

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Васильович Стасюк
Олег Володимирович Величко

ІНТЕРКАЛЬОВАНИЙ ЛІТІЄМ АНАТАЗ В РАМКАХ ГРАТКОВОЇ МОДЕЛІ:
ФАЗОВА РІВНОВАГА, ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ

Роботу отримано 22 грудня 2008 р.

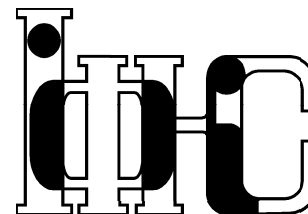
Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-08-16U

І.В.Стасюк, О.В.Величко

ГРАТКОВА МОДЕЛЬ ДЛЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ЛІТІЄМ
АНАТАЗУ: ФАЗОВА РІВНОВАГА, ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА
ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ЛЬВІВ

УДК: 536.425, 537.611.2

PACS: 71.20.Tx, 64.60.Cn, 64.60.De

Граткова модель для інтеркальованого літієм анатазу: фазова рівновага, термодинамічні та діелектричні властивості

I.V. Stasyuk, O.V. Velychko

Анотація. Запропоновано модельний опис інтеркальованого літієм анатазу, для якого характерне співіснування багатий та бідної на літій фаз. Симетрійним аналізом встановлено можливість виникнення внутрішнього п'єзоєфекту (деформація гратки поєднується з впорядкуванням антисегнетоелектричного типу). Аналіз основного стану системи дозволив встановити значення модельних параметрів, що відповідають літійованому анатазу. Як у рамках розкладу Ландау, так і застосуванням мікроскопічної моделі встановлено можливість фазового розшарування на бідну та багату фази. Вивчено термодинаміку системи для режимів фіксованого хімпотенціалу та фіксованої концентрації літію. Досліджено особливості поведінки її діелектричних та пружних характеристик в критичних областях.

Lattice model for lithium intercalated anatase: phase equilibrium, thermodynamic and dielectric properties

I.V. Stasyuk, O.V. Velychko

Abstract. A model description of lithium intercalated anatase is presented. Such a compound is known for the coexistence of Li-rich and Li-poor phases. Performed symmetry analysis indicates the possibility of internal piezoeffect (lattice deformation accompanied by the ordering of antiferroelectric type). The set of model parameters corresponding to the lithiated anatase has been found by the analysis of the system ground state. Both Landau expansion and microscopic model approaches are available to describe the phase separation into poor and rich phases. Thermodynamics of the system is studied for the cases of constant chemical potential and constant lithium concentration. Peculiarities of dielectric, elastic and charge characteristics of the crystal in critical regions are investigated.

Подається в Condensed Matter Physics

Submitted to Condensed Matter Physics

© Інститут фізики конденсованих систем 2008
Institute for Condensed Matter Physics 2008

1. Огляд проблеми

Титан небезпідставно вважають символом сучасної ери високих технологій. Однак, якщо сам метал у чистому вигляді був виділений лише у 1910 р., то у формі оксидів його виявили ще у 1791 р. А у 1795 р. німецький хімік Мартін Гейнріх Клапрот однозначно встановив, що мінерал рутил (поліморф діоксиду титану) з Угорщини містить невідомий елемент, який і назвав титаном.

Рідко хто має час і бажання читати маленькі літери на звороті упаковки. Інакше кожен знав би, що повсякденно стикається з діоксидом титану, зокрема, в зубній пасті та кремах проти загару. Високі оптичні властивості та хімічна стабільність забезпечили йому широке використання у промисловості. Своєю білизною він завдячує відносно високому індексу заломлення (особливо у рутилу: $n = 2.76$), що у поєднанні з малими розмірами частинок забезпечує сильне розсіяння світла в широкому хвильовому діапазоні. Саме тому основна частка промислового виробництва діоксиду титану припадає на білий пігмент для барвників, а титанові білила замінюють токсичні свинцеві аналоги незважаючи на дещо вищу вартість. У 2004 р. загальносвітове споживання TiO_2 становило 4.4 млн т, з чого на частку лакофарбових матеріалів припадало 58%, на виробництво пластмас – 23%, і на виготовлення ламінованого паперу – 11%. Хоча у протезуванні використовують металічний титан та його сплави, саме шари оксиду на його поверхні у поєднанні з дисоційованими молекулами води забезпечують щільне безпосереднє приєднання до живих тканин [1]. Більш кумедним виглядає використання TiO_2 (під назвою E171) для “відбілювання” знежиреного молока [2] (цей “цінний” досвід уже перейняли вітчизняні виробники згущеного молока “Омка”, “Білики” та “Варіатор”). Хоча, на фоні повідомлень про його можливу цитотоксичну та канцерогенну дію [3], особливо у наноформі [4,5], це уже зовсім не смішно. Існують і більш наукоємкі приклади використання діоксиду титану, яким і присвячена ця робота.

1.1. Діоксид титану: кристалічні поліморфи, фізичні властивості та практичне застосування

Зараз відомо одинадцять поліморфів діоксиду титану. Розповсюдженими природними формами є тетрагональні рутил і анатаз, а також орторомбічний брукіт. В метеоритному кратері Ріс у Баварії виявлено також і два утворених під високим тиском поліморфи: моноклінні кристали типу бадделейту [6] та орторомбічні типу колумбіту $\alpha\text{-PbO}_2$ [7] (обидва штучно створені раніше [8,9]). Окрім то-

го, відомі такі синтезовані в лабораторіях поліморфи: моноклінний $\text{TiO}_2(\text{B})$ [10], тетрагональний $\text{TiO}_2(\text{H})$ типу голандиту [11], орторомбичні $\text{TiO}_2(\text{R})$ типу рамсделліту [12], $\text{TiO}_2\text{-OI}$ [13], $\text{TiO}_2\text{-OII}$ типу котунніту (найтвердіший з усіх відомих оксидів) [14], та кубічний [15]. Під дією тиску і температури поліморфи можуть перетворюватися один в одного: наприклад, монокристалічний анатаз перетворюється у поліморф типу $\alpha\text{-PbO}_2$ при 4.5 ГПа, тоді як полікристалічний анатаз – у бадделейт при 13 ГПа, який, у свою чергу, при пониженні тиску до 7 ГПа знову обертається на $\alpha\text{-PbO}_2$ [16]. З підвищенням температури при атмосферному тиску поліморфи перетворюються у рутил (зокрема, анатаз і брукіт при 700°C і 900°C , відповідно).

Якщо для синтезованих під високим тиском поліморфів характерне підвищення координаційного числа титану (так, у бадделейту воно рівне семи, а для кубічної структури – дев'яти [15]), то найпоширеніші природні форми діоксиду титану – рутил, анатаз і брукіт – є просто різними просторовими комбінаціями групи TiO_6 , де катіон титану розташований у центрі дещо деформованого октаедру, утвореного шістьма аніонами кисню. Для кожного поліморфу характерні свої відхилення від ідеального октаедра, але у всіх випадках він є витягнутим вздовж однієї з осей, так що два (апексні) кисні більш віддалені від титану порівняно з чотирма іншими (екваторіальними).

Найбільше уваги приділяється вивченню та застосуванню рутилу і анатазу як найбільш стабільних поліморфів. За багатьма параметрами (наприклад, розташування атомів та середні довжини зв'язків) вони дуже подібні [17]. Однак, густина анатазу майже на 10% менша ніж у рутилу, а додатковий об'єм зосереджений у порожнинах і впливає на усереднені по комірниці властивості типу стисливості чи діелектричної сталої. Крім того, ця невелика відмінність стає важливою при інтеркаляції кристалів.

В обидвох поліморфів елементарна комірка містить шість атомів, але на відміну від тетрагонального рутилу ($P4_2/mnm$), стандартну кристалографічну комірку об'ємо-центрованого тетрагонального анатазу ($I4_1/amd$) вибирають так, що вона містить дві елементарні комірки.

Атоми розташовані таким чином, що кожен кисень є одночасно екваторіальним для одного титана і апексним для іншого у межах однієї комірки. Сусідні октаедри мають спільні ребра та кути: по два і чотири спільних ребра для кожного октаедра в рутилі та анатазі, відповідно. Октаедри деформуються так, що спільні ребра скорочуються відносно ідеального розміру, а решта ребер, у свою чергу,

видовжуються. Скорочений зв'язок кисень-кисень часто називають містковим зв'язком, оскільки через нього відбувається взаємодія між іонами титану (метал-кисень-метал).

В рутилі містковий зв'язок поєднує два екваторіальні атоми. Тому октаедри утворюють там вертикальні лінійні ланцюжки. Октаедри, що належать до сусідніх ланцюжків, поєднані лише одним кутом: іоном кисню, що є для них одночасно апексним та екваторіальним. В анатазі октаедри дотикаються діагональним ребром між апексним та екваторіальним киснями. Тому вони формують зигзагоподібні ланцюжки, перпендикулярні до кристалографічної осі. Існує дві множини таких взаємоперпендикулярних ланцюжків, з'єднаних спільними октаедрами.

Сфера високотехнологічних застосувань діоксиду титану, без перебільшення, вражає. Насамперед, вони пов'язані з тою чи іншою формою його фотоактивності. Так, TiO_2 (особливо у вигляді анатазу) є фотокаталізатором при ультрафіолетовому освітленні (а з додатком іонів азоту, оксидів металів типу триоксиду вольфраму чи вуглецю [18] – і при видимому світлі). Високий окислювальний потенціал позитивних дірок окислює воду з утворенням радикалів гідроксилу. Фотокаталітичні властивості діоксиду титану (явище гідролізу) відкриті ще у 1967 р., а процес, що відбувається під дією світла на поверхні TiO_2 , відомий як ефект Хонди-Фуджішими [19]. Окрім очевидного використання цих властивості для виробництва водню (як палива), вони промислово застосовуються у різних формах для очистки і знезараження води та повітря від забруднень (в тому числі бактеріальних і органічних), а також виготовлення поверхонь, що самоочищуються [20]. Специфічне використання даного ефекту в біохімії дозволило також радикально спростити і вдосконалити методику розщеплення протеїнів та пептидів [21].

Цікавим для практичного використання є виявлений у 1995 р. ефект супергідрофільності: під дією ультрафіолету на поверхні діоксиду титану утворюється мікроструктурована суміш гідрофільної та олеофільної (мастилопоглинаючої) фаз за рахунок локального відщеплення іонів кисню [22]. Це дозволяє створювати скло з TiO_2 -покриттям, що не запотіває та самоочищується (наприклад, дзеркала бокового огляду автомобілів та вікна у будинках).

Окрім очистки навколишнього середовища від відходів, діоксид титану допомагає отримати екологічно чисту енергію. Отримання електроенергії за допомогою звичайних фотоелементів з р-п переходами обходиться на порядок дорожче від стандартних промислових методів. Новий тип сенсibilізованих барвниками сонячних батарей

(елементи Гратцеля) розділяє дві головні задачі фотоелемента – поглинання світла та транспорт носіїв заряду. Фотони поглинаються сенсibilізатором, нанесеним на поверхню широкозонного напівпровідника, а розділення заряду відбувається на межі за рахунок інжекції фотоіндукованих електронів з барвника у зону провідності матеріалу підкладки. Поєднання сенсibilізатора з широким спектром поглинання з нанокристалічною оксидною підкладкою дозволяє досягнути понад 10% коефіцієнта конверсії [23–26]. До переваг новітніх фотоелементів слід долучити надзвичайну стабільність, що досягає мільйонів циклів, високі густини допустимих струмів та низьку собівартість через можливість використовувати матеріали невисокої чистоти.

За своїми діелектричними властивостями діоксид титану є напівпровідником [27] (при цьому анатаз є напівпровідником n-типу, а рутил – р-типу, що використовується у їх сумісному застосуванні як сенсора газів [28]). Його висока діелектрична проникність знаходить своє застосування у тонкоплівкових конденсаторах [29] і електронних пристроях типу метал-оксид-напівпровідник [30], противідбивних покриттях та інтерференційних фільтрах [31], а також оптоволонні [32].

