استخدام ميكانيكا الكم لدراسة امتزاز جزئيات النيتروجين فيزيائياً على سطح MgO(001)

*فاطمة عمر بن جهان[1] و عبد الوهاب خليل الصلابي[2]**
1-جامعة مصراتة، كلية التربية، قسم الفيزياء، مصراتة - ليبيا
2-جامعة مصراتة، كلية العلوم، قسم الفيزياء، مصراتة - ليبيا
sallabiabdulwahab@gmail.com

المخلص

تم تعيين الإهتزازات الديناميكية للتراكيب $R33.7^\circ(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$, $R36.9^\circ(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$، و $c(2\times2)$ التي تكونها جزيئات النيتروجين الممتزة فيزيائياً على سطح MgO(001), باستخدام الطريقة الكمية DFT عند مستوى الحساب B3LYP/6-31G(d), وقد تم الحصول على نمط عمودي لـ N_2 في التركيب $R33.7^\circ(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ بطاقة اهتزاز 6.40 meV, ونمط عمودي لـ N_2 في التركيب $R36.9^\circ(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$ بطاقة اهتزاز 6.49 meV, ونمط عمودي لـ N_2 في التركيب $c(2\times2)$ بطاقة اهتزاز 7.49 meV , وعدد اثنين من الأنماط ذات الطاقة الأقل تصنف بأنها الاهتزازات الموازية للسطح.

الكلمات المفتاحية:جزئيات النيتروجين, طريقة ال DFT , الترددات الإهتزازية, الامتزاز.

Submission date: 29-7-2023, Acceptance date: 16-8-2023, publishing date: 26-8-2023

المقدمة

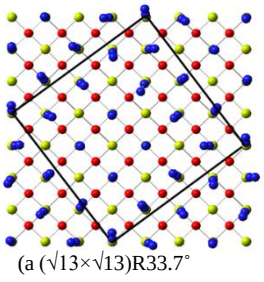
بدأت دراسة تراكيب جزيئات النيتروجين N_2 على الأسطح الأيونية في تسعينات القرن الماضي، وذلك للتعرف على أنواع التراكيب المختلفة التي تكونها الجزيئات على هذه الأسطح. حيث كانت دراسة تراكيب واستقرار جزيئات النيتروجين على سطح أكسيد الماغنيسيوم N_2/MgO(001) موضوعاً لدراسات تجريبية ونظرية مختلفة [3,2,1]. حيث بينت الدراسات التجريبية باستخدام تشتت ذرات الهيليوم[3]HAS، وتشتت النيترونات ذات الطاقة المنخفضة[2] أن جزيئات النيتروجين تشكل تراكيب مرتبة على سطح أكسيد الماغنيسيوم, و أيضا تم دراسة هذا النظام نظرياً باستخدام طرق المحاكاة مونتي كارلو[1](MC).

