

ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ОРИЕНТАЦИОННО СТРУКТУРИРОВАННЫХ АДСОРБАТОВ

А.В. Снигур, В.М. Розенбаум

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164; e-mail: vrozen@mail.kar.net*

Проведен расчет приповерхностного электрического поля, создаваемого ориентационно-структурированным монослоем полярных молекул. В качестве примера рассматривается квадратная решетка диполей, ориентированных подобно структуре CO/NaCl(100). Показано существенное отличие электрических полей дипольного монослоя и одной полярной молекулы: для монослоя характерно экспоненциально быстрое убывание поля с расстоянием от поверхности, тогда как поле одиночной молекулы убывает по степенному закону. Полученные результаты могут быть использованы для анализа адсорбционных взаимодействий, экранированных монослоем полярных молекул, и для расчетов спектроскопических характеристик адсорбатов, учитывающих поляризационные эффекты в подложке.

A calculation has been carried out of the electric field created by the orientation-structured monolayer of polar molecules near the surface. The square lattice of dipoles oriented like the CO/NaCl(100) structure is examined as an example. A substantial difference is shown between the electric fields of a dipole monolayer and a single polar molecule: the electric field of a monolayer decreases exponentially when the distance from the surface increases, while the field of a single molecule decreases by a power law. The results obtained may be used for an analysis of the adsorption interactions screened by a monolayer of polar molecules, and for the calculations of spectroscopic characteristics of the adsorbates taking into account polarization effects in the substrate.

Введение

Влияние коллективных взаимодействий адсорбированных молекул и структурных групп атомов на физико-химические свойства поверхности изучалось в Институте химии поверхности НАН Украины с момента его основания [1]. Эти взаимодействия приводят к ориентационному упорядочению адсорбата и влияют на характеристики его колебательного спектра [2, 3]. Рассмотрение электрических полей монослоев адсорбата представляет практический интерес, поскольку эти поля определяют адсорбционные взаимодействия, которые могут отличаться от взаимодействий с изолированными активными центрами поверхности. В случае монослойной адсорбции на кристаллической подложке латеральные взаимодействия в монослое вместе с адсорбционными потенциалами определенной симметрии приводят к формированию разнообразных ориентационных структур. Сильное экранирование кулоновских взаимодействий металлической подложкой обуславливает, как правило, нормальные ориентации молекул адсорбата. Таковы, например, ориентационные структуры молекул CO, адсорбированных на различных металлических подложках [4]. В отличие от них, диэлектрические адсорбенты кристаллического строения порождают значительно более широкий спектр ориентационных структур [5]. В этом случае длинные оси молекул могут отклоняться от

нормали, а направления их проекций на плоскость решетки целиком определяются продольными латеральными взаимодействиями.

Подобные структуры регистрируются методами дифракции нейтронов, рентгеновского излучения и медленных электронов. Примерами таких систем могут служить монослой N_2 [6-9], O_2 [10] на поверхности графита (в этом случае длинные оси молекулы параллельны плоскости поверхности) или монослой $CO_2/NaCl(100)$, характеризующийся наклонным расположением адсорбированных молекул по отношению к подложке. Каждую из этих ориентационных конфигураций можно рассматривать как две подрешетки однородного монослоя с соответствующими параметрами. Проекция молекулярных осей на плоскость поверхности образует структуру с чередующимися цепочками одинаково ориентированных молекул (исключение составляют лишь молекулы O_2). Давыдовское расщепление спектральных линий представляет собой основное проявление ориентационной упорядоченности адсорбированного слоя, являющегося двумерную решетку с двумя неэквивалентными молекулами в элементарной ячейке. Многие адсорбаты, такие как $CO_2/NaCl(100)$ [11-14], $CO/NaCl(100)$ [14, 15], CO_2 , $SO_2/CsF(100)$ [16], $HN_3/NaCl(100)$ [17], $CO_2/MgO(100)$, $CO/MgO(100)$ [18] и другие, принадлежат к этому классу. Например, монослой CO_2 на $NaCl(100)$ образует (2×1) -структуру с двумя неэквивалентными молекулами в элементарной ячейке. В эксперименте [13] наблюдался дублет расщепленных линий, соответствующих ассиметричному валентному колебанию ν_3 ($\approx 2345 \text{ см}^{-1}$), где симметричная коллективная мода поляризована наклонно к поверхности, а антисимметричная – параллельно последней. Деформационное колебание ν_2 представляет собой квартет. Не меньший интерес представляет система $CO/NaCl(100)$: она характеризуется наклонным расположением молекул под углом 25° к нормали к поверхности и антиферроэлектрическим упорядочением цепочек при низких температурах (рис. 1), которое разрушается в результате фазового перехода при $T \approx 25 \text{ К}$. Эта структурная информация была получена из наблюдаемого давыдовского расщепления спектральной линии валентных колебаний CO на частоте 2155 см^{-1} при $T < 24 \text{ К}$ [19].

