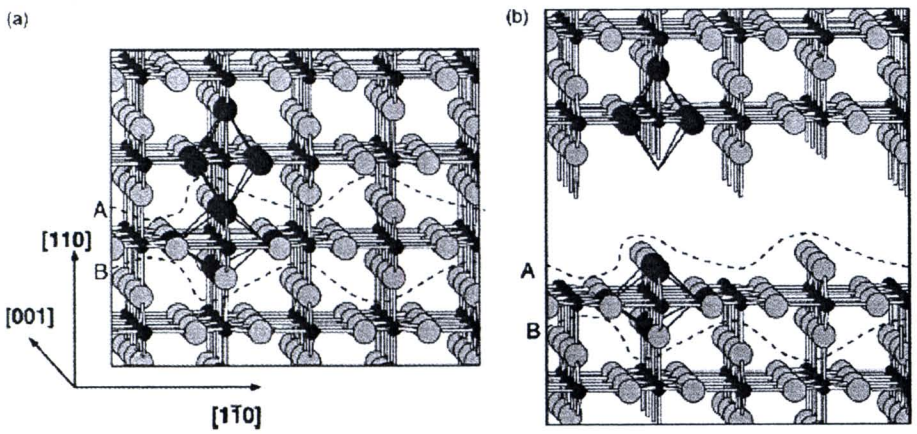
บทที่ 3
การดำเนินการวิจัย

3.1 การคำนวณและสร้างแบบจำลอง

การคำนวณทั้งหมดในการทดลองนี้ทำโดยใช้โปรแกรม Gaussian03 โดยมีรายละเอียดดังนี้

1. โครงสร้างของ TiO_2 ที่ใช้เป็นแบบจำลองคือโครงสร้าง stoichiometric ของสัณฐานแบบรูไทล์ด้วยพื้นผิวแบบ (1x1) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ระยะห่างและมุมระหว่างอะตอมที่ใช้ในการจำลองมาจากผลที่คำนวณได้จากเทคนิค x-ray ดังปรากฏในตารางที่ 3.1 การดุลประจุรวมของแบบจำลองให้เป็นกลางทำโดยการเติมอะตอมไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างเพื่อให้ได้สูตรเคมีของแบบจำลองเป็น $Ti_nO_mH_{(m-2n)}$ โครงสร้างของ TiO_2 ที่ได้นี้จะถูกกำหนดให้อยู่ที่ตำแหน่งคงที่ในทุกกรณี



รูปที่ 3.1 (a) แบบจำลองโครงสร้างสัณฐานรูไทล์ของ TiO_2 ลูกบอลขนาดเล็กสีดำและขนาดใหญ่สีขาวแทน Ti และ O อะตอมตามลำดับ (b) โครงสร้างของพื้นผิวแบบ (1x1) ตามแนวเส้น A [19].

1. วิธีหลักที่ใช้ในการคำนวณคือวิธี Dendity Functional Theory (DFT) โดยให้ basis set แบบ LANL2DZ [21-24]
2. นิยามของค่าพลังงานดูดซับ (Adsorption energy) คือ

$$E_{ads} = E_{model} - (E_{sub} + E_{adb}) \qquad (3.1)$$

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่ 17 มิ.ย. 2553
เลขทะเบียน 248993
เลขเรียกหนังสือ

เมื่อ E_{sub} คือ ค่าพลังงาน (Single point energy) ของโครงสร้างฐานที่ใช้ในการดูดซับ (Substrate) E_{adb} คือ ค่าพลังงานของสารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) และ E_{model} คือค่าพลังงานของแบบจำลองทั้งหมด

ตารางที่ 3.1 ระยะห่างระหว่างอะตอม (Å) และมุมพันธะ (deg) ของโครงสร้าง rutile TiO_2 [20]

ชนิดของพันธะ	จำนวนพันธะต่อ Ti 1 อะตอม	ระยะห่างหรือมุมพันธะ
Ti-O	4	1.9486
Ti-O'	2	1.9796
O-Ti-O	2	98.79
O-Ti-O	2	81.21
O-Ti-O	2	180.00
O-Ti-O'	4	90.00
O-Ti-O'	4	90.00
O'-Ti-O'	1	180.00
Ti-O-Ti	2	130.60
Ti-O-Ti	1	98.79

การแบ่งโครงสร้างฐานและสารที่ถูกดูดซับทำโดยการตัดแบบจำลองที่ระนาบที่ตั้งฉากกับพันธะที่สนใจ ซึ่งจากความสัมพันธ์ข้างต้น ค่าพลังงานการดูดซับก็คือพลังงานที่ระบบดูดเข้าไปเพื่อใช้ในการสร้างปฏิสัมพันธ์ต่อกันนั่นเอง

