

СТРУКТУРИ АДСОРБОВАНИХ ШАРІВ Cl НА ПОВЕРХНІ Ag(111)

Н.В. ПЕТРОВА, І.М. ЯКОВКІН, О.М. БРАУН

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03680)

УДК 539.21
© 2011

Наявність латеральної взаємодії між адсорбованими на поверхні Ag(111) атомами хлору приводить до формування структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при ступені покриття 0,33. Ця структура спостерігається експериментально методом дифракції повільних електронів та СТМ за умови достатньо низької температури підкладки. При збільшенні температури відбувається розупорядкування структури, внаслідок чого при кімнатній температурі дифракційна картинка вже не містить характерних рефлексів. Моделювання методом Монте-Карло з використанням параметрів енергії латеральної взаємодії, розрахованих за допомогою методу теорії функціоналу електронної густини, дозволило з'ясувати важливі особливості формування поверхневих структур та переходу порядок-непорядок, що відбувається з ростом температури. Показано, зокрема, що перехід є дуже різким, що пояснюється достатньою кількістю вільних адсорбційних центрів для цієї структури при суттєвій відштовхувальній взаємодії між адатомами.

1. Вступ

Важливість детального вивчення властивостей адсорбованих шарів хлору на поверхні срібла зумовлена, насамперед, потребами каталізу. Хлор є промотором селективності реакції окислення етилену на каталітичній поверхні срібла, що використовується в хімічній промисловості. Адсорбція Cl на Ag(111) широко досліджувалася як теоретично, так і експериментально [1–21], зокрема, методами дифракції повільних електронів (ДПЕ) [1–5], поверхнево-розширеної спектроскопії тонкої структури поглинання рентгенівського випромінювання (SEXAFS) [5, 14], термодесорбції [2,3], оже-спектроскопії [1–3], сканувальної тунельної спектроскопії (СТМ) [4, 13, 15], температурно-програмованої рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (ТПФЕС) та з використанням розрахунків у межах теорії функціонала густини (DFT) [17–21].

Адсорбція хлору на поверхні Ag(111) відбувається з дисоціацією молекули Cl_2 (екзотермічна реакція з практично нульовим активаційним бар'єром [2]). Початковий коефіцієнт прилипання Cl на поверхні

Ag(111) становить 0,4 [3], та при кімнатній температурі для покриттів до половини моношару (МШ) хлор не дифундує в підкладку і атоми хлору лишаються в хемосорбованому стані на поверхні [16, 21]. При низьких значеннях ступеня покриття зв'язок атомів хлору з поверхнею Ag(111) доволі суттєвий (2,9–3,0 eV для $\theta = 0,33$ МШ в структурі $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ [17]) і перевищує енергію дисоціації молекули хлору (2,476 eV [21]). Таке співвідношення енергій зв'язку відповідно до запропонованого правила для двоатомних газів [2, 22], свідчить про те, що для низьких покриттів (до 0,33 МШ) хлор буде десорбуватись в атомарному вигляді (тобто без рекомбінації в молекулу Cl_2). Атомарна форма десорбції хлору з поверхні Ag(111) дійсно спостерігалась в роботі [2]. При ступенях покриття, близьких до насичення, десорбція відбувається у вигляді AgCl [3, 12].

Для більших ступенів покриття хлору ($\theta > 0,5$) і температур в діапазоні 300–600 К, поверхня Ag(111) реконструюється з утворенням сукупностей островів трикутної форми із симетрією (3×3) [13], оточених плівкою зі структурою $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. При формуванні насиченого покриття хлору на границях між острівцями структури (3×3) формуються кластери Ag_3Cl_7 . Максимально можливе покриття відповідає 0,55. Зі зростанням температури хлор десорбується при температурі 650–780 К у вигляді кластерів хлориду срібла [3, 16].

