

Study of the C(4×2) Structure Resulting from the Adsorption of CO Molecules on the MgO (001) Surface

Mahmoud A. Kawan ^{1*}, Moftah A. Ben Yazid ², Ahmed A. Awhida ³

^{1,2} Physics department, Faculty of Education, Alasmarya Islamic University, Zliten, Libya.

³ Physics department, The Higher Institute of Engineering Technologies, Zliten, Libya.

دراسة الترتيب C(2×4) الناتج من امتزاز جزئ أكسيد الكربون على سطح أكسيد ماغنيسيوم (001)

محمود علي كعوان^{1*}، مفتاح علي بن يزيد²، أحمد علي أوحيدة³

^{2,1} قسم الفيزياء، كلية التربية، الجامعة الأسمرية الإسلامية، زليتن، ليبيا

³ قسم الفيزياء، المعهد العالي للتقنيات الهندسية، زليتن، ليبيا

*Corresponding author: kawan@asmarya.edu.ly

Received: October 10, 2025

Accepted: December 10, 2025

Published: December 25, 2025



Copyright: © 2025 by the authors. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract:

This research presents a model simulating the c(4×2) surface superstructure formed by the physical adsorption of carbon monoxide molecules on the (001) MgO crystal surface, using the Metropolis Monte Carlo algorithm. Simulation results indicate that the stable structure at low temperatures adopts the c(4×2) pattern, where the primitive cell contains three molecules, while the centered unit cell contains six molecules. Adsorption sites are found to cluster near Mg²⁺ ions, with a clear dominance of vertical over tilted molecules at a ratio of approximately 2:1. The tilted molecules stabilize at a polar angle of about 31°, which aligns well with data extracted from PIRS experiments.

Previous findings have shown that vertical molecules centered directly above Mg²⁺ ions form regular rows occupying all surface sites, whereas tilted molecules deviate slightly from ion positions by distances on the order of tenths of an angstrom toward their inclination, forming alternating rows with vertical ones—every two tilted rows separated by one vertical row. The simulation also revealed that full monolayer coverage primarily consists of tilted rows, and that transformation and surface desorption processes lead to the formation of the c(4×2) arrangement, with one vertical row between tilted rows. The results of this work show strong consistency with data obtained from various experimental techniques.

Keywords: Adsorption, Banding Energy, CO molecule, surface coverage, Monte Carlo Simulation.

المخلص

يقدم هذا البحث نموذجًا يحاكي البنية السطحية من نوع وحدة الخلية C(4×2)، التي تنشأ من الامتزاز الفيزيائي لجزيئات أول أكسيد الكربون فوق السطح البلوري لأكسيد المغنيسيوم MgO (001)، وذلك بالاعتماد على خوارزمية مونت كارلو وفق أسلوب Metropolis. وقد أظهرت نتائج المحاكاة أن البنية المستقرة عند درجات الحرارة المنخفضة تتخذ النمط c(4×2) حيث تضم الخلية البدائية ثلاث جزيئات، في حين تحتوي وحدة الخلية المتمركزة على ست جزيئات. وتبين أن مواضع الامتزاز تتجمع قرب أيونات Mg²⁺ مع غلبة واضحة للجزيئات العمودية على المائلة بنسبة تقارب 2 إلى 1. كما أن الجزيئات المائلة تستقر عند زاوية قطبية مقدارها نحو 31°، وهي زاوية منسجمة تمامًا مع نتائج القياسات المستخرجة من تجارب PIRS.

وأظهرت نتائج سابقة أن الجزيئات العمودية المتمركزة مباشرة فوق أيونات Mg²⁺ تشكل صفوفًا منتظمة تشغل جميع المواقع السطحية، في حين تنحرف الجزيئات المائلة عن مواقع الأيونات بمسافات صغيرة من رتبة أعشار الأنجستروم باتجاه

ميلانها مُشكّلة صفوفًا تتبادل مواقعها مع الصفوف العمودية، بحيث يفصل صف غير مائل بين كل صفين مائلين. كما بيّنت المحاكاة أنّ الطبقة المكتملة التغطية تتألف أساسًا من الصفوف المائلة، وأن عمليات التحول والطرْد السطحي هي التي تقود إلى تكوين الترتيب $c(2 \times 4)$ مع وجود صف واحد عمودي بين الصفوف المائلة. وجاءت نتائج هذا العمل منسجمة بشكل كبير مع البيانات المستخلصة من التقنيات التجريبية المختلفة.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، تغطية السطح، جزئ CO، طاقة الربط، محاكاة مونتّي كارلو.