การสร้างแบบจำลองทำโดยการใช้โปรแกรม Excel โดยมีกระบวนการดังต่อไปนี้

1. ร่างแบบจำลองบนกระดาษพร้อมด้วยทำเครื่องหมายบนทุกอะตอม
2. เขียนไฟล์ input บนโปรแกรม excel ในรูปแบบของ Z-matric
3. ตรวจสอบและแก้ไขความถูกต้องของแบบจำลองโดยการเปลี่ยนไฟล์ input ให้อยู่ในรูปแบบ Cartesian coordinate

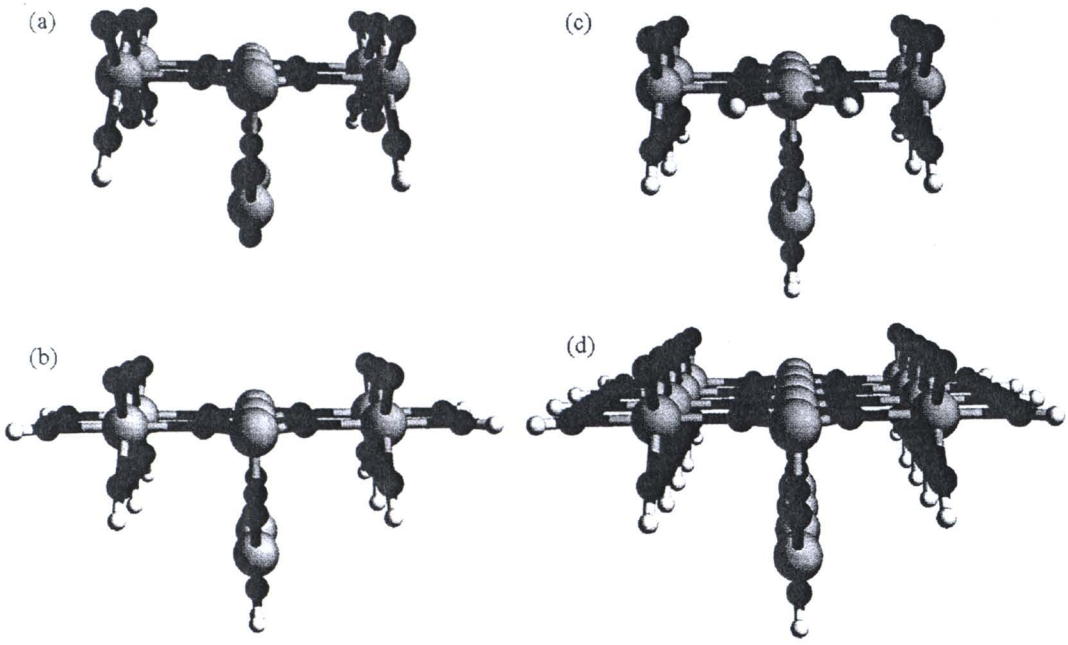
การแสดงผลการทดลองทั้งหมดให้เป็นรูปภาพทำโดยโปรแกรม Argus Lab [25]

3.2 แบบจำลอง

3.2.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO_2

โครงสร้างของ TiO_2 ที่ใช้การทดลองนี้ทั้งหมดจำลองขึ้นโดยใช้การจำลองโครงสร้างแบบ Cluster approach ร่วมกับการใช้อะตอมของไฮโดรเจนเพื่อสมดุลประจุ การออกแบบแบบจำลองตั้งอยู่บนพื้นฐานที่ได้รับการเสนอแนะไว้ในเอกสารอ้างอิง [26] ซึ่งข้อสรุปโดยย่อก็คือ อะตอมของไทเทเนียมที่อยู่ตรงกลาง (Ti_c) จะต้องมีจำนวน coordinate ครบและต้องมีอะตอมของออกซิเจนที่ตำแหน่ง bridging row ด้วย อย่างไรก็ตามในขั้นต้นของการทดลองจะต้องทดสอบผลของขนาดของแบบจำลองก่อน เพื่อหาขนาดของแบบจำลองที่เหมาะสมกับเวลาและทรัพยากร โดยในขั้นต้นนี้มีโครงสร้างของ TiO_2 ที่นำมาทดสอบ 4 ลักษณะ ดังนี้