Дослідження методом дифракції повільних електронів (ДПЕ) хлору на поверхні Ag(111) [1–5], виконані при кімнатній температурі, не виявили формування впорядкованих структур при низькому ступені покриття. Добре впорядкована структура спостерігається лише для ступенів покриття трохи нижче насичення. Треба відзначити, що в літературі не існує консенсусу як стосовно періодичності структур, що спостерігаються в умовах насичення, так і стосовно ступеня покриття, що відповідає такому стану. Однак при низьких температурах атоми хлору на поверхні Ag(111) формують добре впорядковану структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta = 0,33$ [5] (рис. 1, а) та, як ви-

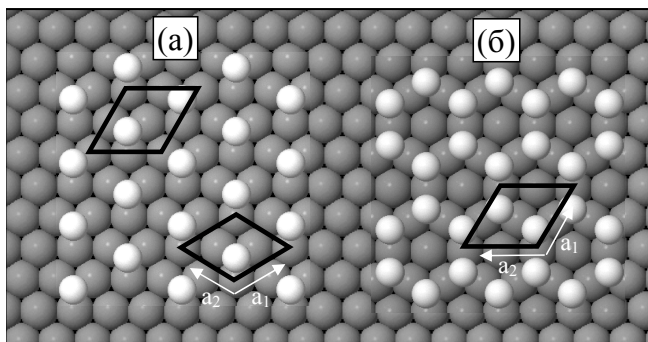


Рис. 1. Моделі $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (а) та гексагональної стільникової структур Cl (б) на поверхні Ag(111). Ромбами показано елементарні комірки, що використовувались в DFT розрахунках

пливає із DFT розрахунків [19, 21], є можливим формування гексагональної стільникової структури при $\theta = 0,5$ (рис. 1, б).

У роботі [5] методом ДПЕ було проведено дослідження формування структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ хлору на поверхні Ag(111) залежно від температури. Наявність при низьких температурах різкої ДПЕ картинки свідчить про формування добре впорядкованої структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, однак при досягненні температури 195 К рефлекси раптово стають дифузними, що свідчить про її розупорядкування. Перехід порядок-непорядок, що спостерігається в експерименті, дуже різкий (температура переходу відповідає температурному діапазону ~ 2 К).

Роботу присвячено дослідженню латеральної взаємодії в шарах хлору, адсорбованих на поверхні Ag(111) при низьких покриттях (до 0,5 МШ), коли дифузією хлору в об'єм можна знехтувати. Зокрема, проведено моделювання методом Монте-Карло формування структур Cl на поверхні Ag(111) та переходу порядок-непорядок при різних температурах та різних ступенях покриття із застосуванням параметрів латеральної взаємодії, що оцінені із DFT розрахунків, проведених для різних відстаней між адсорбованими атомами.

2. Методика

Розрахунки енергії латеральної взаємодії проводили в межах теорії функціонала електронної густини із застосуванням пакету ABINIT [23] і використанням норм-консервуючих псевдопотенціалів [24] та градієнтного наближення для обмінно-кореляційного потенціалу [25]. Розрахунки для поверхні проводили в моделі шарів, що повторюються, з атомами хлору,

адсорбованими на одному боці шару. Товщина шару складалась із чотирьох атомних площин Ag(111), адсорбованих на одному боці атомів хлору та вакуумного проміжку товщиною близько 10 Å. Латеральну взаємодію між адсорбованими атомами Cl на поверхні Ag(111) розраховували з використанням (3×3) поверхневої елементарної комірки.

Положення адсорбованих атомів хлору та двох верхніх шарів поверхні Ag(111) оптимізувались до поки сили, що діють на атоми, не стали меншими за 0,03 еВ/Å. Ефективність розбиття зони Брілюєна перевірялась з використанням різних ґраток для k -точок для досягнення збіжності 0,01 еВ по повній енергії та 0,01 Å для положення атомів. Для поверхні Ag(111) набір з $3 \times 3 \times 1$ спеціальних k -точок [27] виявився достатнім. Всі розрахунки було проведено зі значенням енергії відсікання 30 Хартрі.