Хоча і рутил, і анатаз в принципі придатні для використання у фото-каталітичних та фото-електрохімічних пристроях, здебільшого предметом експериментальних досліджень є анатаз як більш ефективний матеріал. Зокрема, у нього вища зона оптичного поглинання і менша ефективна маса електронів, тобто вища мобільність носіїв заряду [33]. Тому саме він застосовується у процесі інжекції електронів у нових сенсibilізованих барвниками фотоелементах [34]. Зрештою, часом обидва політипи використовуються одночасно, а їхні особливості служать різним задачам. У тих же фотоелементах анатаз є фотосенсibilізованим електродом (через згаданий вище ефективний зв'язок з барвником), а простір між ним і графітним електродом-підкладкою заповнений електроізолюючими та світловідбивними часточками рутилу (оскільки у нього вища діелектрична стала) [35].

Наявність кристаліграфічних пустот дозволяє розмістити в них шляхом інтеркаляції значну кількість невеликих іонів (водню, літію і т.п.). Введення літію змінює оптичні властивості діоксиду титану: порошок з білого стає темносинім, а плівка перетворюється з прозорої на частково дзеркальну (електрохромізм). Цей ефект застосовується в фотоелектрохромних приладах (вікна, дзеркала, дисплеї), де фотоелектрична плівка описаного вище типу разом з електрохром-

ною плівкою утворюють два електроди комірки, яка, таким чином, є фотохромною [36]. Однак, на відміну від звичайних фотохромних плівок, процеси поглинання світла та забарвлення фізично розділені, а тому можуть керуватися індивідуально (залежно від того, замкнутий контур, чи ні).

1.2. Інтеркаляція анатазу та рутилу: експериментальні та теоретичні дослідження

Технічний прогрес і пов'язане з ним підвищення енергоспоживання вимагають щораз потужніших і компактніших джерел живлення. Традиційні свинцеві та нікель-кадмієві акумулятори з вмістом отруйних речовин та низькою енергетичною густиною (вимірюється в МА год / г) відходять у минуле. Їм на заміну прийшли нетоксичні літій-іонні батареї високої енергоємності з на порядок вищим числом робочих циклів та без ефекту пам'яті. Анатаз може служити анодом у елементах такого типу [37].

На практиці анатаз не є найкращим вибором для цієї потреби, зокрема, через досить низький потенціал відносно інших електродних матеріалів. Кращі характеристики демонструють, наприклад, споріднені сполуки зі структурою шпінелі LiTi_2O_4 [38], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [39] та їх марганцеві аналоги LiMn_2O_4 і $\text{LiMg}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [40]. Однак, анатаз дуже зручний для дослідження у якості добре вивченого модельного матеріалу, що демонструє типові властивості електродів з оксидів перехідних металів. Незважаючи на те, що властивості інтеркальованого анатазу досить добре вивчені та навіть використовуються у виробництві, відсутня чітка картина мікроскопічних процесів, що лежать у їх основі. Однак, лише повне пізнання механізмів, що відбуваються при інтеркаляції, дозволить ефективно використовувати властивості сполук цього класу.

Як згадувалось раніше, анатаз має об'ємо-центровану тетрагональну структуру (просторова група симетрії $I4_1/amd$). Під час інтеркаляції літію утворюється нова фаза зі складом $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ (яку часто називають Li-титанат), де внаслідок дисторсії у площині ab втрачено вісь четвертого порядку (просторова група симетрії $Imma$) [41]. При цьому зміщення атомів незначні, елементарна комірка дещо стискається вздовж осі c і розтягується вздовж осі b зі збільшенням об'єму на 4%. Літій розташовується у порожнинах кисневих октаєдрів [41]. Структурні зміни можна пояснити як наслідок заселення зв'язуючих атомних орбіталей Ti-Ti електронами, що входять у ґратку анатазу паралельно з іонами літію для підтримки зарядової нейтральності.

У порівнянні з числом експериментальних досліджень інтеркальованого діоксиду титану список теоретичних праць у цьому напрямку виглядає досить коротким. Майже всі вони використовують ті чи інші методи числових розрахунків “з перших принципів”, часто вдало пояснюючи деякі виявлені факти, хоча ряд прогнозованих явищ експериментально не спостерігалися.

Вже в одній з перших таких робіт [42] теоретично підтверджено вищу здатність анатазу до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а також розраховано енергії адсорбції і встановлено, що одноелектронні привнесені літієм рівні розташуються у щілині між валентною і провідною зоною (стани Ti^{3+}).

В періодичному наближенні Хартрі-Фока обчислено потенціали інтеркаляції літію для цілого сімейства поліморфів діоксиду титану (рутил, анатаз, брукіт, рамделліт, колумбіт, спінець) [43], а також розраховано, що літій повністю іонізується при стехіометрії $LiTiO_2$ (з переносом заряду здебільшого у кисневу підґратку). Подібні розрахунки середньої напруги інтеркаляції літію в оксиди (зокрема, TiO_2) і дихалькогеніди металів виконувались також методом псевдопотенціалу [44]. Розрахунки теж показали повну іонізацію літію, однак привнесений заряд розподілявся між аніонами та металом.

Слід особливо звернути увагу на цикл робіт [45–51], де методом моделювання з перших принципів вивчались особливості інтеркаляції літію в рутил і анатаз з врахуванням як термодинамічних так і кінетичних ефектів. Зокрема, встановлено важливу роль сильних локальних деформацій ґратки та пружного екранування міжлітєвих взаємодій, пояснено відсутність інтеркаляції у рутил при кімнатній температурі (недоступність низкоенергетичних конфігурацій через високу анізотропію дифузії), рівновагу бідної та багаті фаз у літійованому анатазі, а також виявлено можливість існування у ньому фази $LiTiO_2$. [45, 51]. Проведені розрахунки відтворюють також характерні експериментальні риси розрядної кривої [47] для обох поліморфів. Змодельовано шляхи інтеркаляції літію в рутил і показано, що розширення ґратки-господаря сприяє дифузії іонів літію вздовж тетрагональної осі c , а дисторсія у площині ab – практично призупиняє її; розраховані при цьому коефіцієнти дифузії добре збігаються з експериментальними значеннями [49]. На основі розрахунків передбачено також появу нової фази $LiTiO_2$ в поліморфі діоксиду титану типу рамделліту, яка забезпечує сталий потенціал інтеркаляції у широкому діапазоні концентрацій літію [52].

Проводилось також моделювання з перших принципів пружних властивостей поліморфу діоксиду титану типу котунніту [53].

На жаль, відомо лише один квантово-статистичний опис діоксиду титану з допомогою псевдоспін-електронної моделі [54]. В даному випадку псевдоспін-електронний формалізм використано для опису підсистеми інтеркалянта (літію). Виявлено можливість фазових переходів зі зміною концентрації інтеркальованих іонів та суттєвим зростанням електростатичної ємності системи.

1.3. Особливості інтеркальованого літієм анатазу: фазова рівновага та подвійні позиції для іонів літію

Інтеркаляція літію в анатаз TiO_2 приводить до виникнення і поширення фази титанату літію $Li_{0.6}TiO_2$ (часом вказують стехіометричний склад $Li_{0.5}TiO_2$ чи $Li_{0.55}TiO_2$; як буде проілюстровано нижче, це може залежати від розмірів часток TiO_2). При цьому виникає розшарування на багату та бідну ($Li_{0.01}TiO_2$) літієм фази [55].

Така двофазна рівновага в електродах акумулятора забезпечує сталий електричний потенціал (т.зв. плато на розрядній кривій) в широкому діапазоні концентрації літію, оскільки при цьому стехіометрія фаз залишається незмінною, при розряді чи заряді варіюються лише їх відносний вміст для підтримання загальної рівноваги [56]. Встановлено, що багата на літій фаза Li -титанат рухається всередину анатазного електрода суцільним фронтом, паралельним до поверхні при інтеркаляції літію, і таким же чином повертається при деінтеркаляції [57].

І в анатазі, і в титанаті літію іони літію можуть перестрибувати з вузла на вузол з енергіями активації 0.2 eV та 0.09 eV, відповідно. Однак, макроскопічні вимірювання зразка як цілого дають енергію активації приблизно 0.5 eV, що легко можна пояснити існуванням міжфазного бар'єру, який і визначає енергію активації в цілому [55].

Проведені недавно методом ЯМР спектроскопії дослідження [58] нанокристалічних зразків інтеркальованого літієм анатазу виявили ряд суттєвих особливостей. Співіснування бідної та багаті на літій фаз можливе лише у частинках, більших за 120 нм, оскільки поверхневий натяг між фазами робить його енергетично не вигідним у менших частинках. У системі частинок розміром 40 нм стехіометрія фаз не є сталою і при інтеркаляції вміст літію у обох зростає: до $Li_{0.1}TiO_2$ в “бідній” та до $Li_{0.7}TiO_2$ “багатій”. Подальше зменшення розмірів частинок привело до виявлення фази з максимально можливим вмістом літію Li_1TiO_2 [59]. Вона може співіснувати з багатію, проникаючи на глибину до 3–4 нм від поверхні частинок (або повністю займаючи частинки, менші від 7 нм). Це пов'язано з різкою втратою рухливості літію при такій концентрації, адже всі окта-

едричні порожнини заповнені, тоді як дифузія іонів літію потребує вакансій; надзвичайно короткі шляхи дифузії у наночастинках полегшують це завдання.

Експериментально встановлено [60], що іон літію може займати дві відмінні позиції в межах октаедра вздовж осі c (але лише одну з них одночасно). Однак якщо у Li-анатазі вони симетрично розташовані та знаходяться на відстані 1.61 \AA одна від одної та мають однакову середню заселеність, то у Li-титанаті – зміщені, їх розділяє лише 0.7 \AA та з різною середньою заселеністю ($n_{\text{LiI}} = 0.32$, $n_{\text{LiII}} = 0.19$ при 10 K , розрахована з температурної залежності заселеностей на основі розподілу Больцмана різниця енергій станів становить 3.8 мЕв ; симетрія фази така, що у сусідніх октаедрах позиції I і II орієнтовані у протилежних напрямках). Експериментально методом квазі-пружного розсіяння нейтронів та теоретично методом молекулярної динаміки виявлено можливість перескоку іонів літію між цими позиціями в пікосекундному часовому діапазоні [61, 62].

Слід зауважити, що наявність двох позицій для іонів літію в межах октаедра експериментально виявлено також і у спінелі $\text{Li}_x\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [40]. Цілком можливо, що ця особливість характерна для широкого класу кристалів з подібною структурою.

2. Симетрійний аналіз інтеркальованого літієм анатазу: можливість внутрішнього п'єзоефекту

Як згадувалось раніше, стандартну кристалографічну комірку об'ємо-центрованого тетрагонального анатазу для зручності та більшої наочності вибирають так, що вона містить дві елементарні комірки. Тому відповідна просторова група D_{4h}^{19} (або $I4_1/amd$ початок координат 2, № 141) містить вдвічі більше операцій симетрії порівняно з відповідною точковою групою симетрії D_{4h} ($4/m\bar{m}m$). Насправді елементарна комірка, що задовольняє усі симетрійні перетворення, містить дві формульні одиниці, тобто у ній є два кисневих октаедри – пустоти, в яких інтеркальований літій може займати одночасно одну з двох позицій (Рис. 1).

Заселеність кожного октаедра літієм зручно описувати за допомогою проєкційного оператора Хаббарда X_{ik}^{pp} , де i – індекс елементарної комірки (вузла ґратки), $k = 1, 2$ – індекс підґратки, $p = 0$ відповідає порожньому октаедру, а $p = 1, 2$ – перебуванню іону літію в позиції 1 чи 2, відповідно. Базове представлення у операторах Хаббарда відображає мікроскопічну структуру системи і зручне для подальших обчислень.

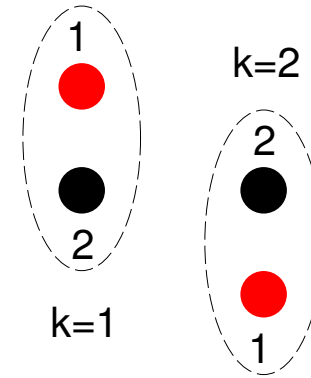


Рис. 1. Схематичне зображення позицій інтеркальованого літію в порожнинах кисневих октаедрів елементарної комірки ґратки анатазу. Заселеність позицій 1 і 2 однакова у бідній на літій фазі Li-анатаз та різна – у багатій Li-титанат, при чому вони орієнтовані антипаралельно у сусідніх октаедрах (підґратки $k = 1, 2$).

