

## محاكاة طيف الأشعة تحت الحمراء المستقطبة لطبقات من جزيئات الأستيلين المتميزة فيزيائياً على سطح KCl(001)

حنان سليمان الدرويش<sup>1</sup> وصفيّة السنوسي عامر<sup>2</sup> وعبدالوهاب خليل الصلابي<sup>3</sup>  
قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة مصراتة

Correspondance: [hanansu2010@gmail.com](mailto:hanansu2010@gmail.com)<sup>1</sup>  
[s.amer@sci.misuratau.edu.ly](mailto:s.amer@sci.misuratau.edu.ly)<sup>2</sup>  
[sallabiabduwahab@yahoo.ca](mailto:sallabiabduwahab@yahoo.ca)<sup>3</sup>

### المخلص :

أطياف الأشعة تحت الحمراء المستقطبة حسبت باستخدام طريقة DFT لطبقة وعدة طبقات من جزيئات الأستيلين المتميزة فيزيائياً على سطح KCl(001) وبالنسق  $45^\circ (R45 \times \sqrt{2})$  وكانت النتائج داعمة لنتائج PIRS التجريبية المنشورة وقد تم الحصول على تفاصيل أكثر لأنماط الاهتزاز و متجهات إزاحتها.

**Keywords:** : Acetylene(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), KCl(001), DFT calculations, Vibration frequencies, IR spectra.

### المقدمة

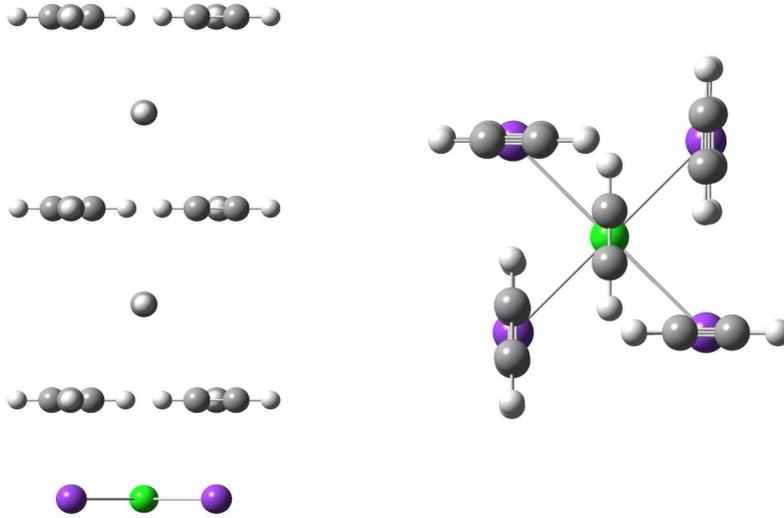
تمت دراسة تراكيب جزيئات الأستيلين C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> المتميزة فيزيائياً على سطح كلوريد البوتاسيوم KCl (001) تجريبياً بواسطة استخدام تشتت ذرات الهليوم (HAS) [1,2]، حيود الإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة (LEED) [3] و تقنية الأشعة تحت الحمراء المستقطبة PIRS [3]. ومن أجل الحصول على تفاصيل أكثر عن هذه التراكيب فقد تمت أيضاً دراسة هذه التراكيب نظرياً وبالتزامن مع الدراسات التجريبية السابقة الذكر بواسطة طريقة ديناميكا الجزيئات (Molecular Dynamics) [1] وكذلك طريقة (Semi-Empirical potential) [2] كما تمت دراسة تراكيب نظام C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/KCl(001) باستخدام طريقة المونتي كارلو [4]. هناك اهتمام بحثي وصناعي بهذا النظام وبأنظمة مشابهة له كنظام (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NaCl(001)) [5] و (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/TiC(001)) [6] و (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Graphene) [7] وهي أنظمة بسيطة سهلة النمذجة وتمكننا مثلاً من تطوير النظريات الأساسية لتصميم ونهية المحفزات بالإضافة إلى معرفة التركيبات النانوية للجزيئات. النتائج التجريبية لهذه الطرق اتفقت على أن جزيئات الأستيلين تمتاز فيزيائياً على سطح كلوريد البوتاسيوم وتشكل طبقة أو العديد من الطبقات، كل طبقة تشكل تركيباً منتظماً على النسق  $45^\circ (R45 \times \sqrt{2})$  بحيث تحتوي كل وحدة خلية للجزيئات المتميزة اثنان من جزيئات الأستيلين محاورهما متعامدة مع بعضهما البعض على شكل حرف T وتكون محاور الجزيئات موازية لسطح KCl(001). رغم هذا الاتفاق بين نتائج هذه الطرق التجريبية إلا أنها اختلفت نتائجها فيما يخص تفاصيل ترتيب نسق الطبقات عمودياً حيث بينت نتائج PIRS [3] أن الطبقات المتعددة تكون مرتبة عمودياً بشكل يختلف عن ترتيب بلورة الأستيلين الصلب وتكون على سبيل المثال على الشكل (A&B...) بينما بينت نتائج LEED [3] و HAS [2] أن طبقات الأستيلين المتميزة تكون مرتبة عمودياً بترتيب مماثل لترتيب بلورة الأستيلين الصلب [8,9] وتكون مثلاً على الشكل (A&A...).

