

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การทดสอบโครงสร้างของ TiO₂

การทดลองในขั้นตอนนี้คือการทดสอบความเหมาะสมของแบบจำลอง TiO₂ ซึ่งแบบจำลองที่ถูกทดสอบมี 4 แบบดังแสดงในรูปที่ 3.2 การทดสอบคุณสมบัติทั้งหมดกระทำโดยการดูดซับของแพลทินัมในตำแหน่ง on-top บน Ti_c

ผลการทดลองที่ได้ทั้งหมดในขั้นตอนนี้แสดงอยู่ในตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับของแพลทินัมอะตอมบนแบบจำลองทั้ง 4 อยู่ในช่วง 2.2 ถึง 2.4 eV ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้จากโครงสร้างที่เล็กที่สุด (surface 1) ไปยังโครงสร้างที่ใหญ่ที่สุด (surface 4) มีความแตกต่างกัน 4.85% ในขณะที่ค่าที่ได้จากแบบจำลองที่ 2 และ 3 ต่างกันเกินกว่า 10% โดยที่ค่าพลังงานที่ได้จากแบบจำลองที่ 3 มีค่ามากกว่าแบบจำลองอื่นๆ ค่อนข้างมาก ทั้งนี้อาจเนื่องจากผลของออกซิเจนอะตอมในตำแหน่ง basal 4 อะตอมที่เพิ่มเข้ามา ซึ่งออกซิเจนที่เพิ่มเข้ามานี้อาจทำหน้าที่จ่ายอิเล็กตรอนให้กับ Ti_c ตำแหน่งของแพลทินัมอะตอมก็ได้รับผลเล็กน้อยจากโครงสร้างของ TiO₂ เช่นกันแต่ทั้งหมดก็อยู่ในช่วง 2.4 Å

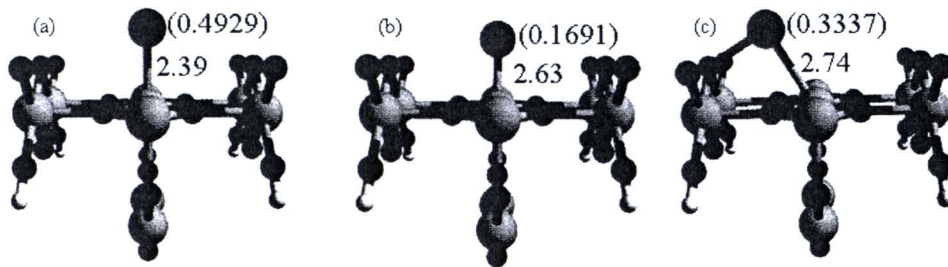
ตารางที่ 4.1 ค่าพลังงานการดูดซับของแพลทินัมอะตอมที่ตำแหน่ง on-top บน TiO₂ ดังแสดงในรูปที่ 3.2

Surface	ค่าพลังงานของ surface (a.u.)	ค่าพลังงานของ surface กับ on-top Pt (a.u.)	ค่าพลังงานของการดูดซับ		ระยะห่างระหว่าง Pt และ Ti _c (Å)
			(a.u.)	(eV.)	
1	-2030.6370	-2149.7766	-0.0827	-2.25	2.3922
2	-2336.2434	-2455.3809	-0.0806	-2.19	2.4196
3	-2336.0059	-2455.1522	-0.0894	-2.43	2.3533
4	-4311.7823	-4430.9260	-0.0868	-2.36	2.3843
Pt	-119.0569				

ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าพื้นผิวที่เล็กก็สามารถใช้เพื่อแทน TiO₂ ได้ดีในระดับที่ใกล้เคียงกับพื้นผิวที่ได้รับการขยายออกไป (surface 4) ดังนั้นการทดลองในขั้นต่อไปจะใช้แบบจำลอง surface 1 เพื่อแทน TiO₂ เพื่อการประหยัดเวลาที่ใช้ในการคำนวณ

4.2 การดูดซับของแพลทินัมอะตอมบนไทเทเนียมไดออกไซด์

ผลการทดลองหาโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของแพลทินัมอะตอมบนตำแหน่งต่างๆ บนพื้นผิว TiO_2 แสดงอยู่ในรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 ค่าที่คำนวณได้จากวิธี DFT และ HF ระบุว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดสำหรับแพลทินัมอะตอมบน TiO_2 คือตำแหน่ง O hollow ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Iddir และคณะ [31 และ 32] โดยในงานดังกล่าวตำแหน่งที่เสถียรที่สุดสำหรับแพลทินัมอะตอมคือในตำแหน่ง O hollow ตำแหน่ง Ti hollow และ ตำแหน่ง on-top ตามลำดับ โดยมีค่าแรงดึงดูดอยู่ในช่วง 1.6 ถึง 2.6eV



รูปที่ 4.1 โครงสร้างที่เสถียรของ Pt/TiO_2 ที่ตำแหน่ง (a) on-top (b) Ti hollow และ (c) O hollow ตัวเลขที่อยู่ข้างๆ พันธะคือความยาวของพันธะและตัวเลขที่อยู่ในวงเล็บคือค่าประจุนอะตอมซึ่งได้จากวิธี DFT