Перед адсорбцією атомів Cl положення атомів, що складають підкладку, оптимізувались, щоб мінімізувати повну енергію системи. У результаті оптимізації відбувається зменшення на $\sim 5\%$ міжатомної відстані для верхнього шару Ag по відношенню до відстані в об'ємі кристала Ag (оцінена стала ґратки для об'ємного кристала срібла становить 4,27 Å відповідно до попередніх розрахунків 4,16 Å [19]). Для другого та третього шарів спостерігається лише незначний зсув. Оптимізація положення адсорбованих атомів хлору разом із поверхневим шаром срібла спричиняє зворотну релаксацію поверхні Ag(111).

Для оцінки енергії зв'язку (адсорбції) атома хлору з поверхнею Ag(111) було проведено розрахунки повної енергії для $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, 2×2 та стільникової структур на 4-шаровій підкладці Ag(111). Енергія зв'язку атома хлору з поверхнею Ag(111) із розрахунку на один атом хлору E_b (додатна) становить

$$E_b = -(E_{\text{Ag+Cl}} - E_{\text{Ag}} - nE_{\text{Cl}})/n,$$

де $E_{\text{Ag+Cl}}$ – повна енергія системи із n адсорбованими атомами хлору в поверхневій комірниці, E_{Ag} та E_{Cl} – повні енергії підкладки та атома хлору відповідно.

Моделювання формування структур хлору на поверхні Ag(111) виконували методом Монте-Карло із застосуванням розроблених програм, перевірених при моделюванні багатьох адсорбційних систем [22, 28, 29]. Цей метод застосовує стандартний алгоритм Метрополіса в моделі ґраткового газу з урахуванням далекодіючої латеральної взаємодії між частинками, адсорбованими на поверхні Ag(111), представленій ґраткою 60×36 адсорбційних центрів з періодичними граничними умовами.

Упорядкування частинок здійснювалось шляхом переміщення випадково вибраного адатома до сусіднього адсорбційного центра з урахуванням наявності дифузійного бар'єра. Ймовірність такого переходу, $\exp(\Delta E/kT)$, визначається різницею в енергії ΔE латеральної взаємодії з іншими адсорбованими атомами для початкової та кінцевої конфігурацій. Якщо переміщення в сусідній адсорбційний центр приводить до виграшу в енергії системи ($\Delta E < 0$) або ймовірність переходу перевищує стандартне випадкове число, то це переміщення реалізується. В іншому випадку частинка залишається в початковому центрі.

Відносні інтенсивності ДПЕ рефлексів оцінювались у кінематичному наближенні

$$I(h, k) = |\sum_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n)\}|^2,$$

де підсумовування проводиться по зайнятих адсорбційних центрах з координатами x_n та y_n . Розподіл інтенсивності ДПЕ рефлексів отримували для різних координат в оберненому просторі h та k , і відповідні рефлекси зображували кругом із діаметром, що відповідає їх відносній інтенсивності.

3. Результати

Проведені розрахунки повної енергії показали, що для атомів хлору на поверхні Ag(111) адсорбційні центри потрійної симетрії є найбільш вигідними по відношенню до інших можливих центрів. На рис. 1 наведено моделі $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ і гексагональної стільникової структур Сі на поверхні Ag(111) та відповідні елементарні комірки, що використовувались в DFT розрахунках. Відповідно до інших DFT розрахунків [17] енергія зв'язку адатома хлору, розташованого в центрі потрійної симетрії для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (рис. 1, а), становить 2,80 еВ, що на 0,1 еВ перевищує енергію зв'язку Сі в містковому положенні. Адсорбція в положенні зверху атомів срібла є нестабільною. Різниця в енергії між *fcc* та *hcp* адсорбційними центрами потрійної симетрії становить менш ніж 0,01 еВ, що лежить в межах оціненої похибки розрахунків. Таким чином, при малих

Т а б л и ц я 1. Енергії зв'язку E_b (еВ) атома кисню на поверхні Ag(111) при різних ступенях покриття (d (Å) – відстань між атомами в структурі)

