

P3-2006-181

В. Ю. Казимиров<sup>1</sup>, Л. Жерлу-Демурже<sup>2</sup>, Л. Серван<sup>2</sup>,  
М. Б. Смирнов<sup>3</sup>, А. М. Балагуров<sup>1</sup>, И. Натканец<sup>1,4</sup>,  
Н. Р. Хасанова<sup>5</sup>, Е. В. Антипов<sup>5</sup>

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ  
СТРУКТУРА ГИДРОКСИДОВ НИКЕЛЯ

---

<sup>1</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка, ОИЯИ, Дубна

<sup>2</sup>Университет Бордо-1, Бордо, Франция

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Институт ядерной физики им. Г. Неводничанского, Краков, Польша

<sup>5</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Москва

Казимиров В. Ю. и др.  
Динамика решетки и кристаллическая структура  
гидроксидов никеля

P3-2006-181

Структура и динамика атомов гидроксида никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , используемого в качестве материала для электродов в химических источниках тока, изучена с помощью рассеяния нейтронов. На основе данных по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов, КР- и ИК-спектроскопии проведен сравнительный анализ колебательных спектров и динамики решетки изоструктурных гидроксидов никеля и магния. Спектры центрозонных фононов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , рассчитанные с использованием методов теории функционала плотности, хорошо согласуются с данными колебательной спектроскопии. Анализ матрицы силовых постоянных, определенных по результатам расчета, позволил предложить интерпретацию основных особенностей, проявляющихся в спектрах этих соединений. Аналогичный теоретический подход использован для исследования структуры и колебательных спектров нестабильной фазы оксигидроксида  $\beta\text{-NiOOH}$ .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2006

Kazimirov V. Yu. et al.  
Lattice Dynamics and Crystal Structure of Ni-hydroxides

P3-2006-181

Atomic structure and dynamics of the nickel hydroxide  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , a material for electrodes in chemical current batteries, have been studied by the neutron scattering. Based on results from the incoherent inelastic neutron scattering, Raman scattering, and infrared spectroscopy, a comparative analysis of lattice dynamics of isostructural Ni- and Mg-hydroxides has been performed. Phonon spectra in  $\Gamma$ -point of the Brillouin zone, calculated in the frame of the density functional theory, show a close agreement to the experimental data. An analysis of the theoretical matrix of force constants allows one to propose the interpretation of basic features of experimental optical spectra of these compounds. Similar theoretical approach is applied for the investigation of atomic structure and lattice dynamics of the unstable phase of  $\beta\text{-NiOOH}$ .

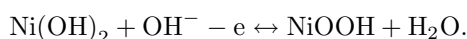
The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2006

## ВВЕДЕНИЕ

Щелочные аккумуляторы, содержащие гидроксид никеля в качестве катодного материала, используются как перезаряжаемые элементы питания уже более ста лет [1, 2]. Несмотря на очевидный прогресс в производстве аккумуляторов нового типа (в первую очередь литиевых), никелевые батареи продолжают играть важную роль из-за достаточно высокой удельной энергии, дешевизны производства и надежности в эксплуатации. Они находят широкое применение в микроэлектронных приборах, транспортных средствах. Работа этих элементов питания определяется эффективностью протекающей на катоде реакции  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{NiOOH}$ . Поэтому дальнейшее усовершенствование никелевых аккумуляторов требует, в первую очередь, улучшения эксплуатационных характеристик катодного материала, которое невозможно без детальных знаний о механизме протекающих процессов и строении образующихся в этих процессах фаз.

Процесс заряжения-разряда (или, другими словами, процесс окисления-восстановления) на катоде, изготовленном из гидроксида никеля и погруженном в раствор электролита КОН, описывается как



В разряженном состоянии катод представляет собой гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , который в процессе заряжения (окисления) переходит в оксогидроксид никеля  $\text{NiOOH}$ . Структура  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  построена из слоев  $\text{NiO}_2$ , образованных октаэдрами  $\text{NiO}_6$ , связанными между собой по общим ребрам. Протоны, образующие с атомами кислорода ОН-группы, располагаются в межслоевом пространстве, таким образом, электрохимический процесс для катодного материала предполагает диффузию протонов в твердой фазе. Тем не менее, в реальных условиях на катоде протекают и побочные процессы, которые могут быть представлены классической схемой Боде [3], показанной на рис. 1. Окисление исходного гидроксида никеля  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  приводит к образованию  $\beta\text{-NiOOH}$  и сопровождается изменением параметров ячейки: увеличением в направлении оси  $c$  (с 4,6 до 4,8 Å) и уменьшением в плоскости  $ab$  (с 3,13 до 2,8 Å) [4]. Дальнейшее окисление (в результате перезаряжения) ведет к превращению  $\beta\text{-NiOOH}$  в  $\gamma$ -фазу, что сопровождается увеличением периода в направлении оси  $c$  до 7 Å. В процессе восстановления  $\gamma$ -фаза переходит в  $\alpha$ -фазу (пр. гр.  $P\bar{3}m$ ,  $a = 5,34$  Å,  $c = 7,6$  Å), которая неустойчива в щелочном