ตารางที่ 4.2 ค่าพลังงานดูดซับของแพลทินัมบน TiO_2 ที่ตำแหน่งต่างๆ

วิธี	ตำแหน่งการดูดซับ	ค่าพลังงาน (a.u.)	ค่าพลังงานการดูดซับ		ระยะห่างจาก Ti_c	ประจุบน Pt
			(a.u.)	(eV)		
DFT	Free TiO_2	-2030.6419				
	Pt on-top	-2149.7815	-0.0828	-2.25	2.3866	0.4929
	Pt Ti hollow	-2149.7906	-0.0919	-2.50	2.6260	0.1691
	Pt O hollow	-2149.8161	-0.1173	-3.19	2.7423	0.3337
HF	Free TiO_2	-2017.2010				
	Pt on-top	-2135.5012	-0.1752	-4.77	2.5932	0.5288
	Pt Ti hollow	-2135.5680	-0.2420	-6.59	2.8340	0.1910
	Pt O hollow	-2135.5900	-0.2640	-7.18	2.8173	0.5873
MP2	Free TiO_2	-2022.7333				
	Pt on-top	-2141.1899	-0.2636	-7.17	2.3956	0.4916
	Pt Ti hollow	-2141.2195	-0.2932	-7.98	2.5725	0.2676
	Pt O hollow	-2141.1856	-0.2593	-7.06	2.8734	0.5543
Pt	DFT	-119.0569				
	HF	-118.1250				
	MP2	-118.1930				

ค่าที่ได้จากวิธี MP2 กลับให้อันดับความเสถียรแตกต่างจาก 2 วิธีข้างต้น โดยทำนายว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดคือตำแหน่ง Ti hollow ซึ่งมีค่าพลังงานการดูดซับสูงถึง 7.98 eV ตามมาด้วยตำแหน่ง on-top และ O hollow ตามลำดับ แต่ความแตกต่างระหว่างค่าพลังงานที่ได้ในแต่ละตำแหน่งก็ไม่ต่างกันมากนัก อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการจำลองภาพในแบบต่างๆ ซึ่งตีความว่าตำแหน่งที่เสถียรที่สุดน่าจะเป็นตำแหน่ง on-top ซึ่งไม่ตรงกับผลที่ทำนายได้โดยทั้ง 3 วิธีนี้

วิธีที่จะใช้ในการทดลองส่วนคือวิธี DFT เนื่องจากให้ค่าความแตกต่างของพลังงานในระดับเดียวกับ MP2 และค่าที่ได้ก็ให้ผลใกล้เคียงกับที่ทำนายได้โดย Iddir และคณะ [31]

4.3 การดูดซับของพลาตินัมคลัสเตอร์ (Pt_4 - Pt_5) บนพื้นผิวไทเทเนียมไดออกไซด์

การทดลองในขั้นตอนนี้เกี่ยวข้องกับการดูดซับของพลาตินัมคลัสเตอร์ 2 ลักษณะคือ Pt_4 และ Pt_5 บน TiO_2 ในรูปที่ 3.4 และ 3.5 ผลการทดลองที่ได้จากการคำนวณในขั้นตอนนี้วิเคราะห์และรวบรวมไว้ในตารางที่ 4.3

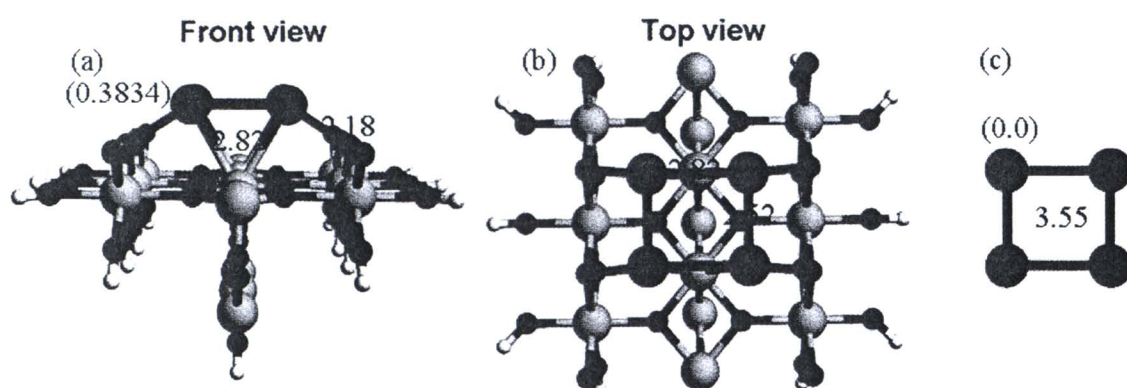
ตารางที่ 4.3 ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ผลจากการคำนวณการดูดซับของพลาตินัมคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2

ค่าพลังงาน	Pt_4 (plana)		Pt_5 (pyramidal)	
	ต่อคลัสเตอร์	ต่ออะตอม	ต่อคลัสเตอร์	ต่ออะตอม
แบบจำลองทั้งหมด (a.u.)	-3800.8460		-3920.0511	
พลาตินัมคลัสเตอร์ (a.u.)	-476.5664		-595.7203	
พลาตินัมคลัสเตอร์อิสระ (a.u.)	-476.5941		-595.7549	
ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ TiO_2 (eV)	-7.8251	-1.9563	-9.2166	-1.8433
ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ Pt (eV)	-9.2212	-2.3053	-11.8617	-2.3723
Relaxation energy (eV)	0.7526	0.1882	0.9415	0.1883
Net stabilization energy (eV)	-16.2936	-4.0734	-20.1369	-4.0274
ค่าพลังงานดูดซับของพลาตินัมจำนวน n อะตอม				
ณ ตำแหน่ง O hollow (eV)	-12.7706	-3.1926	-15.9632	-3.1926
ประจุบนพลาตินัมคลัสเตอร์	1.5336	0.3834	1.7960	0.3592

ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ TiO_2 คือค่าการดึงดูดระหว่างพลาตินัมคลัสเตอร์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่าง Pt และ Pt คือค่าแรงดึงดูดที่กระทำภายในคลัสเตอร์เอง ค่า relaxation energy คือค่าพลังงานที่จะได้รับเมื่อปล่อยพลาตินัมคลัสเตอร์จากสภาพที่มีความเครียดไปยังสถานะสุญญากาศ ส่วน Net stabilization energy คือค่าความต่างของพลังงานของทั้งระบบก่อนและหลังจากเกิดการดูดซับของคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 ซึ่งเมื่อนำค่านี้ไปเปรียบเทียบกับค่าพลังงานดูดซับซึ่งพลาตินัมอะตอมจำนวนเท่ากับที่มีอยู่ในคลัสเตอร์ดูดซับลงบนพื้นผิว TiO_2 อย่างเป็นอิสระต่อกัน ก็จะสามารถบอกได้ว่าพลาตินัมชอบที่จะรวมตัวกันเป็นคลัสเตอร์หรือแยกอยู่เป็นอะตอมเดี่ยวๆ บน

พื้นผิว TiO_2 ซึ่งหากค่า net stabilization energy มีค่ามากกว่าก็เท่ากับว่าพลาตินั่มอะตอมชอบที่จะเกาะรวมกันเป็นคลัสเตอร์มากกว่าที่จะเกาะอยู่อย่างโดดเดี่ยว

โครงสร้างที่เสถียรของ Pt_4/TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าพลาตินั่มอะตอมในคลัสเตอร์สามารถจัดเรียงตัวกันได้เป็นอย่างดีบนที่ตำแหน่ง O hollow เมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับของพลาตินั่มอะตอมที่ตำแหน่งนี้พบว่าระยะห่างระหว่างพลาตินั่มอะตอมและ Ti ยาวขึ้นเล็กน้อยจาก 2.74 Å เป็น 2.82 Å ค่าพลังงานดูดซับระหว่างพลาตินั่มคลัสเตอร์และ TiO_2 มีค่าเท่ากับ 1.96 eV ซึ่งน้อยกว่าค่าพลังงานดูดซับของพลาตินั่มอะตอมเดี่ยวๆ บนพื้นผิว ซึ่งมีค่าสูงถึง 3.19 eV แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากลักษณะของ พลาตินั่มอะตอมในคลัสเตอร์เทียบกับในอะตอมเดี่ยวจะพบว่ามีการเคลื่อนตำแหน่งเข้าหากัน ซึ่งแสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างกันเองของพลาตินั่มอะตอม โดยค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ในหมวดนี้นับได้ว่าสูงที่สุดในบรรดาพลังงานดึงดูดทั้งหมด



รูปที่ 4.2 (a) และ (b) โครงสร้างเสถียรของ Pt_4 คลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 (c) โครงสร้างของ plana Pt_4 ในสูญญากาศ

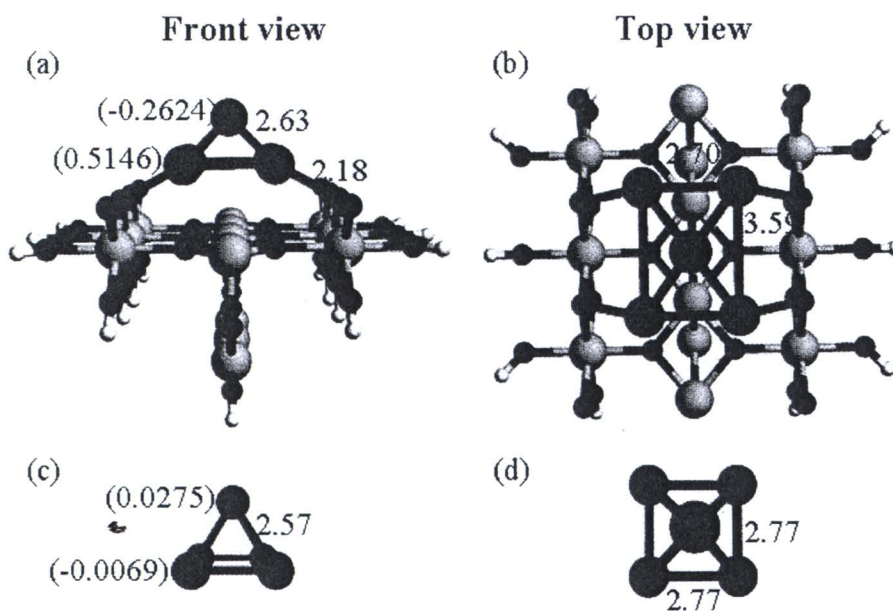
จากรูปที่ 4.2 (c) Pt_4 คลัสเตอร์ในโครงสร้าง plana มีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่ากับ 3.55 Å แต่บน TiO_2 โครงสร้างของคลัสเตอร์เกิดการบิดเบี้ยวไปโดยเหลือระยะห่างระหว่างกันเพียง 2.82 Å และ 2.52 Å ถึงแม้โครงสร้างจะต่างกันค่อนข้างมากแต่กลับพบว่าค่า relaxation energy มีค่าเพียงแค่ 0.75 eV เมื่อรวมค่าพลังงานทั้งหมดเข้าด้วยกันแล้วพบว่าค่า net stabilization energy สูงกว่าค่าพลังงานที่ได้รับจากการดูดซับของพลาตินั่มอะตอม 4 อะตอมแยกกัน ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าพลาตินั่มชอบที่จะรวมกันเป็นคลัสเตอร์มากกว่ากระจายอยู่เป็นอะตอม