الدراسات النظرية المنشورة [2,3] أيدت نتائج الطرق التجريبية فيما يخص تركيب الطبقة الأحادية لكن لم تتناول هذه الدراسات النظرية حسابات PIRS وتوكلها فيما يخص الطبقات المتعددة. في هذه الورقة البحثية سنستخدم طريقة Density functional theory (DFT) لمحاكاة أطياف الأشعة تحت الحمراء المستقطبة لجزيئات C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> على سطح KCl واختبار تفاصيل النتائج التجريبية المنشورة.

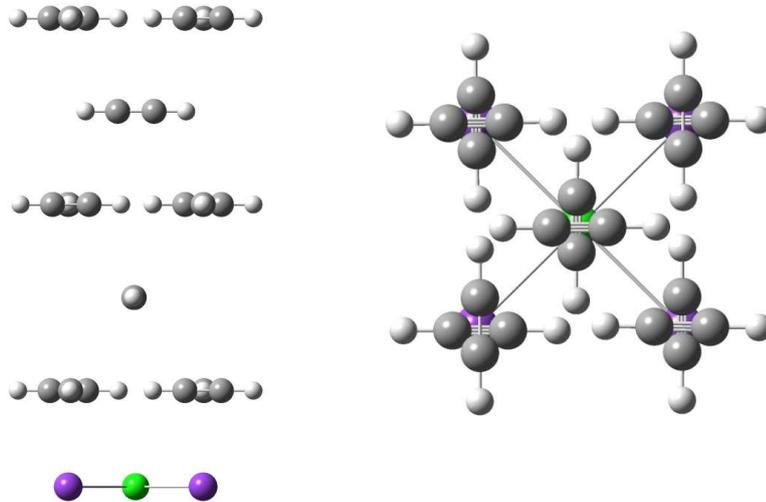
### طريقة المحاكاة المستخدمة

المحاكاة في هذه الدراسة تمت باستخدام طريقة ميكانيكا الكم DFT ومستوى الحساب B3LYP/6-31G(d)، حيث تعتبر (Beck3-Lee-Yang-Parr) [10-13] B3LYP من طرق DFT الأكثر استخداماً في الحسابات ولها توقعات جيدة ومقبولة لتراكيب الأنظمة المتميزة وطاقات الامتزاز [14]. أما 6-31G(d) فهي المجموعة الأساسية المستخدمة لكل ذرات النظام (C-H-K-Cl) حيث تصنف من المجموعات الأساسية القياسية من النوع double-zeta plus polarization basis (DZP basis). تم وضع الاحداثيات الإبتدائية لمواضع جزيئات الأستيلين وأيونات سطح كلوريد البوتاسيوم من التراكيب المنشورة لنظام C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/KCl(001) للنموذجين المقترحين تجريبياً ونظرياً. احداثيات النموذج الأول أخذت من نتائج تجارب HAS [2] و LEED [3] ومن نتائج المحاكاة باستخدام طريقة المونتي كارلو (MC) [4] وقد تم تسمية هذا النموذج (نموذج 1) أو model 1. أما احداثيات النموذج الثاني فقد أخذت من نتائج تجارب PIRS [3] ومن نتائج المحاكاة باستخدام طريقة المونتي كارلو (MC) [4] وقد تم تسمية هذا النموذج (نموذج 2) أو model 2. الشكل رقم (1) يوضح النموذج 1 لجزيئات الأستيلين المتعددة الطبقات أما الشكل رقم (2) يوضح النموذج 2 لجزيئات الأستيلين المتعددة الطبقات والتي تم استخدامها في هذه الدراسة. في هذه

الدراسة تم تطبيق فيزياء الكم من خلال نظرية DFT وذلك باستخدام برنامج الجاوسيان Gaussian 09 لحساب أطيف الأشعة تحت الحمراء لجزيئات الاستيلين على سطح كلوريد البوتاسيوم (001) KCl.