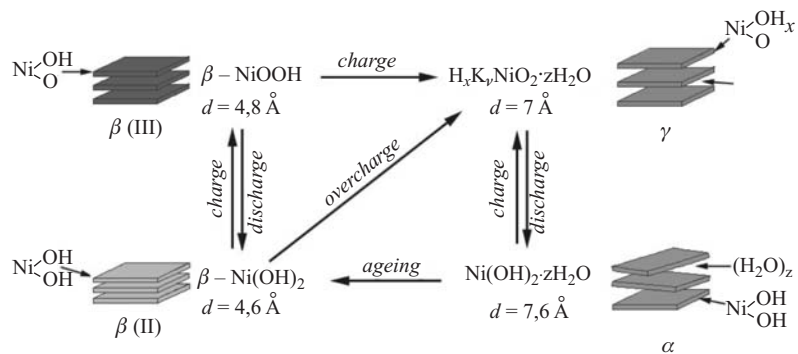


Рис. 1. Схема Бодэ, иллюстрирующая электрохимические процессы и структурные превращения в элементе питания на основе гидроксида никеля. Приведенные значения  $d$  означают расстояния между слоями  $\text{NiO}_2$  в соответствующих структурах

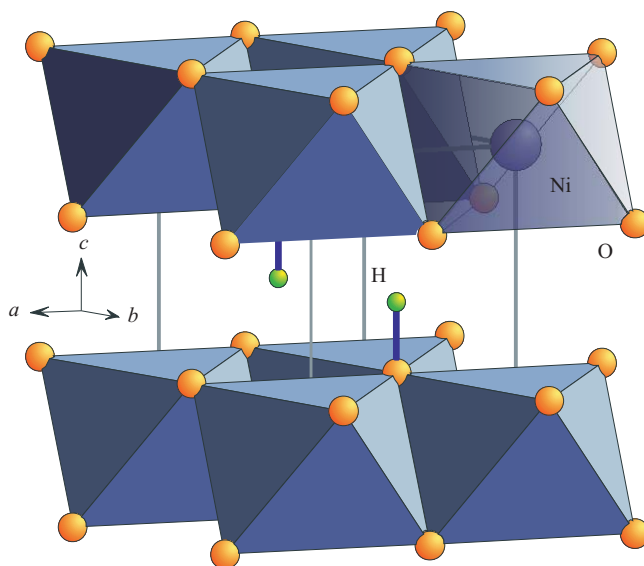


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Атомы Ni находятся в центре октаэдров  $\text{NiO}_6$ , атомы водорода — в межслоевом пространстве (показаны только два атома). Указаны направления осей тригональной элементарной ячейки

растворе и в результате «старения» превращается в  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  [5]. Все описанные выше фазы построены из слоев  $\text{NiO}_2$ , образованных связанными по общим ребрам октаэдрами  $\text{NiO}_6$ , взаимодействие между слоями осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых и водородных связей (рис. 2). Соединение

$\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> изоструктурно бруситу, Mg(OH)<sub>2</sub>, все остальные фазы являются производными от структуры брусита. В  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах в результате внедрения молекул воды и катионных комплексов между никель-кислородными слоями происходит значительное возрастание межслоевых расстояний, что приводит к дополнительному беспорядку в укладке слоев и постепенной деградации катодного материала.

Приведенное выше описание электрохимических процессов, равно как и вся схема Боде, весьма условны. К настоящему моменту расшифрована только структура  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, исследования структуры и динамики этого соединения проведены методами рентгеновской и нейтронной дифракции [6–9], рамановской и инфракрасной [10–13], EXAFS- и XANES-спектроскопии [5, 14]. Исследование других фаз осложняется рядом причин. Во-первых, все фазы, кроме  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, неустойчивы в обычных условиях, а эксперименты *in-situ* оказываются неэффективными, так как одновременное присутствие нескольких фаз затрудняет интерпретацию получаемых результатов. Во-вторых, все эти соединения имеют слоистую структуру, что неизбежно приводит к присутствию значительного количества дефектов упаковки слоев и дефектов внедрения. Более того, метод осаждения, обычно используемый для кристаллизации  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, ведет к получению мелкокристаллических образцов, что привлекательно с точки зрения их электрохимического поведения, но сильно осложняет их структурное дифракционное исследование, а также делает затруднительным использование полуэмпирических методов моделирования динамики.

В настоящей работе рассматриваются гидроксиды никеля  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и магния Mg(OH)<sub>2</sub>. Гидроксид магния не является электрохимически активным веществом, однако может служить в качестве хорошо изученного модельного объекта. В работе заново получены структурные данные и проведен сравнительный анализ обобщенных фоновых плотностей, определенных в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов на  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>, данных ИК- и КР-спектроскопии и результатов неэмпирических расчетов в рамках теории функционала плотности. Такой комплексный подход позволил сделать достаточно надежные и содержательные выводы о структурных особенностях и характере межатомных взаимодействий в данном типе соединений.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

*1.1. Приготовление образцов.* Гидроксид магния, Mg(OH)<sub>2</sub> (Aldrich, 99,9%) был предварительно высушен в вакууме. Гидроксид никеля  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> был получен методом осаждения. В 40 мл дистиллированной воды (свободной от CO<sub>2</sub>) растворили 10 г Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, к полученному

раствору при интенсивном перемешивании добавили по каплям 40 мл раствора 2ЖОН. Выпавший осадок зеленого цвета был промыт большим количеством дистиллированной воды и высушен при 200 °С. Анализ образца, полученного методом рентгеновской дифракции (рентгеновская камера «Huber», детектор G670,  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, Ge-монохроматор, съемка на прохождение) подтвердил образование фазы  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  с параметрами гексагональной ячейки:  $a = 3,115(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,610(1) \text{ \AA}$ .

