

# Pu(100) 表面吸附 CO<sub>2</sub> 的密度泛函研究

蒙大桥 罗文华<sup>†</sup> 李 赣 陈虎翅

(表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳 621907)

(2008 年 11 月 6 日收到, 2008 年 12 月 30 日收到修改稿)

采用广义梯度密度泛函理论的改进 Perdew-Burke-Ernzerh 方法结合周期性层晶模型, 研究了 CO<sub>2</sub> 分子在 Pu(100) 面上的吸附和解离. 吸附能和几何构型的计算表明, CO<sub>2</sub> 以穴位 C4O4 构型吸附最为有利, 吸附能为 1.48 eV. 布居分析和态密度分析表明, CO<sub>2</sub> 与 Pu 表面相互作用的本质主要是 CO<sub>2</sub> 分子的杂化轨道 2π<sub>g</sub> 与 Pu5f, Pu6d, Pu7s 轨道通过强电子转移和弱重叠杂化的方式相互作用而形成了新的化学键. 计算的 CO<sub>2</sub> → CO + O 解离能垒为 0.66 eV, 解离吸附能为 2.65 eV, 表明在一定热激活条件下 CO<sub>2</sub> 分子倾向于发生解离性吸附. O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 在 Pu(100) 面吸附的比较分析表明, 较低温度下的吸附强度顺序依次为 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>; 较高温度下的吸附强度顺序依次为 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>.

关键词: 密度泛函理论, Pu(100), CO<sub>2</sub>, 吸附和解离

PACC: 3450D, 7115M, 6845D, 7320A

## 1. 引 言

Pu 是原子能工业中一种重要核燃料, 具有活泼的化学性质, 很容易与环境气氛中的 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> 等活性气体反应而发生腐蚀. 活性气体在 Pu 表面的吸附是发生氢化、氧化腐蚀的必要过程, 因此研究活性气体在 Pu 表面的吸附对于深入理解 Pu 的腐蚀机理具有重要意义. 但是 Pu 的毒性和辐射危害极大, 实验研究条件苛刻而不易开展, 且 Pu 的高反应活性使得实验上难以区分气体的吸附和随后的氢化/氧化过程. 这使得开展这方面的理论研究十分必要. 活性气体在 Pu 表面吸附的理论研究已有一些报道, Eriksson 等<sup>[1]</sup>利用薄膜线性糕模轨道研究了 Pu 上化学吸附 H 和 O 后的电子结构, Huda 等<sup>[2-5]</sup>利用 Dmol<sup>3</sup> 程序研究了 H, O 原子以及 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 在 δ-Pu(100) 和(111) 面的吸附. Atta-Fynn 等<sup>[6,7]</sup>利用全势线性缀加平面波方法研究了 C, N, O 原子在 δ-Pu(111) 面的吸附以及表面弛豫对吸附的影响. 我们前期利用 Dmol<sup>3</sup> 程序研究了 CO 分子在 δ-Pu(100) 面的吸附<sup>[8]</sup>. 但目前有关 CO<sub>2</sub> 在 Pu 表面的吸附研究尚未见报道, 因此本文利用 Dmol<sup>3</sup> 程序<sup>[9]</sup>, 量化计算研究了 CO<sub>2</sub> 在 Pu(100) 面的吸附构型, 相互作用本质,

解离过渡态和活化能问题. 此外, 还系统比较了 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> 在 Pu(100) 面吸附的异同.

## 2. 计算模型和方法

δ-Pu 的晶体结构为面心立方结构, 考虑到计算精度和计算效率, 吸附模型构建时采用  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  的 4 层 Pu 原子层晶来模拟 δ-Pu(100) 面, Pu 原子的间距取实验值, 表面上放置一个 CO<sub>2</sub> 分子, 即模型中共含有 16 个 Pu 原子和 1 个 CO<sub>2</sub> 分子, CO<sub>2</sub> 分子的覆盖度为 1/4 单分子层. 相邻层晶间的真空层厚度取 1.5 nm, 以确保相邻层晶间的相互作用足够小. 图 1 给出了 CO<sub>2</sub> 分子在 Pu(100) 面顶位(t), 桥位(b)和穴位(h)上, 以单体配体和双体配体方式垂直吸附的八种典型构型, 其中, 图 1(a)–(d) 为单体配体吸附方式, 图 1(e)–(h) 为双体配体吸附方式. 模型构型优化时 4 层 Pu 原子固定, 只优化被吸附的 CO<sub>2</sub> 分子.