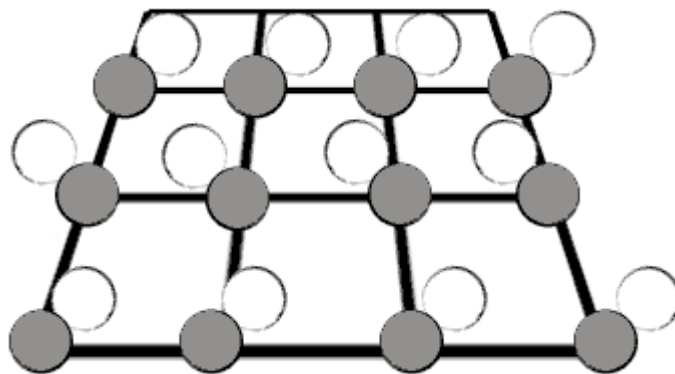


Рис. 1. Схематическое изображение (2×1) -структуры монослоя $CO/Na(100)$

Теоретическая интерпретация подобных структур облегчается благодаря тому, что азимутальная составляющая угловой зависимости адсорбционного потенциала определяется симметрией расположения атомов подложки, т. е. кристаллической решеткой подложки. В результате одиночная молекула может иметь несколько вырожденных равновероятных ориентаций, в то время как латеральные взаимодействия в ансамбле адсорбированных молекул снимают вырождение, определяя, таким образом, ориентационную структуру системы.

Ориентационно упорядоченный монослой порождает электростатические поля, отличные от полей одиночных молекул, что важно учитывать при рассмотрении адсорбции на материалах с модифицированной поверхностью. Кроме того, расчет полей ориентационно упорядоченной дипольной решетки на заданном расстоянии от нее важен и при учете поляризационных эффектов в подложке. Речь идет о взаимодействии с фиктивными диполями-изображениями, которые заменяют действие реального поверхностного заряда, наведенного близкорасположенными молекулами адсорбата [20]. В связи с этим задача определения электрических полей ориентационно структурированной дипольной решетки представляет интерес и для расчетов спектроскопических характеристик самого монослоя.

В этой статье представлена методика расчета приповерхностных электрических полей, создаваемых ориентационно структурированной дипольной решеткой, и представлены результаты для квадратной решетки диполей, ориентированных подобно структуре CO/NaCl(100). В случае регулярной ориентационной структуры монослоя электрические поля последнего могут быть записаны в виде быстро сходящихся сумм, которые могут быть вычислены приближенно с наперед заданной точностью. Существует несколько подходов к расчету дипольных решеточных сумм. Хорошо известный метод Эвальда широко используется при расчетах локальных электрических полей, действующих в узлах трехмерных кристаллических решеток [21]. Для систем с несколькими ориентационно неэквивалентными подрешетками применяется метод Латтинжера и Тиссы [22, 23]. С помощью его двумерного аналога в [24] рассматривались ромбические решетки с произвольным углом ромбичности. Другой эффективный метод расчета был разработан Ван дер Хоффом и Бенсоном [25], которые предложили при расчете сумм по сложным решеткам сначала проводить суммирование по отдельным цепочкам, а затем учитывать взаимодействие цепочек между собой. Развитие этого метода позволило построить теорию кулоновских взаимодействий в двумерных решеточных структурах [26].