θ	Структура	d , Å	E_b
1,00	(1×1)	2,89	1,67
0,50	(2×2)	3,34	2,72
0,33	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	5,01	2,80
0,25	(2×2)	5,78	3,11

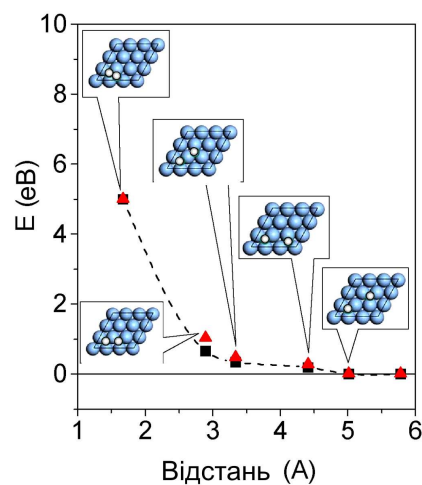


Рис. 2. Енергії латеральної взаємодії для різних відстаней між адсорбованими атомами хлору. Результати DFT розрахунків показано квадратами, з'єднаними пунктирною лінією. Трикутниками наведено параметри МК моделювання

ступенях покриття атоми хлору займають *fcc* та *hcp* центри потрійної симетрії із довжиною зв'язку Cl–Ag 2,66 Å, що узгоджується з попередньо оціненими значеннями 2,48 Å [5], 2,62 Å [17] та 2,7 Å [14, 21]. Зростання ступеня покриття супроводжується зменшенням енергії хемосорбції, що зумовлено відштовхувальною латеральною взаємодією між адатомами хлору (табл. 1).

Відносні діаметри атомів Сі та Ag можуть бути оцінені із розрахованої довжини зв'язку Cl–Ag (2,66 Å) та відстані між атомами срібла, що утворюють періодичну гексагональну структуру Ag(111) (2,89 Å). Так, радіус дотичних сфер Ag можна оцінити як 1,45 Å, а радіус атома хлору в структурі $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ становить 1,21 Å. Розмір адсорбованого атома хлору, таким чином, дещо перевищує довжину зв'язку у вільній молекулі Cl₂, що зумовлено наявністю певного від'ємного заряду, набутого атомом хлору в результаті адсорбції. Таким чином, відношення радіусів атомів Сі та Ag, визначене як r_{Cl}/r_{Ag} , становить 0,83 (таке співвідношення використовували при зображенні атомних сфер на рис. 1).

Для моделювання методом Монте-Карло формування упорядкованих структур Сі на поверхні Ag(111) треба визначити параметри латеральної взаємодії для різних відстаней між адатомами (табл. 1). Відстань між атомами хлору, розташованими в центрах потрійної симетрії, для перших п'яти сусідів (показані на вставці на рис. 2) становить 1,67, 2,89, 3,34, 4,41, 5,01 та 5,78 Å відповідно. Необхідно відзначити, що відстань між атомами, розташованими в най-

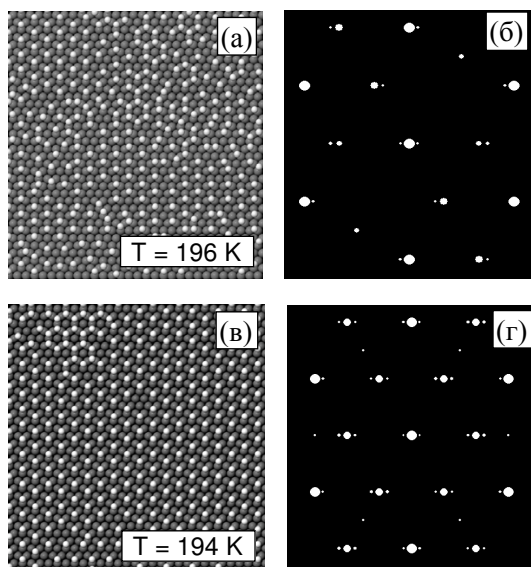


Рис. 3. Монте-Карло моделювання формування упорядкованої структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Cl при ступені покриття $T = 0,33$: домени структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($T = 196$ K) (а), дифракційна картинка із розщепленими та погаслими рефlekсами (б), впорядкована структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ($T = 194$ K) (в), сформована різка картина дифракції (г)