อีกประเด็นหนึ่งที่น่าสนใจก็คือการที่พลาตินั่มทุกอะตอมมีประจุบวก ซึ่งหมายความว่ามีการถ่ายเทของอิเล็กตรอนจากพลาตินั่มอะตอมไปยัง TiO_2 หรือพลาตินั่มมี work function ต่ำกว่า TiO_2 การค้นพบนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Sasahara และคณะ [34] ปรากฏการณ์นี้อาจเกิดขึ้นได้เนื่องจากสาเหตุ 2 ประการ ประการแรกคือเกิดการเหนี่ยวนำเนื่องจาก electronic interaction ในระยะสั้น ซึ่งการเหนี่ยวนำจะเกิดขึ้นจากสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่พื้นผิว TiO_2 ซึ่งดึงดูดอิเล็กตรอนเข้าหาพื้นผิว

ของมัน อีกสาเหตุที่เป็นไปได้คือการที่พลาตินัมคลัสเตอร์มีความเป็นอโลหะซึ่งอาจเกิดได้ในคลัสเตอร์ของโลหะที่มีขนาดเล็ก ในโลหะคลัสเตอร์ขนาดเล็กจะมีปริมาณของออร์บิทัลไม่มากพอที่จะสร้างเป็นแถบอิเล็กทรอนิกส์ได้ ดังนั้นระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในคลัสเตอร์จึงต่างจากในโลหะ

ข้อมูลหนึ่งที่จะช่วยในการวิเคราะห์ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ก็คือค่า Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) และ ค่า Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) ค่า HOMO และ LUMO ของพลาตินัมคลัสเตอร์ที่ได้จากการคำนวณคือ -0.2147 a.u. และ -0.1583 a.u. ตามลำดับ ส่วน HOMO และ LUMO ของ TiO_2 คือ -0.2206 a.u. และ -0.2038 a.u. ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าว ค่า HOMO ของพลาตินัมมีค่าสูงกว่า LUMO ของ TiO_2 ในขณะที่ LUMO ของพลาตินัมมีค่าสูงกว่าค่าอื่นๆ ก่อนข้างมาก จึงเกิดการถ่ายเทของอิเล็กตรอนจากพลาตินัมไปยัง TiO_2 จากค่าที่ได้นี้คำอธิบายที่น่าจะเป็นไปได้สำหรับกรณีนี้คือการมีคุณสมบัติเป็นอโลหะของพลาตินัมคลัสเตอร์

สำหรับ Pt_5 คลัสเตอร์ คลัสเตอร์อิสระในสูญญากาศมีโครงสร้างแบบปริมาตรฐานสี่เหลี่ยมแบบสมบูรณ์ ในขณะที่คลัสเตอร์บนไทเทเนียมไดออกไซด์มีโครงสร้างซึ่งฐานของปริมาตรฐานทำให้ยืดออกไป (Elongated pyramidal) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยที่ระยะห่างระหว่างพลาตินัมสองอะตอมที่อยู่ในแนวเดียวกับ bridging oxygen ขาวมากกว่าออกซิเจนทั้ง 2 อะตอมนั้น ดังนั้นหากพิจารณาว่าคลัสเตอร์นี้เป็นหน่วยพื้นฐาน (building block) จะพบว่าเกิดความไม่เข้ากันของโครงสร้างเป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามค่า relaxation energy ก็ยังนับว่ามีค่าน้อย เมื่อเทียบกับค่าปฏิสัมพันธ์อื่นๆ และค่านี้ก็ใกล้เคียงกับค่าใน Pt_4 คลัสเตอร์



รูปที่ 4.3 (a) และ (b) โครงสร้างที่เสถียรของ Pt_5 คลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 (c) โครงสร้างของ Pt_5 คลัสเตอร์ในสูญญากาศ

จากข้อมูลในตารางที่ 4.3 จะพบว่าค่าแรงดึงดูดระหว่างพลาตินั่มคลัสเตอร์และ TiO_2 มีค่ามากขึ้นเมื่อคลัสเตอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นถึงแม้ว่าแรงดึงดูดต่ออะตอมของพลาตินั่มจะมีค่าลดลง ค่าแรงดึงดูดที่ลดลงนี้จะเกิดจากการมีปฏิสัมพันธ์กันโดยตรงของพลาตินั่มที่อยู่ห่างจากพื้นผิวออกไปมีค่าน้อยลง ค่าปฏิสัมพันธ์ที่เป็นหลักคือ net stabilization energy ยังคงเป็นค่าแรงดึงดูดระหว่างพลาตินั่มอะตอมด้วยกันเอง

เมื่อเปรียบเทียบกับ net stabilization energy ต่ออะตอมระหว่างคลัสเตอร์ทั้งสองพบว่าค่านี้ใน Pt_5 มีค่าน้อยกว่า Pt_4 แต่ก็ยังคงมากกว่าค่าความเสถียรที่จะได้จากการแยกกันเกาะของพลาตินั่มอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 ซึ่งทำให้สามารถสรุปได้ว่าพลาตินั่มชอบที่เกาะกันเป็นคลัสเตอร์มากกว่ากระจายตัวเป็นอะตอม แต่ข้อมูลที่ได้ไม่สามารถนำไปสรุปรูปแบบความน่าจะเป็นของการเติบโตว่าจะป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) หรือแบบเกาะ (island) ได้