Методы расчета и результаты

Рассмотрим вначале бесконечную прямоугольную решетку Браве из одинаково ориентированных диполей с узлами $\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, 2a, 0)$, $n_1, n_2 = 0, \pm 1, \dots$. При наложении двух таких решеток различно ориентированных диполей, смещенных относительно друг друга на расстояние a вдоль оси OY , получим интересующую нас (2×1) -структуру. Поле такой решетки определяется Фурье-компонентой тензора дипольного взаимодействия с волновым вектором $\mathbf{q} = 0$, которую можно представить в виде:

$$-D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{R}) = \text{Re} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \sum_{\mathbf{n}} \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}}}{|\mathbf{R} - \mathbf{n}|}. \quad (1)$$

Переходя к суммированию по векторам обратной решетки [2], формулу (1) можно записать в таком виде:

$$D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \mathbf{R}) = -\text{Re} \frac{\pi}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \sum_{\mathbf{h}} \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{h}|} e^{-|\mathbf{q} + \mathbf{h}| \cdot |Z| + i(\mathbf{q} + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{c}}, \quad (2)$$

где $\mathbf{R} = (X, Y, Z) \equiv (\boldsymbol{\rho}, Z)$ – радиус-вектор точки наблюдения, \mathbf{q} – волновой вектор, описывающий ориентационную структуру, образуемую диполями. Как уже упоминалось, для рассматриваемой структуры \mathbf{q} следует взять равным нулю, что и будет

сделано в окончательных формулах. Вектор $\mathbf{h} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2$, пробегает узлы обратной решетки с векторами $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a, 0, 0)$, $\mathbf{b}_2 = (0, \pi/a, 0)$.

Окончательно формулы для Фурье-компонент тензора дипольных взаимодействий имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} a^2 D^{xx}(\mathbf{R}, 0) &= \pi \sum_{\mathbf{h}} \frac{h_x^2}{|\mathbf{h}|} e^{-|\mathbf{h}||Z|} \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{c}, \\ a^2 D^{yy}(\mathbf{R}, 0) &= \pi \sum_{\mathbf{h}} \frac{h_y^2}{|\mathbf{h}|} e^{-|\mathbf{h}||Z|} \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{c}, \\ a^2 D^{zz}(\mathbf{R}, 0) &= -\pi \sum_{\mathbf{h}} |\mathbf{h}| \cdot e^{-|\mathbf{h}||Z|} \cos \mathbf{h} \cdot \mathbf{c}. \end{aligned} \quad (3)$$

По этим формулам проводился расчет. Использовались программы Maple V Release 5 – Server, а также Microsoft Excel. Первая из них является программой символьной математики и позволяет вести аналитические расчеты; с ее помощью производилось вычисление сумм в выражениях (3). Microsoft Excel использовался для представления расчетов в табличной форме и для сравнения расчетных данных с известными из литературы частными случаями либо с аналитически решаемыми приближениями. Точность расчета сумм (3) контролировалась вручную. Гарантировалась сходимость рядов с точностью до десятого знака после запятой.