المقدمة

شهدت دراسة الامتزاز الجزيئي على الأسطح الأيونية تطورًا كبيرًا بفضل التقدم السريع في وسائل التحليل السطحي وقدرات الحوسبة. فقد أتاحَت هذه التطورات إمكانية فهم التفاصيل الدقيقة لبنية لأنماط التركيبية للجزيئات الممتزة على الأسطح الأيونية (Sallabi & Jack 2000)، إضافةً إلى دراسة طاقاتها واتجاهاتها وتغير أطوارها باستخدام أساليب إحصائية متقدمة مثل محاكاة مونتّي كارلو.

وقد كشفت المحاكاة التي أجريت لامتزاز جزيئات CO على سطح MgO (001) عند درجة حرارة 40K عن تكوّن البنية $c(4 \times 2)$ المؤلفة من ست جزيئات في كل وحدة خلية، تتراوح اتجاهاتها بين الوضع العمودي والوضع المائل بزاوية تقارب 31° . وعند رفع درجة الحرارة إلى ما فوق 40K يبدأ هذا الترتيب بالتحول تدريجيًا إلى البنية $P(3 \times 2)$ ، التي تحوي أربع جزيئات في وحدة الخلية بنسبة تكافؤ 1:1 بين الصفوف المائلة إلى العمودية، وتبقى مستقرة حتى حدود 50K. وتتسجم هذه النتائج مع ما تم رصده عبر تقنيات تجارب حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (LEED) ومع نتائج حيود ذرة الهليوم (HAS) ومع نتائج استقطاب الأشعة تحت الحمراء (PIRS).

2. الجزء التجريبي

يهدف هذا العمل إلى توصيف التركيب $C(4 \times 2)$ الناتج عند امتزاز جزيئات CO فوق سطح MgO (001) وذلك من خلال تحديد الخصائص المجهرية للجزيئات الممتزة مثل ارتفاعها النسبي عن السطح، مواقع امتزازها، اتجاهاتها الهندسية، وطاقات ارتباطها بالسطح الممتزة عليه.

1.2. الأدوات والبرامج

استخدمنا طريقة مونتّي كارلو بالإضافة إلى مجموعة من البرامج المساعدة مثل برنامج Rasmol الذي يُستخدم في تمثيل مواقع الجزيئات والأيونات بصريًا، وكذلك برنامج Maple لأغراض الحسابات الرمزية والعديد.

3. منهجية المحاكاة

1.3. خوارزمية مونتّي كارلو

استُخدمت رقعة سطحية 12×12 من MgO توزعت عليها 108 جزيئة CO أي بتغطية $3/4$ للسطح بسبب التنافس بين الجزيئات، مع تثبيت الشبكة البلورية واعتبارها غير قابلة للاهتزاز، في حين سُمح للجزيئات بالتحرك وفق خوارزمية (Metropolis et al., 1953) المبنية على توزيع بولتزمان. وقد تراوح عدد دورات المحاكاة بين 30000 و60000 دورة لضمان الوصول إلى حالة الاستقرار الحراري.

4. الدراسات السابقة حول نظام CO/MgO (001)

أظهرت تجارب تجارب الـ (LEED) (Panella et al., 1994)، والتي أجريت عند درجات حرارة أعلى من 30K وعند ضغط غازي غير محدد، أن جزيئات CO تُمْتَز على سطح MgO (001) عبر مرحلتين انتقاليتين. وقد حدثت المرحلة الأولى عند 41K، حيث ظهرت البنية $c(4 \times 2)$ ، بينما ظهرت البنية p

(3×2) على السطح المكعبي عند درجات حرارة أعلى من 41K. وعند 51K بينت تجارب (LEED) نمطاً متسلسلاً من البنى (n×2)، حيث يمثل n عدداً صحيحاً يزداد بارتفاع درجة الحرارة.

أما تجارب الـ (HAS) (Gerlach et al., 1995)، والتي أجريت عند ضغوط غازية أقل فقد جاءت متناسقة مع نتائج تجارب الـ (LEED) عند درجات الحرارة المنخفضة. وقد بقيت البنية (4×2) c مستقرة حتى 45K، وبعد تجاوز هذه الدرجة حدث انتقال نحو حالة غير منتظمة من الناحية البنائية.

وبالمثل أشارت تجارب الـ (PIRS) (Hoang et al., 1996)، التي أجريت تحت ضغط منخفض إلى وجود البنية (4×2) c عند درجات حرارة أقل من 45K، وظهور بنية أخرى عند تجاوز هذه الدرجة.