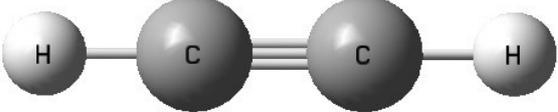


**الشكل (1):** شكل توضيحي لتكوين وحدة خلية النموذج 1 لجزيئات الاستيلين على سطح KCl (001) توضح الكرات البيضاء ذرتي الهيدروجين بينما توضح الكرات الداكنة ذرتي الكربون لجزيء الاستيلين والكرات الخضراء توضح أيونات الكلور بينما توضح الكرات البنفسجية أيونات البوتاسيوم لسطح KCl (001) حيث يوضح الشكل امتزاز الجزيئات بترتيب  $45^\circ R(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$  لكل طبقة وبمحاور جزيئية متعامدة.

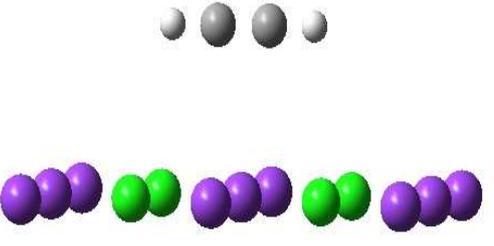


**الشكل (2):** شكل توضيحي لتكوين وحدة خلية النموذج 1 لجزيئات الاستيلين على سطح KCl (001) نتائج المحاكاة

- I. يحتوي الشكل رقم 3 والجدول المرافق له نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء و الأنماط الاهتزازية و تردداتها بطريقة DFT لجزيء  $C_2H_2$  معزول .
- II. الشكل رقم 4 و الجدول المرافق له يحتوي نتائج طريقة DFT لدراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لجزيء  $C_2H_2$  مفرد ممتز فيزيائيا على سطح كلوريد البوتاسيوم (001) KCl .
- III. الشكل رقم 5 يحتوي نتائج طريقة DFT لدراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقة أحادية من جزيئات الأستيلين الممتزة فيزيائيا على سطح كلوريد البوتاسيوم.
- IV. في الجدول رقم 1 تم تلخيص دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لنظام متعدد الطبقات من جزيئات الأستيلين الممتزة فيزيائيا على سطح كلوريد البوتاسيوم في حالة النموذج 1 و النموذج 2 و تمت مقارنة نتائجنا بالنتائج التجريبية [2,3].
- V. تم توضيح أنماط الاهتزاز و الأرقام الدالة عليها في الشكل رقم 6.

Isolated $C_2H_2$ molecule		
Vibrational mode	Freq( $cm^{-1}$ )	
4	478.19	
5	478.19	
6	733.10	
7	733.10	
8	2101.95	
9	3506.30	
10	3604.59	

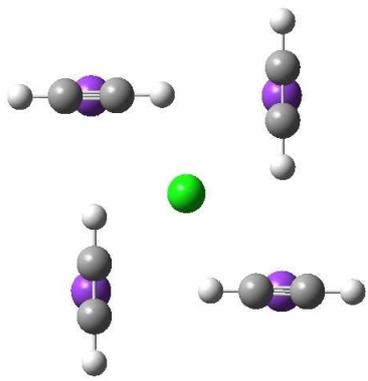
الشكل (3): الأنماط الإهتزازية و تردداتها بطريقة DFT لجزيء  $C_2H_2$  معزول، حيث الأنماط الاهتزازية من 4 - 7 تردداتها تقع في منطقة bending mode حيث حركة الجزيء في هذا النمط تعتمد على التغير في المستوى، بينما الأنماط الاهتزازية من 8-10 تردداتها تقع في stretch mode حيث يعتمد هذا النمط على تغيير طول الرابطة بين الذرات المكونة للجزيء.

