บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การทดลองโดยใช้สามทฤษฎีคือ HF MP2 และ DFT ให้ผลการทดลองที่เหมือนกันว่าตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการดูดซับของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 คือที่ตำแหน่ง O hollow ผลที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากกลุ่มการทดลองที่ใช้วิธี simulation อื่นๆ แต่อย่างไรก็ตามผลที่ได้นี้ขัดแย้งกับผลที่ได้จากการทดลองด้วยวิธีการจำลองภาพต่างๆ ซึ่งให้ข้อสรุปว่าตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุดคือตำแหน่ง on-top โดยปกติแล้วเทอม exchange-correlation function ในวิธี DFT จะเป็นสาเหตุที่มักถูกอ้างถึงเมื่อเกิดความไม่สอดคล้องกับผลการทดลองขึ้น แต่ผลจาก MP2 ในการทดลองนี้กลับให้ผลที่ไปในทิศทางเดียวกัน ความไม่สอดคล้องระหว่างผลที่ได้จากการทดลองและทฤษฎีที่เกิดขึ้นนี้จึงยังคงเป็นเรื่องที่ต้องศึกษากันต่อไป

ค่า net stabilization energy ของพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 เป็นค่าที่ได้จากผลรวมของค่าปฏิสัมพันธ์ 3 ค่า คือ ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัทและพลาทินัมอะตอม ค่าปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมคลัสเตอร์และ TiO_2 และค่าปฏิสัมพันธ์สุดท้ายคือค่าพลังงาน relaxation ซึ่งเกิดขึ้นจากการบิดเบี้ยวไปของโครงสร้างของคลัสเตอร์ซึ่งเกิดจากการดูดซับ ในคลัสเตอร์ที่ถูกเสนอขึ้นในการทดลองนี้คือ Pt_4 (square plana) และ Pt_5 (square pyramidal) ค่าปฏิสัมพันธ์ที่มีผลต่อความเสถียรของการดูดซับมากที่สุดคือแรงดึงดูดระหว่างพลาทินัมและพลาทินัมอะตอมด้วยกันเอง ส่วนค่าพลังงานงาน relaxation มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าปฏิสัมพันธ์อื่นๆ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าการเกิดเป็นโครงสร้างแบบ 3 มิติของพลาทินัมน่าจะเกิดจากการชอบเกาะกันเองของพลาทินัมอะตอมมากกว่าการเกาะกับพื้นผิว TiO_2

เมื่อเกิดการดูดซับของ CO บนโลหะจะเกิดการถ่ายเทอิเล็คตรอนจากโลหะไปยัง anti-bonding ของโมเลกุล CO ดังอธิบายด้วยแบบจำลองของ Blyholder กระบวนการที่เกิดขึ้นดังกล่าวลดค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างพลาทินัมและพื้นผิว TiO_2 ในกรณีของพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 การดูดซับของ CO ทำให้ค่าพลังงานของพันธะ Pt-TiO_2 ลดลงเป็นอย่างมาก ซึ่งการเกิดการดูดซับนี้น่าจะส่งผลให้การเคลื่อนที่ของพลาทินัมอะตอมบนพื้นผิว TiO_2 เกิดได้ง่ายขึ้น การดูดซับของ CO บนพลาทินัมคลัสเตอร์ก็ยังคงส่งผลต่อความแข็งแรงของพันธะ Pt-TiO_2 เช่นกันแต่เกิดขึ้นด้วยอัตราที่ต่ำกว่าบนพลาทินัมอะตอมเป็นอย่างมาก ซึ่งในกรณีนี้ไม่น่าจะทำให้เกิดการหลุดจากพื้นผิวของพลาทินัมอะตอมหรือ พลาทินัมคลัสเตอร์ขึ้น นอกจากนี้การดูดซับของ CO บนพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 น่าจะมีผลทำให้ค่าความเค้นภายในพลาทินัมคลัสเตอร์ลดลง ซึ่งสิ่งนี้น่าจะช่วยเพิ่มความเสถียรของการเกิดโครงสร้างแบบ monolayer บนพื้นผิว TiO_2

การดูดซับของพลาทินัมคลัสเตอร์บน TiO_2 ส่งผลต่อค่าพลังงานการดูดซับของ CO สำหรับระบบ Pt_t/TiO_2 การดูดซับของ CO บนพลาทินัมเปลี่ยนไปตามตำแหน่งของพลาทินัมบนพื้นผิว TiO_2 โดยภาพรวม การดูดซับของ CO บนพลาทินัมในสุญญากาศจะมีความเสถียรกว่าพลาทินัมที่อยู่บน TiO_2 ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของ Blyholder ซึ่งแรงดึงดูดหลักระหว่าง CO และโลหะเกิดขึ้นจากการถ่ายเทอิเล็คตรอนจาก d-band ของโลหะไปยัง π^* orbital ของ CO การถ่ายเทอิเล็คตรอนที่มากก็จะทำให้พันธะนี้แข็งแรง สำหรับพลาทินัมอะตอมบน TiO_2 จะมีประจุเป็นบวกเล็กน้อยปริมาณอิเล็คตรอนที่จะใช้เพื่อสร้างพันธะกับ CO จึงน้อยกว่าพลาทินัมอิสระ สำหรับการดูดซับบนพลาทินัมคลัสเตอร์ซึ่งมีประจุรวมเป็นบวกเล็กน้อยก็ให้ผลเช่นเดียวกัน แต่ในกรณีของพลาทินัมคลัสเตอร์จะมีผลของความเค้นของโครงสร้างของพลาทินัมคลัสเตอร์ร่วมด้วย โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อค่าพลังงานการดูดซับคือผลของความเค้น โดยที่ผลของการถ่ายเทอิเล็คตรอนเนื่องจาก TiO_2 มีผลน้อย สรุปคือการที่พลังงานดูดซับของ CO ลดลงทำให้ CO หลุดออกจากพื้นผิวพลาทินัมได้ง่ายขึ้นและช่วยเพิ่มความทนต่อความเป็นพิษต่อ CO ของพลาทินัม หรืออีกทางหนึ่งที่เป็นไปได้ก็คือการที่พลังงานการดูดซับลดลงทำให้ CO เกิดการเคลื่อนที่บนพื้นผิวพลาทินัมได้ดีขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่ออัตราเร็วของการเกิด bifunctional mechanism