所有结构优化在 SGI Altix 350 工作站完成, 使用 Cerius2 软件包中的 Dmol<sup>3</sup> 程序. 电子交换相关作用采用广义梯度近似中改进的 Perdew-Burke-Ernzerho(RPBE) 交换关联势描述; Pu 原子内层电子的相对论效应采用密度泛函理论半芯 势(semi-

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: mwmw@my-public.sc.cninfo.net

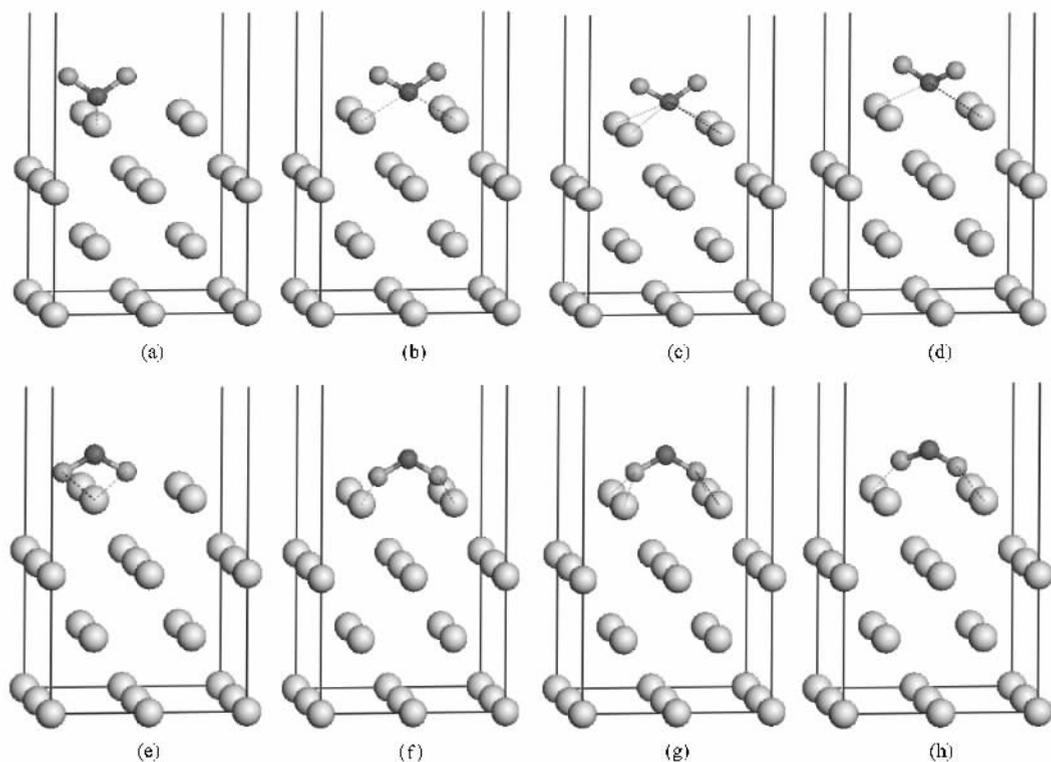


图1 CO<sub>2</sub> 在 Pt(100) 面上的吸附构型 (a) C1, (b) C202, (c) h-C404, (d) h-C402, (e) h-O2C1, (f) h-O2, (g) h-O4, (h) h-O2

core pseudopotential) 予以考虑, 价电子波函数采用双数值基加极化函数展开, 它相当于 Gauss 程序中的 6-31G\*\* 基组, 但其精度更高. C 和 O 原子采用全电子基组; 由于 Pt 是开壳层体系, 使用自旋非限制波函数求解 Kohn-Sham 方程; 布里渊区积分的 Monkhorst-Pack 网络参数设为  $4 \times 4 \times 1$ , 实空间截止半径为 0.50 nm, 结构优化以能量、位移和力收敛为判据, 收敛阈值分别为  $1 \times 10^{-5}$  a. u.,  $5 \times 10^{-4}$  nm 和  $2 \times 10^{-2}$  a. u./nm; 过渡态搜索采用一种将线性同步渡越/四级同步渡越算法和共轭梯度(CG)方法结合的方法. 这是较为有效的 LST/QST/CG 方法, 极大地简便了过渡态结构的搜索.