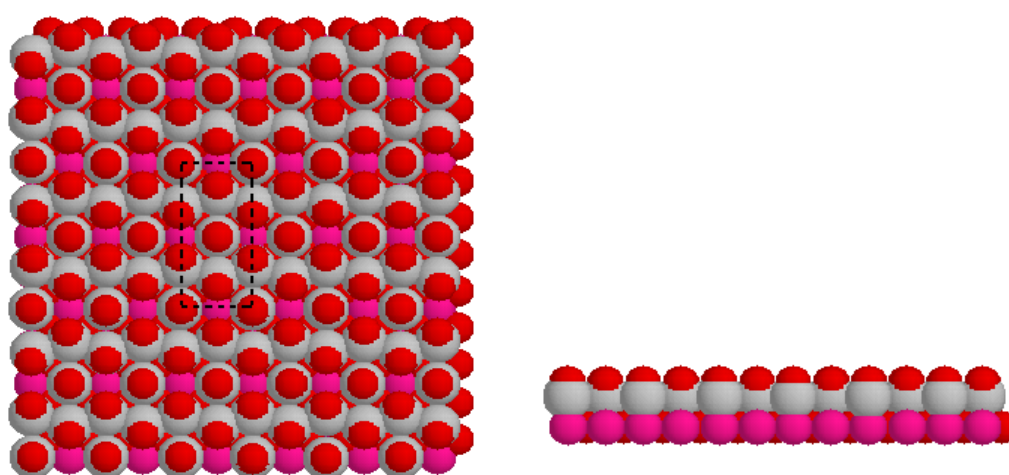
وقد شمل العمل اللاحق لـ (Hong وزملائه) اختبار عدة تكوينات محتملة من النوع (4×2) c، بما في ذلك تلك التي اقترحها (Gerlach et al., 1995) و (Heidberg et al., 1995)، بالإضافة إلى التكوينات السابقة التي قدمها (Panella وزملائه) ولم يتمتع أي من هذه التراكيب بأدنى طاقة.

أجرت حسابات Hartree – Fock (Chang et al., 1988)، مقارنة بين النماذج البنائية المقترحة للنماذج في دراسات (Gerlach et al., 1995) و (Heidberg et al., 1995)، وخلصت إلى أن النموذج الأخير هو الذي يمتلك أدنى طاقة، حيث تكون الجزيئات إما متجهة عمودياً على السطح أو مائلة بزاوية قدرها 43.5°، وهي أكبر من الزاوية التي قيسَت تجريبياً وتبلغ 29°.

وقد كانت نتائج (Minot et al., 1996)، التي اعتمدت زاوية ميل للجزيئات مقدارها 24°، من بين أفضل النتائج النظرية توافقاً مع النتائج التجريبية. وقد جرى قياس طاقة الارتباط بين جزيئات CO على سطح MgO تجريبياً (Steele et al., 1974)، ووجد أنها تتراوح بين 2.75 kcal/mol و 9 kcal/mol، وهو ما يتفق مع القيم المحسوبة نظرياً.

5. نتائج المحاكاة

تشير الرسومات الموضحة في الشكل 1 إلى الترتيب النهائي للجزيئات بعد 60000 دورة عند درجة 1K، حيث يتضح أن الجزيئات رغم وضعها الأولي بتوجيهات مختلفة أنها تستقر في النهاية مكونة التركيب c (4×2) ذات ست جزيئات لكل وحدة خلية. بينما يعرض الجدول 1 القيم الهندسية وطاقات الربط للتغطيات المختلفة.

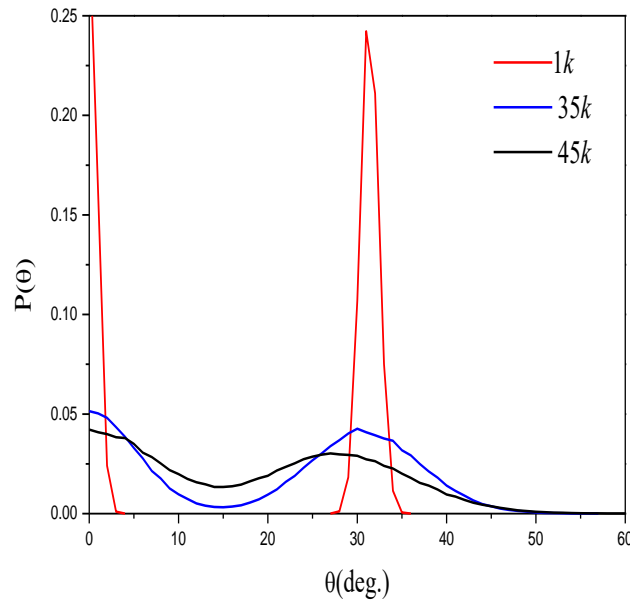


شكل 1: السطح MgO مغطى بـ 108 جزيئة CO عند درجة حرارة 1K والناجح وحدة الخلية c (4×2) كما هو مبين " بالخط المنقط "