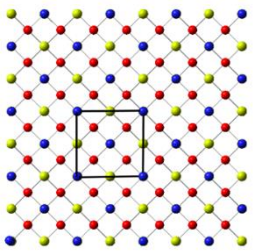
تمّ دراسة تراكيب وأطياف ديناميكية الطبقة الأحادية من جزيئات النيتروجين N_2الممتزة فيزيائياً على سطح أكسيد الماغنيسيوم MgO(001) بواسطة تشتت ذرات الهيليوم [3]HAS[عند درجات الحرارة المنخفضة حيث بينت، وفي توافق مع نتائج تجارب تشتت النيترونات ذات الطاقة المنخفضة[2]، أن جزيئات النيتروجين الممتزة على السطح و بتغطية 70% تُكون عند درجات حرارة أعلى من 11 كلفن التركيب المرتب $R33.7^\circ(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$, وقد وجد ايضاً أن التركيب $R33.7^\circ(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$, يحدث له انتقال في الطور عند درجة حرارة 20 كلفن إلى تركيب اخر يختلف عن التركيب $R33.7^\circ(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$, في التغطية وفي مواضع الجزئيات واتجاه محورها و وحدة الخلية. كما بينت تجارب HAS أن هذا التركيب الجديد له أطياف تختلف عن التركيب السابق. في دراسة متزامنة مع تجارب تشتت ذرات الهيليوم [3]HAS بينت المحاكاة بطريقة مونتي كارلو أن التركيب الجديد يكون له الشبيكة $R36.9^\circ(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$, أيضا في هذه الدراسة تم حساب منحنيات التشتت والترددات الاهتزازية لتراكيب الجزيئات N_2 على سطح أكسيد الماغنيسيوم، حيث تم تعيين أطياف جزيئات النيتروجين الممتزة على سطح أكسيد الماغنيسيوم وقد وجد أنها تتكون من أنماط عمودية طاقتها تتراوح بين meV(8.5 -6.7), وعدد من الأطياف ذات الطاقة الأقل تصنف بأنها الاهتزازات الموازية للسطح. ومن أجل الحصول على تفاصيل أكثر عن تراكيبجزيئات النيتروجين على سطح أكسيد الماغنيسيوم عند درجات الحرارة المنخفضة، تم دراسة هذا النظام N_2/MgO(001) نظرياً باستخدام طريقة المحاكاة مونتي كارلو [1](MC) التي أجريت في مدي درجات الحرارة من 1 إلى 60 كلفن. حيث تم معرفة مواضع استقرار واتجاه محاور جزيئات N_2 في التركيب $R33.7^\circ(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$، بينت نتائج هذه الدراسة أن هذا التركيب يكون مستقراً عند درجات حرارة أقل من 12 كلفن بتغطية 70% على السطح، وهذا على اتفاق مع النتائج التجريبية [3]HAS، وعندما ترتفع درجة الحرارة إلى 20 كلفن ينتقل التركيب $R33.7^\circ(13\sqrt{}\times13)$طورياً إلى التركيب الأقل كثافة $R36.9^\circ(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$، هذا التركيب يكون مستقر عند درجات حرارة أقل من 25 كلفن وبتغطية 64%. وقد توقعت هذه الدراسة انه عند زياده درجة الحرارة إلى أعلى من 25 كلفن تحدث سلسة من الانتقالات الطورية إلى تراكيب أخري مختلفة النسق والكثافة وتوقعت أن هذه السلسلة من الانتقالات يمكن أن تكون مثالاً تجريبياً لنظرية Devil's stair cases. بالإضافة إلى العمل التجريبي والمحاكاة بطريقة مونتي كارلو تم أيضا استخدام "نظرية دالية الكثافة "DFTوهي من الطرق الكمية، وذلك للحصول علي معلومات عن تراكيب واستقرار واهتزاز الجزيئات الممتزة فيزيائياً على الأسطح الأيونية لأنظمة مشابهة لنظام N_2/MgO(001) ومن هذه الأنظمة نظام[4]H_2/MgO(001)، ونظام [5]Co/MgO(001).

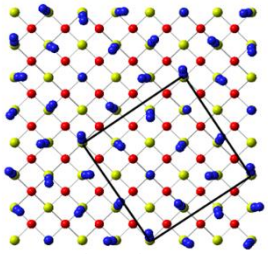
في هذه الورقة البحثية سنستخدم الطريقة الكمية "نظرية دالية الكثافة الإلكترونية" DFTعند مستوي الحساب-B3LYP/6 31G(d)، لحساب التردد الاهتزازي للجزئيات النيتروجين الممتزة على سطح أكسيد الماغنسيوم في حالة جزي وحيد و في حالات التغطية التي يكون فيها النيتروجين تركيبات مستقرة والتي تمّ نشر تفاصيلها التركيبية في المراجع المنشورة[1], أي أننا سنقوم بحساب الترددات لجزئيات النيتروجين الممتزة على سطح أكسيد الماغنسيوم كدالة في التغطية (الضغط), ومقارنة النتائج مع النتائج العملية المنشورة باستخدام استخدام تشتت ذرات الهيليوم [3]HAS.