1.2. *Рассеяние нейтронов.* Нейтронные дифракционные спектры  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  измерены при комнатной температуре на дифрактометре ФДВР (импульсный реактор ИБР-2, ОИЯИ, Дубна [15]). ФДВР является дифрактометром высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0,001$ ), что позволило получить прецизионную структурную информацию и провести анализ эффектов уширения дифракционных пиков. Обработка спектров по методу Ритвельда проведена с помощью программы MR1A (рис. 3), полученные данные приведены в табл. 1. В целом структурные параметры обоих составов хорошо соответствуют имеющимся в литературе данным (см., например, [7]).

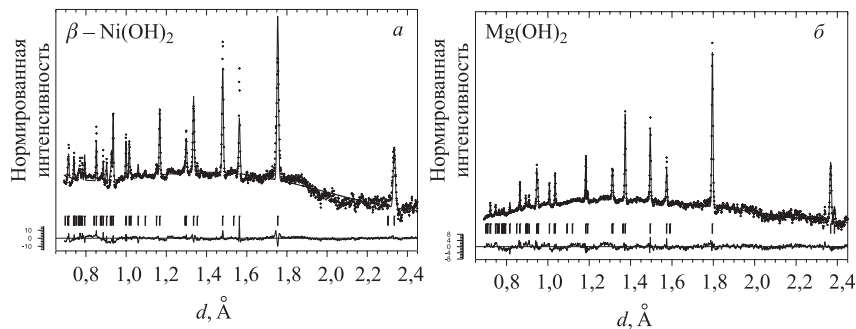


Рис. 3. Дифракционные спектры  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (а) и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (б), измеренные при 293 К на ФДВР и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на стандартное отклонение в точке. Вертикальными штрихами показаны рассчитанные положения дифракционных пиков

Обращает на себя внимание заметно худшее, чем для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , качество обработки спектра от  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . Одной из причин является анизотропное уширение дифракционных пиков. Анализ показал, что в функциональную зависимость ширины пиков от  $d_{hkl}$  основной вклад вносит конечный размер когерентно рассеивающих кристаллических блоков, причем вклад сильно зависит от индекса  $l$  (рис. 4). Используя стандартные соотношения, связывающие ширину дифракционных пиков с размерами блоков, можно оценить характерные размеры блока в базисной плоскости как  $L_{ab} = 350\text{--}400 \text{ \AA}$  и в перпендикулярном направлении  $L_c = 120\text{--}150 \text{ \AA}$ . Такая дискообразная форма

Таблица 1. Структурные параметры  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>, полученные при уточнении нейтронных дифракционных спектров, измеренных при комнатной температуре. Уточнение проводилось в тригональной пр. гр.  $P\bar{3}m$  (№164),  $Z = 1$ , атомы Ni и Mg в позициях (1a) (0, 0, 0), атомы O и H в позициях (2c) (1/3, 2/3, z), параметры атомного смещения B для Ni/Mg и O фиксировались как 0,6 и 1,0 Å<sup>2</sup> соответственно

Параметр	$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>
$a$ , Å	3,1268(1)	3,1486(1)
$c$ , Å	4,6060(1)	4,7713(1)
O, $z$	0,2153(4)	0,2208(4)
H, $z$	0,4537(10)	0,4211(8)
H, B Å <sup>2</sup>	5,2(1)	3,6(1)
O-H, Å	1,098(5)	0,955(5)
$\chi^2$	3,6	1,3
$R_w$	8,0	5,1

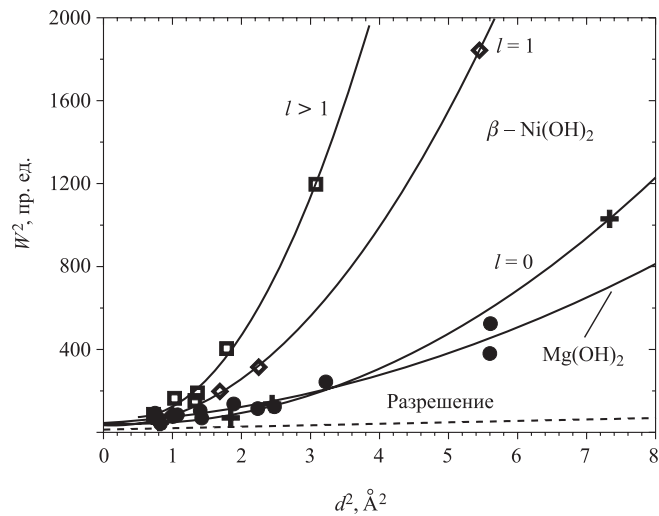


Рис. 4. Зависимость ширины дифракционных пиков  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (для различных значений индекса  $l$ ) и Mg(OH)<sub>2</sub> (для всех  $hkl$ ) от  $d_{hkl}^2$ . Сплошные линии — аппроксимация многочленом 4-й степени, пунктирной линией показан вклад от функции разрешения дифрактометра

кристаллитов естественна для слоистой атомной структуры  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и уже наблюдалась с помощью электронной микроскопии [16]. В случае  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  анизотропия уширения дифракционных пиков выражена слабо, размеры когерентных блоков по всем направлениям велики,  $\sim 1000 \text{ \AA}$ .