Single molecule of $C_2H_2$ on KCl(001)		
Vibrational mode	Freq( $cm^{-1}$ )	
2	51.7	
3	86.16	
4	513.07	
5	558.35	
6	715.44	
7	732.73	
8	2095.05	
9	3508.59	
10	3605.75	

الشكل (4): الأنماط الاهتزازية و تردداتها بطريقة DFT لجزيء  $C_2H_2$  مفرد ممتز فيزيائيا على سطح KCl(001) ، حيث تبين نتائج الأنماط الاهتزازية من 2 - 7 أنها تقع في منطقة bending mode حيث حركة الجزيء في هذا النمط تعتمد على التغير في المستوى بينما الأنماط الاهتزازية من 8-10 تردداتها تقع في stretch mode حيث يعتمد هذا النمط على تغيير طول الرابطة بين الذرات المكونة للجزيء.

--	--

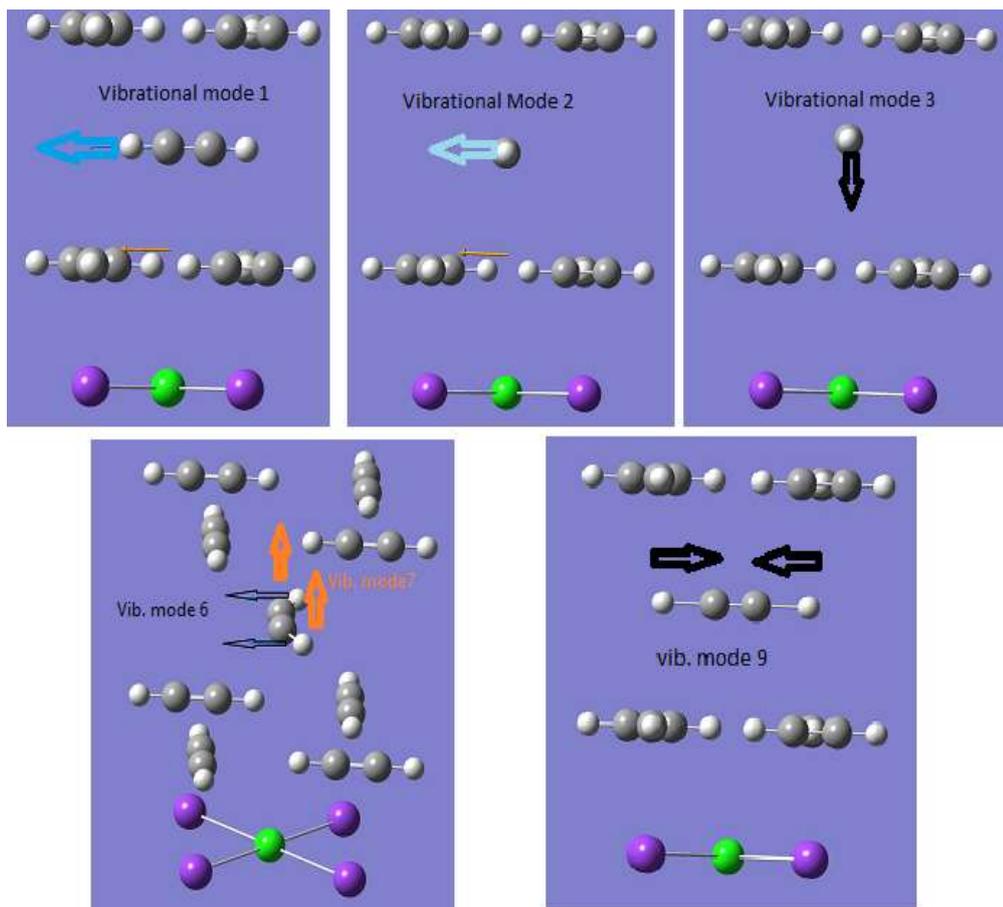
Monolayer of C2H2 on KCl(001)	
Vibrational mode	Freq(cm <sup>-1</sup> )
1	41.09
2	56.52
3	86.01
4	532.51
5	561.11
6	752.65
7	765.79
8	2095.27
9	3492.34
10	3595.36



**الشكل (5):** الأنماط الاهتزازية و تردداتها بطريقة DFT لطبقة أحادية من جزيئات الاستيلين الممتزة فيزيائيا على سطح كلوريد البوتاسيوم ، حيث الأنماط الاهتزازية من 1 – 7 تردداتها تقع في منطقة bending mode حيث حركة الجزيئات في هذا النمط تعتمد على التغير في المستوى، بينما الأنماط الاهتزازية من 8-10 تردداتها تقع في stretch mode حيث يعتمد هذا النمط على تغيير طول الرابطة بين الذرات المكونة للجزيئات.