吸附能  $E_{\text{ads}}$  定义为吸附前后各物质总能量的变化, 其符号和大小可表示发生吸附的可能性和吸附强度.

$$E_{\text{ads}} = E(\text{CO}) + E(\text{Pt}(100)) - E(\text{CO/Pt}(100)),$$
 式中  $E(\text{CO}_2/\text{Pt}(100))$ ,  $E(\text{Pt}(100))$  和  $E(\text{CO}_2)$  分别表示吸附后 CO<sub>2</sub>/Pt(100) 体系的能量、吸附前 Pt(100) 表面和 CO<sub>2</sub> 分子的能量,  $E_{\text{ads}}$  的正值表示吸附体系的稳定性.

需要指出的是, 计算忽略了自旋-轨道耦合效应

和表面弛豫效应. 这不会影响本文的主要结论, 因为我们主要关注的化学吸附能和活化能与总能差值有关, 并且预计自旋-轨道耦合和表面弛豫对 Pt(100) 和 CO<sub>2</sub>/Pt(100) 体系总能的影响基本能够相互抵消. 此外, 在已报道的 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO 分子吸附研究中也均未考虑这两种效应, 因此这种处理便于在同一水平上比较不同活性气体吸附特性的异同.

## 3. 计算结果与讨论

### 3.1. 吸附构型和吸附能

表 1 给出了 CO<sub>2</sub>/Pt(100) 体系几何和能量参数的优化结果. 从表 1 还可以看出, 对于自由的 CO<sub>2</sub> 分子, 计算的 C—O 键的键长  $R_{\text{C-O}}$  为 0.1170 nm, 与实验值<sup>[10]</sup> (0.1162 nm) 符合较好. 在所有优化的吸附构型中, 吸附后 CO<sub>2</sub> 分子结构均发生弯曲, 键角  $\theta_{\text{O-C-O}}$  较气相 CO<sub>2</sub> 分子的键角减小, C—O 键长较气相 C—O 键长增大, 而 C—O 键长的增大预示 CO<sub>2</sub> 分子可能发生解离. 对于单体配体吸附方式, 除了顶位吸附方式外, 桥位和穴位的吸附能均明显大于 40

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明这三种吸附方式为强化学吸附.而对于双体配体吸附方式,虽然吸附后 C—O 键长增大,但  $E_{\text{ads}}$  较小(小于  $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),因此双体配体吸附方式不太可能发生.从吸附能上看,吸附最有利的 h—C4O4 方式中 C—O 键长  $R_{\text{C-O}}$  为  $0.1373\text{ nm}$ ,较气相分子的 C—O 键长  $R_{\text{C-O}}$  拉长了  $0.0202\text{ nm}$ .

表 1  $\text{CO}_2/\text{Pu}(100)$ 体系几何和能量参数的优化值

吸附构型	$R_{\text{C-O}}/\text{nm}$	$R_{\text{O-Ni}}/\text{nm}$	$R_{\text{C-Ni}}/\text{nm}$	$\theta_{\text{O-C-O}}/(\text{^\circ})$	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$
游离 $\text{CO}_2$	0.1170	—	—	180.00	—
t-C1	0.1221	0.3100	0.2514	145.97	0.02
b-C2O2	0.1270	0.2394	0.2443	130.37	1.22
h-C4O4	0.1373	0.2339	0.2496	120.47	1.48
h-C4O2	0.1282	0.2427	0.2770	124.07	1.09
t-O2C1	0.1289	0.2419	0.2769	121.71	-0.12
b-O2	0.1240	0.2489	0.3355	133.61	0.17
h-O4	0.1309	0.2485	0.3400	115.69	0.41
h-O2	0.1290	0.2317	0.3519	116.55	0.20