Эксперименты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов (ННРН) проводились на спектрометре неупругого рассеяния обратной геометрии НЕРА-ПР высокопоточного импульсного реактора ИБР-2 ОИЯИ [17]. Поликристаллические образцы  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  помещались в алюминиевую кассету и гелиевый рефрижератор, фон от которых был предварительно измерен. Измерения проводились при  $T = 20 \text{ К}$ , точность регулировки температуры составляла  $\pm 0,5 \text{ К}$ . Для получения достаточной статистики каждый спектр измерялся в течение 12 часов при массах образцов 5 и 7 г для  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  соответственно. После суммирования спектров от детекторов, расположенных под разными углами (для усреднения по переданному импульсу), вычитания фона и нормировки на падающий пучок были восстановлены обобщенные функции плотности частот фононных состояний в однофононном приближении [18].

## 2. ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ ГИДРОКСИДОВ НИКЕЛЯ И МАГНИЯ

Гидроксиды никеля и магния имеют одинаковую кристаллическую структуру с одной формульной единицей в элементарной ячейке. Симметрия структуры соответствует пространственной группе  $P\bar{3}m$  ( $D_{3d}$ ). Теоретико-групповой анализ позволяет получить следующее разложение центрозонных колебаний по неприводимым представлениям группы  $D_{3d}$ :

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u.$$

В силу правил отбора моды  $A_{1g}$  и  $E_g$  активны только в рамановских спектрах, а моды  $A_{2u}$  и  $E_u$  — только в инфракрасных. Моды представлений  $A$ -типа — колебания атомов в  $c$ -направлении, перпендикулярном слоям, образованным октаэдрами  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Ni}$  или  $\text{Mg}$ ), тогда как дважды вырожденные  $E$ -моды соответствуют осцилляциям в плоскости  $ab$  (рис. 5).

Синфазные колебания соседних слоев соответствуют симметричным относительно инверсии  $A_{1g}$ - и  $E_g$ -модам, тогда как антифазные колебания соответствуют модам  $A_{2u}$  и  $E_u$ . В табл. 2 приведены частоты нормальных колебаний. Там же приведено отнесение мод определенным типам атомных колебаний, выполненное на основании результатов расчета. Из табл. 2 следует, что из двух  $A_{1g}$ -мод низкочастотная мода отвечает валентному колебанию связей  $M\text{-(OH)}$ , а высокочастотная — валентному колебанию связей  $O\text{-H}$  (рис. 5а, б соответственно). Низкочастотное  $E_g$ -колебание (рис. 5, в) соответствует «покачиванию» гидроксил-аниона относительно никеля/магния (в



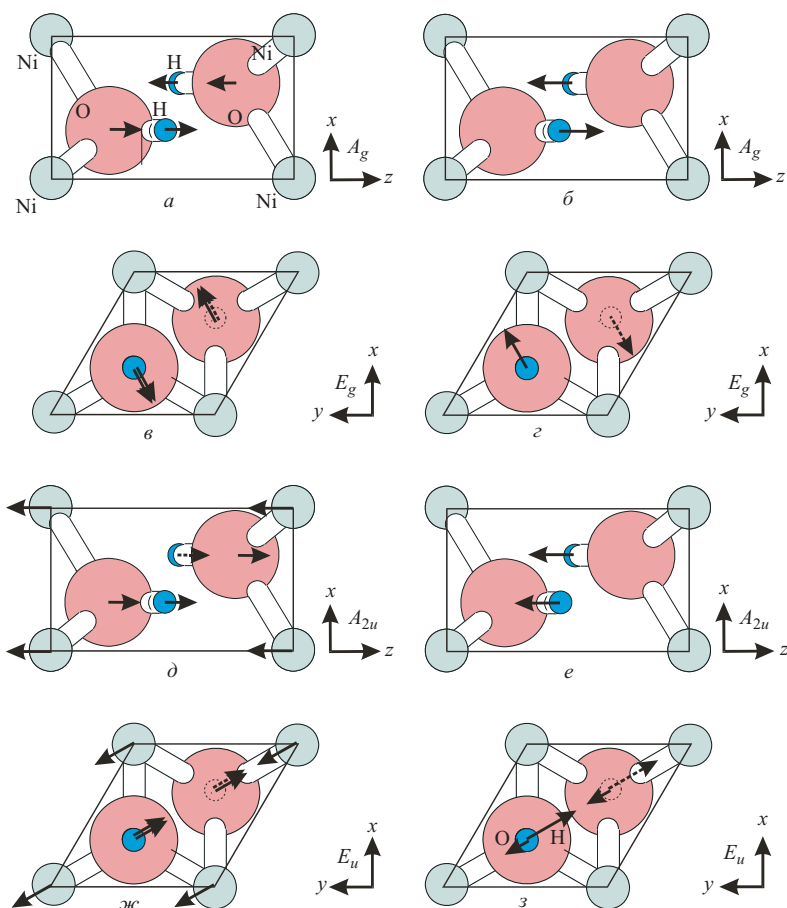


Рис. 5. Нормальные колебания в гидроксидах никеля и магния

этом колебании атомы О и Н имеют почти одинаковые амплитуды), тогда как высокочастотная  $E_g$ -мода (рис. 5, г) — «покачиванию» протонов относительно кислорода (в этом колебании смещаются преимущественно атомы Н). Аналогичным образом можно интерпретировать моды  $A_{2u}$  и  $E_u$  с той лишь разницей, что они антисимметричны относительно центра инверсии.