ближчих сусідніх адсорбційних центрах потрійної симетрії, менша, ніж відстань між атомами хлору у вільній молекулі (2,0 Å), що приводить до значної відштовхувальної взаємодії між атомами хлору, унеможливаючи таке розташування адсорбованих атомів. У такому випадку оптимізація положення атомів без додаткових обмежень приводить до того, що атоми неминуче залишають центри потрійної симетрії, що ускладнює оцінку енергії латеральної взаємодії. Подібна проблема виникає також для других та третіх сусідів внаслідок суттєвого латерального відштовхування між атомами Cl на таких відстанях. Тому оцінку латеральної взаємодії на таких відстанях проводили із фіксованими координатами та відстанню від підкладки, характерною для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Оцінені таким чином значення латеральної взаємодії між адсорбованими атомами хлору залежно від міжатомної відстані наведено на рис. 2 та в табл. 2. Латеральне відштовхування для великих відстаней між адсорбованими атомами може бути пояснено наявністю диполь-дипольної взаємодії. Однак дипольний момент атома хлору, адсорбованого на поверхні срібла, оцінений з початкового нахилу залежності роботи виходу від ступеня покриття [30], становить лише 0,75–0,9 Дебая, і для відстаней, що відповідають

другим та третім сусідам, диполь-дипольна взаємодія виявляється надто слабкою і не може пояснити наявність суттєвого відштовхування між атомами хлору (див. рис. 2).

Таким чином, природа латеральної взаємодії має складний характер і, ймовірно, може бути пов'язана з непрямою взаємодією між адсорбованими атомами хлору [31]. Моделювання методом Монте-Карло з отриманими із розрахунку значеннями енергії латеральної взаємодії добре відтворює формування структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta = 0,33$. Однак температура переходу порядок–непорядок для цієї структури відповідає нижчій температурі, ніж це спостерігається в експерименті [5], що, ймовірно, зумовлено згадуваними ускладненнями в розрахунку латеральної взаємодії на малих відстанях. Для отримання правильного значення температури переходу порядок–непорядок, параметри латеральної взаємодії для відстаней, що відповідають другим та третім сусідам, були трохи збільшені (див. табл. 2).

Моделювання упорядкування моношару хлору при ступені покриття $\theta = 0,33$ здійснювалось із поступовим зменшенням температури з достатньою для досягнення рівноваги кількістю дифузійних МК кроків при кожному значенні температури. Як і в експерименті [1–5], при малих покриттях при температурі $T = 210$ K плівка хлору є розупорядкованою і картина дифракції не дає жодних рефлексів [1–5]. При температурі 196 K починає формуватись структура $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, однак наявність доменних стінок приводить до розщеплення рефлексів і зменшення їхньої інтенсивності (рис. 3, а, б). При зменшенні температури до $T = 194$ K плівка раптово стає добре впорядкованою (рис. 3, в) і демонструє різку картину дифракції (рис. 3, г). Подальше зменшення температури не приводить до змін у структурі плівки.

Слід відзначити, що формування структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta = 0,33$ супроводжується формуванням фрагментів стільникової структури, що приводить до появи рефлексів, притаманних стру-

Т а б л и ц я 2. Енергії латеральної взаємодії, eV, розраховані в межах DFT та параметри МК моделювання

Сусіди	Відстань між атомами, Å	E_{int} , eV DFT	E_{int} , eV МК
1-й	1,67	5,00	5,00
2-й	2,89	0,72	1,03
3-й	3,34	0,40	0,47
4-й	4,41	0,25	0,28
5-й	5,01	0,05	0,02
6-й	5,78	0	0

ктурі (2×2) (рис. 3, *b*). Ця структура формується, вочевидь, завдяки випадковому локальному збільшенню концентрації, що перевищує стехіометричну концентрацію 0,33 для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Невеликий острів такої структури спостерігається навіть при температурі $T = 194$ К, коли формування структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ практично завершено (рис. 3, *e*).