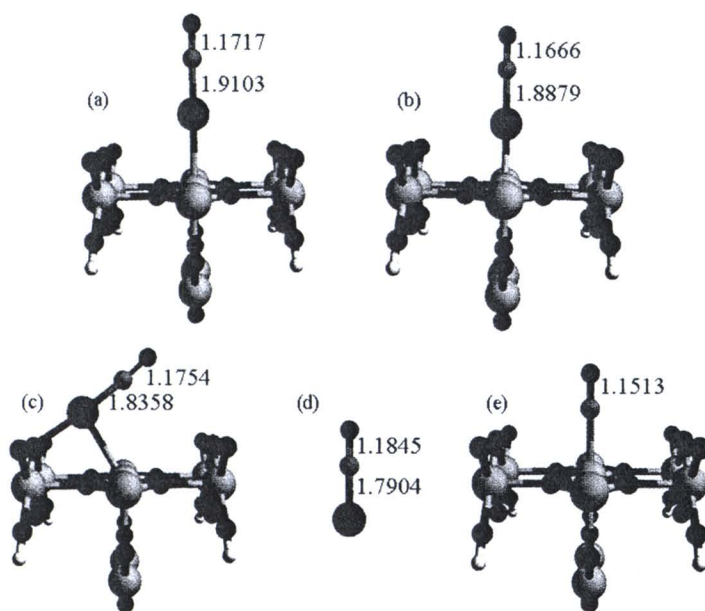
การคำนวณยังคงให้ค่าประจุมบน Pt_5 เป็นบวกอยู่ดังเช่นบน Pt_4 แต่การกระจายของประจุของคลัสเตอร์ Pt_5 ในทั้งสองลักษณะกลับต่างกัน สำหรับคลัสเตอร์ในสุญญากาศพบว่าพลาตินั่มอะตอมถ่ายเทอิเล็กตรอนให้แก่อะตอมที่ด้านล่างและทำให้มีความเป็นบวกอยู่เล็กน้อย แต่บน TiO_2 พลาตินั่มที่อยู่ด้านบนกลับมีประจุเป็นลบค่อนข้างมาก ค่า HOMO และ LUMO ของ Pt_5 เท่ากับ -0.2071 a.u. -0.1639 a.u. ตามลำดับ เมื่อเทียบกับค่านี้ของ Pt_4 จะพบว่าช่องว่างระหว่างค่าทั้งสองมีค่าน้อยลง หรือช่องว่างระหว่างทั้งสองออร์บิทัลนี้มีค่าลดลง แต่เมื่อเทียบกับค่าของ TiO_2 ก็ยังพบว่ายังมีค่าสูงกว่าอยู่ค่อนข้างมาก จึงเกิดการถ่ายเทของอิเล็กตรอนไปยังพื้นผิว TiO_2 แต่การที่มีการกระจายของอิเล็กตรอนไปยังพลาตินั่มอะตอมด้านบนแสดงให้เห็นว่าสถานะแวดล้อมใกล้เคียง (Local environment) ก็มีผลต่อการกระจายตัวของอิเล็กตรอนเช่นกัน

4.4 การดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บน Pt/TiO_2

การวิเคราะห์ผลการทดลองในหัวข้อนี้แบ่งออกเป็น 2 ประเด็นคือ ผลของ TiO_2 ต่อการดูดซับของ CO บน Pt/TiO_2 และผลต่อการดูดซับของ Pt บน TiO_2 นอกจากนี้ยังมีประเด็นเสริมอีกหนึ่งประเด็นคือผลของคาร์บอนมอนนอกไซด์ต่อ relaxation ของพลาตินั่มคลัสเตอร์

โครงสร้างและผลการวิเคราะห์จากการ optimization โครงสร้างของการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาตินั่มอะตอมบน TiO_2 แสดงอยู่ในรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.4 โครงสร้างที่ปรากฏในการทดลองนี้อาจไม่ใช่รูปแบบของการดูดซับที่เสถียรที่สุดของ CO บน Pt/TiO_2 เนื่องจากไม่ได้มีวัตถุประสงค์ที่จะหารูปแบบโครงสร้างแบบที่เหมาะสมที่สุด แต่เป็นเพียงการสังเกตสิ่งที่เกิดขึ้นเมื่อเกิดการดูดซับขึ้นเท่านั้น ผลการทดลองที่รวบรวมไว้ในตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าสภาพแวดล้อมของพลาตินั่มอะตอมมีผลต่อค่าปฏิสัมพันธ์กับคาร์บอนมอนนอกไซด์เป็นอย่างมาก โดยสภาพที่เกิดการดูดซับคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ดีที่สุดคือพลาตินั่มอะตอมที่อยู่ในสุญญากาศ โดยที่การดูดซับบน

พลาตินัมที่อยู่ตำแหน่ง on-top และ Ti hollow ให้ค่าพลังงานดูดซับเพียงประมาณครึ่งหนึ่งของค่านี้น เมื่อเทียบระหว่างการดูดซับบน Pt/TiO_2 ด้วยกันพบว่า CO ดูดซับบนพลาตินัมบนตำแหน่ง O hollow ได้ดีที่สุด ตามมาด้วยการดูดซับที่ตำแหน่ง Ti hollow และตำแหน่ง on-top ตามลำดับ ค่าพลังงานการดูดซับยังมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความยาวพันธะระหว่าง CO และพลาตินัมนะอะตอมอีกด้วย ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดนี้สามารถอธิบายได้ด้วยประจุบนพลาตินัมนะอะตอมก่อนที่จะเกิดการดูดซับของ CO โมเลกุลซึ่งทั้งหมดมีประจุเป็นบวก ส่วนในกรณีของพลาตินัมบน O hollow นั้นการที่พื้นผิวของ TiO_2 เข้ามามีการดูดซับโดยตรงกับ CO ด้วยจึงทำให้ได้ค่าแรงดึงดูดซึ่งใกล้เคียงกับการดูดซับบนพลาตินัมนะอะตอมในสุญญากาศ