1. โครงสร้างแบบ $Ti_9O_{20}H_4$ (surface 1) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(a) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เล็กที่สุดที่นำมาทดสอบ
2. โครงสร้างแบบ $Ti_9O_{24}H_{12}$ (Surface 2) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(b) ซึ่งมีการเพิ่มออกซิเจนอะตอมจำนวน 4 อะตอมในตำแหน่ง Basel plane เข้าไปเพื่อทำให้จำนวน coordinate ของไทเทเนียมอะตอมทั้ง 3 อะตอมที่พื้นผิวทุกอะตอมครบ 5
3. โครงสร้างแบบ $Ti_9O_{24}H_{12}$ (Surface 3) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(c) แบบจำลองนี้มีสูตรโครงสร้างเหมือนกับ surface 2 แต่มีการเพิ่มออกซิเจนอะตอมที่ไทเทเนียมอะตอมนอกสุดเพื่อให้ครบ 6 coordinate
4. โครงสร้างแบบ $Ti_{17}O_{44}H_{20}$ (Surface 4) ดังแสดงในรูปที่ 3.2(d) แบบจำลองนี้เป็นแบบจำลองที่ใหญ่ที่สุด โดยการขยายจำนวนไทเทเนียมอะตอมที่แนวกลางจาก 3 เป็น 5 อะตอม



รูปที่ 3.2 แบบจำลองของพื้นผิวที่ใช้ในการคำนวณ (a) surface 1 (b) surface 2 (c) surface 3 และ (d) surface 4; ทรงกลมขนาดใหญ่สีขาว ทรงกลมขนาดเล็กสีเทาและสีขาวขนาดเล็กแทนอะตอมของ ไทเทเนียม ออกซิเจน และ ไฮโดรเจน ตามลำดับ

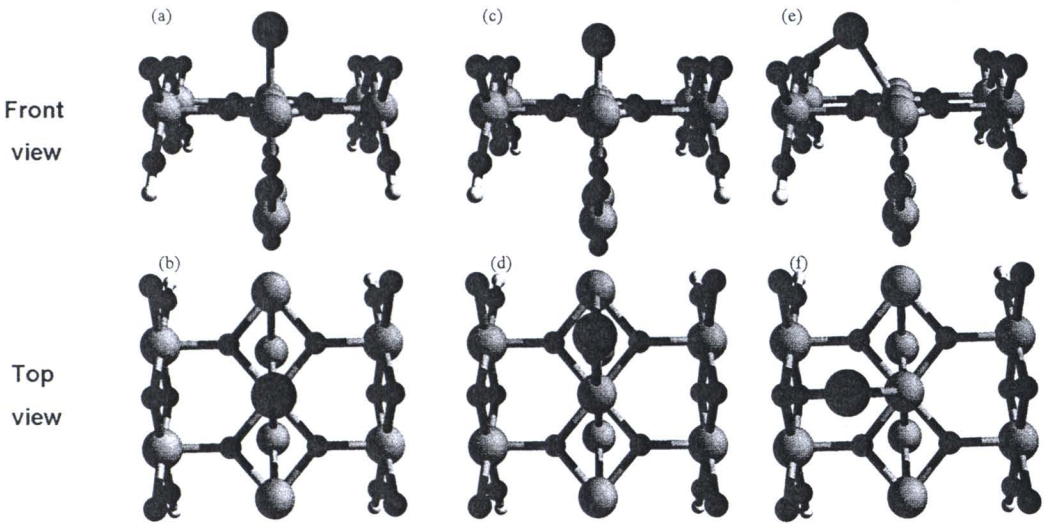
การหาแบบจำลองที่เหมาะสมกระทำโดยการเปรียบเทียบค่าพลังงานดูดซับของพลาทินัมอะตอมที่ตำแหน่ง on-top บน Ti_c โดยการตั้งสมมุติฐานว่าโครงสร้างที่ 4 หรือโครงสร้างที่ใหญ่ที่สุดให้ค่าใกล้เคียงความเป็นจริงมากที่สุด เนื่องจากเป็นโครงสร้างที่จำลองสภาพแวดล้อมของพื้นผิวได้ดีที่สุดในบรรดาโครงสร้างทั้งหมด การดูดซับของพลาทินัมบนตำแหน่ง on-top ถูกเลือกมาใช้ในการทดสอบเนื่องจากเป็นตำแหน่งที่มีความสมมาตร (symmetry) สูงที่สุด

3.2.2 ตำแหน่งการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2

การทดลองในขั้นนี้เป็นการหาตำแหน่งดูดซับที่เหมาะสมที่สุด (Preferential adsorption site) ของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 การทดสอบทำโดยการหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุด (optimization) ของตำแหล่งการดูดซับต่างๆ บนพื้นผิวของ TiO_2 ที่เหมาะสมจากขั้นแรก