طريقة المحاكاة المستخدمة

في هذه الدراسة تم استخدام الطريقة الكمية" نظرية دالية الكثافة الإلكترونية" DFT عند مستوى الحساب B3LYP/6-31G(d)والإستعانة ببرنامج Gaussian09. تعتبر طريقة B3LYP[6]من أكثر الطرق الكمية استخداما في الحسابات وتعطي نتائج جيدة لتراكيب الجزيئات الممتزه على الأسطح الأيونية وطاقات الإمتزاز[6,7]. أما 6-31G(d)هي المجموعة الأساسية المستخدمة لكل ذرات النظام (N-Mg-O) وهي من المجموعات الأساسية الشائعة جداً لإجراء العمليات الحسابية للأنظمة الصلبة والتي تم استخدامها في هذا البحث.تم أخد مواضع جزيئات النيتروجين وأيونات سطح أكسيد الماغنيسيوم من التراكيب السابقة المنشورة لنظام N_2/MgO(001) باستخدام طريقة المحاكاة مونتي كارلو(MC)[1]. الشكل رقم (1) يوضح النماذج التركيبية لجزيئات النيتروجين على سطح MgO(001).
a)التركيب° $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R33.7,
b)التركيب° $(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$R33.9, c)التركيب (2×2)c.





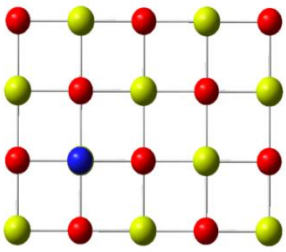


الشكل(1) النماذج التركيبية لجزيئات النيتروجين على سطح MgO(001)[1]حيث توضح الكرات ● ذرتي النيتروجين المكونة للجزي بينما الكراتأيونات الاكسجين السالبة والكرات ● أيوناتالماغنيسيوم الموجبة a) التركيب° $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R33.7,
b) التركيب° $(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$R33.9, c)التركيب c(2×2).

نتائج المحاكاة

1- نتائج حساب الترددات والأنماط الاهتزازية لجزيء N_2الممتز على سطح MgO(001).

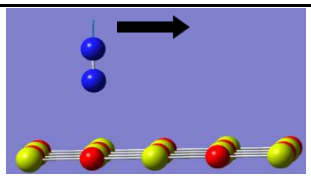
وُضع جزيء النيتروجين فوق سطح MgO(001) بحيث يقع مركز كتلة الجزيء فوق أيون الماغنيسيوم الموجب Mg^{+2} عند زاوية قطبيةθ=0° وموازيا للمحور z كما موضح في الشكل(2), وعند مسافة الاتزانالتي يكون فيها الجزيء أكثر استقرار. وحساب الأنماط والترددات الاهتزازية لجزيء النيتروجين الممتز على سطح أكسيد الماغنيسيومباستخدام طريقة- DFT .الجدول(1) يحتوي على نتائج الأنماط والترددات الإهتزازية لجزيء ممتز على سطح MgO(001).

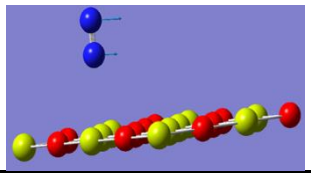


الشكل (2):وضع جزيء النيتروجين الممتز المعزول على سطح أكسيد الماغنيسيوم(MgO(001.

الجدول(1) الأنماط الاهتزازية وقيم الترددات Freq(meV) لجزيء نيتروجين ممتز عموديθ=0° على سطح MgO(001) باستخدام الطريقة الكميةDFT.1- نمط اهتزازي عمودي قيمة تردده 7.59meV يطلق علية بالنمط الاهتزازي رقم واحد. 2- نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 4.78meVويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثانيالموازي للسطح. 3-نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 4.90meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثالث الموازي للسطح.