Неупругое нейтронное рассеяние является уникальным инструментом для исследования протонной динамики в гидроксидах металлов по нескольким причинам. Сечение некогерентного рассеяния протонов более чем в 10 раз превосходит таковые для атомов металлов и кислорода. Кроме того, интенсивности спектральных линий напрямую зависят от амплитуд протонных дви-

жений в колебаниях того или иного типа. И, наконец, спектры неупругого рассеяния нейтронов, в отличие от оптических спектров, лишены каких-либо симметричных ограничений и дают полную картину колебаний в исследуемых соединениях. Для надежной интерпретации результатов экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов было проведено сравнение обобщенных фононных плотностей гидроксидов никеля и магния с результатами ИК- и КР-спектроскопии [19, 20].

Обобщенные плотности фононных частот, полученные в результате обработки спектров неупругого рассеяния нейтронов, представлены на рис. 6. Низкочастотная часть спектров (от 0 до  $150\text{ см}^{-1}$ ) соответствует акустическим модам. Исследование методом неупругого рассеяния нейтронов гидроксида кальция, изоструктурного гидроксидом никеля и магния, позволило авторам [21] заключить, что мода  $60\text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию вдоль оси  $c$  ( $A_{2u}$ ), тогда как дважды вырожденному колебанию в плоскости  $ab$  ( $E_u$ ), по всей видимости, соответствует мода на частоте  $\sim 120\text{ см}^{-1}$ .

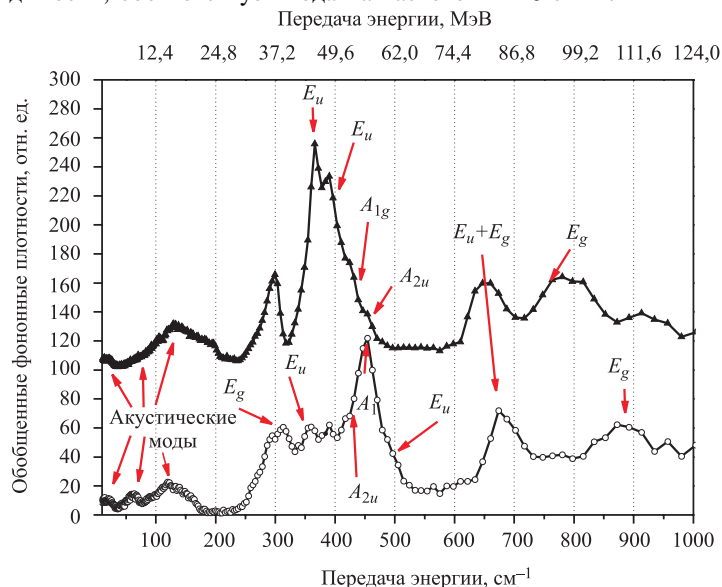


Рис. 6. Обобщенные фононные плотности гидроксидов никеля и магния

В интервале  $200\text{--}550\text{ см}^{-1}$  можно обнаружить несколько хорошо различимых пиков, которые относятся к решеточным колебаниям. Некоторым оптическим модам могут соответствовать дублеты на спектрах неупругого рассеяния. Так, например, рамановской  $E_g$ -моды гидроксида никеля на частоте  $319\text{ см}^{-1}$  соответствует дублет  $293$  и  $312\text{ см}^{-1}$ . Подобное расщепление оптических линий в спектрах неупругого рассеяния можно объяснить вкладом мод, соответствующих краю и центру зоны Бриллюэна.

**Таблица 2.** Экспериментальные частоты (в единицах  $\text{см}^{-1}$ ) центрозонных колебаний  $(\text{Ni/Mg})(\text{OH/D})_2$

№	$\text{Ni}(\text{OH/D})_2$ [23]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ [24]	Симметрия	Тип колебания
1	0/0	0	$A_{2u}$	Акустическое
2	0/0	0	$E_u$	Акустическое
3	319/314	280	$E_g$	М–ОН изгиб
4	340/332	361	$E_u$	М–ОН изгиб
5	458/-	455	$A_{2u}$	М–ОН растяжение
6	450/442	443	$A_{1g}$	М–ОН растяжение
7	525/420	415	$E_u$	О–Н изгиб
8	850/-	725	$E_g$	О–Н изгиб
9	3599/2664	3652	$A_{1g}$	О–Н растяжение
10	3644/2676	3688	$A_{2u}$	О–Н растяжение

В области частот  $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$  можно обнаружить два широких пика, соответствующих вырожденным  $E_g$ - и  $E_u$ -модам гидроксил-аниона. Пик в районе  $650\text{--}670\text{ см}^{-1}$  соответствует смешанному колебанию  $E_g + E_u$ , тогда как пик в области  $750\text{ см}^{-1}$  и  $875\text{ см}^{-1}$  (для гидроксидов магния и никеля соответственно) отвечает  $E_g$ -моде.