Процес поверхневої дифузії може розглядатись як послідовні стрибки атомів хлору з одного центра потрійної симетрії в інший, долаючи активаційний бар'єр. Висота цього бар'єра відповідає різниці в енергії для атома хлору в центрі потрійної симетрії та містковому центрі (ця різниця, виходячи з DFT розрахунків, становить $\sim 0,1$ eV). Внаслідок обмеженої (завдяки наявності дифузійного бар'єра) рухливості адатомів на поверхні ступінь упорядкованості отриманих структур суттєво залежить від швидкості зменшення температури. Так, якщо швидкість зменшення температури велика, то обмеження рухливості приводить до формування окремих доменів структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Дифракційна картина в такому випадку демонструє рефлекси з характерними слабкими сателітами, що свідчить про розщеплення променів, зумовлене фазовим зсувом для електронів розсіяних різними доменами, та, відповідно, інтенсивність характерних для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ рефлексів суттєво зменшується. Внаслідок різкості переходу порядок–непорядок залежить від швидкості зменшення температури (див. рис. 4). З параметрами латеральної взаємодії, наведеними в табл. 2, перехід порядок–непорядок відбувається у дуже вузькому температурному діапазоні (~ 2 К), як і спостерігається в експерименті [5].

Діаметр атома хлору, оцінений із значення довжини зв'язку Cl–Ag в структурі $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, становить 2,4 Å, тоді як період ґратки на поверхні Ag(111) становить 2,89 Å. Внаслідок відносно малого радіуса атома хлору, в принципі, вони могли б сформувати навіть повний (1×1) моношар. Тому граничним є покриття близько 0,5 МШ не за рахунок великого розміру атомів хлору, а внаслідок значної відштовхувальної латеральної взаємодії, яка суттєво зменшує ефективну енергію адсорбції. Це також підтверджується двома особливостями цієї системи: 1. При високих температурах та великій експозиції атоми хлору дифундують у підкладку, що було б неможливим, якби атоми хлору були б більшими за атоми срібла. 2. Різкість переходу порядок–непорядок для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ свідчить про наявність достатнього простору для двовимірного випаровування адатомів

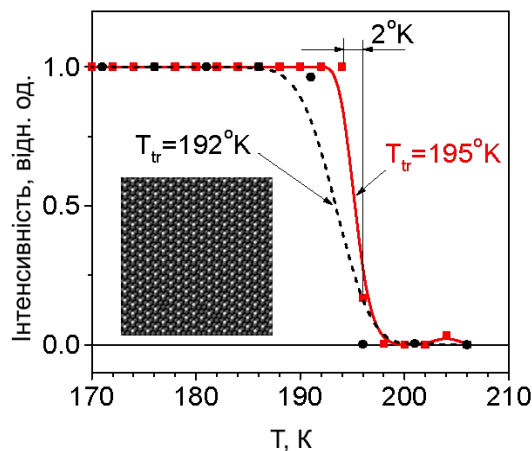


Рис. 4. Діаграма переходу порядок–непорядок для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta = 0,33$. Різкість переходу залежить від швидкості охолодження (суцільна лінія відповідає кроку по температурі 2 К, а штрихована – 5 К при Монте-Карло моделюванні)

Cl (нагадаємо, що у випадку щільних структур, які формуються поблизу точки насичення, спостерігається плавний перехід із збільшенням температури). Дійсно, у процесі упорядкування атоми хлору неминуче опиняються на відстані, що відповідає періоду ґратки поверхні Ag(111) (2,89 Å).

DFT розрахунки [19, 21] показали, що при ступені покриття $\theta = 0,5$ хлору на поверхні Ag(111) найбільш вигідною є гексагональна стільникова структура (рис. 1, *b*). Однак формування цієї структури не спостерігалось в ДПЕ експериментально. Це пов'язували з великим розміром атома хлору та можливістю формування при такому ступені покриття лише несумірних гексагональних структур (10×10) [2], (13×13) [5] або (17×17) [4]. Однак відштовхування між адатомами Cl для відстаней, характерних для стільникової (2×2) структури (що відповідає третім найближчим сусідам, див. рис. 2), не є суттєвим для унеможливлення формування такої структури.