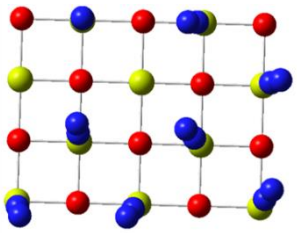
	Vibrational mode		Freq (meV)
1	Perpendicular (Translation)		7.59
2 3	Parallel (Translation)		4.784.9 0





2-نتائج حساب الترددات الإهتزازية للتركيب $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R33.7°على سطح MgO(001)

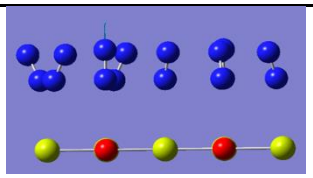
تم اختيار جزيء واحد عمودي من وحدة الخلية للتركيب$(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R33.7° الموضح في الشكل(3)، وحساب ترددات وأنماط الاهتزاز لجزيء النيتروجين في وحدة الخلية، باستخدام الطريقة الكميةDFT, الجدول(2) يحتوي على نتائج الأنماط والترددات الاهتزازية للتركيب $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R33.7°.

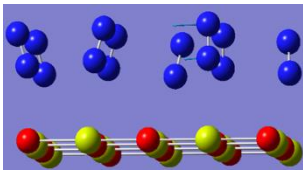


الشكل(3): وحدة الخلية للتركيب $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$R33.7° على سطح MgO(001).

الجدول(2) الأنماط الاهتزازية وقيم الترددات Freq(meV) لجزيء نيتروجين عمودي$\theta=0^o$ في التركيب R33.7° $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ على سطح MgO(001), باستخدام الطريقة الكمية DFT.1- نمط اهتزازي عمودي قيمة تردده 6.40meV يطلق علية بالنمط الاهتزازي رقم واحد. 2- نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 5.39meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثانيالموازي للسطح. 3-نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 3.02meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثالث الموازي للسطح.

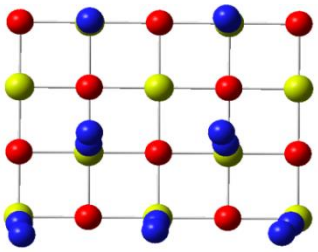
	Vibrational mode		Freq (meV)
1	Perpendicular (Translation)		6.40
2	Parallel (Translation)		5.39
3			3.02





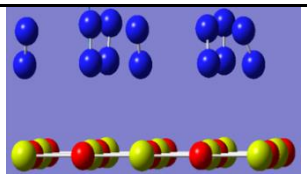
3- نتائج حساب الترددات الإهتزازية للتركيب $(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$R36.9°على سطح MgO(001).

تم اختيار جزيء واحد عمودي من وحدة الخلية للتركيب R36.9°$(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$الموضح في الشكل(4)، وحساب ترددات وأنماط الاهتزاز لجزيء النيتروجين في وحدة الخلية، باستخدام الطريقة الكميةDFT, الجدول(3) يحتوي على نتائج الأنماط والترددات الاهتزازية للتركيب°R36.9 $(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$.

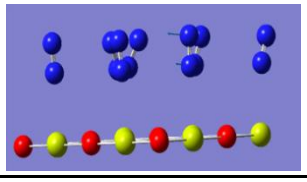


الشكل(4):وحدة الخلية للتركيب°R36.9 $(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$على سطح MgO(001).

الجدول(3) الأنماط الاهتزازية وقيم الترددات Freq(meV) لجزيء نيتروجين عمودي$\theta=0^o$ في التركيب R33.7° $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ على سطح MgO(001), باستخدام الطريقة الكمية DFT.1- نمط اهتزازي عمودي قيمة تردده 6.49meV يطلق علية بالنمط الاهتزازي رقم واحد. 2- نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 5.00meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثانيالموازي للسطح. 3- نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 3.22meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثالث الموازي للسطح.