Якщо перейти до псевдоспінового формалізму, то розташування літію у тій чи іншій позиції кожної з пустот можна описати псевдоспіновим оператором $\hat{s}_{ik} = (-1)^{k-1}(X_{ik}^{11} - X_{ik}^{22})$, враховуючи при цьому заселеність пустоти $\hat{n}_{ik} = X_{ik}^{11} + X_{ik}^{22}$. Такий формалізм дозволяє розділити диполь-дипольні (псевдоспінові) та міжчастинкові взаємодії аналогічно до підходу, застосованого у моделі Блюма-Емері-Гріффітса (БЕГ) [63].

Симетризовані комбінації середніх

$$n_{\pm} = \frac{1}{2}(n_1 \pm n_2), \quad \eta_{\pm} = \frac{1}{2}(s_1 \pm s_2) \quad (1)$$

натомість відображають симетрійні властивості системи і є, одночасно, параметрами порядку (ПП) відповідних фазових переходів (див. Додаток А). Так, n_+ (перетворюється за незвідним представленням A_{1g} групи D_{4h}) відповідає концентрації літію (середній заселеності октаедричних пустот), n_- (представлення B_{2u}) – різниці заселеностей пустот в підґратках 1 і 2, η_+ (представлення A_{2u}) – поляризації вздовж осі z , а η_- (представлення B_{1g} , за яким відбувається фазовий перехід в підгрупу D_{2h} , що відповідає Li-титанату) одночасно описує антиполяризацію вздовж осі z і деформацію $U_{xx} - U_{yy}$ в площині ab (внутрішній п'єзоефект).

3. Аналіз фазової рівноваги за допомогою розкладу Ландау

Спираючись на результати симетрійного аналізу системи, виконаного у попередньому розділі, можна зробити якісний аналіз її термодинамічної поведінки за допомогою розкладу Ландау

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a\rho^2 + \frac{1}{3}b\rho^3 + \frac{1}{4}c\rho^4 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 - h\eta - \mu\rho, \quad (2)$$

де ρ описує концентрацію інтеркалянта (літію), а параметр порядку η відповідає раніше означеному η_- ; на коефіцієнти розкладу накладено такі умови:

$$A = A_0 + A_1\rho, \quad B > 0, \quad c > 0.$$

Рівноважний стан системи описується мінімумом вільної енергії

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = a\rho + b\rho^2 + c\rho^3 + \frac{1}{2}A_1\eta^2 - \mu = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = A\eta + B\eta^3 - h = 0. \quad (4)$$

Обмежимо наш подальший аналіз випадком відсутності “поля”: $h = 0$. Тоді рівняння (4) може мати або тривіальний розв’язок $\eta = 0$, або відмінний від нуля:

$$A + B\eta_0^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \eta_0 = \pm\sqrt{-(A_0 + A_1\rho)/B}. \quad (5)$$

Оскільки $B > 0$, то для існування дійсного η_0 повинна виконуватися умова $A_0 + A_1\rho < 0$, яка змушує покласти $A_0 > 0$ і $A_1 < 0$, що дає

$$\eta_0^2 = \frac{|A_1|\rho - A_0}{B}, \quad \rho > \frac{A_0}{|A_1|}. \quad (6)$$

Розглянемо окремо випадки $\eta = 0$ і $\eta \neq 0$.

I. $\eta = 0$

Як видно з рівняння (3)

$$\varphi(\rho) = \mu, \quad \varphi(\rho) \equiv a\rho + b\rho^2 + c\rho^3. \quad (7)$$

Це рівняння матиме три розв’язки для певного діапазону значень хімпотенціалу (тобто, існування фазового переходу зі

стрибком ρ), якщо існуватимуть екстремуми функції $\varphi(\rho)$, тобто рівняння

$$\frac{\partial \varphi(\rho)}{\partial \rho} = a + 2b\rho + 3c\rho^2 = 0.$$

матиме ненульові розв’язки

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{3c} \left[-b \pm \sqrt{b^2 - 3ac} \right], \quad (8)$$

що дає умову на значення коефіцієнтів розкладу Ландау

$$b^2 - 3ac > 0. \quad (9)$$

Аналогічну умову можна отримати, розраховавши з умови за нулення другої похідної

$$\frac{\partial^2 \varphi(\rho)}{\partial \rho^2} = 2b + 6c\rho = 0$$

ординату точки перегину

$$\rho^* = -b/3c. \quad (10)$$

і вимагаючи, щоб значення похідної у цій точці було від’ємним $\partial \varphi(\rho)/\partial \rho|_{\rho=\rho^*} < 0$. Оскільки крива $\varphi(\rho)$ завжди проходить через точку перегину і симетрична відносно неї, то через цю ж точку проходить і лінія фазового переходу, що відбуватиметься при такому значенні хімпотенціалу:

$$\varphi(\rho^*) = \frac{b}{3c} \left(\frac{2b^2}{9c} - a \right) = \mu^*. \quad (11)$$

Якщо параметр ρ описує концентрацію, то це накладає додаткову умову $\rho \geq 0$: для того, щоб менший з розв’язків (8) був додатним, обов’язково, принаймні, $b > 0$.

II. $\eta = \pm\eta_0$

Виконавши аналогічні розрахунки, отримуємо вираз, подібний до рівняння (7), але дещо “перенормований”:

$$\tilde{a}\rho + b\rho^2 + c\rho^3 = \tilde{\mu}, \quad \tilde{a} = a - \frac{|A_1|^2}{2B}, \quad \tilde{\mu} = \mu - \frac{A_0|A_1|}{2B}. \quad (12)$$

Умова існування фазового переходу

$$b^2 - 3\tilde{a}c > 0 \quad (13)$$

та значення хімпотенціалу в цій точці

$$\tilde{\mu}^* = \frac{b}{3c} \left(\frac{2b^2}{9c} - \tilde{a} \right). \quad (14)$$

теж мають подібний вигляд.

Як видно з наведених вище міркувань, залежно від значень коефіцієнтів розкладу Ландау система може демонструвати різноманітну поведінку, наприклад, при зміні хімпотенціалу. Обмежимося надалі аналізом випадку, що якісно відповідає фазовому розшаруванню на бідну і багату фази у літійованому анатазі.

Якщо порівняти умови (9) і (13), то можна отримати узагальнений вираз

$$3ac - \frac{3|A_1|^2}{2B}c < b^2 < 3ac, \quad (15)$$

що описує ситуацію, коли у фазі I існує лише один розв'язок для ρ , а у фазі II при відмінному від нуля η_0 їх може бути три. Об'єднавши рівняння для визначення рівноважних значень ρ і умову $F_I = F_{II}$ фазового переходу першого роду між фазами I і II, отримуємо систему рівнянь для розрахунку значень ρ_I , ρ_{II} і μ в точці фазового переходу:

$$\begin{aligned} a\rho_I + b\rho_I^2 + c\rho_I^3 &= \mu, \\ \tilde{a}\rho_{II} + b\rho_{II}^2 + c\rho_{II}^3 &= \tilde{\mu}, \\ \frac{1}{2}a\rho_I^2 + \frac{1}{3}b\rho_I^3 + \frac{1}{4}c\rho_I^4 - \mu\rho_I &= \\ &= \frac{1}{2}a\rho_{II}^2 + \frac{1}{3}b\rho_{II}^3 + \frac{1}{4}c\rho_{II}^4 + \frac{1}{2}A(\rho_{II})\eta_0^2(\rho_{II}) + \frac{1}{4}B\eta_0^4(\rho_{II}) - \mu\rho_{II}. \end{aligned} \quad (16)$$

Якісну ілюстрацію фазових перетворень, які виникають внаслідок інтеркаляції літію у анатаз, можна отримати для такого набору коефіцієнтів розкладу Ландау (2): $a = 10.8$, $b = -35.2$, $c = 45.7$, $A_0 = 0.2$, $A_1 = -9.1$, $B = 9$. Тоді задовольняється умова (15) і, як показує аналіз вільної енергії (Рис. 2), при зростанні хімпотенціалу перехід першого роду з гілки I на гілку II (16) відбувається швидше, ніж міг би відбутися потенційний фазовий перехід другого роду при досягненні $\rho(\mu) = \rho_c$.

Відповідний фазовий перехід першого роду супроводжується стрибками параметрів ρ та η (Рис. 3 і 4). Слід зауважити, що внаслідок близькості точок фазових переходів при зростанні хімпотенціалу система може “проскочити” точку переходу першого роду за

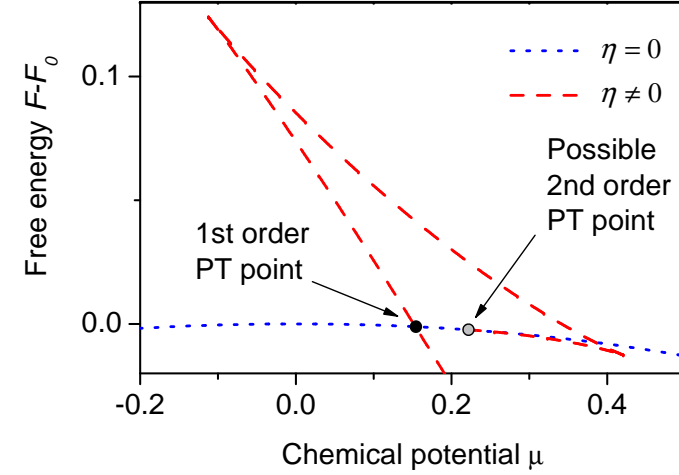


Рис. 2. Залежність вільної енергії від хімпотенціалу для гілок з нульовим та відмінним від нуля параметром порядку η : виконується умова фазового переходу першого роду.

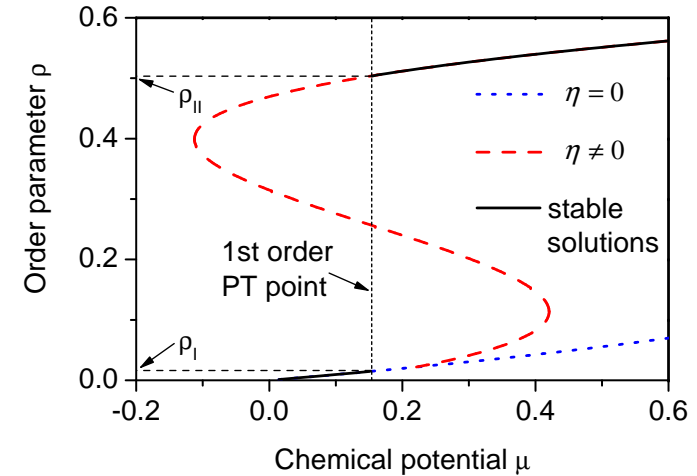


Рис. 3. Стрибок параметра ρ при фазовому переході першого роду. Термодинамічно стійкі розв'язки виділені суцільною кривою. В режимі $\rho = \text{const}$ відбувається фазове розшарування на фази зі значеннями ρ_I та ρ_{II} .

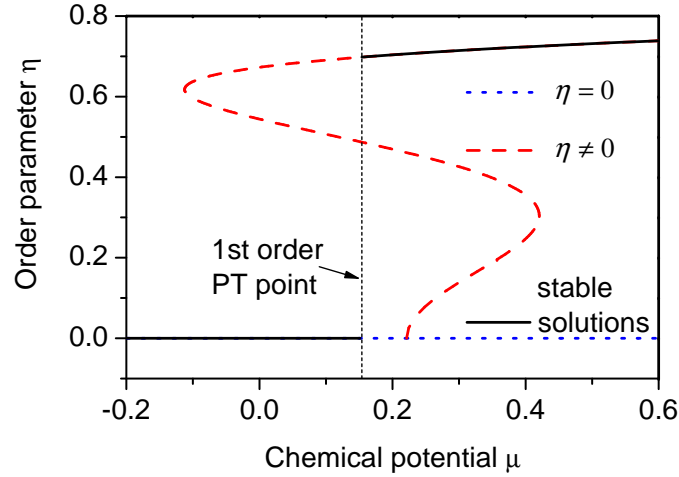


Рис. 4. Стрибок параметра η при фазовому переході першого роду. Термодинамічно стійкі розв'язки виділені суцільною кривою.