جدول 1: هندسة وطاقات الربط المعتمدة على تغطيات مختلفة لتراكيب CO عند درجة حرارة 1K

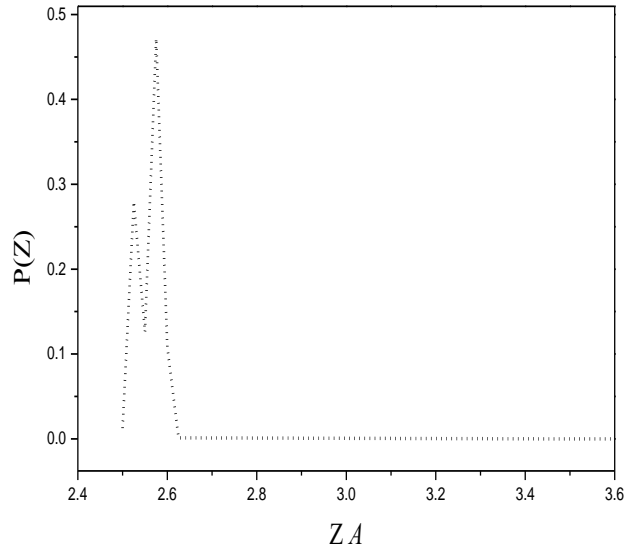
	1 CO	144 CO	108 CO	96 CO	72 CO
Structure		P(2x1)	C(4x2)	P(3x2)	C(2x2)
Coverage θ		1.0	0.75	0.66	0.50
Sites	CO ₁	CO ₂	CO ₁	CO ₂	CO ₁
CO molecule	1	144	36	48	72
Z _{C-Mg} (Å)	2.525	2.588	2.525	2.575	2.525
θ°	0	17	0	31	0
E _{molecule}	-3.88	-1.1	-4.27	-3.39	-4.25
E _{total}	-3.88	-158	-154	-244	-204
E _{layer}	-3.88	-158	-398.6	-367.6	-297
E _{md.ave.}	-3.88	-1.1	-3.69	-3.83	-4.12

ويُظهر الشكل 2 التوزيع الحراري للزاوية القطبية عند درجات 1K و 35K و 45K. فعند درجة حرارة 1K تُلاحظ قمتان واضحتان عند 0° و 31° متوافقتان تقريباً مع النتائج التجريبية (0° و 29°). أما عند 35K فتميل الجزيئات إلى التوزع حول نفس القيم بنسبة تقارب 1:2 بين العمودية والمائلة، في حين تنخفض شدة القمة المائلة عند 45K نتيجة انتقال جزء من الجزيئات نحو الوضع العمودي.



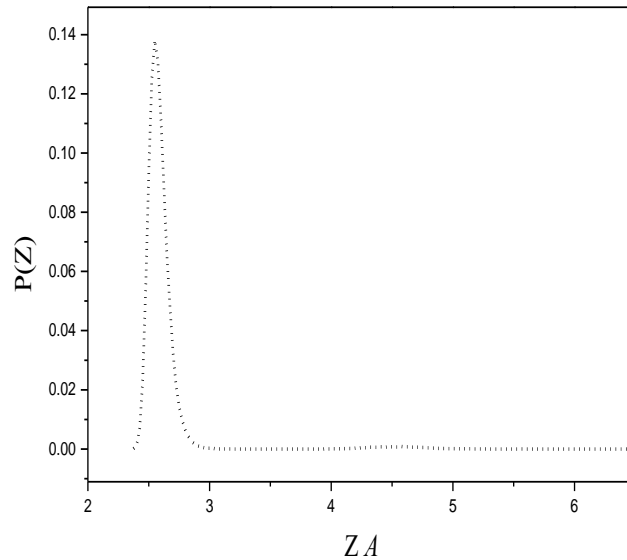
شكل 2: يظهر توزيع الزاوية القطبية θ عند درجات الحرارة T = 1, 35, 45K

كما يظهر الشكل 3 عن وجود قمتين في المسافة الرأسية Z بين السطح وذرة الكربون عند 1K، بقيم تقارب 2.25Å للجزيئات العمودية و 2.75Å للجزيئات المائلة.