ตำแหน่งการดูดซับที่เหมาะสมที่สุดของพลาทินัมบน TiO_2 ที่มีการทดสอบในการทดลองนี้มี 3 ตำแหน่งคือรูปแบบ on-top รูปแบบ Ti hollow และรูปแบบ O hollow ดังแสดงในรูปที่ 3.3(a) ซึ่งทั้ง 3 รูปแบบนี้เป็นรูปแบบที่น่าจะเป็นไปได้ตามเอกสารอ้างอิง [27 และ 28] สำหรับตำแหน่ง on-top อะตอมของ พลาทินัมดังแสดงในรูปที่ 3.3 (a) และ (b)จะถูกวางไว้เหนืออะตอม Ti_c และอยู่ตรงกลางของอะตอม bridging oxygen ทั้ง 4 ตัว การเคลื่อนที่ของอะตอมพลาทินัมจะถูกจำกัดไว้เพียงแค่ให้สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงเหนือ Ti_c ได้เท่านั้น

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย



รูปที่ 3.3 ตำแหน่งการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 ที่เป็นไปได้ทั้ง 3 รูปแบบ (a) และ (b) on-top (c) และ (d) Ti hollow site (e) และ (f) O hollow site ทรงกลมสีเทาขนาดใหญ่แทนอะตอมพลาทินัม

สำหรับการดูดซับที่ตำแหน่ง Ti hollow site อะตอมของพลาทินัมจะอยู่จุดกึ่งกลางระหว่างไทเทเนียมอะตอม 2 อะตอม ดังแสดงในรูปที่ 3.3 (c) และ (d) แบบจำลองนี้เขียนขึ้นโดยการวางอะตอมจำลอง (dummy atom) เหนือจุดกึ่งกลางของไทเทเนียมอะตอม 2 อะตอม จากนั้นวางพลาทินัมอะตอมเหนืออะตอมจำลองนั้น การหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของโครงสร้างนี้โดยหาระยะห่างที่เหมาะสมระหว่างพลาทินัมอะตอมและอะตอมจำลอง

การหาตำแหน่งดูดซับบน O hollow ทำโดยการวางอะตอมของพลาทินัมเหนือ Ti_c แต่จะเบนไปหา bridging oxygen อะตอม โดยอะตอมพลาทินัมจะสามารถเคลื่อนที่ได้ใน 2 ลักษณะคือ เคลื่อนที่ขึ้น-ลง และเคลื่อนที่เบนเข้าหาหรือออกจากอะตอม bridging oxygen

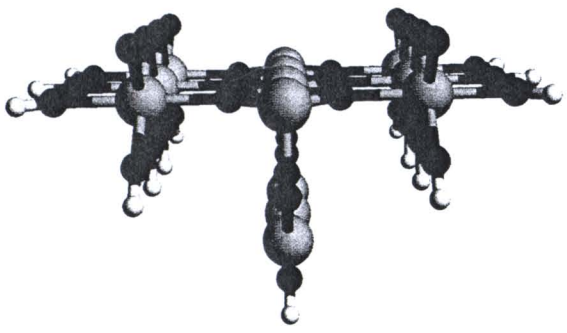
รูปแบบการดูดซับที่เสถียรที่สุดซึ่งสามารถหาได้จากขั้นตอนนี้จะถูกใช้เพื่อเป็นพื้นฐานในการจำลองโครงสร้างของขั้นตอนต่อไป การคำนวณพลังงานดูดซับในขั้นตอนนี้จะกระทำโดยใช้ 3 วิธีคือ HF (Hartee-Fock) Many-body perturbation theory order 2 (MP2) และ DFT

3.2.3 การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์ (Pt Cluster) บนพื้นผิว TiO_2

วัตถุประสงค์ของการทดลองในขั้นตอนนี้คือศึกษาปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และพื้นผิว TiO_2 เนื่องจากพลาทินัมคลัสเตอร์เกิดขึ้นจากหน่วยที่ซ้ำๆ กันของชั้นพลาทินัม (Pt layer) ดังนั้นโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์จึงถูกสร้างขึ้นโดยใช้สมมุติฐาน 2 ข้อ โดยข้อแรกคือพลาทินัมอะตอมที่อยู่บริเวณตำแหน่งที่เสถียรที่สุดจะทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มการก่อตัว (Nucleation site) ของพ