рахунок метастабільності, тому перехід другого роду таки може реалізуватися з подальшим переходом першого роду в точці повороту $\rho(\mu)$. Все наведене вище обговорення стосувалося випадку $\mu = \text{const}$. Однак, в інтеркальованому анатазі реалізується випадок фіксованої концентрації літію ($\rho = \text{const}$). Тоді система розшарується на фази зі значеннями ρ_I і ρ_{II} (Рис. 3) та відповідними вагами w_I і w_{II} , так що $\rho_{\text{fixed}} = w_I \rho_I + w_{II} \rho_{II}$. Хімпотенціал системи при цьому буде сталий і рівний хімпотенціалу, при якому відбувається фазовий перехід першого роду в режимі $\mu = \text{const}$.

Скориставшись рівністю

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = A + 3B\eta^2 = \frac{\partial h}{\partial \eta},$$

можна розрахувати сприйнятливості по параметру порядку η (спряжену до поля h ; в даному випадку ця “сприйнятливості” відповідає, зокрема, пружній сталій системи)

$$\chi \equiv \frac{\partial \eta}{\partial h} = [A_0 - |A_1| \rho + 3B\eta^2]^{-1}. \quad (17)$$

Її вигляд залежатиме від того, в якій фазі перебуває система:

$$\eta = 0: \quad \chi_I = [A_0 - |A_1| \rho_I]^{-1}, \quad (18)$$

$$\eta = \eta_0: \quad \chi_{II} = \frac{1}{2} [|A_1| \rho_{II} - A_0]^{-1}. \quad (19)$$

Оскільки згаданий вище фазовий перехід є першого роду, то сприйнятливості має стрибок, величину якого можна розрахувати на основі виразів (19), маючи розв'язки системи (16).

Скориставшись рівністю $A_0 - |A_1| \rho = -B\eta^2$, сприйнятливості (17) при $\eta \neq 0$ можна записати у вигляді

$$\chi = [2B\eta^2]^{-1}. \quad (20)$$

Таким чином, при наближенні (як з одного, так і з другого боку) до точки $\rho_c = A_0/|A_1|$ (6) можливого фазового переходу другого роду, сприйнятливості (18) і (20) розбігаються.

4. Граткова модель для опису інтеркальованого літієм анатазу

4.1. Модельний гамільтоніан та опис термодинаміки в наближенні середнього поля

Хоча розклад Ландау і дозволяє виявити можливість фазового розшарування у системі, спираючись лише на результати симетричного аналізу, детальне дослідження її термодинамічних властивостей з врахуванням залежності від температури та інших параметрів можна виконати лише з допомогою мікроскопічного підходу. Модельний гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_I + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_{\text{def}}, \quad (21)$$

окрім одночастинкового вкладу \hat{H}_I враховує взаємодію між частинками \hat{H}_{int} та деформацію ґратки \hat{H}_{def} :

$$\begin{aligned} \hat{H}_I &= \sum_i \sum_k \sum_p (\varepsilon_0 - \mu) X_{ik}^{pp} - h \sum_i (s_{i1} + s_{i2}) - \Delta \sum_i (s_{i1} - s_{i2}), \\ \hat{H}_{\text{int}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{kl} \sum_{pq} W_{kl}^{pq}(i, j) X_{ik}^{pp} X_{jl}^{qq}, \\ \hat{H}_{\text{def}} &= \frac{1}{2} N C U^2, \end{aligned} \quad (22)$$

де

$$\Delta = \alpha U, \quad U = U_{xx} - U_{yy}; \quad k, l = 1, 2, \quad p, q = 0, 1, 2;$$

μ – хімпотенціал частинок інтеркалянта (надалі прийемо за його початок відліку ε_0), h – зовнішнє електричне поле, Δ – породжене

деформацією внутрішнє поле, U – ефективна деформація у площині XY ($\sigma = \partial(\Omega/N)/\partial U$ – напруженість), $W_{kl}^{pq}(i, j)$ – енергії взаємодії між частинками у відповідних позиціях, N – число вузлів. Таким чином, окрім напівфеноменологічного вкладу у зміну енергії ґратки \hat{H}_{def} , враховано появу ефективного внутрішнього антисиметричного (як у моделі Міцурі) поля Δ , що виникає внаслідок індукованої інтеркаляцією деформації ґратки та робить позиції нееквівалентними. На відміну від звичайного ґраткового газу, запропонована модель враховує дві рівноважні позиції для інтеркальованих частинок. Такі багатостанові моделі (див., наприклад, [64, 65]) досить рідкісні, оскільки найпоширенішими є однопозиційні інтеркальовані сполуки. Тут також враховано деформаційні ефекти, оскільки індукована інтеркаляцією деформація ґратки анатазу впливає на ефективний потенціал для іонів літію [66].

У наближенні середнього поля (НСП) гамільтоніан (21) лінеаризується

$$\hat{H}_{\text{MFA}} = NE_0 + \sum_i \sum_k \sum_p H_{kp} X_{ik}^{pp}, \quad (23)$$

і, якщо врахувати симетрійні властивості фур'є-образів енергій взаємодії в центрі зони Брілюена

$$\begin{aligned} W_{11}^{11} = W_{11}^{22} = W_{22}^{11} = W_{22}^{22}, & \quad W_{11}^{12} = W_{11}^{21} = W_{22}^{12} = W_{22}^{21}, \\ W_{12}^{12} = W_{21}^{21} = W_{12}^{21} = W_{21}^{12}, & \quad W_{12}^{11} = W_{12}^{22} = W_{21}^{11} = W_{21}^{22}, \end{aligned}$$

то вклад середніх та ефективні поля мають такий вигляд

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} W_{11}^{11} (\langle X_1^{11} \rangle^2 + \langle X_1^{22} \rangle^2 + \langle X_2^{11} \rangle^2 + \langle X_2^{22} \rangle^2) \\ &+ W_{11}^{12} (\langle X_1^{11} \rangle \langle X_1^{22} \rangle + \langle X_2^{11} \rangle \langle X_2^{22} \rangle) \\ &+ W_{12}^{11} (\langle X_1^{11} \rangle \langle X_2^{11} \rangle + \langle X_1^{22} \rangle \langle X_2^{22} \rangle) \\ &+ W_{12}^{12} (\langle X_1^{11} \rangle \langle X_2^{22} \rangle + \langle X_1^{22} \rangle \langle X_2^{11} \rangle), \\ H_{11} &= -\mu - h - \Delta \\ &- (W_{11}^{11} \langle X_1^{11} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_1^{22} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_2^{11} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_2^{22} \rangle), \\ H_{12} &= -\mu + h + \Delta \\ &- (W_{11}^{11} \langle X_1^{22} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_1^{11} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_2^{22} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_2^{11} \rangle), \\ H_{21} &= -\mu + h - \Delta \\ &- (W_{11}^{11} \langle X_2^{11} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_2^{22} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_1^{11} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_1^{22} \rangle), \\ H_{22} &= -\mu - h + \Delta \\ &- (W_{11}^{11} \langle X_2^{22} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_2^{11} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_1^{22} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_1^{11} \rangle), \end{aligned} \quad (24)$$

Середні заселеності позицій можна розрахувати, розв'язавши систему рівнянь самоузгодження

$$\langle X_k^{pp} \rangle = Z_k^{-1} e^{-\beta H_{kp}}, \quad (25)$$

де статсуми підґраток рівні

$$Z_k = 1 + e^{-\beta H_{k1}} + e^{-\beta H_{k2}}, \quad (26)$$

а термодинамічно стійкі розв'язки вибираються з умови мінімуму великого термодинамічного потенціалу

$$\Omega/N = E_0 + \frac{1}{2} CU^2 - \Theta \ln(Z_1 Z_2). \quad (27)$$

Для введеного у розділі 2 (n, s) -представлення матимемо такі рівняння самоузгодження

$$\begin{aligned} n_k &= Z_k^{-1} (e^{-\beta H_{k1}} + e^{-\beta H_{k2}}), \\ s_k &= (-1)^{k-1} Z_k^{-1} (e^{-\beta H_{k1}} - e^{-\beta H_{k2}}), \end{aligned} \quad (28)$$

де вигляд вкладу середніх E_0 у великий термодинамічний потенціал (27) та ефективних полів децю змінюється

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{4} [W_{11}^+(n_1^2 + n_2^2) + W_{11}^-(s_1^2 + s_2^2) + 2W_{12}^+ n_1 n_2 - 2W_{12}^- s_1 s_2], \\ H_{11} &= -\mu - h - \Delta - \frac{1}{2} (W_{11}^+ n_1 + W_{11}^- s_1 + W_{12}^+ n_2 - W_{12}^- s_2), \\ H_{12} &= -\mu + h + \Delta - \frac{1}{2} (W_{11}^+ n_1 - W_{11}^- s_1 + W_{12}^+ n_2 + W_{12}^- s_2), \\ H_{21} &= -\mu + h - \Delta - \frac{1}{2} (W_{12}^+ n_1 + W_{12}^- s_1 + W_{11}^+ n_2 - W_{11}^- s_2), \\ H_{22} &= -\mu - h + \Delta - \frac{1}{2} (W_{12}^+ n_1 - W_{12}^- s_1 + W_{11}^+ n_2 + W_{11}^- s_2), \end{aligned} \quad (29)$$

та введено такі позначення для енергій взаємодії

$$W_{11}^{\pm} = W_{11}^{11} \pm W_{11}^{12}, \quad W_{12}^{\pm} = W_{12}^{11} \pm W_{12}^{12}. \quad (30)$$

Якщо, зрештою, перейти до симетризованих комбінацій середніх (1), що перетворюються за незвідними представленнями і можуть бути ПП, то отримаємо таку систему рівнянь самоузгодження

$$\begin{aligned} n_{\pm} &= \frac{1}{2} [Z_1^{-1} (e^{-\beta H_{11}} + e^{-\beta H_{12}}) \pm Z_2^{-1} (e^{-\beta H_{21}} + e^{-\beta H_{22}})], \\ \eta_{\pm} &= \frac{1}{2} [Z_1^{-1} (e^{-\beta H_{11}} - e^{-\beta H_{12}}) \mp Z_2^{-1} (e^{-\beta H_{21}} - e^{-\beta H_{22}})], \end{aligned} \quad (31)$$

де вигляд вкладу середніх E_0 у великий термодинамічний потенціал (27) і ефективних полів знову зазнає змін

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} [W_{++}n_+^2 + W_{+-}n_-^2 + W_{--}\eta_+^2 + W_{-+}\eta_-^2], \\ H_{11} &= -\mu - h - \Delta - \frac{1}{2} (W_{++}n_+ + W_{+-}n_- + W_{--}\eta_+ + W_{-+}\eta_-), \\ H_{12} &= -\mu + h + \Delta - \frac{1}{2} (W_{++}n_+ + W_{+-}n_- - W_{--}\eta_+ - W_{-+}\eta_-), \\ H_{21} &= -\mu + h - \Delta - \frac{1}{2} (W_{++}n_+ - W_{+-}n_- - W_{--}\eta_+ + W_{-+}\eta_-), \\ H_{22} &= -\mu - h + \Delta - \frac{1}{2} (W_{++}n_+ - W_{+-}n_- + W_{--}\eta_+ - W_{-+}\eta_-), \end{aligned} \quad (32)$$

та необхідно ввести нові позначення для енергій взаємодії

$$W_{+\pm} = W_{11}^+ \pm W_{12}^+, \quad W_{-\pm} = W_{11}^- \pm W_{12}^-. \quad (33)$$

Оскільки напруженість $\sigma = \partial(\Omega/N)/\partial U$, то врахувавши означення $\Delta = \alpha U$ і вигляд великого термодинамічного потенціалу (27), отримаємо вираз для деформації

$$U = \frac{2\alpha}{C}(\tilde{\sigma} + \eta_-), \quad (34)$$

де $\tilde{\sigma} = \sigma/2\alpha$ – промасштабоване безрозмірне напруження. Звідси слідує

$$\frac{1}{2}CU^2 = k_\Delta(\tilde{\sigma} + \eta_-)^2, \quad \Delta = k_\Delta(\tilde{\sigma} + \eta_-), \quad (35)$$

де $k_\Delta = 2\alpha^2/C$. Таким чином, деформація (34) може виникати спонтанно за рахунок появи ПП η_- навіть при відсутності напруження, породжуючи при цьому антисиметричне внутрішнє поле Δ .