В таблице приведены полученные результаты. Величины D_{11} соответствуют расположению точки наблюдения над одним из диполей решетки и могут использоваться при расчете взаимодействия между молекулами подрешетки и ее собственными отражениями в подложке (эквивалентными действию поляризаационного заряда подложки); величины D_{12} соответствуют расположению точки наблюдения между узлами решетки, расположенными вдоль оси OY и описывают взаимодействие диполя одной подрешетки с отражениями молекул другой подрешетки. Здесь речь идет о вышеупомянутой (2×1) -структуре. В таблице приведены значения этих величин для разных расстояний Z от решетки до точки наблюдения. Для величины D_{11} приведено ее значение за вычетом вклада от взаимодействия с центральным диполем. Значение этого вклада приведено в скобках. Как и следует ожидать, при приближении точки наблюдения к решетке эта величина стремится к бесконечности. В нижней строке таблицы приведены значения при $Z = 0$, соответствующие взаимодействию одного из диполей решетки с остальными. Эти значения взяты из [27]. Как видно, рассчитанные значения стремятся к этим граничным при уменьшении величины Z до 0. Представляет интерес сопоставление рассчитанных величин при малых расстояниях от подложки с известными значениями дипольных сумм для ферроэлектрического и антиферроэлектрического типов упорядочения (2×1) -структуры, описывающих взаимодействие одного из диполей решетки со всеми остальными [26]. Для получения компонент тензора дипольного взаимодействия для решетки ферроэлектрического типа достаточно сложить компоненту D_{11} за вычетом вклада центрального диполя с соответствующей ей компонентой D_{12} .

Значения компонент тензоров дипольного взаимодействия D_{11} и D_{12} в зависимости от расстояния от плоскости решетки. Данные приведены в безразмерных единицах, что позволяет использовать их для расчета электрических полей квадратных реше-

ток с произвольной постоянной решетки a . (Для величины D_{11} приведено ее значение за вычетом вклада от взаимодействия с центральным диполем; значение этого вклада приведено в скобках).

Z/a	$a^3 D_{11}^{xx}$	$a^3 D_{11}^{yy}$	$a^3 D_{11}^{zz}$	$a^3 D_{12}^{xx}$	$a^3 D_{12}^{yy}$	$a^3 D_{12}^{zz}$
4	-0,0156 (0,0156)	-0,0156 (0,0156)	0,0312 (-0,0313)	4,3592E-10	-6,8837E-05	6,8836E-05
2	-0,1248 (0,1250)	-0,0880 (0,1250)	0,2128 (-0,2500)	8,2857E-05	-3,6737E-02	3,6655E-02
1,8	-0,1707 (0,1715)	-0,1018 (0,1715)	0,2726 (-0,3429)	0,0003	-0,0687	0,0684
1,6	-0,2415 (0,2441)	-0,1126 (0,2441)	0,3541 (-0,4883)	0,0008	-0,1280	0,1272
1,4	-0,3544 (0,3644)	-0,1144 (0,3644)	0,4688 (-0,7289)	0,0024	-0,2376	0,2352
1,2	-0,5409 (0,5787)	-0,0966 (0,5787)	0,6375 (-1,1574)	0,0068	-0,4375	0,4306
1	-0,8544 (1,0000)	-0,0434 (1,0000)	0,8978 (-2,0000)	0,0181	-0,7929	0,7747
0,8	-1,3761 (1,9531)	0,0644 (1,9531)	1,3116 (-3,9063)	0,0441	-1,3964	1,3524
0,6	-2,1906 (4,6296)	0,2394 (4,6296)	1,9512 (-9,2593)	0,0948	-2,3352	2,2404
0,4	-3,2808 (15,625)	0,4649 (15,625)	2,8159 (-31,250)	0,1727	-3,5730	3,4003
0,2	-4,3443 (125)	0,6721 (125)	3,6722 (-250)	0,2544	-4,7620	4,5076
0,1	-4,6857 (1000)	0,7361 (1000)	3,9496 (-2000)	0,2813	-5,1404	4,8591
0,06	-4,7635 (4630)	0,7485 (4630)	4,0155 (-9260)	0,2875	-5,2262	4,9387
0,04	-4,7903 (15625)	0,7526 (15625)	4,0356 (-31250)	0,2895	-5,2536	4,9642
0	-4,8078 (∞)	0,7588 (∞)	4,0491 (∞)	0,2910	-5,2756	4,9845