Область высоких частот, соответствующих валентным колебаниям гидроксил-анионов, не показана на рис. 6. С одной стороны, разрешение и светосила использованного спектрометра недостаточны для того, чтобы за разумные времена экспозиции накопить достаточную статистику. С другой стороны, частоты этих колебаний близки для всех представителей данного семейства в силу большой жесткости связи О–Н и практически не чувствительны к замене одного катиона другим.

В целом, можно заключить, что фоновые спектры гидроксидов никеля и магния подобны. Однако обращает на себя внимание изменение профиля фоновых плотностей в области  $200\text{--}550\text{ см}^{-1}$  при переходе от гидроксида никеля к гидроксиду магния. В частности, наиболее интенсивная линия для  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  приходится на  $\sim 450\text{ см}^{-1}$ , тогда как для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  наиболее интенсивная линия лежит в области  $\sim 350\text{ см}^{-1}$ . Подобная перенормировка фонового спектра отражает изменения в динамике решетки, связанные с заменой Ni на Mg, и может служить фактом, позволяющим оценить применимость теоретической модели к описанию объектов данного типа (см. ниже).

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ДИСКУССИЯ

В последние десятилетия широкую популярность приобрели методы моделирования структуры и свойств твердых тел, основанные на теории функционала плотности (ТФП) [22–24]. ТФП особенно эффективна в отношении многоэлектронных систем, таких как жидкости, аморфные и кристаллические твердые тела. Подходящим выбором аналитической аппроксимации функционала плотности и атомных базисов оказывается возможным получить приемлемые результаты за разумные времена расчета. К настоящему времени разработано большое количество программ, позволяющих проводить подобные квантово-химические расчеты (например, Gaussian, VASP, CASTEP etc.). В данной работе для расчета колебательных спектров использовалась программа DMol3 [25].

В настоящем исследовании использовался исправленный вариант функционала Perdew–Burke–Erzerhof (RPBE) [26, 27]. Другой широко используемый функционал, B3LYP [28], нашедший большое применение в молекулярных расчетах, был также протестирован. Однако результаты, полученные с помощью RPBE, оказались значительно ближе к экспериментальным. По этой причине мы не приводим результаты расчетов с использованием B3LYP. Для обеспечения большей точности расчета использовался атомный базис DNP [29]. Этот базис подобен базису 6-13G\*\*, применяемому для молекулярных расчетов в программе Gaussian. Однако DNP демонстрирует более высокую точность и учитывает поляризационные  $p$ -функции для атомов водорода, что существенно для корректного описания водородных связей.

При сканировании по зоне Бриллюэна использовалась сетка, состоящая из  $9 \times 9 \times 5$  точек в импульсном пространстве. Для сокращения времени счета электроны остовов описывались с помощью псевдопотенциалов [25].

**Таблица 3. Кристаллическая структура  $M(OH)_2$ ,  $M=Ni, Mg$  до и после оптимизации ( $z$ -координаты до и после оптимизации разделены символом ||)**

Соединение	$\beta-Ni(OH)_2$ [7]	$Mg(OH)_2$ [18]
Пр. гр.	$P\bar{3}m$	$P\bar{3}m$
$a/\alpha$ (Å/град)	3,1300/90	3,1477/90
$b/\beta$ (Å/град)	3,1300/90	3,1477/90
$c/\gamma$ (Å/град)	4,6300/120	4,7717/120
M	0 0 0	0 0 0
O	1/3 2/3 0,2400  0,2180	1/3 2/3 0,2190  0,2214
H	1/3 2/3 0,4700  0,4283	1/3 2/3 0,4300  0,4236

На первом этапе вычислений оптимизировались параметры кристаллических структур  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В качестве исходных использовались параметры, определенные по данным дифракции нейтронов [7, 30]. Оптимизация геометрии решетки проводилась без использования каких-либо симметричных ограничений (симметрия кристаллов предполагалась соответствующей пространственной группе P1). В результате оптимизации атомных позиций (результаты представлены в табл. 3) было найдено, что симметрия оптимизированных структур соответствует экспериментально определенной группе  $P\bar{3}m$ , что может служить подтверждением правильности выбора метода расчета. Более того, координаты атомов в оптимизированных структурах оказались значительно ближе к результатам прецизионного нейтронного структурного анализа, полученным в настоящей работе (табл. 1), по сравнению с литературными данными средней точности, использованными в исходных моделях. Следует отметить, что в нашем расчете оптимизировались только координаты атомов (использованная версия DMol3 не позволяет оптимизировать параметры элементарной ячейки).