รูปที่ 4.4 โครงสร้างที่เสถียรของการดูดซับของ CO บน (a) ตำแหน่ง on-top (b) ตำแหน่ง Ti hollow (c) ตำแหน่ง O hollow (d) พลาตินัมนะอะตอม (e) พื้นผิว TiO_2

การดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวโลหะเป็นตามทฤษฎีของ Blyholder [2] ซึ่งแรงดึงดูดหลักระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และโลหะเกิดขึ้นจากกลไก back donation ของอิเล็กตรอนจากโลหะไปยัง π^* ของคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งกลไกที่เกิดขึ้นนี้จะทำให้เกิดการอ่อนลงของพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนอะตอมและทำให้พันธะภายในโมเลกุลของคาร์บอนมอนอกไซด์ยาวขึ้น



ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานดูดซับและข้อมูลอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องของการดูดซับ CO บน Pt/TiO₂ บนพลาตินัมอะตอมและบน TiO₂

		ตำแหน่งการดูดซับของ CO				
		On-top Pt	Ti hollow Pt	O hollow Pt	Pt อะตอม	TiO ₂
Energy	Overall model (a.u.)	-2263.1072	-2263.1400	-2263.2212	-232.4716	-2143.9566
	CO (a.u.)	-113.2778	-113.2779	-113.2777	-113.2773	-113.2774
	Substrate (a.u.)	-2149.7731	-2149.7865	-2149.8152	-119.0569	-2030.6419
	CO adsorption (eV)	-1.5318	-2.0568	-3.4913	-3.7385	-1.0163
Distance	C-O	1.1717	1.1666	1.1754	1.1834	1.1513
	Pt-CO	1.9103	1.8879	1.8358	1.7904	
Charge	on Pt, without CO	0.4257	0.1884	0.2977	0.0000	
	on Pt, with CO	0.4213	0.3334	0.5146	0.1850	
	on CO	-0.2206	-0.1911	-0.2016	-0.1850	

ค่าพลังงานของโมเลกุล CO คือ -113.2778 a.u. และพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจนคือ 1.665Å

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับแบบจำลองข้างต้นซึ่งค่าพลังงานดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์มีค่าเปลี่ยนไปตามประจุของพลาตินัม แต่อย่างไรก็ตามก็ยังคงมีแรงปฏิสัมพันธ์อื่นๆ เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย เช่น แรงปฏิสัมพันธ์โดยตรงจากพื้นผิว TiO₂ แม้ผลการทดลองจะแสดงถึงความแตกต่างอย่างชัดเจนระหว่างแรงดึงดูดระหว่างพลาตินัมและคาร์บอนมอนนอกไซด์ แต่ผลดังกล่าวกลับก่อให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของความยาวพันธะภายใน CO โมเลกุลเพียงเล็กน้อย การเกิดพันธะระหว่างพลาตินัมและคาร์บอนมอนนอกไซด์ก่อให้เกิดประจุลบขึ้นประมาณ -0.2 บนโมเลกุลของคาร์บอนมอนนอกไซด์แต่กลับทำให้ความยาวพันธะยาวขึ้นเพียง 0.01Å เท่านั้น

บน TiO₂ ผลที่เกิดขึ้นกลับตรงกันข้ามกับบนพลาตินัมอะตอม ซึ่งเมื่อเกิดการดูดซับขึ้นกลับเกิดการถ่ายเทของอิเล็กตรอนจาก CO ไปยัง TiO₂ การเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ทำให้พันธะภายในของ CO สั่นลงเนื่องจากไม่มีการถ่ายเทของอิเล็กตรอนตามกลไก back donation เกิดขึ้น การดูดซับในกรณีจึงเป็นเพียงการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นจึงน้อยและน้อยกว่าแรงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบน Pt/TiO₂ ในทุกกรณี ดังนั้น CO จึงควรที่จะดูดซับบนพลาตินัมอะตอมในระบบที่มีพลาตินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO₂ ในทุกกรณีเช่นกัน

ค่าที่แสดงในตารางที่ 4.5 คือผลการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อพิจารณาถึงผลของการดูดซับของ CO บน Pt/TiO₂ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาตินัมอะตอมทำให้ปฏิสัมพันธ์ของพลาตินัมกับ TiO₂ ลดลง ผลของการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์ทำให้ความห่าง

ระหว่างพลาตินั่มอะตอมและ TiO_2 มากขึ้น นอกจากนี้ยังทำให้แรงดูดซับลดลงเป็นอย่างมากด้วย โดยเฉพาะกับพลาตินั่มที่อยู่ตำแหน่ง on-top และ Ti hollow ซึ่งค่าปฏิสัมพันธ์ที่น้อยอาจหมายถึงการหลุดออกไปจากพื้นผิวของ TiO_2 ของพลาตินั่มและคาร์บอนมอนนอกไซด์ มีเพียงการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนพลาตินั่มที่ตำแหน่ง O hollow เท่านั้นที่เกิดการเปลี่ยนแปลงน้อย ซึ่งสิ่งนี้เป็นสิ่งที่สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎี transition state stabilization theory