**الجدول (1):** أطيايف الأشعة تحت الحمراء لنظام متعدد الطبقات من جزيئات الاستيلين الممتزة فيزيائيا على سطح كلوريد البوتاسيوم في حالة النموذج 1 والنموذج 2 وتمت مقارنة نتائجنا بالنتائج التجريبية. تمثل أنماط الاهتزاز 1-2 حركة جزيء الاستيلين ككل بصورة موازية للسطح، بينما النمط الاهتزازي 3 يمثل حركة الجزيء ككل بصورة عمودية على السطح. والأنماط الاهتزازية من 4 – 7 تردداتها تقع في منطقة bending mode حيث حركة الجزيئات في هذا النمط تعتمد على التغير في المستوى، بينما الأنماط الاهتزازية من 8-10 تردداتها تقع في stretch mode حيث يعتمد هذا النمط على تغيير طول الرابطة بين الذرات المكونة للجزيئات.

		ABAB model	AAAA model	experimental results
Vibrational mode		Freq(cm <sup>-1</sup> )	Freq(cm <sup>-1</sup> )	
1	parallel	5.91(0.73meV)	9.92(1.2meV)	5.8 meV <sup>[2]</sup> 3, 5,7 meV <sup>[2]</sup>
2	(Translation)	32.2(3.9meV)	32.87(4.0meV)	
3	Perpendicular (Translation)	44.44(5.5meV)	38.73(4.8meV)	
4	bending	489.31	481.8	-
5		502.53	498.04	-
6		718.55	713.29	758-790 <sup>[3]</sup>
7		725.63	722.36	
8	stretching	2101.41	2102.09	-
9		3507.38	3512.26	3223-3231 <sup>[3]</sup>
10		3605.77	3610.89	



**Fig(6):** Modes of vibration for  $C_2H_2$  on  $KCl(001)$  with displacements

#### المناقشة

في هذه الورقة البحثية تم عرض نتائج طريقة DFT واستخدام برنامج جاوسيان 09 للحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء المستقطبة وكذلك الاهتزازات الديناميكية لجزيئات الأستيلين الممتزة فيزيائياً على سطح  $KCl(001)$ . هذه النتائج جاءت مقارنة و متوافقة مع النتائج التجريبية المنشورة [2,3] و داعمة لها وقد أعطت نتائجنا تفصيلاً أكثر وضوحاً للأنماط الاهتزازية و تعيين متجهات ازاحتها. كما وضحت النتائج أن اختلافا ملحوظاً في سلوك الاهتزاز بين النموذج 1 و النموذج 2 ، وفي توافق مع النتائج التجريبية بينت نتائجنا أن الاطياف للنموذج 2 أقرب إلى النتائج التجريبية في حالة أطياف الأشعة تحت الحمراء و أيضاً في حالة الاهتزازات الديناميكية.

#### المراجع

1. Glebov A. L., Panella V., Toannies J. P., Traeger F., Weiss H., Picaud S., Hoang P. N. M., and Girardet C., Phys. Rev. B **61**, 14028 (2000).
2. Toannies J. P., Traeger F., Weiss H., Picaud S. and Hoang P. N. M. , Phys .Rev B **65**, 1654272 (2002).
3. Jochen Vogt, Phys. Rev. B **73**, 0854181 (2006).

4. دراسة التركيبات المتنوعة لجزيئات الاستيلين على سطح كلوريد البوتاسيوم، حنان سليمان الدرويش ، رسالة ماجستير ، 2012

5. A G. Cabello-Cartagena, J. Vogt, a\_ and H. Weiss, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, **132**, 074706 (2010)
6. Carlos Jimenez-Orozco, Elizabeth Florez, Andres Moreno, Ping Liu, Jose A Rodriguez, Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 1571 (2017).
7. Liqiong huang, Wei Chu, Xuan Zhou, Yanan Zhou, Y.ing Xue, J. of nanoscience and nanotechnology, **20**, 1228(2020)
8. R.K.McMullan, A Kvik, and P. Popelier, Acta Crystallogr.,sect.B: Struct. Sci. 48, 726 (1992).
9. K. Shuler and C. E. DYKSTRA, J. Phys. Chem. A 104 , 11522 (2000).
10. M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013. Gaussian 09, Revision D.01.
11. A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
12. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
13. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
14. XU, Yi-Jun, LI, Jun-Qian, ZHANG, Yong-Fan, CHINESE JOURNAL OF CHEMISTRY, 21 (2003) 1123-1129.