После нахождения точки минимума потенциальной поверхности в пространстве атомных координат были рассчитаны колебательные спектры гидроксидов никеля и магния. Соответствующим масштабированием динамической матрицы определены колебательные спектры и дейтерированного аналога гидроксида никеля (экспериментальные значения частот центровых

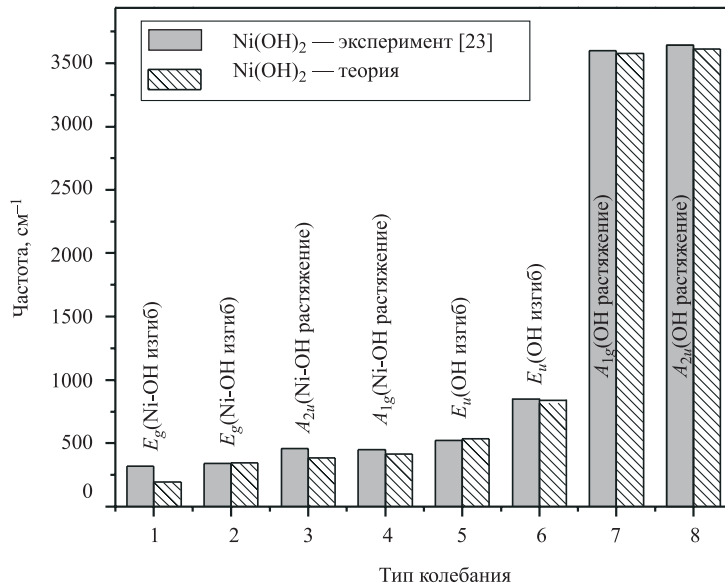


Рис. 7. Колебательный спектр  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

частот колебаний получены в [23]),  $\beta\text{-Ni(OD)}_2$ . Полученные результаты приведены на диаграммах (рис. 7–9).

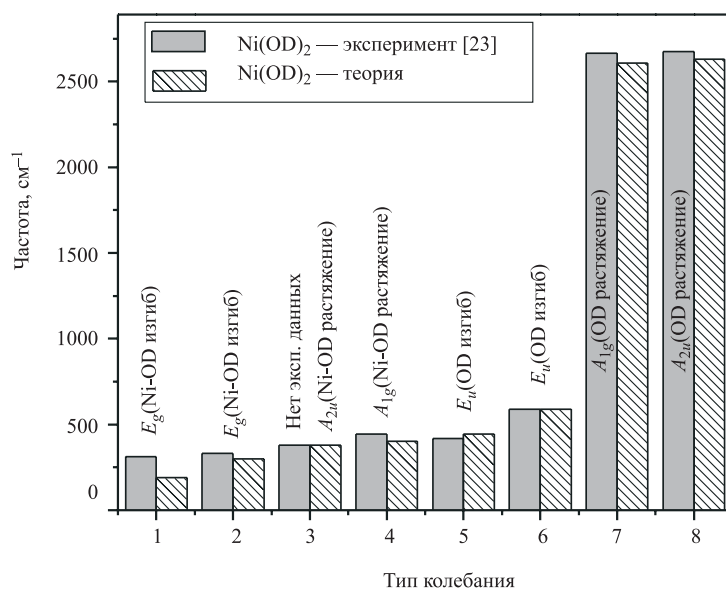


Рис. 8. Колебательный спектр  $\beta\text{-Ni(OD)}_2$

Прежде всего, отметим, что во всей области спектра теоретические оценки частот хорошо согласуются с экспериментальными. Исключением можно считать лишь низкочастотную  $E_g$ -моду гидроксида никеля (и соответствующего дейтерированного аналога). В то же время для гидроксида магния экспериментальная и расчетная частоты для этой моды хорошо соответствуют друг другу. Это позволяет предположить, что расхождение в случае гидроксида никеля связано с большей, чем у гидроксида магния, дефектностью структуры (это напрямую следует из дифракционного эксперимента), имея в виду, что именно низкочастотные моды наиболее чувствительны к наличию дефектов в структуре. Кроме того, использованный метод позволил правильно воспроизвести некоторые особенности, проявляющиеся при сравнении колебательных спектров гидроксидов никеля и магния. Гидроксид никеля удается получить только в поликристаллическом виде, что приводит к проблемам с симметричным отношением линий колебательных спектров, поскольку проведение поляризационных экспериментов оказывается невозможным. Как следует из табл. 2, для гидроксида никеля наблюдается следующая последовательность

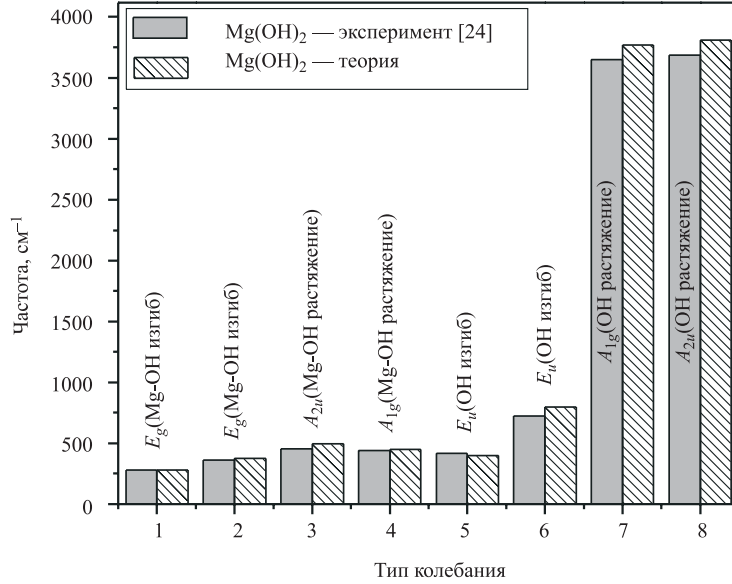


Рис. 9. Колебательный спектр  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