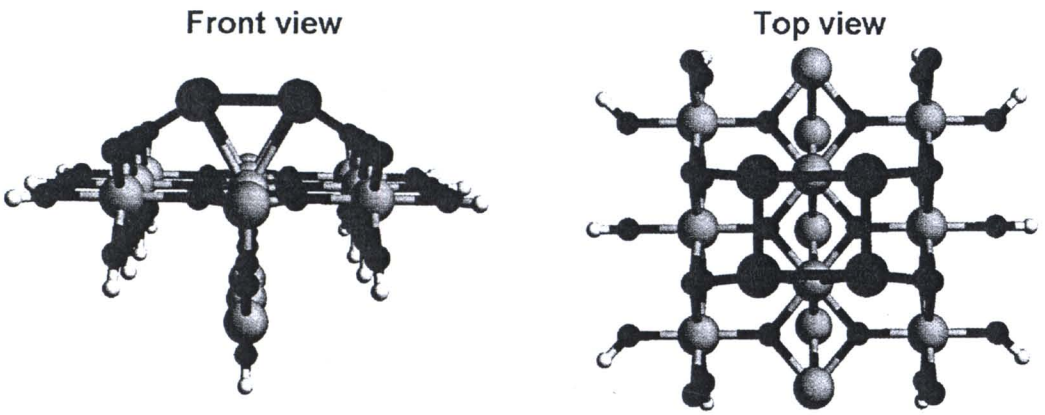
ลาทินัมคลัสเตอร์ และข้อที่ 2 คือเนื่องจากอนุภาคพลาทินัมบนพื้นผิว TiO_2 มีการจัดเรียงอะตอมในแบบ (111) ดังนั้นการเรียงตัวของพลาทินัมที่ชั้นแรกๆ ก็น่าจะมีการเรียงตัวในลักษณะนี้ด้วย

เนื่องจากขนาดที่ใหญ่ขึ้นของพลาทินัม ดังนั้นโครงสร้างของพื้นผิว TiO_2 จึงต้องถูกขยายตามไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 พื้นผิวของ TiO_2 ที่ใช้ในการดูดซับพลาทินัมคลัสเตอร์

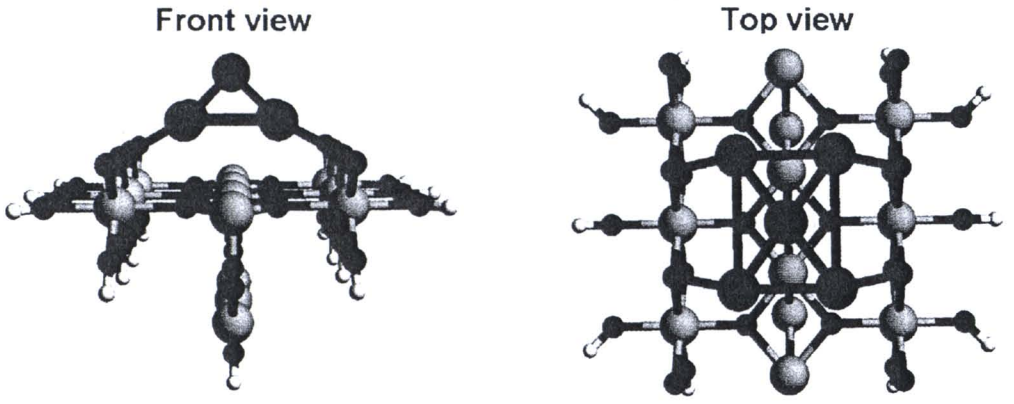
โครงสร้างแรกของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่จำลองขึ้นคือโครงสร้างของพลาทินัมที่มี 4 อะตอม (Pt_4) ดังแสดงในรูปที่ 3.5 แบบจำลองแรกนี้ประกอบไปด้วยพลาทินัมจำนวน 4 อะตอมวางอยู่ที่ bridge site บนพื้นผิว TiO_2 สำหรับการ optimization อะตอมของพลาทินัมจะสามารถเคลื่อนที่ได้ในทุกทิศทาง แต่เพื่อลดdegree of freedom ของระบบลง ดังนั้นจึงต้องบังคับให้พลาทินัมแต่ละอะตอมเคลื่อนที่ในลักษณะเหมือนภาพสะท้อนในกระจกของกันและกัน (mirror image)



รูปที่ 3.5 แบบจำลองการดูดซับของ Pt_4 บน TiO_2

แบบจำลองที่ 2 ที่สร้างขึ้นคือโครงสร้างที่ประกอบด้วยพลาทินัมจำนวน 5 อะตอม (Pt_5) ดังสดงในรูปที่ 3.6 แบบจำลองนี้ขยายขึ้นมาจาก Pt_4 โดยการเพิ่มอะตอมของพลาทินัมขึ้น 1 อะตอมที่จุดกึ่งกลางเหนือระนาบของคลัสเตอร์เดิมกลายเป็นโครงสร้างแบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม (Square pyramidal) แบบจำลองนี้ใช้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดเป็นโครงสร้างแบบ (111) โดย