В случае антиферроэлектрического упорядочения необходимо рассмотреть разность этих величин. Расчеты, проведенные в [26] для квадратной решетки, дают следующие значения этих величин $D_F^{xx} = D_F^{yy} = -4.516811$ для ферроэлектрика и $D_A^{xx} = -5.098873$, $D_A^{yy} = 6.034335$ для антиферроэлектрика. Как несложно убедиться, исходя из данных таблицы, эти числа очень хорошо согласуются с рассчитанными в данной статье значениями тензора дипольных взаимодействий для малых расстояний от дипольной решетки. Эти расчеты показывают, что основным состоянием для квадратной решетки является антиферроэлектрическое упорядочение вдоль оси решетки. Также несложно заметить, что расположение диполей параллельно плоскости решетки является энергетически выгодным по сравнению с расположением нормально к ней. Наличие поверхности обеспечивает разнообразие ориентационных структур адсорбционных слоев, являющихся результатом конкуренции латеральных взаимодействий молекул слоя и влияния адсорбционного потенциала подложки, стремящегося придать молекулам нормальные к поверхности ориентации. Графики на рис. 2 показывают, как изменяются дипольные суммы для ферроэлектрического и антиферроэлектрического типов упорядочения при удалении центрального диполя от плоскости решетки.

При удалении от подложки основной вклад вносят ближайшие соседи к точке наблюдения. Для них можно ограничиться первыми слагаемыми сумм и записать их в явном виде:

$$\begin{aligned}
 D_{11}^{xx} &= 4 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-2\pi \frac{Z}{a}}; D_{11}^{yy} = 2 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-\pi \frac{Z}{a}}; D_{11}^{zz} = -2 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-\pi \frac{Z}{a}} - 4 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-2\pi \frac{Z}{a}}; \\
 D_{12}^{xx} &= 4 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-2\pi \frac{Z}{a}}; D_{12}^{yy} = -2 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-\pi \frac{Z}{a}}; D_{12}^{zz} = 2 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-\pi \frac{Z}{a}} - 4 \frac{\pi^2}{a^3} e^{-2\pi \frac{Z}{a}}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