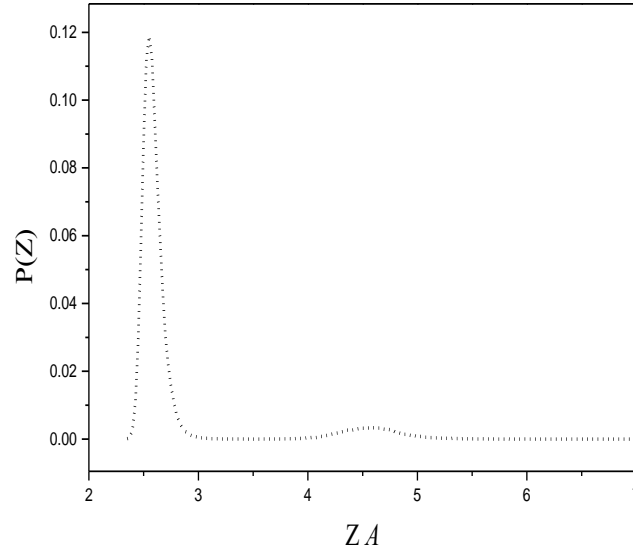


شكل 3: كثافة احتمالية المسافة الرأسية Z بين سطح MgO وذرة الكربون في جزيئة أول أكسيد الكربون الممتازة عليه عند درجة حرارة 1K

وتندمج القمتان عند درجات أعلى من 35K لتشكلا قمة واحدة عند 2.55Å كما في الشكل 4. وعند تجاوز درجة الـ 40K تظهر قمة إضافية عند نحو 4.5Å وهو ما يظهره الشكل 5 نتيجة انفصال بعض الجزيئات عن السطح، حيث تخرج 12 جزيئة بين 40K و 50K، بينما تبقى 96 جزيئة في الطبقة الأولى، وهو عدد كافٍ لظهور التركيب $P(3 \times 2)$.



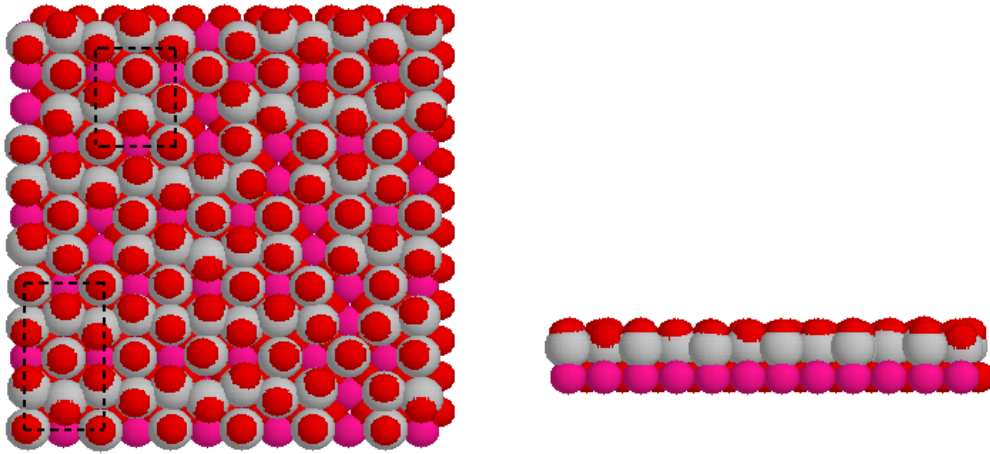
شكل 4: كثافة احتمالية المسافة الرأسية Z بين سطح MgO وذرة الكربون في جزيئة أول أكسيد الكربون الممتازة عليه عند درجة حرارة 35K



شكل 5: كثافة احتمالية المسافة الرأسية Z فوق 40K حيث نلاحظ ظهور قمة أخرى

عند $Z \approx 4.50 \text{ Å}^\circ$

وبعد إزالة الجزيئات الـ 12 المرتفعة من الطبقة الأولى، أُجريت محاكاة إضافية لمدة 60000 دورة عند 50K كما يوضحه الشكل 6، وقد ظهرت بنية غير منتظمة مع مناطق صغيرة ذات تميل للترتيب c للترتيب $P(3 \times 2)$ أو $P(4 \times 2)$ ، مما يدل على عدم الاستقرار عند هذه الدرجة.