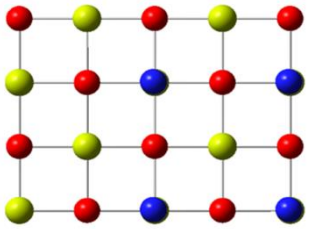


	Vibrational mode		Freq (meV)
1	Perpendicular (Translation)		6.49
2	Parallel (Translation)		5.00
3			3.22



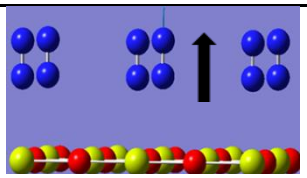
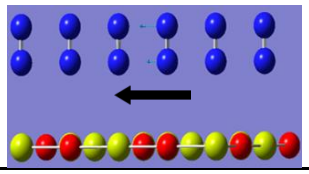
4- نتائج حساب الترددات الإهتزازية للتركيب c(2×2) على سطح MgO(001).

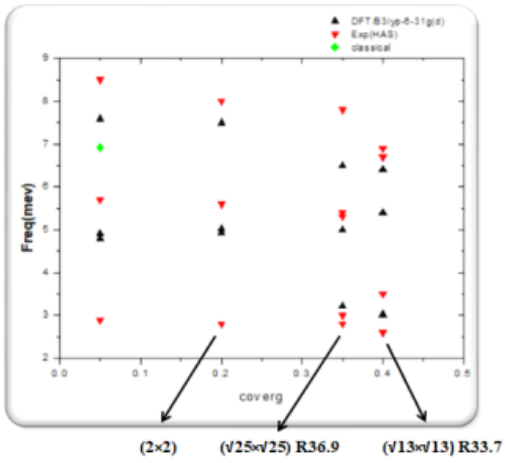
تم اختيار جزيء واحد عمودي من وحدة الخلية للتركيب c(2×2)الموضح في الشكل(5)، وحساب ترددات وأنماط الاهتزاز لجزيء النيتروجين في وحدة الخلية، باستخدام الطريقة الكميةDFT, الجدول(4) يحتوي على نتائج الأنماط والترددات الاهتزازية للتركيب°R36.9$(\sqrt{25}\times\sqrt{25})$.



الشكل(5): وحدة الخلية للتركيب c(2×2) على سطح MgO(001)

الجدول(4) الأنماط الاهتزازية وقيم الترددات Freq(meV) لجزيء نيتروجين عمودي θ=0º في التركيب **c(2×2)** على سطح MgO(001), باستخدام الطريقة الكمية DFT.1- نمط اهتزازي عمودي قيمة تردده 7.49meV يطلق علية بالنمط الاهتزازي رقم واحد. 2- نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 5.02meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثانيالموازي للسطح. 3- نمط اهتزازي أقل من تردد العمودي قيمة تردده 4.92meV ويطلق علية بالنمط الاهتزازي الثالث الموازي للسطح.

	Vibrational mode		Freq meV
1	Perpendicular (Translation)		7.49
2	Parallel (Translation)		5.02
3			4.92



الشكل (6) يبين العلاقة بين التردد والتغطية للتراكيب المختلفة (جزيء نيتروجين ممتز على سطح MgO(001), التركيب (√25×√25) R36.9°, التركيب (√13×√13) R33.7° والتركيب c(2×2) على سطح MgO (001). باستخدام طرق الكمية DFT وعند مستوي الحساب B3LYP-6-31G(d)، والمقارنة بالدراسة التجريبية بإستخدام تشتت ذرات الهيليوم HAS[3].

الجدول(5) يبين مقارنة قيم الترددات وأنماط الإهتزاز التراكيب (√13×√13) R33.7º والتركيب (√25×√25) R33.9º والتركيب c(2×2) علي سطح MgO (001) وجزيء نيتروجين واحد علي سطح MgO(001) باستخدام طريقة DFT والمقارنة بالدراسة التجريبية بإستخدام تشتت ذرات الهيليوم HAS[3].