3.2. 布居分析和态密度分析

$\text{CO}_2$  在  $\text{Pu}(100)$ 面吸附后,必然伴随着电子在原子间的转移和电子结构的变化,因此通过原子布

居数和态密度的分析可以了解  $\text{CO}_2$  分子与表层  $\text{Pu}$  原子相互作用过程的电子转移、轨道杂化和键合特性等信息.图 2 和图 3 分别给出了  $\text{CO}_2$  在  $\text{Pu}(100)$ 面最有利分子吸附(h-C4O4)和解离吸附后  $\text{CO}_2$  分子和表层  $\text{Pu}$  原子的局域态密度(LDOS).为了对比说明,图 2 和图 3 中还给出了自由  $\text{CO}_2$  分子和净  $\text{Pu}$  表面的 LDOS.  $\text{CO}_2$  的第一电离能为  $13.79\text{ eV}$ ,电子亲和能为  $3.8\text{ eV}$ ,因此是一种弱电子给体和强的电子受体,其最高占据分子轨道为  $1\pi_g$  非键轨道,由 O 的  $2p_x, 2p_y$  轨道组成,最低未占据分子轨道为  $2\pi_u$  反键轨道,由 C 和 O 的  $2p_x, 2p_y$  轨道组成.由图 2 可见,  $\text{CO}_2$  吸附后的 LDOS 发生了明显变化,  $2\pi_u$  轨道(图 2A 峰)特征峰移至费米能级  $E_f$ ( $E_f = 0\text{ eV}$ )以下,显著分裂展宽,伴随着  $1\pi_g$  轨道(图 2B 峰)向低结合能端移动并展宽,说明  $2\pi_u$  被表层  $\text{Pu}$  原子转移的电子填充.由图 3 可见,吸附后  $\text{Pu}$  表层原子费米能级附近  $5f$  轨道特征峰的强度有所降低,说明  $5f$  轨道部分电子参与成键,  $5f$  电子的局域特性增强.比较图 2 和图 3 可见,在  $-4$ 到  $-5\text{ eV}$ 区间内,  $\text{CO}_2$  分子与  $\text{Pu}$  表层原子之间存在着弱的  $\text{Pu}(5f)\text{—Pu}(6d)\text{—CO}_2(2\pi_u)$  重叠杂化,显示出弱共价性.

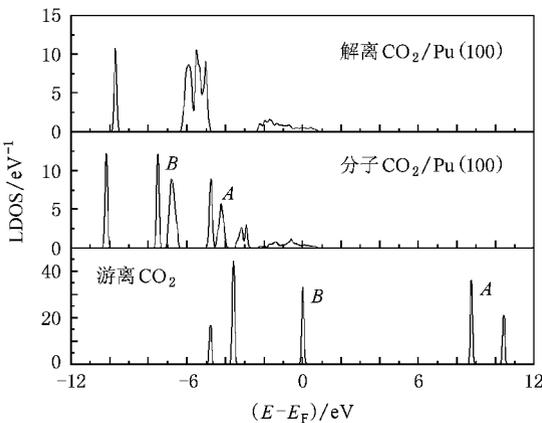


图 2 吸附前后  $\text{CO}_2$  分子的 LDOS

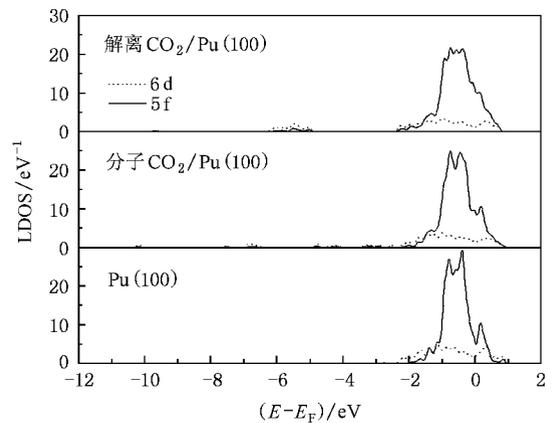


图 3 吸附前后  $\text{Pu}$  表层的 LDOS

表 2 吸附前后  $\text{CO}_2$  分子的净电荷(单位为  $e$ )

	游离	t-C1	b-C2O2	h-C4O4	h-C4O2	t-O2C1	b-O2	h-O4	h-O2
$2 \times q_o$	-0.580	-0.736	-0.868	-1.068	-0.874	-0.966	-0.862	-1.124	-1.014
$q_c$	0.580	0.395	0.380	0.279	0.275	0.283	0.368	0.266	0.252
$q_{\text{total}}$	0.000	-0.341	-0.488	-0.789	-0.599	-0.683	-0.494	-0.858	-0.762