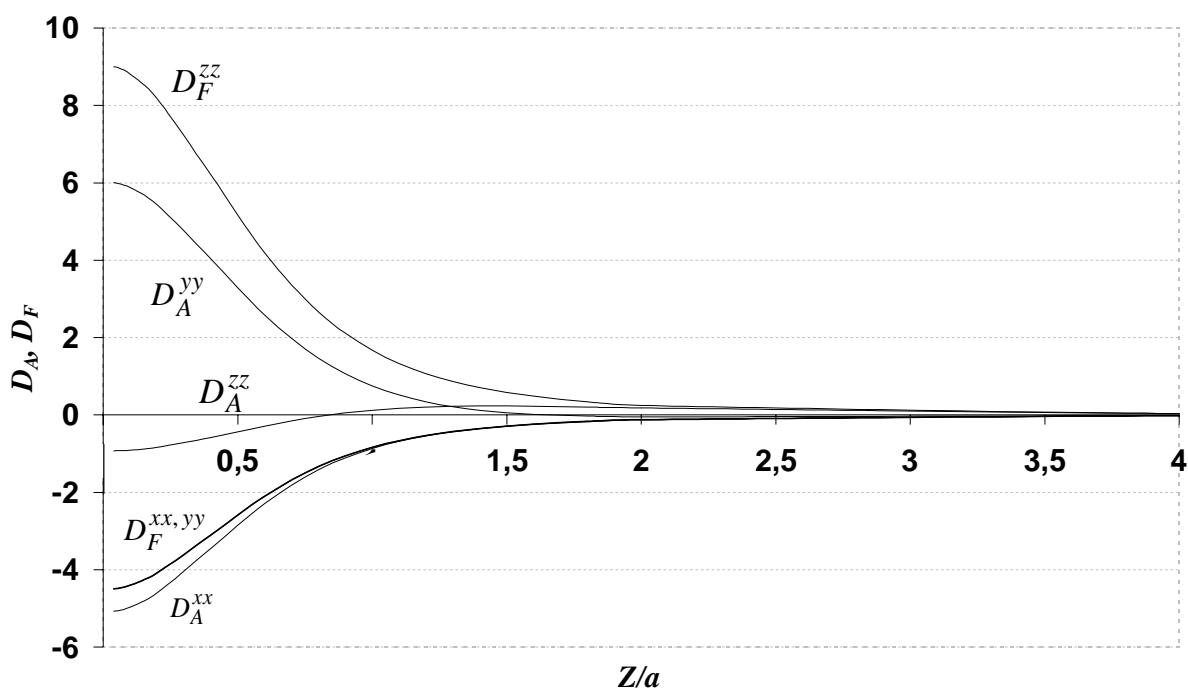


Рис. 2. Изменение компонент тензора взаимодействия диполя, находящегося над узлом квадратной дипольной решетки, с остальными диполями этой решетки (за вычетом вклада от взаимодействия с центральным диполем) в зависимости от расстояния Z от точки его расположения до монослоя. Расстояние измеряется в единицах постоянной решетки a . Компоненты тензора дипольного взаимодействия приведены в единицах a^{-3} . Показано отличие зависимостей при ферроэлектрическом (F) и антиферроэлектрическом (A) типах упорядочения дипольных моментов молекул в монослое.

Как видно из графиков, приведенных на рис. 3, эти приближенные зависимости с достаточной точностью описывают поведение электрических полей адсорбата на больших расстояниях от подложки.

Вернемся, однако, к меньшим значениям Z . Очевидно, что с приближением к монослою все больший вклад будет вносить взаимодействие с центральным диполем. Тем не менее, неправильным будет ограничиться лишь этим вкладом при рассмотрении, например, адсорбции на химически модифицированную поверхность. График, приведенный на рис. 3, иллюстрирует неадекватность такого подхода. На нем приведено сравнение электрических полей одиночного диполя и монослоя одинаковых полярных молекул, ориентированных вдоль осей OX и OZ и образующих квадратную решетку. Из графика видно, что при некоторых значениях Z рассматриваемые поля отличаются более чем в 10 раз, а в интервале от одной до трех постоянных решетки, имеющем особое значение при рассмотрении адсорбции, они отличаются в 2-3 раза. Это расхождение объясняется различным характером зависимостей полей от расстояния: поле диполя убывает степенным образом, в то время как поле дипольной решетки – экспоненциально. Аналогичные зависимости имеют место и при других ориентациях длинных осей молекул, образующих монослой. Таким образом, расчеты, проведенные без учета взаимодействия с монослоем в целом, будут завышать адсорбционную способность подложки. В качестве примера можно привести монослой воды на поверхности адсорбента. Как правило, на поверхности адсорбента имеется определенное количество адсорбированной воды, происхождение которой может быть самым различным. Это может быть атмосферная влага, или же вода, образовавшая связи с поверхностными

молекулами в процессе синтеза. Из вышесказанного можно заключить, что наличие адсорбированной воды на поверхности приводит к экранированию взаимодействия с отдельными реакционными центрами на поверхности адсорбента.