Монте-Карло моделювання упорядкування Cl при ступені покриття $\theta = 0,5$ проводили з тими самими параметрами латеральної взаємодії, що і для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, з поступовим зниженням температури. При кімнатній температурі плівка є розупорядкованою, при зменшенні температури до 200 К починають формуватись елементи стільникової структури, а при температурі $T \approx 160$ К домени стільникової структури займають всю поверхню. Однак очікуваної (2×2) дифракційної структури не формується внаслідок фазових зсувів при розсіянні електронів на різних доменах, відокремлених один від одного

доменними стінками, що приводить до зникнення характерних для структури (2×2) ДПЕ рефлексів.

4. Висновки

У роботі було досліджено латеральну взаємодію між атомами хлору адсорбованими на поверхні Ag(111) при низьких ступенях покриття (до 0,5 МШ), коли можна знехтувати дифузією хлору в об'єм. Параметри енергії латеральної взаємодії для різних відстаней між адсорбованими атомами хлору було отримано з розрахунків в межах теорії функціонала електронної густини. Формування структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ при $\theta = 0,33$ та стільникової структури при $\theta = 0,5$ відтворюється при моделюванні методом Монте-Карло. Показано, що перехід порядок-непорядок для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ є дуже різким, що пояснюється достатньою кількістю вільних адсорбційних центрів для цієї структури при суттєвій відштовхувальній взаємодії між адатомами.

Висота дифузійного бар'єра 0,1 еВ, оцінена з різниці між енергією хемосорбції в центрі потрійної симетрії та містковому положенні, приводить до обмеження рухливості атомів, що є суттєвим при формуванні упорядкованих структур. У випадку, коли плівка складається із доменів упорядкованої структури, дифракційна картинка демонструє наявність характерного розщеплення рефлексів (для структури $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$), що супроводжується зменшенням інтенсивності рефлексів, а у випадку великої кількості доменів (для стільникової (2×2) структури) приводить до зникнення відповідних рефлексів.

Висловлюємо подяку Б.В. Андрюшечкіну та К.Н. Єльцову за корисні поради. Роботу частково виконано в рамках Українсько-Російського гранту НАНУ/РФФД за номером РФФД/3-10-26.