表 2 给出了 CO<sub>2</sub> 分子吸附前后的净电荷.由表 2 可见,吸附后的 CO<sub>2</sub> 分子不同程度地带上负电荷,表明电子从表层 Pu 原子转移到了 CO<sub>2</sub> 分子上. b-C2O2, h-C4O2 和 h-C4O4 三种化学吸附方式中的 CO<sub>2</sub> 的净电荷分别为  $-0.488e$ ,  $-0.599e$  和  $-0.789e$ ,说明化学吸附的 CO<sub>2</sub> 可描述为弯曲的 CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>.关于 CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> 物种的实验确认尚未见报道,但 CO<sub>2</sub> 在许多金属表面吸附的实验和理论研究均表明在 CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup> 是 CO<sub>2</sub> 吸附活化的重要中间物种<sup>[11,12]</sup>.原子电荷布居数和态密度的分析结果说明,当 CO<sub>2</sub> 分子吸附在 Pu(100)面时,表层 Pu 原子价轨道上的电子转移到 CO<sub>2</sub> 分子的 2π<sub>u</sub> 轨道上,CO<sub>2</sub> 分子带上负电荷,导致分子结构发生弯曲,并且伴随着 C—O 键强度被削弱,C—O 键增大;CO<sub>2</sub> 分子与 Pu 表面相互作用的本质主要是 CO<sub>2</sub> 分子的杂化轨道 2π<sub>u</sub> 与 Pu5f, Pu6d, Pu7s 轨道通过强电子转移和弱重叠杂化的方式相互作用而生成了新的化学键.

### 3.3. 解离过渡态和解离能垒

计算表明 CO<sub>2</sub> 以 h-C4O4 构型吸附时最稳定且 C—O 键被削弱的程度最大,易于断裂和离解,因此研究了该吸附构型下 CO<sub>2</sub> 的解离 CO<sub>2</sub> → CO + O. “LST/QST/CG”方法搜索过渡态首先需要确定终态的结构,根据前期的研究结果<sup>[8]</sup>,CO 在 Pu(100)面最稳定的吸附构型为穴位倾斜,孤立 O 原子在 Pu(100)面上吸附构型为穴位吸附,为此将 CO 分子和 O 原子分别置于 Pu(100)面相邻的穴位进行结构优化.优化的终态(图 4)中 CO 分子的 C—O 键长为 0.1366 nm, C—Pu 键长分别为 0.2507 和 0.2328 nm, O—Pu 键长为 0.2361 nm, CO 分子与 Pu(100)面法向夹角为

50.18°.解离 O 原子的 O—Pu 键长为 0.2281 nm.终态中 CO 的净电荷为  $-0.512e$ , O 的净电荷为  $-0.693e$ ,总净电荷为  $-1.205e$ ,解离吸附能为 2.65 eV.与孤立的 CO 分子和 O 原子吸附比较可知,终态几何构型参数和净电荷的优化值均与孤立的 CO 分子和 O 原子的优化值接近,说明解离产物之间的相互作用较弱.与 CO<sub>2</sub> 分子吸附比较可见,解离吸附时费米能级附近 5f 轨道特征峰的强度进一步降低(图 3),说明有更多的 5f 轨道电子参与成键;此外,终态的总净电荷更负,预示解离产物 CO + O 与 Pu 表层的相互作用更强,因此解离吸附能明显增大.

如图 4 所示,搜索得到的过渡态中 CO 分子的键长为 0.1340 nm, C—Pu 键长分别为 0.2472 和 0.2387 nm, O—Pu 键长为 0.2420 nm, CO 分子与 Pu(100)面法向夹角为 45.66°.近桥位的解离 O 与 Pu 的键长为 0.2169 nm,接近于独立 O 原子在桥位的优化值(0.2100 nm),解离 O 与 C 的距离为 0.2016 nm,说明解离端的 C—O 键已经断裂,解离 O 化学吸附于 Pu 表面,与 Pu 原子形成强的相互作用.过渡态中 CO 的净电荷为  $-0.365e$ , O 的净电荷为  $-0.565e$ ,总净电荷为  $-0.930e$ ,表明在解离过程中,更多的电子转移到 CO<sub>2</sub> 分子中,使得解离端的 C—O 键活化和断裂.由初态和过渡态的能差计算的解离能垒为 0.66 eV(63.85 kJ/mol),说明 CO<sub>2</sub> 分子的解离需要一定热激活条件.同时,解离产物 CO 在 Pu(100)面继续解离 CO → C + O 的能垒很小(0.28 eV<sup>[8]</sup>),说明 CO 易于进一步解离为 C 和 O 原子,亦即在低覆盖度和一定温度条件下,CO<sub>2</sub> 分子在 Pu(100)面发生完全解离,解离反应 CO<sub>2</sub> → CO + O 为速率控制步骤.