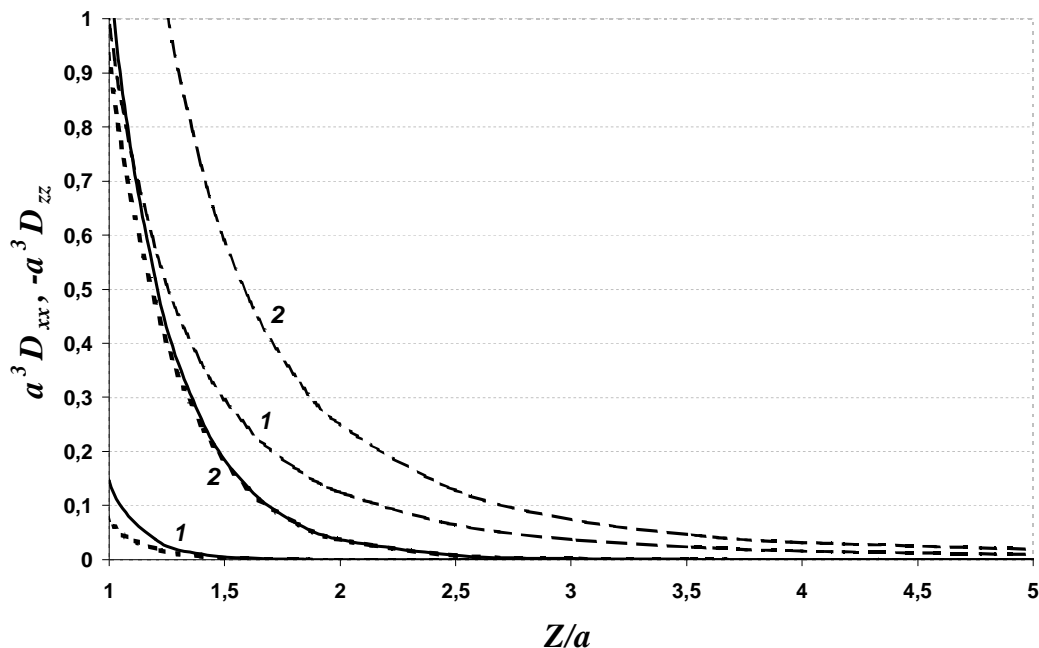


Рис. 3. Различие в величинах полей, воздействующих на дипольный момент молекулы при взаимодействии с одним диполем и с монослоем адсорбированных молекул. Приведены компоненты $a^3 D_{11}^{xx}$ (1) и $a^3 D_{11}^{zz}$ (2), описывающие электрические поля молекулы, расположенной над одной из молекул монослоя. Расстояние Z от точки наблюдения до монослоя измеряется в единицах постоянной решетки a , электрические поля – в единицах d/a^3 . Зависимости для взаимодействия с решеткой показаны сплошными линиями, для единичного диполя с соответствующей ориентацией – крупным пунктиром. Приближенные аналитические зависимости, учитывающие взаимодействие лишь с ближайшими соседями, обозначены мелким пунктиром.

В данной работе предполагалось, что адсорбируемая молекула никак не изменяет ориентационной структуры приповерхностного монослоя. Тем не менее, в [28] показано, что при некоторых условиях приближение молекулы к монослою вызывает формирование кластера, нарушающего дальний порядок в системе. Этот эффект также необходимо учитывать при рассмотрении подобных систем.

Литература

1. Чуйко А.А., Огенко В.М., Розенбаум В.М. Поворотное движение гидроксильных групп поверхности кремнезема и ориентационные кооперативные явления // Вестник АН УССР. – 1983. – № 11. – С.21-34.
2. Огенко В.М., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. – Киев: Наукова думка, 1991. – 352 с.
3. Розенбаум В.М., Огенко В.М., Чуйко А.А. Колебательные и ориентационные состояния поверхностных групп атомов // Усп. физ. наук. – 1991. – Т. 161, № 11. – С.79-119.