- G. Rovida and F. Pratesi, Surf. Sci. **51**, 270 (1975).
- P.J. Goddard and R.M. Lambert, Surf. Sci. **67**, 180 (1977).
- M. Bowker and K.C. Waugh, Surf. Sci. **134**, 639 (1983).
- B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov, V.M. Shevlyuga, and V.Yu. Yurov, Surf. Sci. **407**, L633 (1998).
- A.G. Shard and V. R. Dhanak, J. Phys. Chem. B **104**, 2743 (2000).
- C.T. Campbell and M.T. Paffett, Appl. Surf. Sci. **19**, 28 (1984).
- R.A. Marbrow and R.M. Lambert, Surf. Sci. **71**, 107 (1978).
- Y.Y. Tu and J.M. Blakely, Surf. Sci. **85**, 276 (1979).
- M. Kitson and R.M. Lambert, Surf. Sci. **100**, 368 (1980).
- M. Bowker, K.C. Waugh, B. Wolfendale, G. Lambie, and D.A. King, Surf. Sci. **179**, 254 (1987).
- B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov, V.M. Shevlyuga, and V.Yu. Yurov, Surf. Sci. **433-435**, 109 (1999).
- B.V. Andryushechkin, K.N. Eltsov, V.M. Shevlyuga, and V.Yu. Yurov, Surf. Sci. **431**, 96 (1999).
- B.V. Andryushechkin, V.V. Cherkez, E.V. Gladchenko, G.M. Zhidomirov, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, D. Malterre, and K.N. Eltsov, Phys. Rev. B **81**, 205434 (2010).
- G.M. Lambie, R.S. Brooks, S. Ferrer, D.A. King, and D. Norman, Phys. Rev. B **34**, 2975 (1986).
- J.H. Schott and H.S. White, J. Phys. Chem. **98**, 291 (1994).
- H. Piao, K. Adib, and M.A. Barteau, Surf. Sci. **557**, 13 (2004).
- K. Doll and N.M. Harrison, Phys. Rev. B **63**, 165410 (2001).
- Y. Wang, Q. Sun, K.N. Fan, and J.F. Deng, Chem. Phys. Lett. **334**, 411 (2001).
- N.H. de Leeuw, C.J. Nelson, C.R.A. Catlow, P. Sautet, and W. Dong, Phys. Rev. B **69**, 045419 (2004).
- A. Migani and F. Illas, J. Phys. Chem. B **110**, 11894 (2006).
- P. Gava, A. Kokalj, S. de Gironcoli, and S. Baroni, Phys. Rev. B **78**, 165419 (2008).
- N.V. Petrova and I.N. Yakovkin, Phys. Rev. B **76**, 205401 (2007).
- X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan, Comput. Mat. Sci. **25**, 478 (2002).
- N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- B.G. Pfrommer, M.Cote, S.G. Louie, and M.L. Cohen, J. Comput. Phys. **131**, 133 (1997).
- H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, and Yu.G. Ptushinskii, Eur. Phys. J. B **38**, 525 (2004).
- N.V. Petrova and I.N. Yakovkin, Surf. Sci. **578/1-3**, 162 (2005).
- K. Wu, D. Wang, J. Deng, X. Wei, Y. Cao, M. Zei, R. Zhai, and Z. Gao, Surf. Sci. **264**, 249 (1992).

31. O.M. Braun and V.K. Medvedev, *Sov. Phys. Usp.* **32**, 328 (1989).

Одержано 24.12.10

СТРУКТУРЫ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ Cl НА ПОВЕРХНОСТИ Ag(111)

Н.В. Петрова, И.Н. Яковкин, О.М. Браун

Резюме

Наличие латерального взаимодействия между адсорбированными на поверхности Ag(111) атомами хлора приводит к формированию структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ при степени покрытия $\theta = 0,33$. Такая структура наблюдается экспериментально методами дифракции медленных электронов и сканирующей туннельной микроскопии при условии достаточно низкой температуры подложки. При увеличении температуры происходит разупорядочение структуры, вследствие чего при комнатной температуре дифракционная картина уже не содержит характерных рефлексов. Моделирование методом Монте-Карло с использованием параметров энергии латерального взаимодействия, рассчитанных в рамках теории функционала электронной плотности, позволило прояснить важные особенности формирования поверхностных структур и перехода порядок–беспорядок, который происходит с ростом температуры. В частности, показано, что переход является очень резким, что объясняется достаточным количеством свободных ад-

сорбционных центров в этой структуре при существенном латеральном отталкивании между адатомами.

STRUCTURES OF Cl ADLAYERS ON Ag(111) SURFACE

N.V. Petrova, I.N. Yakovkin, O.M. Braun

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Ave., Kiev 03680, Ukraine)

Summary

The lateral interaction between chlorine atoms adsorbed on the Ag(111) surface results in the formation of a $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ structure at the coverage $\theta = 0.33$. This structure is experimentally observed by the methods of low-energy electron diffraction and scanning tunnel microscopy at sufficiently low substrate temperatures. With increase in the temperature, the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ structure disorders, which results in the vanishing of the characteristic reflexes from the diffraction image at room temperature. The Monte Carlo simulation with parameters of the lateral interaction energy calculated with the help of the density functional theory has elucidated important features of the formation of surface structures and the order–disorder transition taking place with increase in the temperature. In particular, it is shown that the transition is very abrupt, which is due to a sufficient number of free adsorption sites and the substantial repulsive lateral interaction between adatoms.