Оскільки узагальненою координатою великого термодинамічного потенціалу Ω (27) є деформація U , а у даному випадку зручно досліджувати варіації напруження σ , то шляхом перетворення Лежандра

$$d\Omega = \dots + \sigma dU = \dots + d(\sigma U) - U d\sigma,$$

слід перейти до такої форми термодинамічного потенціалу $\tilde{\Omega}$

$$\tilde{\Omega} = \Omega - \sigma U. \quad (36)$$

Відповідний деформаційний вклад до термодинамічного потенціалу матиме вигляд

$$\frac{1}{2}CU^2 - \sigma U = k_\Delta(\eta_-^2 - \tilde{\sigma}^2).$$

4.2. Аналіз фазової діаграми основного стану

Оскільки гамільтоніан (21) має квазікласичний вигляд, то при нульовій температурі розмиття станів відсутнє і однорідна система може перебувати лише в одному з дев'яти можливих станів $|p_1 p_2\rangle$ (нижче використано більш наочні позначення, де стрілочки “догори” та “вниз” вказують зайняті позиції, наприклад, $|10\rangle \equiv |\uparrow 0\rangle$) з відповідним значенням термодинамічного потенціалу (36):

$$\begin{aligned} |00\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_0 = -k_\Delta \tilde{\sigma}^2, \\ |\uparrow 0\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_1 = -\mu - h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2})^2, \\ |\downarrow 0\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_2 = -\mu + h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} - \frac{1}{2})^2, \\ |0\downarrow\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_3 = -\mu + h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2})^2, \\ |0\uparrow\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_4 = -\mu - h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} - \frac{1}{2})^2, \\ |\uparrow\uparrow\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_5 = -2\mu - 2h - 2W_2 - k_\Delta \tilde{\sigma}^2, \\ |\downarrow\downarrow\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_6 = -2\mu + 2h - 2W_2 - k_\Delta \tilde{\sigma}^2, \\ |\uparrow\downarrow\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_7 = -2\mu - 2W_3 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + 1)^2, \\ |\downarrow\uparrow\rangle: & \quad \tilde{\Omega}_8 = -2\mu - 2W_3 - k_\Delta(\tilde{\sigma} - 1)^2; \end{aligned} \quad (37)$$

де використано такі позначення для фур'є-образів енергій взаємодії

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{1}{8}(W_{++} + W_{+-} + W_{--} + W_{-+}) = \frac{1}{2}W_{11}^{11}, \\ W_2 &= \frac{1}{4}(W_{++} + W_{--}) = \frac{1}{2}(W_{11}^{11} + W_{12}^{12}), \\ W_3 &= \frac{1}{4}(W_{++} + W_{-+}) = \frac{1}{2}(W_{11}^{11} + W_{12}^{11}). \end{aligned} \quad (38)$$

Як видно з виразів (37), при $\tilde{\sigma} > 0$ (в т.ч. $\tilde{\sigma} \rightarrow +\varepsilon$) рівні 1, 3 і 7 *завжди* лежатимуть нижче від рівнів 4, 2 і 8, відповідно. Тому останні надалі не розглядатимуться.

Прирівнявши значення термодинамічного потенціалу між різними станами, можна отримати рівняння для відповідного фазового переходу (ФП):

$$\begin{aligned} |0\rangle \leftrightarrow |1\rangle: & \quad \mu = -h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\ |0\rangle \leftrightarrow |3\rangle: & \quad \mu = h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\ |0\rangle \leftrightarrow |5\rangle: & \quad \mu = -h - W_2, \\ |0\rangle \leftrightarrow |6\rangle: & \quad \mu = h - W_2, \\ |0\rangle \leftrightarrow |7\rangle: & \quad \mu = -W_3 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}), \\ |1\rangle \leftrightarrow |3\rangle: & \quad h = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
|5\rangle \leftrightarrow |6\rangle: & \quad h = 0, \\
|5\rangle \leftrightarrow |7\rangle: & \quad \mu = (W_3 - W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}), \\
|6\rangle \leftrightarrow |7\rangle: & \quad \mu = -(W_3 - W_2) - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}), \\
|1\rangle \leftrightarrow |5\rangle: & \quad \mu = -h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\
|3\rangle \leftrightarrow |6\rangle: & \quad \mu = h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\
|1\rangle \leftrightarrow |7\rangle: & \quad \mu = h + (W_1 - 2W_3)k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}), \\
|3\rangle \leftrightarrow |7\rangle: & \quad \mu = -h + (W_1 - 2W_3)k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}), \\
|1\rangle \leftrightarrow |6\rangle: & \quad \mu = 3h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\
|3\rangle \leftrightarrow |5\rangle: & \quad \mu = -3h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}). \quad (39)
\end{aligned}$$

Фазові діаграми (ФД) основного стану в площині μ - h , розраховані на основі рівнянь (39), зображено на рис. 5, 6 і 8 з використанням таких позначень:

$$\begin{aligned}
\mu_0 &= -W_3 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}), \\
\mu_1 &= -W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\
\mu_2 &= W_1 - 2W_3 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}), \\
\mu_3 &= W_1 - 2W_2 + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\
h_1 &= W_3 - W_2 + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}). \quad (40)
\end{aligned}$$

Очевидно, що вигляд ФД залежить від значень параметрів моделі, тому нижче розглянемо детальніше деякі характерні випадки.

У найбільш загальному випадку (рис. 5) ФД містить порожній, наполовину заповнений та цілком заповнений стани (що відрізняються наявністю і напрямком поляризації та заселеністю підґраток). Оскільки модель двопідґраткова, то, на відміну від аналогічної ФД для моделі БЕГ, порожня та цілком заповнені полярні фази розділені специфічними для даної системи наполовину заповненими фазами та неполярною заповненою фазою. Слід звернути увагу, що внаслідок згаданого раніше виключення станів 2, 4 і 8, симетричною до фази $|\uparrow 0\rangle$ є фаза $|0\downarrow\rangle$. У зображеному випадку можливі як переходи між порожньою та наполовину заповненими фазами, так (при малих значеннях поля) і між порожньою та цілком заповненою фазами. Оскільки при відсутності поля має місце саме останній ФП, даний випадок не відповідає ситуації у літійованому анатазі, де досягаються лише фази з половинним заповненням.

Співіснуванню бідної та багатой на літій фаз в літійованому анатазі відповідає ФД, зображена на рис. 6. У всьому діапазоні значень

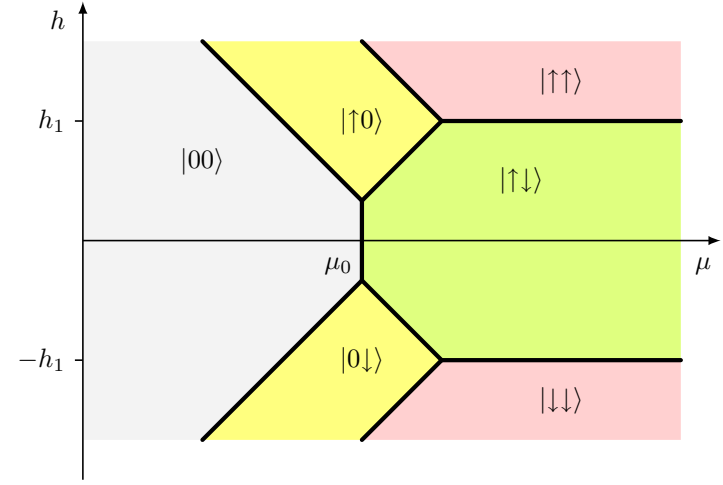


Рис. 5. Найбільш загальний вигляд фазової діаграми основного стану: існування проміжних фаз з половинним заповненням, можливість прямого фазового переходу між порожнім та цілком заповненими станами.

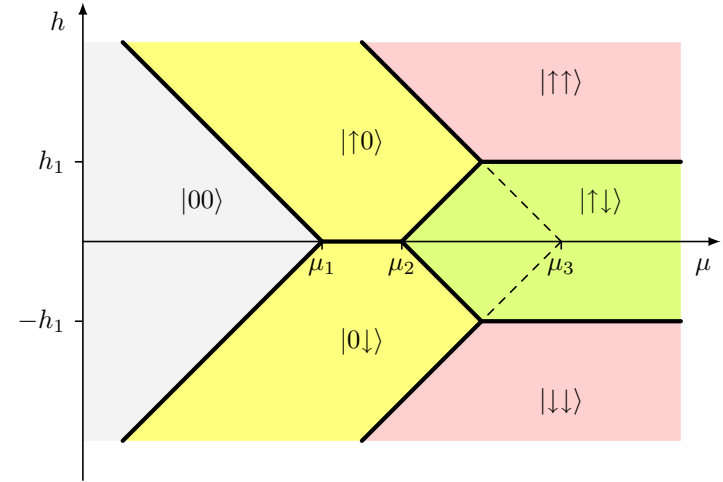


Рис. 6. Фазова діаграма основного стану з фазовим переходом між порожньою фазою та фазами з половинним заповненням (аналог переходу між бідною та багатой на літій фазами в літійованому анатазі).

зовнішнього електричного поля h (зокрема, і при його відсутності) відбувається лише ФП (який в режимі $n = \text{const}$ переходить у фазове розшарування) між порожньою та наполовину заповненою фазами.

Умовою існування зображеної ФД є нерівності $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$, що з врахуванням означень (40) і (38) при нехтуванні деформаційними ефектами ($k_\Delta = 0$) еквівалентно нерівностям

$$W_{12}^{12} < W_{12}^{11} < 0. \quad (41)$$

Тобто, даний тип ФД існує, якщо взаємодія між орієнтаційними станами у різних підгратках відштовхувальна, при чому між різноіменними станами (з різним індексом p , тобто $|\uparrow 0\rangle$ і $|0\uparrow\rangle$ чи $|\downarrow 0\rangle$ і $|0\downarrow\rangle$) сильніша, ніж між однойменними (з однаковим p , тобто $|\uparrow 0\rangle$ і $|0\downarrow\rangle$ чи $|\downarrow 0\rangle$ і $|0\uparrow\rangle$). Ці висновки якісно збігаються з результатами моделювання методом молекулярної динаміки [60].

Якщо враховувати деформаційні ефекти, то нерівності $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ дають умови

$$-k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}) < -W_{12}^{11} - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}) < -W_{12}^{12} + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}). \quad (42)$$

Таким чином, прикладання напруження $\tilde{\sigma}$ сприяє зображеній на рис. 6 ФД, бо μ_1 і μ_2 зсуваються вліво $\sim \tilde{\sigma}$, а μ_3 – вправо $\sim \tilde{\sigma}$. Тобто, області існування фаз $|\uparrow 0\rangle$ і $|0\downarrow\rangle$ розширюються. Проте, при $h = 0$ різниця $\mu_2 - \mu_1 = -W_{12}^{11} - \frac{1}{2}k_\Delta$ від напруження не залежить (як видно зі зображеної на рис. 7 (зліва) фазової діаграми μ - $\tilde{\sigma}$) і умовою існування фаз половинного заповнення є $W_{12}^{11} < -\frac{1}{2}k_\Delta$. Достатньо сильне

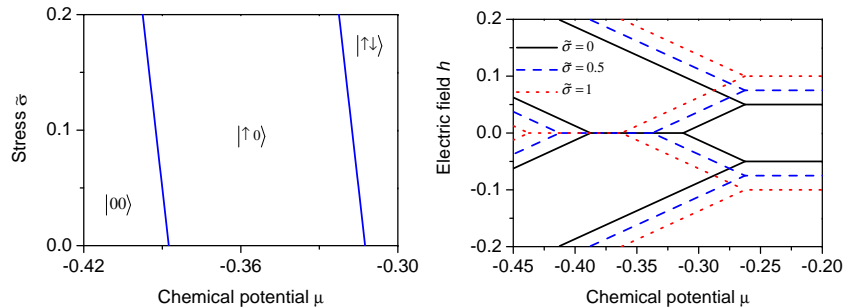


Рис. 7. Ефект прикладання напруження: фазова діаграма основного стану в координатах μ - $\tilde{\sigma}$ при $h = 0$ (зліва) і сімейство фазових діаграм основного стану для різних величин напруження (справа). Решта модельних параметрів приймають такі значення: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_\Delta = 0.05$.