ทฤษฎี transition state stabilization theory อธิบายไว้ว่าพันธะระหว่างลิแกนด์และอะตอมกลางซึ่งอยู่ตรงข้ามกับพันธะที่เกิด back-donation จะอ่อนกว่าปกติ และลิแกนด์ที่ตำแหน่งนั้นจะหลุดออกได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับโมเลกุลอื่นที่อยู่ตรงข้ามกับพันธะแบบ σ ตามปกติ ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นของออร์บิทัลในทิศทางที่ตรงกันข้ามกับพันธะที่เกิด back-donation จะน้อยกว่าปกติ ดังนั้นพันธะนั้นจึงอ่อน ซึ่งในระบบของ CO-Pt/TiO_2 อะตอมที่ถือว่าเป็นอะตอมกลางก็คือพลาตินั่ม เมื่อเกิดการดูดซับกับ CO จะเกิดการสร้างพันธะแบบ donation และ back-donation ขึ้น ดังนั้นพันธะด้านตรงข้ามกับ CO ซึ่งก็คือพันธะระหว่างไทเทเนียมและพลาตินั่มอะตอมจึงอ่อนลงเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะที่ตำแหน่ง on-top ที่เกิดการสร้างพันธะอยู่ตรงข้ามกันพอดี ที่ตำแหน่ง Ti Hollow พันธะระหว่างไทเทเนียมและพลาตินั่มไม่ได้อยู่ตรงข้ามกันพอดีจึงได้รับผลน้อยกว่า ส่วนการดูดซับบนพลาตินั่มที่ตำแหน่ง O hollow นั้น แรงปฏิสัมพันธ์หลักของพลาตินั่มเกิดขึ้นผ่านออกซิเจนอะตอมโดยการสร้างพันธะ σ -donation จากออกซิเจนจึงได้รับผลกระทบน้อยที่สุด

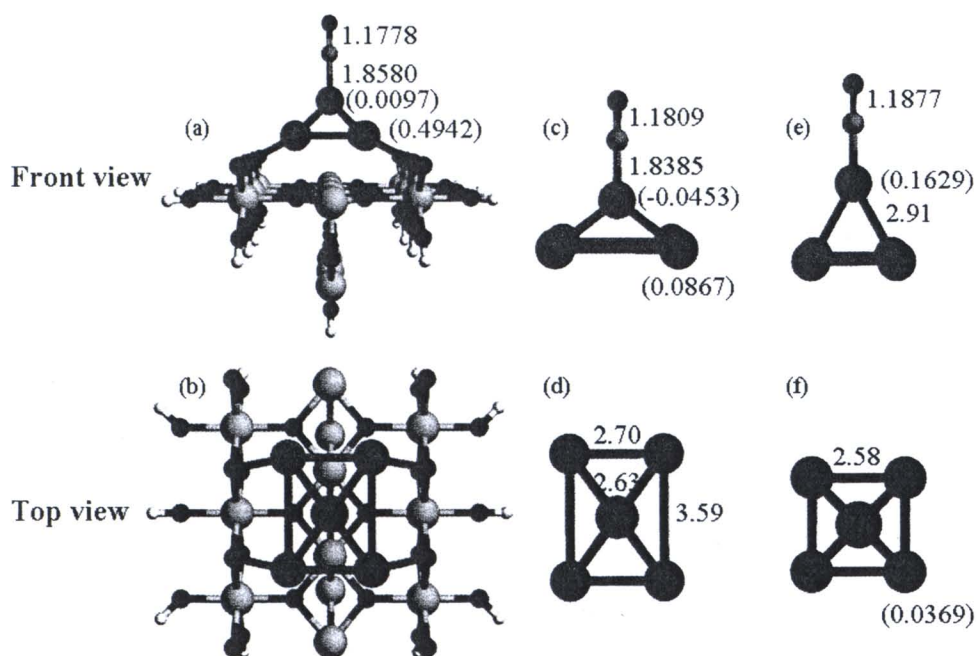
ตารางที่ 4.5 ค่าพลังงานการดูดซับที่คำนวณได้และค่าอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องของ CO บน Pt/TiO_2

		ตำแหน่งการดูดซับของพลาตินั่ม		
		On-top	Ti Hollow	O hollow
พลังงาน	แบบจำลองทั้งหมด (a.u.)	-2263.1072	-2263.1400	-2263.2212
	PtCO (a.u.)	-232.4643	-232.4663	-232.4702
	พื้นผิว TiO_2 (a.u.)	-2030.6419	-2030.6419	-2030.6419
	แรงปฏิสัมพันธ์ของ PtCO (eV)	-0.0270	-0.8652	-2.9706
	การดูดซับของ Pt ในกรณีไม่มี CO (eV)	-2.2521	-2.5008	-3.1927
ระยะห่างจาก Ti_c	ก่อนการดูดซับ CO	2.3866	2.5932	2.7423
	หลังการดูดซับ CO	2.6866	2.6254	2.8207

ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาตินั่มและ TiO_2 ที่ตำแหน่ง O hollow หลังจากเกิดการดูดซับกับ CO นั้นยังคงสูงอยู่และยังคงสูงกว่าแรงปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาตินั่มที่ตำแหน่ง on-top และ Ti hollow ก่อนที่จะเกิดการดูดซับกับ CO ซึ่งในกรณีการดูดซับของ CO จะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ที่ดีขึ้นของพลาตินั่มอะตอมบนพื้นผิว TiO_2