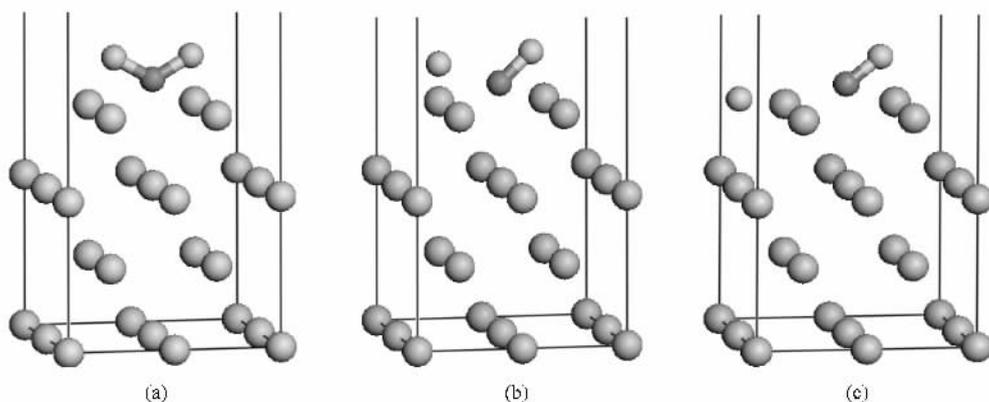


图 4 Pu(100)面上 CO<sub>2</sub> → CO + O 解离过程的初态、过渡态和终态 (a)初态,(b)过渡态,(c)终态

### 3.4. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 在 Pu 表面吸附的比较

了解 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 四种活性气体在 Pu 表面吸附的异同可为 Pu 与环境气氛初期作用机理的探讨提供理论参考. 为此, 本文从吸附类型和结构、

键合特性、吸附强度、活化和解离程度等方面对它们在 Pu(100)面的吸附进行了比较. 表 3 给出了 Pu(100)面最有利吸附 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 的吸附类型、几何构型、净电荷、键合方式、解离能垒和吸附能.

由表 3 可见, 300 K 下 H<sub>2</sub> 在 Pu(100)面吸附时几乎

表 3 Pu(100)面吸附 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 的吸附类型和参数

	吸附类型	几何构型	R/nm	q/e	键合方式	$\Delta E_{\text{diss}}/\text{eV}$	$E_{\text{ads}}(\text{分子})/\text{eV}$	$E_{\text{ads}}(\text{解离})/\text{eV}$
H <sub>2</sub> <sup>[5]</sup>	物理吸附	中心垂直	0.0738	-0.05	范德瓦耳斯相互作用	0.78	0.150	1.03
O <sub>2</sub> <sup>[4]</sup>	化学吸附	中心水平	0.4290	-1.29	主要是离子键	—	—	8.24
CO <sup>[8]</sup>	化学吸附	中心倾斜	0.1137	-0.46	主要是离子键	0.28	1.37	3.16
CO <sub>2</sub>	化学吸附	中心垂直	0.1373	-0.79	主要是离子键	0.66	1.48	2.65 (CO <sub>2</sub> → CO + O) 4.44 (CO <sub>2</sub> → C + O + O)

没有电子转移和化学键生成, H—H 键长几乎未发生变化且吸附能很小, 因此是靠范德瓦耳斯相互作用的物理吸附; 而 O<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub> 均与 Pu 表面存在较多的电子得失, O—O 断裂, C—O 键长明显增大且吸附能较大, 因此主要通过离子键与 Pu 表面作用形成强化学吸附, 其中 O<sub>2</sub> 为不需要活化的解离性吸附, 吸附能最大, 而 CO 和 CO<sub>2</sub> 为分子吸附, 吸附能相近, 但 CO 的解离能垒很小, 易于解离, 因此从能量上看, 较低温度下四种气体在 Pu 表面的吸附强度(吸附倾向)顺序依次为 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. 另一方面, 在较高温度下, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 倾向于被热激活而发生解离性吸附, 因此从解离能量上看( CO<sub>2</sub> 完全解离), 四种气体在 Pu 表面的吸附强度(吸附倾向)顺序依次为 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>. 以上结果说明, Pu 在环境气氛中最易与 O<sub>2</sub> 发生相互作用而最不易与 H<sub>2</sub> 发生相互作用, 与 CO 和 CO<sub>2</sub> 发生相互作用的强弱顺序则依赖

于温度条件.

