNT), Stone-Wales defected 7-5-5-7 SWCNT (SW1-SWCNT), Stone-Wales defected 5-7-7-5 SWCNT (SW2-SWCNT) [21] and their Fe doping were investigated by using the density functional theory at the B3LYP/LanL2DZ level. The doping of Fe atom in SWCNTs occurs via exothermic process. The hydrogen molecule adsorptions of the Fe-doped SWCNTs are stronger than on the undoped SWCNTs. The structural and electronic properties of the undoped and Fe-doped SWCNTs and their adsorptions of hydrogen molecule are reported. The present results will provide useful guidance to develop novel SWCNT-based on hydrogen storage.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the Research Affairs, Mahasarakham University, and the Postgraduate Education and Research in Chemistry (PERCH) program, Thailand, for financial support of this research and the facility provided by Supramolecular Chemistry Research Unit and Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahasarakham University. The Thailand Research Fund for financial support (Grant No. MRG5180141) to BW is also acknowledged.

References

- Iijima S (1991) *Nature* 354:56–58
- Iijima S, Ichihashi T (1993) *Nature* 363:603–605
- Darkrim FL, Malbrunota P, Tartaglia GP (2002) *Int J Hydrog Energy* 27:193–202
- Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ (1997) *Nature* 386:377–379
- Zhou LG, Shia SQ (2003) *Carbon* 41:579–625
- Zhuang HL, Zheng GP, Soh AK (2008) *Comput Mater Sci* 43:823–828
- Wang G, Huang Y (2008) *J Phys Chem C* 112:9128–9132
- Yang SH, Shin WH, Lee JW, Kim SY, Woo SI, Kang JK (2006) *J Phys Chem B* 110(28):13941–13946
- Khare BN, Meyyappan M, Cassell AM, Nguyen CV, Han J (2002) *Nano Lett* 2:73–77
- Zhang G, Qi P, Wang X, Lu Y, Mann D, Li X, Dai H (2006) *J Am Chem Soc* 128:6026–6027
- Sudan P, Züttel A, Mauron P, Emmenegger C, Wenger P, Schlappbach L (2003) *Carbon* 41:2377–2383
- Cabría I, López MJ, Alonso JA (2006) *Comput Mater Sci* 35:238–242
- Han SS, Lee HM (2004) *Carbon* 42:2169–2177
- Yang YX, Singh RK, Webley PA (2008) *Adsorption* 14:265–274
- Xiao H, Li SH, Cao JX (2009) *Chem Phys Lett* 483:111–114
- Liu B, Weia L, Dinga Q, Yao J (2005) *J Cryst Growth* 277:293–297
- Zhao X, Kadoya T, Ikeda T, Suzuki T, Inoue S (2007) *Diamond Relat Mater* 16:1101–1105
- Zhang ZW, Li JC, Jiang Q (2010) *J Phys Chem C* 114:7733–7737
- Homer DA, Redfern PC, Sternberg M, Zapol P, Curtiss LA (2007) *Chem Phys Lett* 450:71–75
- Bettinger HF (2005) *J Phys Chem B* 109:6922–6924
- Dinadayalan TC, Murray JS, Concha MC, Politzer P, Leszczynski J (2010) *J Chem Theor Comput* 6:1351–1357
- Becke AD (1993) *J Chem Phys* 98:5648–5652
- Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37:785–789
- Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:270–283
- Wadt WR, Hay PJ (1985) *J Chem Phys* 82:284–298
- Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:299–310
- Frisch MJ et al. (2008) Gaussian03, Revision E.01. Gaussian Inc, Pittsburgh
- O'Boyle NM, Tenderholt AL, Langner KM (2008) *J Comput Chem* 9(5):839–845
- Marichev VA (2009) *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 348:28–34
- Meng FY, Zhou LG, Shi S-Q, Yang R (2003) *Carbon* 41:2023–2025
- Yildirim T, Ciraci S (2005) *Phys Rev Lett* 94:175501–175504
- Gayathri V, Geetha R (2007) *Adsorption* 13:53–59
- Koopmans T (1933) *Physica* 1:104–113
- Pearson RG (1963) *J Am Chem Soc* 85:3533–3543
- Parr RG, Pearson RG (1983) *J Am Chem Soc* 105:7512–7516
- Pearson RG (2005) *J Chem Sci* 117:369–377
- Politzer P, Murray JS, Bulat FA (2010) *J Mol Model* 16:1731–1742
- Mulliken RS (1934) *J Chem Phys* 2:782–793
- Wang R, Zhang D, Sun W, Han Z, Liu C (2007) *J Mol Struct THEOCHEM* 806:93–97