Vibrational Mode		**(√13×√13) R33.7°**	**(√25×√25)R33.9º**	**c(2×2)**	**Singl Molecule**	**Experimental results HAS[3]**
		Freq (meV)	**Freq (meV)**	**Freq (meV)**	**Freq (meV)**	**Freq (meV)**
1	Perpendicular (Translation)	6.40	6.49	7.49	7.59	**8.5- 6.7**
2	Parallel	3.02	3.22	4.92	4.78	**3 - 5.7**
3	(Translation)	5.39	5.00	5.02	4.90	

المناقشة

تم تعيين الترددات وأنماط الإهتزاز لجزئيات النيتروجين الممتزه على سطح أكسيد الماغنسيوم كدالة في التغطية (الضغط) عند تراكيب مختلفة (جزيء نيتروجين ممتز على سطح MgO(001)التركيب °R33.7 (√13×√13), التركيب°R36.9 (√25×√25), والتركيب c(2×2) على سطح(001) MgO, وذلك باستخدام طرق DFT عند مستوى الحساب B3LYP/6-31G(d) ومن هذه النتائج تبين لنا أن:

1- قيمة الترددتالإهتزازية تقل كلما زادت عدد الجزيئات (التغطية) على السطح ومن هذا يتضح لنا أن تغير الطور كدالة في التغطية يوصف أيضا بنظرية Devil's stair cases.
2- نتائج هذه الدراسة كانت متوافقة مع النتائج التجريبية المنشورة بإستخدام تشتت ذرات الهيليوم(HAS). حيث أعطت نتائج هذه الدراسة تفصيلا أكثر وضوحاً للأنماط الإهتزازية وتعيين اتجاهاتها.

المراجع

[1] Abdulwahab K. Sallabi, (2002) "Computer Simulations of the Structure, Stability and Phase Transitions of Diatomic Molecules Physisorbed on Ionic Surfaces: the Co/MgO(001), N_2/MgO(001), N_2/NaCl(001) systems", Concordia University, Canada. Published.

[2] M. Trabelsi, J. P. Coulomb, D. Degenhardt, H. Lauter,*Surf. Sci*. **377** (1997) 38.

[3]F. Trager, (2002),"StreuexperimentemitWasserstoff- und HeliumstrahlenzurUntersuchung der Wechselwirkung von H_2, N_2 und C2H2 mit den(001)-Oberflächen von LiF, NaCl, KCl und MgO, Dissertation universitätGÖttingen.

[4] Yue-Hong Yin,Hong-Shan Chen,Computational and Theoretical Chemistry, **1081** (2016) 1.

[5]J. Maul, G.Spoto, L. Mino, A. Erba, *Phys. Chem*. Chem. Phys. **21**(2019)26279.

[6] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chys. Phys*. *Lett*. **157** (1989) 200.

[7] D. Sholl, J. Steckel, (2009), "Density Functional Theory A Practical Introduction", JohnWiley and Sons, Inc.

Quantum Mechanics to Study the Nitrogen Molecules Physisorbed on MgO(001) Surface

Fatma Omar Ben Jahan[1] and Abdulwahab K. Sallabi[2,]*
[1]Physics Department, Faculty of Education, Misurata University, Libya
[2]Physics Department, Faculty of Science, Misurata University, Libya
*Corresponding Author: sallabiabdulwahab@gmail.com

Abstract

Density functional theory method [DFT(B3LYP/6-31G(d))] is used to calculate the dynamical vibrations of (√13×√13)R33.7˚, (√25×√25)R36.9˚, and c(2×2) structures of physisorbed N_2 on the MgO(001) surface. It is found that N_2 in these structures have one perpendicular mode with respect to the surface at 6.40 meV, 6.49 meV and 7.49 meV respectively. It is found that there are two modes at lower energy which assigned to the parallel vibrations.

Keywords: Nitrogen molecules, MgO(001), DFT, Vibrations, Physical adsorption