โครงสร้างแบบ (111) ที่สมบูรณ์จะเกิดขึ้นในกรณีที่พลาทินัมอะตอมที่ 5 ที่เพิ่มเข้าไปอยู่ในระนาบเดียวกับอีก 4 อะตอมที่เหลือสำหรับการ optimization พลาทินัมอะตอม 4 อะตอมที่อยู่ที่ฐานจะสามารถเคลื่อนที่ได้ในลักษณะเดียวกับใน Pt_4 ส่วนพลาทินัมอะตอมที่ 5 ที่เพิ่มเข้าไปนั้นจะถูกบังคับให้สามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้เท่านั้นเพื่อรักษาสมมาตรของแบบจำลองให้เป็น C_{2V} ซึ่งตำแหน่งของพลาทินัมอะตอมนี้จะถูกวางในลักษณะเดียวกับบนตำแหน่ง Ti hollow แต่มีระยะห่างมากกว่า



รูปที่ 3.6 แบบจำลองการดูดซับของ Pt_5 บน TiO_2

แรงปฏิสัมพันธ์ทั้งหมดของพลาทินัมคลัสเตอร์ทั้งหมดคือค่าพลังงานที่ทำให้เกิดความเสถียร (Net stabilization energy) ซึ่งค่าพลังงานนี้คือค่าพลังงานรวมของพลังงานยึดเกาะ (Adhesion energy) ที่กระทำต่อพลาทินัมอะตอมในพลาทินัมคลัสเตอร์ ค่า net stabilization energy ของพลาทินัมคลัสเตอร์ ($E^{sta}_{Pt_n}$) เป็นค่าที่คำนวณมาจากพลังงาน 3 กลุ่มคือ ผลรวมของปฏิกิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมอะตอมด้วยกัน ($E^{Pt\text{-}Pt}$) ค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมและไทเทเนียมไดออกไซด์ ($E^{Ptn\text{-}TiO2}$) และค่าพลังงานการผ่อนคลาย (relaxation energy, E^{rel}) ซึ่งเกี่ยวเนื่องกันตามความสัมพันธ์

$$E^{sta}_{Pt_n} = E^{Pt-Pt} + E^{Pt_n-TiO_2} - E^{rel} \tag{3.2}$$

เทอม $E^{Pt\text{-}Pt}$ คือค่าพลังงานดึงดูดทั้งหมดภายในพลาทินัมคลัสเตอร์

$$E^{Pt-Pt} = \sum E_{Pt_2} - 2E_{Pt} \tag{3.3}$$

เมื่อ E_{Pt_2} คือค่าพลังงานยึดเกาะระหว่างพลาทินัมอะตอม 2 อะตอม ค่าปฏิสัมพันธ์ $E^{Ptn\text{-}TiO2}$ แสดงถึงพลังงานดึงดูดระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และไทเทเนียมไดออกไซด์

$$E^{Pt-TiO_2} = E_{Pt/TiO_2} - E_{TiO_2} - E_{Pt_n} \quad (3.4)$$

เมื่อ E_{Pt/TiO_2} คือค่าพลังงานของแบบจำลองที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์และพลาทินัมคลัสเตอร์

E_{TiO_2} คือค่าพลังงานของแบบจำลองที่มีเฉพาะไทเทเนียมไดออกไซด์

และ E_{Pt_n} คือค่าพลังงานของแบบจำลองของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ไม่มีการผ่อนคลาย (unrelaxed)

ค่าพลังงานการผ่อนคลายคือค่าความต่างระหว่างพลังงานที่เกิดขึ้นเนื่องจากการบิดเบี้ยวไปของโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ซึ่งถูกเหนี่ยวนำโดยการดูดซับ

สำหรับพลาทินัมคลัสเตอร์อิสระหรือพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ไม่ได้ดูดซับบนไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกสร้างขึ้นด้วยโครงสร้างที่เหมือนกับโครงสร้างของมันบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ดังนั้นการเคลื่อนที่ของ Pt_4 คลัสเตอร์อิสระก็จะสามารถเคลื่อนที่ได้ในลักษณะที่เป็นภาพสะท้อนของอะตอมที่เหลือ และเนื่องจากโครงสร้างของ Pt_4 บน TiO_2 เป็นโครงสร้างที่ถูกทำให้บิดเบี้ยวไปดังนั้นโครงสร้างของ Pt_4 อิสระจึงมี 2 โครงสร้างที่ต้องนำมาเปรียบเทียบกันซึ่งก็คือโครงสร้างแบบ square plana และโครงสร้างแบบที่ถูกทำให้บิดเบี้ยวไป สำหรับ Pt_5 คลัสเตอร์ก็จะกระทำเช่นเดียวกันโดยใช้คลัสเตอร์แบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