## 4. 结 论

CO<sub>2</sub>/Pu(100)体系密度泛函理论研究结果表明: CO<sub>2</sub> 以 h-C4O4 构型吸附最为有利, 吸附能为 1.48 eV, 属强化学吸附, 吸附后的 CO<sub>2</sub> 可描述为弯曲的 CO<sub>2</sub><sup>δ-</sup>物种. CO<sub>2</sub> 与 Pu 表面相互作用的本质主要是 CO<sub>2</sub> 分子的杂化轨道 2π<sub>g</sub> 与 Pu5f, Pu6d, Pu7s 轨道通过强电子转移和弱重叠杂化的方式相互作用而生成了新的化学键. CO<sub>2</sub> → CO + O 解离反应能垒为 0.66 eV, 解离吸附能为 2.65 eV, 因此在一定热激活条件下, CO<sub>2</sub> 分子倾向于发生解离性吸附, 并易于进一步完全解离为 C 和 O 原子. 比较的四种活性气体吸附体系中, 较低温度下的吸附强度顺序依次为 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, 较高温度下的吸附强度顺序依次为 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>.

- [1] Eriksson O, Cox L E 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4590  
 [2] Huda M N, Ray A K 2004 *Eur. Phys. J. B* **40** 337  
 [3] Huda M N, Ray A K 2004 *Physica B* **352** 5  
 [4] Huda M N, Ray A K 2005 *Eur. Phys. J. B* **43** 131  
 [5] Huda M N, Ray A K 2005 *Physica B* **366** 95  
 [6] Atta-Fynn R, Ray A K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195112  
 [7] Atta-Fynn R, Ray A K 2007 *Physica B* **400** 307  
 [8] Luo W H, Meng D Q, Li G, Chen H C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 160 (in Chinese) [罗文华, 蒙大桥, 李 赣, 陈虎翅 2008 物理

学报 **57** 160]

- [9] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508  
 [10] Herzberg G 1966 *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (New York: Van Nostrand)  
 [11] Li H S, Zhong S H 2001 *Nat. Gas Chem. Indus.* **1** 39 (in Chinese) [黎汉生, 钟顺和 2001 天然气化工 **1** 39]  
 [12] Wang J W, Zhong S H 1998 *Prog. Chem.* **10** 374 (in Chinese) [王建伟, 钟顺和 1998 化学进展 **10** 374]

# Density functional study of CO<sub>2</sub> adsorption on Pt(100) surface

Meng Da-Qiao Luo Wen-Hua<sup>†</sup> Li Gan Chen Hu-Chi

( National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry , Mianyang 621907 , China )

( Received 6 November 2008 ; revised manuscript received 30 December 2008 )

## Abstract

The adsorption of CO<sub>2</sub> on Pt(100) surface has been studied with periodic slab model by revised Perdew-Burke-Ernzerh approximation within the framework of density functional theory. The optimized results of adsorption energies and geometrical structures show that the H-C4O4-type adsorption is optimum adsorption mode with adsorption energy of 1.48 eV. The atomic population and density of states analysis indicate that the interaction between Pt atom and CO<sub>2</sub> molecule results mainly from strong electron transfer and weak overlap-hybridization between molecular orbital  $2\pi_u$  of CO<sub>2</sub> molecule and Pt5f, Pt6d and Pt7s orbitals of surface Pt atom. The calculated activation barrier and adsorption energy CO<sub>2</sub> → CO + O dissociative reaction are 0.66 and 2.65 eV, respectively, which indicates the dissociative adsorption of CO<sub>2</sub> on Pt(100) surface is favorable under the certain heat activation condition. The comparison of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> adsorption on Pt(100) surface indicates the adsorption strength follows the ordering : O<sub>2</sub> , CO , CO<sub>2</sub> , H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> , CO<sub>2</sub> , CO , H<sub>2</sub> at lower and higher temperature, respectively.

**Keywords** : density functional theory , Pt(100) surface , carbon dioxide , adsorption and dissociation

**PACC** : 3450D , 7115M , 6845D , 7320A

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : mwmw@my-public.sc.cninfo.net