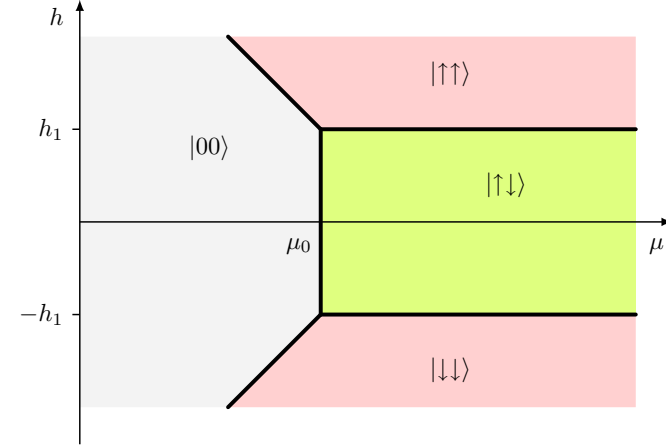


Рис. 8. Редукований варіант фазової діаграми основного стану: лише порожня та цілковито заповнені фази.

напруження $\tilde{\sigma}$ може “відкрити” ці фази навіть при порушенні умов (41). Ці міркування ілюструє зображене на рис. 7 (справа) сімейство фазових діаграм, розрахованих для різної величини напруження $\tilde{\sigma}$ (тут і надалі всі модельні параметри вказано у безрозмірних одиницях, у яких $W_{++} = 1$; як легко пересвідчитися для продемонстрованого випадку $W_{11}^{11} = 0.75$, $W_{11}^{12} = 0.5$, $W_{12}^{11} = -0.1$, $W_{12}^{12} = -0.15$, тобто задовольняється умова (41)).

Коли умови (42) не виконуються, фази з половинним заповненням зникають (рис. 8). Якщо на додаток і $h_1 \leq 0$, то придушується і неполярна заповнена фаза, що дає певний аналог ФД основного стану для моделі БЕГ.

4.3. Дослідження термодинамічних властивостей при $T \neq 0$

Оскільки досліджувана модель об’єднує риси моделей БЕГ та Міцуї, то, як видно вже з аналізу основного стану, фазова діаграма має складний вигляд. При розгляді тривимірної фазової діаграми (рис. 9), однією з осей якої є температура, лінії фазових переходів перетворюються у поверхні та з’являються нові фази. Повний аналіз отриманої діаграми надто складний і виходить поза рамки даного дослідження, тому ми обмежимося розглядом випадку, що відповідає фазовому розшаруванню в інтеркальованому анатазі (з існуванням проміжної наполовину заповненої фази).

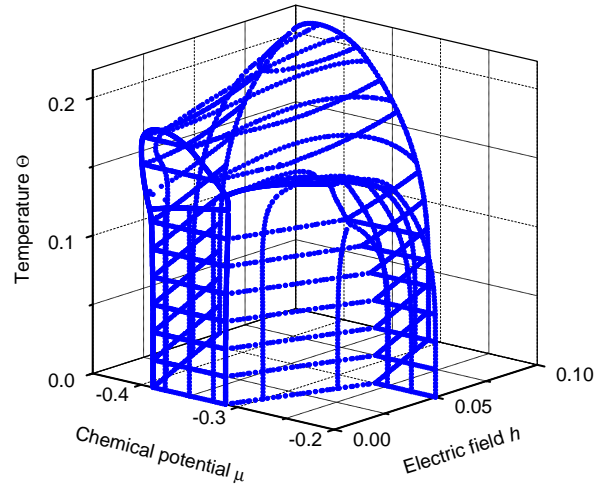


Рис. 9. Тривимірна фазова діаграма у координатах μ - h - Θ . Модельні параметри рівні: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$.

З цією метою проаналізуємо фазову діаграму системи за відсутності зовнішнього електричного поля h (рис. 10). При низьких температурах у повній відповідності з фазовою діаграмою основного стану на рис. 6 існують три фази: “порожня”, “напівзаповнена” і “заповнена” (за рахунок температурного розмиття ці назви більш-менш відповідають дійсності лише при низьких температурах). При високих температурах у всьому діапазоні хімічного потенціалу існує лише “порожня” фаза, в якій усі ПП окрім n_+ рівні нулю, а концентрація змінюється неперервним чином.

Найскладнішою є поведінка ПП в “напівзаповненій” фазі. Як показує “переріз” при значенні хімпотенціалу $\mu = -0.38$ (рис. 11), зростання температури веде до придушення диполь-дипольного впорядкування (ПП η_+ і η_-) та повного його зникнення на лінії фазових переходів другого роду всередині “напівзаповненої” фази. Згори ця фаза обмежена лінією фазових переходів із зануленням n_- . Дві трикритичні точки відмежовують вершину цієї кривої, де рід фазових переходів змінюється з першого на другий. “Заповнена” фаза теж завершується лінією фазових переходів другого роду, при яких $\eta_- \rightarrow 0$.

Поведінка ПП при зміні хімпотенціалу (рис. 11) наочно демонструє відмінності між фазами, розмежованими лініями фазових пе-

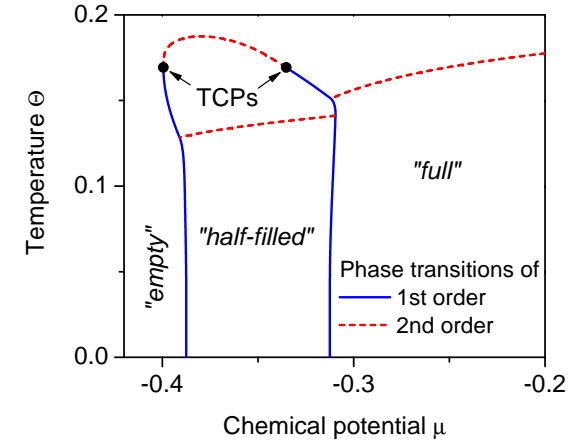


Рис. 10. Фазова діаграма μ - Θ при відсутності електричного поля. Решта модельних параметрів приймають такі значення: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$. Назви фаз (“порожня”, “напівзаповнена” і “заповнена”) дещо умовні, оскільки відповідають основному стану. На лінії фазових переходів, що обмежує “напівзаповнену” фаза згори, розташовані дві трикритичні точки (TCP).

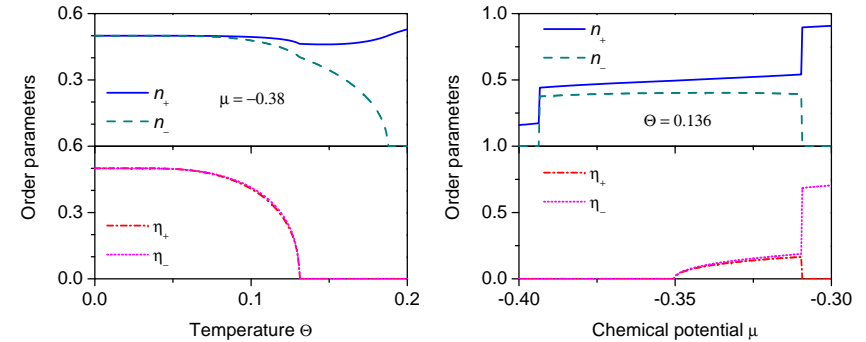


Рис. 11. “Перерізи” фазової діаграми: температурний хід ПП в “напівзаповненій” фазі (зліва: $\mu = -0.38$; в масштабі малюнку криві η_+ і η_- практично накладаються) та залежності ПП від хімпотенціалу, які демонструють фазові переходи першого та другого родів (справа: $\Theta = 0.136$). Значення інших модельних параметрів рівні: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$.

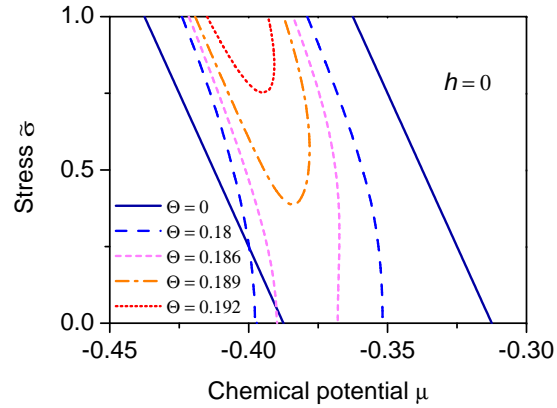


Рис. 12. Набір фазових діаграм “хімічний потенціал μ – напруженість $\tilde{\sigma}$ ” для різних значень температури при відсутності електричного поля. Решта модельних параметрів приймають такі значення: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$.

реходів першого роду (зокрема, характерна риса “напівзаповненої” фази: $n_- \neq 0$). В певному температурному діапазоні у ній можна також натрапити на фазовий перехід між полярними та неполярними станами.

У широкому діапазоні температур вигляд фазової діаграми “хімічний потенціал μ – напруженість $\tilde{\sigma}$ ” (рис. 12) слабо відрізняється від основного стану (рис. 7). Однак з подальшим зростанням температури “напівзаповнена” фаза швидко придушується.

Оскільки в режимі фіксованого хімпотенціалу ($\mu = \text{const}$) на фазовій діаграмі μ - Θ (рис. 10) “порожня” та “напівзаповнена” фази розмежовані, в основному, лінією переходів першого роду, то у режимі фіксованої концентрації ($n_+ = \text{const}$) система розшарується на “бідну” та “багату” фази (рис. 13). Як видно з наведеної діаграми в широкій області низьких температур розшарування відбувається саме на концентрації $n_+ = 0$ і $n_+ = 0.5$, що добре відповідає ситуації в інтеркальованому анатазі зі співіснуванням бідної та багатой на літій фази. Область фазового розшарування вироджується у лінію фазових переходів другого роду при температурі, що відповідає трикритичній точці на рис. 10. Ще одна коротка лінія фазових переходів пов’язана з придушенням полярних станів у “напівзаповненій” фазі.

Виникає запитання: чому в мікроскопічній моделі ми змушені мати справу з чотирма ПП, тоді як для розкладу Ландау цілком ви-

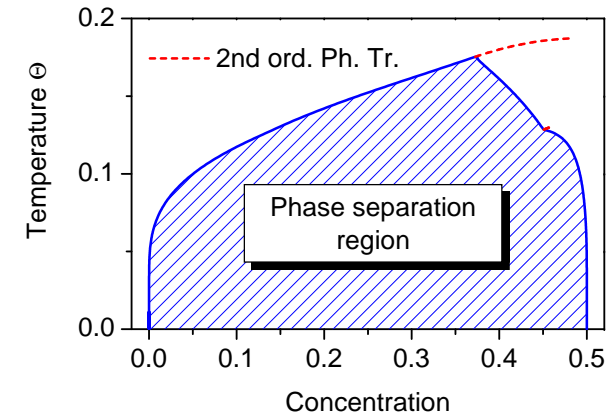


Рис. 13. Діаграма фазового розшарування на “бідну” ($n_+ = 0$) та “багату” ($n_+ = 0.5$) фази в режимі $n_+ = \text{const}$ ($W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$).

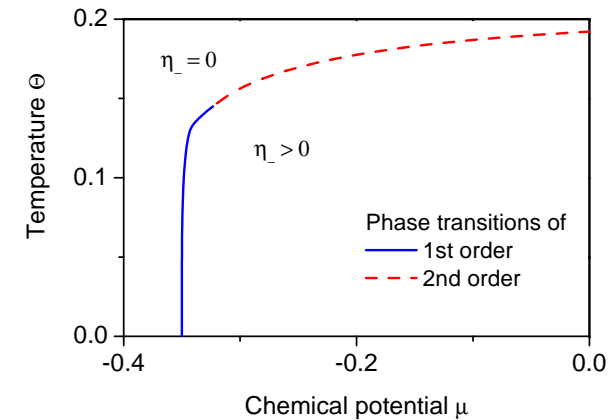


Рис. 14. Фазова діаграма μ - Θ при $h = 0$ для випадку фазового переходу першого роду між “порожньою” та “заповненою” фазами (в обох $n_- = 0$ і $\eta_+ = 0$; $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 0$, $W_{--} = 0$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$).