3.3.4 การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมและพลาทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์

การทดลองในขั้นนี้แบ่งวัตถุประสงค์ออกเป็น 2 ข้อย่อย ได้แก่การศึกษาผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมและผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อการดูดซับของพลาทินัมบนไทเท้นียมไดออกไซด์

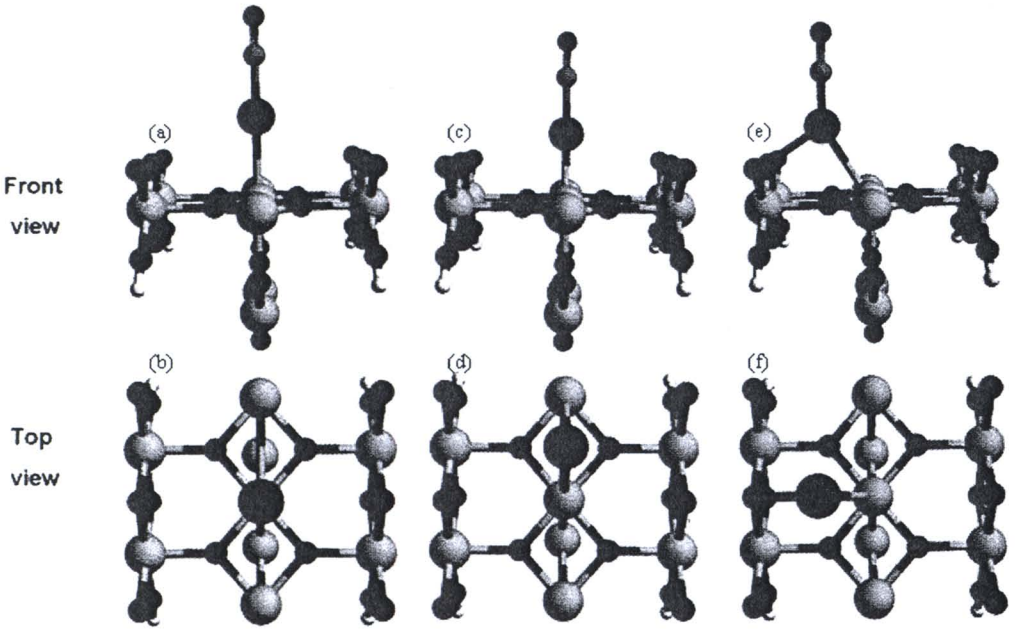
วัตถุประสงค์แรกเป็นการพิจารณาถึงผลของการต้านทานความเป็นพิษต่อคาร์บอนมอนนอกไซด์ของพลาทินัมเนื่องจากผลของ electronic และ geometric effect ไทเทเนียมไดออกไซด์ซึ่งเกิดขึ้นจาก ดังแสดงในเอกสารอ้างอิง [1 และ 2] ข้อพิจารณาหลักในขั้นนี้คือค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนมอนนอกไซด์กับพลาทินัมบนไทเทเนียม (CO-Pt/TiO_2) ส่วนวัตถุประสงค์ข้อสองจะมุ่งไปที่การอธิบายผลของ surface wetting effect ของการดูดซับของพลาทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์โดยวิธี chemical vapour deposition (CVD) ดังปรากฏในเอกสารอ้างอิง [29] ซึ่งการวิเคราะห์ในประเด็นนี้จะมุ่งไปที่การเปรียบเทียบระหว่างปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ในกรณีที่มีและไม่มีคาร์บอนมอนนอกไซด์ นอกจากนี้ เพื่อหาตำแหน่งการดูดซับหลักของคาร์บอนมอนนอกไซด์ในระบบดังกล่าว จึงต้องมีการเปรียบเทียบกับการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียม

ไดออกไซด์ด้วย แต่เนื่องจากผลการวิจัยบางชิ้น [30 และ 31] ระบุว่าการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นบน Ti_c เป็นหลัก ดังนั้นจึงได้ทำการคำนวณเปรียบเทียบแต่ฉพาะการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนตำแหน่งนี้เท่านั้น

ในทั้ง 2 วัตถุประสงค์ การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์จะกระทำใน 3 กรณีคือการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมหนือพลาทินัมคลัสเตอร์อิสระ การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมที่ถูกบังคับโครงสร้างมาจากพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์ และการดูดซับบนโครงสร้างพลาทินัมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ ผลที่ได้จากการศึกษาทั้งหมดนี้จะถูกนำมาเปรียบเทียบกัน เพื่อหาผลที่เกิดขึ้นจากความเค้น (Strain) หรือ electronic effect ที่เกิดขึ้นเนื่องจาก TiO_2

การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมหรือพลาทินัมคลัสเตอร์จะใช้เป็นกรณีฐาน (base case) เพื่อหาผลจาก TiO_2 การคำนวณในกรณีนี้จะกระทำโดยไม่มีการบังคับการเคลื่อนไหวของอะตอม (unconstraint) ผลที่ได้จากการคำนวณนี้จะปราศจากผลของ strain และ electronic effect ส่วนในกรณีของโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ที่ถูกบังคับโครงสร้างให้เหมือนกับบน TiO_2 จะมีผลของความเค้นเข้ามาเกี่ยวข้องแต่ไม่มีผลของอิเล็คตรอนจากโลหะออกไซด์ และผลที่ได้จากแบบจำลองที่มี TiO_2 ด้วยก็จะค่าพลังงานที่ได้รับผลจากทั้งความเค้นและการถ่ายเทอิเล็คตรอน

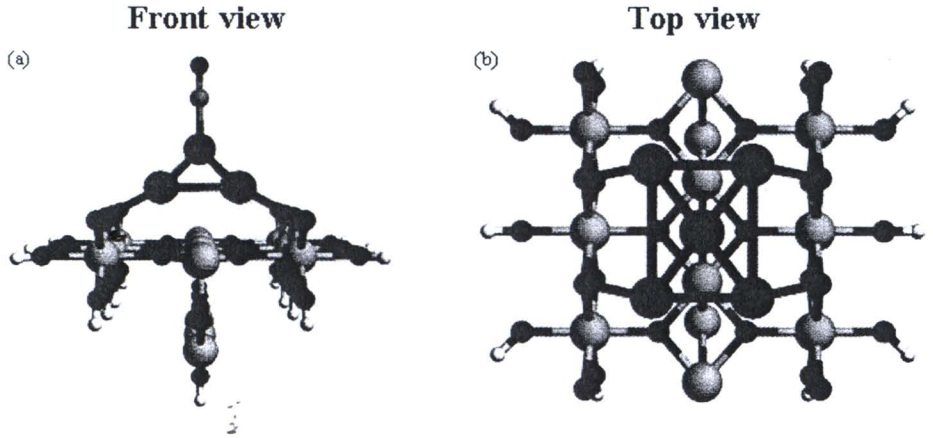
ในการทดลองการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมอะตอมบนไทเทเนียมไดออกไซด์ อะตอมของคาร์บอนมอนนอกไซด์และพลาทินัมจะสามารถเคลื่อนที่ได้ตามทิศทางที่กำหนดไว้แต่โครงสร้างของไทเทเนียมไดออกไซด์จะถูกบังคับให้อยู่นิ่ง ตำแหน่งเริ่มต้นของคาร์บอนมอนนอกไซด์จะอยู่ที่ตำแหน่ง on-top ของพลาทินัมอะตอม โดยให้ออกซิเจนอะตอมหันออกไปจากพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งคาร์บอนมอนนอกไซด์ก็จะลอยอยู่เหนือพลาทินัมและตั้งฉากกับพื้นผิว TiO_2 แบบจำลองการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมบน TiO_2 เป็นดังแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 การดูดซับบนตำแหน่ง on-top ของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 (a) และ (b) ตำแหน่ง on-top (c) และ (d) ตำแหน่ง Ti hollow (e) และ (f) ตำแหน่ง O hollow

ในการศึกษาการดูดซับของคาร์บอนบนพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 จะมีเพียงคาร์บอนมอนนอกไซด์โมเลกุลเท่านั้นที่สามารถเคลื่อนที่ได้เพื่อให้ระดับ degree of freedom ของระบบอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ ดังนั้นผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อค่า relaxation ของพลาทินัมคลัสเตอร์จึงทำได้เพียงคร่าวๆ จากการวิเคราะห์การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาทินัมคลัสเตอร์อิสระ

ตำแหน่งของ CO บนแบบจำลองการดูดซับบน Pt_5/TiO_2 จะอยู่บนตำแหน่ง on-top ของพลาทินัมอะตอมที่ 5 ซึ่งลอยอยู่ด้านบน ซึ่งทำให้แบบจำลองมีสมมาตรแบบ C_{2V} ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ตำแหน่งของ Pt/TiO_2 จะถูกบังคับให้คงที่ตามตำแหน่งที่ได้มาจากการทดลองในหัวข้อ 3.2.3 ในขณะที่คาร์บอนมอนนอกไซด์จะสามารถเคลื่อนที่ในลักษณะขึ้น-ลงเท่านั้น



รูปที่ 3.8 แบบจำลองการดูดซับของ CO บน Pt/TiO_2