4. Burke K., Langreth D.C., Persson M., and Zhang Z.-Y. Vibrational dephasing at surfaces: The role of cubic anharmonicity and Fermi resonances // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – P.15869-15889.
5. Patrykiewicz A., Sokolowski S., Binder K. Phase transitions in adsorbed layers formed on crystals of square and rectangular surface lattice // *Surface Science Reports.* – 2000. – V. 37. – P.207-344.
6. Diehl R. D., Toney M. F., and Fain S. C., Jr. Orientational Ordering of Nitrogen Molecular Axes for a Commensurate Monolayer Physisorbed on Graphite // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 48. – P.177-180.
7. Diehl R. D. and Fain S. C., Jr. Observation of a uniaxial incommensurate phase for orientationally ordered nitrogen molecules physisorbed on graphite and proposal of a phase diagram // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 26. – P.4785-4788.
8. Wang R., Wang S.-K., Taub H., Newton J. C. and Shechter H. Orientational order in nitrogen monolayers adsorbed on graphite at low temperature // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 35. – P.5841-5848.
9. Wang S.-K., Newton J. C., Wang R., Taub H., Dennison J. R. and Shechter H. Multilayer structure of nitrogen adsorbed on graphite // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – P.10331-10341.
10. Toney M. F. and Fain S. C., Jr. Low-energy electron diffraction study of molecular oxygen physisorbed on graphite // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36. – P.1248-1258.
11. Heidberg J., Kampshoff E., Schönekäs O., Stein H. and Weiss H. Correlation field splitting in a two-dimensional phase: CO₂ adsorbed on the NaCl(100) cleavage plane // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. - P.112-127.
12. Heidberg J., Kampshoff E., Kühnemuth R. and Schönekäs O. Polarization-FTIR-spectroscopic study of the 2D-gas—solid transition, in CO₂ on NaCl(100): reorientation, correlation field breakdown, heats of adsorption and 2D-condensation // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 272. – P.306-312.
13. Heidberg J., Kampshoff E., Kühnemuth R. and Schönekäs O. Temperature dependence of the ν_3 absorption of the monolayer CO₂ adsorbed on NaCl(100): continuous change in adsorbate geometry and vibrational dephasing // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 269/270. – P.120-127.
14. Heidberg J., Kampshoff E., Kühnemuth R. and Schönekäs O., Suhren M. High resolution infrared spectroscopy of adsorbates on ionic crystal surfaces // *J. Electron. Spectr. Related Phenom.* – 1990. – V. 54/55. – P.945-960.
15. Heidberg J., Kampshoff E., Kühnemuth R., Suhren M., and H. Weiss. Fourier-transform infrared spectra of CO adsorbed on NaCl(100): structural changes at low temperatures // *Surf. Sci.* – 1992. – V. 269/270. – P.128-134.
16. Heidberg J., Hensler H. The physisorption of CO₂ and the stepwise chemisorption of SO₂ on the CsF(100) single crystal surface // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 427-428. – P.439-435.
17. Heidberg J., Hustedt M., Oppermann J., Paszkiewicz P. PIRSS and LEED investigations of HN₃ adsorbed on NaCl(100) // *Surf. Sci.* – 1996. – V. 352-354. - P.447.
18. Panella V., Suzanne J., Hoang P. N. M., Girardet C. CO₂ and CO monolayers on MgO (100): LEED experiments and potential energy calculations // *J. Phys. I (France).* – 1994. – V. 4. – P.905-920.
19. Rozenbaum V.M. and Lin S.H. Spectroscopy and Dynamics of Orientationally Structured Adsorbates. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002. – 200 p.
20. Снигур А.В., Розенбаум В.М., Чуйко А.А. Поляризационные эффекты в колебательной спектроскопии адсорбатов // *Доп. НАН України.* – 2005. – № 12. – P.91-97.
21. Борн М., Кунь Х., Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 488 с.

22. Luttinger J.M., Tisza L. Theory of dipole interaction in crystals // *Phys. Rev.* – 1946. – V. 70, N 11. – P.954-964.
23. Luttinger J.M., Tisza L. Errata: Theory of dipole interaction in crystals // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 72, N 3. – P.257.
24. Brankov J. G., Danchev D. M. Ground state of an infinite lowdimensional system of dipole on a lattice with arbitrary rhombicity angle // *Physica A.* – 1987 – V. 144, N 1. – P.128-139.
25. Van der Hoff B.M.E., Benson. G.C. A method for the evaluation of some lattice sums occurring in calculations of physical properties of crystals // *Can. J. Phys.* – 1953. – V. 31, N 7. – P.1087-1094.
26. Rozenbaum V.M. Coulomb interactions in two-dimensional lattice structures // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P.6240–6255.
27. Снигур А. В., Розенбаум В. М., Давыдовское расщепление колебательных спектров адсорбатов // *Оптика и спектроскопия.* – 2003. – V. 95, № 5. – С.734-738.
28. Rozenbaum V.M. Response of surface monolayer to electric field of approaching gas-phase molecule near temperature of orientational phase transition // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600, N 7. – P.L96-L98.