стачає двох? По-перше, напівфеноменологічний опис є лише якісним і просто демонструє можливість фазового переходу першого роду з одночасними стрибками концентрації та ПП η (мінімальний набір, необхідний для опису фазового переходу в літійованому анатазі). Така картина відповідає прямому фазовому переходу між “порожньою” і “заповненою” фазами (див. фазову діаграму при відсутності зовнішнього електричного поля на рис. 10), коли інші ПП (n_- і η_+) завжди рівні нулю. Залежність “активних” ПП n_+ і η_- від хімічного потенціалу (рис. 15) цілком подібна до відповідних кривих для ρ і η , отриманих з розкладу Ландау (рис. 3 і 4). Однак, при розгляді “напівзаповненої” фази (що необхідно для коректного опису літійованого анатазу), матимемо справу з ненульовими ПП n_- і η_+ , тобто слід вивчати повний набір з чотирьох ПП, як це і зроблено вище.

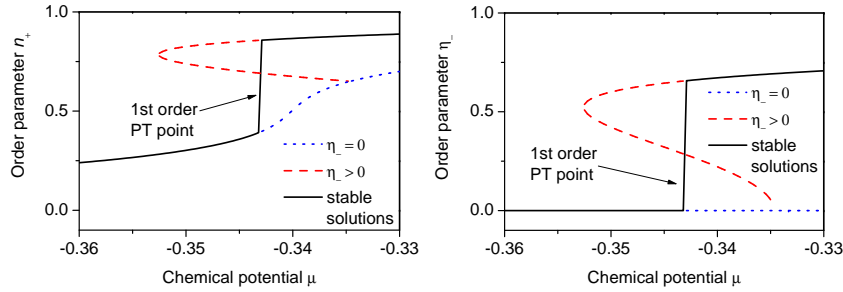


Рис. 15. Стрибки ПП n_+ (зліва) та η_- (справа) при фазовому переході першого роду, що ілюструють попередню фазову діаграму. Термодинамічно стійкі розв’язки позначено суцільною кривою. Інші модельні параметри приймають такі значення: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 0$, $W_{--} = 0$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\Theta = 0.13$, $h = 0$, $\tilde{\sigma} = 0$.

4.4. Пов’язані з літієм вклади у “сприйнятливості” інтеркальованої системи

Деяко загадкова назва підрозділу зумовлена тим, що у ньому описуватиметься вклад, пов’язаний з інтеркалянтом, у різноманітні характеристики системи, що мають зміст сприйнятливості: похідної від певного ПП по спряженому “ефективному полю”. Для даної системи чіткий фізичний зміст мають три таких “сприйнятливості”:

- $\chi_h = \partial\eta_+/\partial h$ – величина, пропорційна до статичної діелектричної сприйнятливості системи;

- $\chi_{\tilde{\sigma}} = \partial\eta_-/\partial\tilde{\sigma}$ – величина, пропорційна до пружного модуля системи (оскільки $U = -\partial\tilde{\Omega}/\partial\sigma$, то при $\tilde{\sigma} = 0$ деформація пропорційна до ПП η_-);
- $\chi_{\mu} = \partial n_+/\partial\mu$ – величина, пропорційна до диференційної ємності системи (яку, звичайно, означають як $\partial Q/\partial V$, де Q – електричний заряд, привнесений у систему, напруга на якій рівна $V = \mu/(-e)$; μ – хімпотенціал інтеркалянта, e – заряд електрона).

Різниця заселеностей підгруп n_- в даному підході не має спряженого “ефективного поля”.

Вираз для кожної з перелічених “сприйнятливостей” можна отримати, взявши похідну по спряженому “полю” від відповідного виразу системи (31). Оскільки, в загальному випадку, кожен з ПП зв’язаний з іншими в систему рівнянь, доведеться брати відповідні похідні також і від решти ПП. Отримана таким чином система лінійних рівнянь для похідних матиме такий загальний вигляд у матричному представленні:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (43)$$

де \mathbf{A} – матриця коефіцієнтів, залежних від ПП та параметрів моделі (зокрема, температури), вигляд якої не залежить від того, по якому з “полів” береться похідна; \mathbf{x} – вектор-стовпчик величин, пропорційних до похідних; \mathbf{b} – вектор-стовпчик коефіцієнтів, вигляд якого явно залежить від того, по якому з “полів” береться похідна. Допитливий читач може знайти детальний вигляд елементів матричного рівняння (43), а також аналіз граничного випадку $n_- = \eta_+ = 0$, у Додатку В.

Поведінку обернених “сприйнятливостей” для випадків, що відповідають зображеним на рис. 11 залежностям ПП, наведено на рис. 16. Як видно з нього, обернені сприйнятливості χ_h^{-1} і $\chi_{\tilde{\sigma}}^{-1}$ зануляються у точці фазового переходу із придушенням поляризації (у високо-температурній області “напівзаповненої” фази $\eta_+ = \eta_- = 0$, тому там вирази (49) для обох сприйнятливостей мають однакові знаменники), тоді як обернена сприйнятливість χ_{μ}^{-1} лише зазнає стрибка. Зате при переході між “порожньою” та “напівзаповненою” фазами для сприйнятливості χ_{μ} характерна пікоподібна поведінка, що свідчить про зростання диференційної ємності в цій області.

Слід зауважити, що розбіжність діелектричної сприйнятливості χ_h у згаданій точці могла би зберігатися навіть за умови нульової повної поляризації (за рахунок взаємокомпенсації протилежноспрямованих поляризацій різних доменів), оскільки за відсутності зовнішнього електричного поля спонтанна поляризація придушуватиметься при зростанні температури незалежно від її орієнтації.

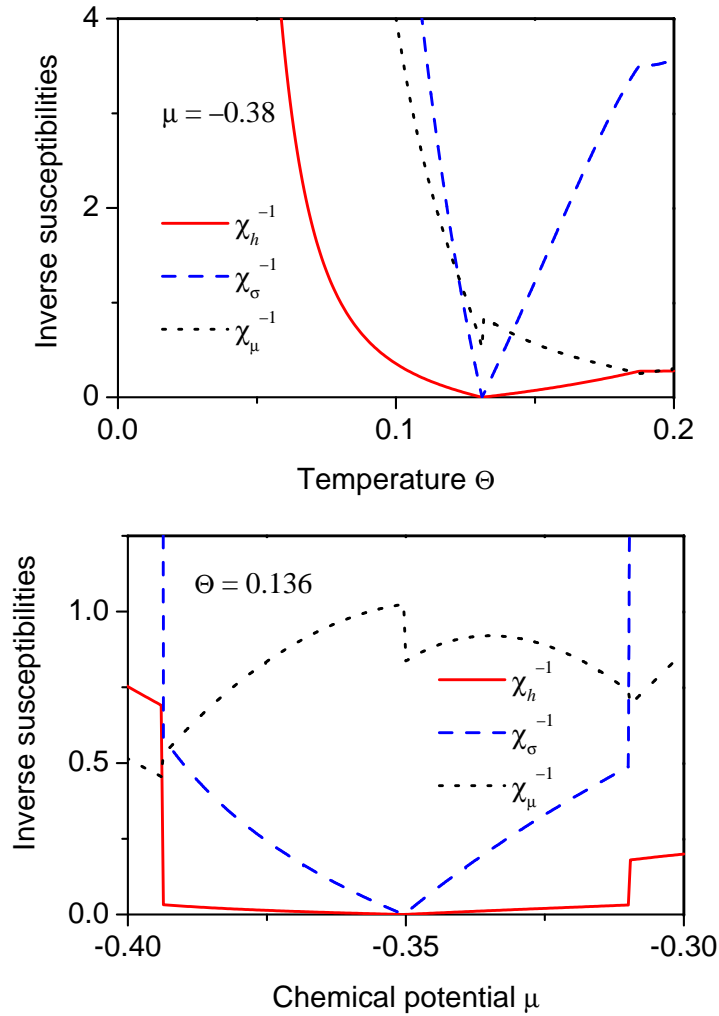


Рис. 16. Поведінка обернених “сприйнятливостей” для випадків, зображених на рис. 11: температурний хід в “напівзаповненій” фазі (вгорі: $\mu = -0.38$) та залежності від хімпотенціалу в усіх фазах (внизу: $\Theta = 0.136$). Значення інших модельних параметрів рівні: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_\Delta = 0.05$, $\bar{\sigma} = 0$.

5. Висновки

Таким чином, на дане дослідження авторів надихнули дві властивості інтеркальованого літієм анатазу: співіснування бідної та багатой фаз та дві можливі локалізації іонів літію в кисневих октаедрах вздовж осі c . Остання з них передбачає можливість (анти)полярного впорядкування, що виходить поза рамки звичайної моделі типу ґраткового газу, яка добре описує фазове розшарування. Отже, довелося використати модель типу БЕГ, яка враховує як вклади типу частинка-частинка, так і диполь-дипольні.

Іншою менш очевидною особливістю даної сполуки є викликана інтеркаляцією деформація ґратки: у багатій на літій фазі симетрія нижча ніж у анатазу (осі a і b стають нееквівалентними), що спричиняє переважну заселеність однієї з позицій у згаданих парах, з її антипаралельною орієнтацією у сусідніх октаедрах (тобто, різних підґратках). Проведений нами симетрійний аналіз пояснює це явище можливістю внутрішнього п’єзоефекту: і деформація у площині ab , і поява ефективного внутрішнього антипаралельного поля (яке викликає впорядкування антисегнетоелектричного типу на зразок моделі Міцуї) належать обоє до того самого незвідного представлення вихідної високосиметричної фази анатазу, а, отже, описуються спільним параметром порядку. Таким чином, збільшення вмісту інтеркалянта веде до фазового переходу з одночасними стрибками середньої заселеності та антиполяризації (останній супроводжується стрибком діелектричної сприйнятливості), що підтверджено, зокрема, аналізом в рамках розкладу Ландау.

Запропонований мікроскопічний опис, що об’єднує вищезгадані властивості моделей БЕГ та Міцуї, дає напівчисловий опис співіснування фаз у літійованому анатазі. Аналіз фазових діаграм основного стану підтверджує можливість фазового переходу між “порожньою” та “напівзаповненою” фазами, який відповідає фазовому розшаруванню кристалу на “бідну” та “багату” на літій фазі. Модель передбачає, що таке розшарування майже не змінюється у широкому температурному діапазоні. Мікроскопічний підхід легко відтворює результати розкладу Ландау як частинний випадок фазового переходу “порожня”-“заповнена” фази, що описується двома параметрами порядку. Однак, наявність “напівзаповненої” фази змушує використовувати повний набір параметрів порядку, дозволених симетрією кристалу.

Аналіз похідних від параметрів порядку по спряжених до них “ефективних полях” показує, що у “напівзаповненій” фазі при зро-

станні температури (хімпотенціалу) можлива розбіжність діелектричної проникливості системи та її пружного модуля. В області фазового переходу/розшарування “порожня”–“напівзаповнена” фази спостерігається пікоподібна поведінка диференційної ємності системи.

Як звичайно, залишився ряд відкритих запитань. Так, модель передбачає, що зовнішнє напруження повинно зсувати точку фазового переходу між “порожньою” та “напівзаповненою” фазами до нижчих значень хімічного потенціалу. Експериментальна перевірка цього прогнозу наразі відсутня. Справжня середня заселеність у багатій на літій фазі становить 0.55–0.6 замість значення $n_+ = 0.5$ у “напівзаповненій” фазі моделі. Таке відхилення в реальному кристалі можна пояснити полідоменною структурою цієї фази, яка може містити “домішки” “заповненої” фази LiTiO_2 , тоді як змодельовані фази – монодоменні за означенням. Аналогічно можна пояснити відсутність загальної поляризації у “напівзаповнених” фазах: при відсутності зовнішнього електричного поля ці фази з протилежними напрямками поляризації можуть співіснувати у різних доменах, забезпечуючи повну взаємну компенсацію. Подібний механізм взаємокомпенсації поляризації в Li-“ланцюжках” з протилежною орієнтацією інтеркалянта підтверджено моделюванням методом молекулярної динаміки [60].

Подяки

Олег Величко вдячний проекту “Вдосконалення функціональних можливостей Західного координаційного глід-центру Український Академічний Глід (м. Львів)” за фінансову підтримку та надану можливість провести числові розрахунки на потужностях кластера.

Додатки

А. Таблиця перетворень симетризованих середніх за операціями точкової групи симетрії D_{4h}

Табл. 1. Перетворення симетризованих лінійних комбінацій середніх, що відповідають незвідним представленням (НП) точкової групи симетрії D_{4h} . Зірочкою позначено операції, що залишаються при переході з пониженням симетрії до підгрупи D_{2h} ; вони зберігають інваріантно симетризовану комбінацію η_- (НП B_{1g}).