สำหรับการศึกษาผลการดูดซับของ CO บนระบบ Pt_5 ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นถึงผลของ TiO_2 ได้อย่างชัดเจนเช่นกัน โดยค่าพลังงานดูดซับระหว่าง CO บน Pt_5/TiO_2 น้อยกว่าค่าพลังงานการดูดซับบนคลัสเตอร์อิสระ การเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างที่มีการบังคับโครงสร้าง (Strained) กับโครงสร้างที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระต่างกันเป็นเท่าตัว ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าความเค้นของโครงสร้างซึ่งเกิดขึ้นโดย TiO_2 มีผลเป็นอย่างมากต่อการดูดซับของ CO ซึ่งผลของความเค้นนี้สามารถอธิบายได้ด้วยการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (reallocation) ของ atomic และ molecular orbital

เมื่อเกิดการบิดเบี้ยวจากโครงสร้างที่เสถียรที่สุดซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีระดับพลังงานต่ำที่สุด (ที่ Ground state) ไปยังโครงสร้างที่ถูกบังคับโดย TiO_2 ค่าระดับพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างก็จะสูงขึ้น ดังนั้นโครงสร้างทาง electronic ของสารเคมีจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงไปด้วยเพื่อทำให้เกิดความเสถียรของโครงสร้างมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากโครงสร้างของสารที่เสถียรต่างๆ มักมีโครงสร้างที่เกิดบิดเบี้ยวไป ในกรณีของ Pt_5 คลัสเตอร์บน TiO_2 โครงสร้างที่เปลี่ยนไปนี้ทำให้ค่า HOMO และ LUMO สูงขึ้นจาก -0.2071 a.u. และ -0.1639 a.u. ในโครงสร้างอิสระไปยังระดับ -0.1872 a.u. และ -0.1386 a.u. ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 โครงสร้างเสถียรของการดูดซับของ CO บนตำแหน่ง (a) และ (b) Pt_5/TiO_2 (c) และ (d) strained Pt_5 (e) และ (f) Pt_5 คลัสเตอร์อิสระ

พลังงานการดูดซับการดูดซับของคาร์บอนมอนนอกไซด์บนคลัสเตอร์บนพื้นผิว TiO_2 มีค่าใกล้เคียงกับในกรณีที่เราได้จาก TiO_2 ซึ่งแสดงถึงผลของปฏิกิริยาระหว่าง TiO_2 และพลาตินัมคลัสเตอร์โดยการถ่ายเทของอิเล็กตรอนจากพลาตินัมไปยังพื้นผิว TiO_2 และเกิดเป็นคลัสเตอร์ที่มีประจุบวก สิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวทำให้มีปริมาณอิเล็กตรอนน้อยลงเพื่อใช้สร้างพันธะ back-donation

ตารางที่ 4.6 ค่าพลังงานดูดซับของระบบ $\text{CO-Pt}_5/\text{TiO}_2$

		แบบจำลองการดูดซับ		
		Pt_5/TiO_2	Strained	คลัสเตอร์อิสระ
พลังงาน	ทั้งแบบจำลอง (a.u.)	-4033.3691	-709.0509	-709.1284
	Pt_5 (a.u.)	-3920.0511	-595.7203	-595.7488
	CO (a.u.)	-113.2776	-113.2775	-113.2770
	พลังงานดูดซับ (eV)	-1.0999	-1.4439	-2.7909

ผลของการดูดซับของ CO ส่งผลเล็กน้อยต่อแรงปฏิสัมพันธ์ของพลาตินัมและ TiO_2 โดยค่าพลังงานดูดซับลดลงจาก -9.22eV ไปยัง -8.88eV ในกรณีที่มีการดูดซับของ CO อย่างไรก็ตามการคำนวณนี้เป็นไปอย่างหยาบๆ เนื่องจากการบังคับไม่ให้เกิดการเคลื่อนที่ของพลาตินัมอะตอม แต่ผลที่ได้จากการทดลองแสดงให้เห็นว่ามีเพียงพลาตินัมที่อยู่ด้านบนของระนาบเท่านั้นที่ได้รับผลจาก CO โดยพบว่าประจุของพลาตินัมอะตอมเพิ่มขึ้นจากเดิมถึง 0.27 ในขณะที่พลาตินัมอะตอมอื่นเกิดการเปลี่ยนแปลงไปค่อนข้างน้อยเพียง 0.2 การทดลองบนคลัสเตอร์อิสระให้ผลในลักษณะเดียวกัน โดยพันธะระหว่างพลาตินัมอะตอมด้านบนและระนาบด้านล่างยาวขึ้นเป็นอย่างมาก ในขณะที่อะตอมที่ฐานเคลื่อนที่เข้าใกล้กันมากขึ้น

เมื่อนำลักษณะที่เกิดขึ้นบนคลัสเตอร์อิสระมาใช้เพื่ออนุมานปรากฏการณ์ที่น่าจะเกิดขึ้นบนแบบจำลอง Pt_5TiO_2 สิ่งที่น่าจะเกิดขึ้นคือการเคลื่อนที่สูงขึ้นของพลาตินัมอะตอมด้านบนและการเคลื่อนที่เข้าหากันของพลาตินัมอะตอมที่ฐาน ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะทำให้ความเค้นที่เกิดขึ้นบนโครงสร้างของพลาตินัมคลัสเตอร์ลดลงอีกด้วย