شكل 6: يبين الترتيب النهائي لـ 96 الجزيئة المتبقية في الطبقة الأولى عندما بدأت أولياً من التركيب c للترتيب $P(4 \times 2)$ عند 45K، 12 جزيئة CO طُرحت من الطبقة الثانية كما تظهر بعض المناطق الصغيرة إما للترتيب c $P(4 \times 2)$ أو التركيب p $P(3 \times 2)$

6. النتائج والمناقشة

في هذه الدراسة والمتمثلة في إعادة الدراسات السابقة للنظام باستخدام طريقة محاكاة مونت كارلو، قمنا

بمحاكاة البنية التركيبية (4×2) الناتجة من الامتزاز الفيزيائي لجزيئات CO المختلفة في صفاتها الفيزيائية على سطح $\text{MgO} (001)$ ، كما قمنا بحساب استقراره هذه الجزيئات على السطح باستخدام محاكاة مونت كارلو بطريقة مونت كارلو وبوليس. وقد تبين أن الأنماط المتشكلة عند درجات الحرارة المنخفضة تكون من نوع (4×2) ، أي أن كل خلية أولية تحتوي على ثلاث جزيئات، وكل خلية مركزية تحتوي على ست جزيئات. كما تتركز مواقع الامتزاز قرب أيونات Mg^{+2} ، وتحدث بنسبة 1:2 بين الوضعين العمودي والمائل. وقد وُجد أن الزاوية القطبية للجزيئات في الوضع المائل تبلغ 31° ، وهو ما يتوافق بشكل جيد مع القيم المستخلصة من تجارب PIRS.

أظهرت نتائج دراستنا السابقة (Kawan et al., 2025) أن الجزيئات العمودية تستقر مباشرة على السطح فوق أيونات Mg^{+2} لتشكل صفوفًا تشغل جميع المواقع. وفي المقابل هنا تُزاح الجزيئات المائلة عن موقع أيون Mg^{+2} بمقدار بضعة أعشار من الأنجستروم في اتجاه ميلها لتُكوّن صفوفًا تشغل جميع المواقع أيضًا. وتتبادل هذه الصفوف مواقعها بحيث يفصل الصف غير المائل بين الصفوف المائلة.

كما أظهرت نتائج المحاكاة أيضًا أنه في الطبقة الأحادية المشبعة بالكامل لا توجد إلا صفوف تضم جزيئات مائلة. وتتحقق أي درجة من الاستقرار في البنية عند إضافة صف غير مائل بين الصفوف المائلة عبر عمليات التناثر والتحول البنيوي. وبناءً على ذلك تمتاز بنية (4×2) بوجود صف واحد غير مائل يفصل بين الصفوف المائلة.

قائمة المراجع باللغة الإنجليزية:

- [1] Chang, H. C., Richardson, H. H., & Ewing, G. E. (1988). *Journal of Chemical Physics*, 89, 7561–7568.
- [2] Gerlach, R., Glebov, A., Lange, G., Toennies, J. P., & Weiss, H. (1995). *Surface Science*, 331–333, 1490–1494.
- [3] Heidberg, J., Kandel, M., Meine, D., & Wild, U. (1995). *Surface Science*, 331–333, 1467–1472.
- [4] Hoang, P. N. M., Picaud, S., & Girardet, C. (1996). *Surface Science*, 360, 261–268.
- [5] Kawan, M. A., Ben Yazid, M. A., & Awhida, A. A. (2025). A study of the adsorption structures of CO molecules on the $\text{MgO}(001)$ surface. *AJAPAS*, 4(3).
- [6] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21, 1078–1092.
- [7] Minot, C., van Hove, M. A., & Biberian, J.-P. (1996). *Surface Science*, 346, 283.
- [8] Panella, V., Suzanne, J., Hoang, P. N. M., & Girardet, C. (1994). *Journal de Physique*, 4, 905–915.
- [9] Sallabi, A. K., & Jack, D. B. (2000). *Journal of Chemical Physics*, 112, 5133.
- [10] Steele, W. A. (1974). *The interaction of gases with solid surfaces*. Pergamon Press.
- [11] Eason, G., Noble, B., & Sneddon, I. N. (1955, April). On certain integrals of Lipschitz-Hankel type involving products of Bessel functions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 247(929), 529–551.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions, and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of JIBAS and/or the editor(s). JIBAS and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions, or products referred to in the content.