НП	* E	* $C_2^{(z)}$	C_4	C_4^3	* $C_2^{(y)}$	* $C_2^{(x)}$	$C_2^{(xy)}$	$C_2^{(x\bar{y})}$
A_{1g}	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+
B_{2u}	n_-	n_-	$-n_-$	$-n_-$	$-n_-$	$-n_-$	n_-	n_-
A_{2u}	η_+	η_+	η_+	η_+	$-\eta_+$	$-\eta_+$	$-\eta_+$	$-\eta_+$
B_{1g}	η_-	η_-	$-\eta_-$	$-\eta_-$	η_-	η_-	$-\eta_-$	$-\eta_-$

НП	* I	* $m_{(xy)}$	S_4^3	S_4	* $m_{(xz)}$	* $m_{(yz)}$	$m_{(x\bar{y})}$	$m_{(xy)}$
A_{1g}	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+	n_+
B_{2u}	$-n_-$	$-n_-$	n_-	n_-	n_-	n_-	$-n_-$	$-n_-$
A_{2u}	$-\eta_+$	$-\eta_+$	$-\eta_+$	$-\eta_+$	η_+	η_+	η_+	η_+
B_{1g}	η_-	η_-	$-\eta_-$	$-\eta_-$	η_-	η_-	$-\eta_-$	$-\eta_-$

В. Системи лінійних рівнянь для розрахунку “сприйнятливостей”

Матриця \mathbf{A} у рівнянні (43) має такий явний вигляд:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} g_+ - \alpha_1\Theta & g_- & r_+ & r_- \\ g_- & g_+ - \alpha_2\Theta & r_- & r_+ \\ r_+ & r_- & s_+ - \alpha_3\Theta & s_- \\ r_- & r_+ & s_- & s_+ - \alpha_4\Theta \end{pmatrix}, \quad (44)$$

у її елементах використано такі позначення:

$$\begin{aligned} g_+ &= n_+ - n_+^2 - n_-^2, & g_- &= (1 - 2n_+)n_-, \\ r_+ &= (1 - n_+)\eta_+ - n_-\eta_-, & r_- &= (1 - n_+)\eta_- - n_-\eta_+, \\ s_+ &= n_+ - \eta_+^2 - \eta_-^2, & s_- &= n_- - 2\eta_+\eta_-, \end{aligned} \quad (45)$$

а також

$$\alpha_1 = 2W_{++}^{-1}, \quad \alpha_2 = 2W_{+-}^{-1}, \quad \alpha_3 = 2W_{--}^{-1}, \quad \alpha_4 = (k_\Delta + \frac{1}{2}W_{-+})^{-1}. \quad (46)$$

Похідні від ПП по “ефективних полях” пов’язані з елементами вектора-стовпчика \mathbf{x} таким чином:

$$\frac{\partial n_+}{\partial \mathbf{f}} = \alpha_1 x_1, \quad \frac{\partial n_-}{\partial \mathbf{f}} = \alpha_2 x_2, \quad \frac{\partial \eta_+}{\partial \mathbf{f}} = \alpha_3 x_3, \quad \frac{\partial \eta_-}{\partial \mathbf{f}} = \alpha_4 x_4, \quad (47)$$

де “ефективне поле” $\mathbf{f} = h, \tilde{\sigma}, \mu$ приймає значення відповідно до “сприйнятливості”, яку слід розрахувати.

Явний вигляд вектора-стовпчика \mathbf{b} теж залежить від вибору “ефективного поля” \mathbf{f} :

$$\begin{aligned} 1) \mathbf{f} = h: & & 2) \mathbf{f} = \tilde{\sigma}: & & 3) \mathbf{f} = \mu: \\ \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -r_+ \\ -r_- \\ -s_+ \\ -s_- \end{pmatrix}; & & \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -k_\Delta r_- \\ -k_\Delta r_+ \\ -k_\Delta s_- \\ -k_\Delta s_+ \end{pmatrix}; & & \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -g_+ \\ -g_- \\ -r_+ \\ -r_- \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (48)$$

Цікавим є частинний випадок $\eta_+ = \eta_- = 0$, що реалізується у високотемпературній області “напівзаповненої” фази. Тоді матриця \mathbf{A} стає блочно-діагональною і можна отримати досить прості вирази для “сприйнятливостей”:

$$\begin{aligned} \chi_h &= \frac{\alpha_3 [s_+(\alpha_4\Theta - s_+) + s_-^2]}{(\alpha_3\Theta - s_+)(\alpha_4\Theta - s_+) - s_-^2}, \\ \chi_{\tilde{\sigma}} &= \frac{\alpha_4 k_\Delta [s_+(\alpha_3\Theta - s_+) + s_-^2]}{(\alpha_3\Theta - s_+)(\alpha_4\Theta - s_+) - s_-^2}, \\ \chi_\mu &= \frac{\alpha_1 [g_+(\alpha_2\Theta - g_+) + g_-^2]}{(\alpha_1\Theta - g_+)(\alpha_2\Theta - g_+) - g_-^2}. \end{aligned} \quad (49)$$

Знаменники виразів для χ_h і $\chi_{\tilde{\sigma}}$ є однаковими, тому у цьому випадку згадані сприйнятливості розбігаються одночасно.

Література

- Steinemann S.G. – In: Oral Implantology (edited by Schroeder A., Sutter F., Krekeler G.), Thieme Medical Publishers, New-York, 1991, 37–58.
- Phillips L., Barbano D., Journal of dairy science, 1997, **80**, 2726.
- Baan R., Straif K., Grosse Y., Secretan B., Ghissassi F.E., Cogliano V., The Lancet Oncology, 2006, **7**, 295.
- Churg A., Gilks B., Dai J., Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol., 1999, **277**, L975.
- Kumazawa R., Watari F., Takashi N., Tanimura Y., Uo M., Totsuka Y., Biomaterials, 2002, **23**, 3757.
- Goresy A.E., Chen M., Dubrovinsky L., Gillet P., Graup G., Science, 2001, **293**, 1467.
- Goresy A.E., Chen M., Gillet P., Dubrovinsky L., Graup G., Ahuja R., Earth and Planetary Science Letters, 2001, **192**, 485.
- Sato H., Endo S., Sugiyama M., Kikegawa T., Shimomura O., Kusaba K., Science, 1991, **251**, 786.
- Simons P.Y., Datchile F., Acta Crystallographica, 1967, **23**, 334.
- Marchand R., Brohan L., Tournoux M., Materials Research Bulletin, 1980, **15**, 1129.
- Latroche M., Brohan L., Marchand R., Tournoux M., Journal of Solid State Chemistry, 1989, **81**, 78.
- Akimoto J., Gotoh Y., Oosawa Y., Nonose N., Kumagai T., Aoki K., Takei H., Journal of Solid State Chemistry, 1994, **113**, 27.
- Dubrovinskaia N.A., Dubrovinsky L.S., Ahuja R., Prokopenko V.B., Dmitriev V., Weber H.P., Osorio-Guillen J.M., Johansson B., Phys. Rev. Lett., 2001, **87**, 275501.
- Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A., Swamy V., Muscat J., Harrison N.M., Ahuja R., Holm B., Johansson B., Nature, 2001, **410**, 653.
- Mattesini M., de Almeida J.S., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Johansson B., Ahuja R., Phys. Rev. B, 2004, **70**, 212101.
- Arlt T., Bermejo M., Blanco M.A., Gerward L., Jiang J.Z., Staun Olsen J., Recio J.M., Phys. Rev. B, 2000, **61**, 14414.
- Cangiani G., Baldereschi A., Posternak M., Krakauer H., Phys. Rev. B, 2004, **69**, 121101.
- Sakthivel S., Kisch H., Angew. Chem. Int. Ed., 2003, **42**, 4908.
- Fujishima A., Honda K., Nature, 1972, **238**, 37.
- Mccullagh C., Robertson J.M., Bahnemann D.W., Robertson P.K., Research on Chemical Intermediates, 2007, **33**, 359.

21. Jones B.J., Vergne M.J., Bunk D.M., Locascio L.E., Hayes M.A., *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 1327.
22. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T., *Nature*, 1997, **388**, 431.
23. O'Regan B., Grätzel M., *Nature*, 1991, **353**, 737.
24. Grätzel M., *Nature*, 2001, **414**, 338.
25. Grätzel M., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, **4**, 145.
26. Grätzel M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **164**, 3.
27. Earle M.D., *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 56.
28. Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A., Patton B.R., Akbar S.A., Dutta P.K., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, **79**, 17.
29. Wu J.M., Chen C.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 420.
30. Brown W.D., Grannenmann W.W., *Solid State Electron.*, 1978, **21**, 837.
31. Badwey W.A., Mantaz R.S., Afify H.H., Elgiar E.M., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 1991, **2**, 112.
32. Sieferting K.L., Griffin G.L., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1206.
33. Tang H., Berger H., Schmid P., Lévy F., *Solid State Commun.*, 1994, **92**, 267.
34. Grätzel M., *Comments on Inorganic Chemistry*, 1991, **12**, 93.
35. Kay A., Grätzel M., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996, **44**, 99.
36. Bechinger C., Ferrere S., Zaban A., Sprague J., Gregg B.A., *Nature*, 1996, **383**, 608.
37. Huang S.Y., Kavan L., Exnar I., Grätzel M., *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**, L142.
38. Wagemaker M., Ven A.V.D., Morgan D., Ceder G., Mulder F., Kearley G., *Chemical Physics*, 2005, **317**, 130.
39. Rho Y.H., Kanamura K., *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 1436.
40. Wagemaker M., Ooms F.G.B., Kelder E.M., Schoonman J., Mulder F.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 13526.
41. Cava R.J., Murphy D.W., Zahurak S., Santoro A., Roth R.S., *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, **53**, 64.
42. Stashans A., Lunell S., Bergström R., Hagfeldt A., Lindquist S.E., *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, 159.
43. Mackrodt W.C., *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **142**, 428.
44. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G., Cho K., Joannopoulos J., *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 1354.
45. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W., *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 1275.

46. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W., *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 235423.
47. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W., *Solid State Ionics*, 2002, **152-153**, 189.
48. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W., *Computational Materials Science*, 2002, **24**, 235.
49. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W., *Solid State Ionics*, 2003, **157**, 35.
50. Koudriachova M.V., de Leeuw S.W., Harrison N.M., *Chemical Physics Letters*, 2003, **371**, 150.
51. Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W., *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 829.
52. Koudriachova M., *Chemical Physics Letters*, 2008, **458**, 108.
53. Caravaca M.A., Miño J.C., Pérez V.J., Casali R.A., Ponce C.A., *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, **21**, 015501.
54. Mysakovych T., Stasyuk I., *Journal of Physical Studies*, 2007, **11**, 1327.
55. Wagemaker M., van de Krol R., Kentgens A.P.M., van Well A.A., Mulder F.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11454.
56. Wagemaker M., Kentgens A., Mulder F., *Nature*, 2002, **418**, 397.
57. Wagemaker M., van de Krol R., van Well A.A., *Physica B: Condensed Matter*, 2003, **336**, 124.
58. Wagemaker M., Borghols W.J.H., van Eck E.R.H., Kentgens A.P.M., Kearley G.J., Mulder F.M., *Chemistry – A European Journal*, 2007, **13**, 2023.
59. Wagemaker M., Borghols W.J.H., Mulder F.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4323.
60. Wagemaker M., Kearley G.J., van Well A.A., Mutka H., Mulder F.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 840.
61. Wagemaker M., van Well A., Kearley G., Mulder F., *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 191.
62. Gubbens P., Wagemaker M., Sakarya S., Blaauw M., Yaouanc A., de Réotier P.D., Cottrell S., *Solid State Ionics*, 2006, **177**, 145.
63. Blume M., Emery V., Griffiths R., *Phys. Rev. A*, 1971, **4**, 1071.
64. McKinnon W., Haering R., in: *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 15, Acad. Press, New-York, London, 1983, 235–304.
65. Grygorchak I., Voitovych S., Stasyuk I., Velychko O., Menchyshyn O., *Condens. Matter Phys.*, 2007, **10**, 51.
66. Vakarin E., Badiali J., Levi M., Aurbach D., *Phys. Rev. B*, 2000, **63**, 014304.