частот:

$$E_u(\text{O}-\text{H изгиб}, 525 \text{ см}^{-1}) > A_{2u}(\text{Ni}-\text{OH растяжение}, 458 \text{ см}^{-1}) > E_u(\text{Ni}-\text{H изгиб}, 340 \text{ см}^{-1}), \quad (1)$$

в то время как для гидроксида магния эта последовательность имеет иной порядок:

$$A_{2u}(\text{Mg}-\text{OH растяжение}, 455 \text{ см}^{-1}) > E_u(\text{O}-\text{H изгиб}, 415 \text{ см}^{-1}) > E_u(\text{Mg}-\text{OH изгиб}, 361 \text{ см}^{-1}). \quad (2)$$

Проведенные расчеты подтвердили последовательности (1) и (2). Это позволяет интерпретировать наблюдаемую в эксперименте перенормировку фононных спектров гидроксидов никеля и магния в области частот  $250\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивности нейтронных линий пропорциональны квадратам амплитуд атомных смещений протонов, т. е.

$$S(Q, \omega) \sim \sigma_{\text{inc}} U^2 Q^2 \exp(-2W(Q)), \quad (3)$$

где  $\sigma_{\text{inc}}$  — сечение некогерентного рассеяния;  $Q$  — переданный нейтронный импульс;  $\omega$  — частота фонона;  $U$  — смещение атома из положения равновесия;  $\exp(-2W(Q))$  — фактор Дебая–Валлера. Наибольшей амплитуде смещений протонов соответствуют изгибные колебания ( $E$ -моды). Две  $E_u$ -моды

гидроксида магния дают мощный расщепленный пик в районе  $380 \text{ см}^{-1}$ , тогда как наблюдаемый в спектре гидроксида никеля пик с максимумом в районе  $460 \text{ см}^{-1}$  и широким высокочастотным крылом происходит от наложения  $A_{1g}$ - и  $A_{2u}$ -мод и высокочастотной  $E_u$ -моды. Следует иметь в виду, что сечения некогерентного рассеяния никеля и магния существенно различаются:  $\sigma_{\text{inc}}(\text{Ni}) = 5,2 \text{ б}$  и  $\sigma_{\text{inc}}(\text{Mg}) = 0,08 \text{ б}$  (для сравнения,  $\sigma_{\text{inc}}(\text{H}) = 80,2 \text{ б}$ ). По этой причине протонные линии на фоновых плотностях гидроксида магния заметно выше и выражены лучше. Таким образом, методы ТФП с успехом могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных в отношении семейства гидроксидов переходных металлов.

Для того чтобы выявить роль отдельных взаимодействий в динамике решетки, полученная в результате квантово-химического расчета динамическая матрица  $\partial^2 E / \partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta}$  (где  $x_{i\alpha}$  — декартовы координаты  $i$ -го атома) была преобразована в матрицу силовых постоянных  $\partial^2 E / \partial q_k \partial q_l$  ( $q_k$  — внутренние координаты). Набор внутренних координат включал растяжения/сжатия валентных связей  $\nu(\text{Ni-O})$  и  $\nu(\text{O-H})$  и деформации валентных углов  $\delta(\text{Ni-O-H})$ . Полный набор координат типа  $\delta(\text{Ni-O-H})$  включает три подобные координаты ( $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ ) на каждый атом Ni и, следовательно, является избыточным для описания дважды вырожденных  $E_g$ - и  $E_u$ -колебаний. Избыточность координат  $\delta(\text{Ni-O-H})$  описывается условием  $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0$ . Для установления

**Таблица 4. Определение внутренних координат, использованное в анализе колебательных состояний гидроксида никеля**

№	Определение
1	$\nu(\text{Ni1-O1})$
2	$\nu(\text{Ni2-O1})$
3	$\nu(\text{Ni4-O1})$
4	$\nu(\text{Ni3-O2})$
5	$\nu(\text{Ni4-O2})$
6	$\nu(\text{Ni5-O2})$
7	$\nu(\text{O1-H1})$
8	$\nu(\text{O2-H2})$
9	$[2\delta(\text{Ni1-O1-H1}) - \delta(\text{Ni2-O1-H1}) - \delta(\text{Ni4-O1-H1})] / \sqrt{6}$
10	$[\delta(\text{Ni2-O1-H1}) - \delta(\text{Ni4-O1-H1})] / \sqrt{2}$
11	$[2\delta(\text{Ni3-O2-H2}) - \delta(\text{Ni2-O2-H2}) - \delta(\text{Ni4-O2-H2})] / \sqrt{6}$
12	$[\delta(\text{Ni2-O2-H2}) - \delta(\text{Ni4-O2-H2})] / \sqrt{2}$



однозначной связи между приращениями координат  $\delta(\text{Ni-O-H})$  и декартовыми смещениями атомов вместо индивидуальных  $\delta$ -координат мы использовали координаты симметрии  $\delta_I = 2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3$  и  $\delta_{II} = \delta_2 - \delta_3$ . Полный набор внутренних координат приведен в табл. 4. Исключение линейных зависимостей между валентными координатами позволило установить однозначную связь между приращениями валентных координат и декартовыми смещениями атомов:

$$\Delta q_k = \sum_{i\alpha} B_{k,i\alpha} \Delta x_{i\alpha}.$$

Элементы матрицы  $B$  определялись с помощью программы LADY [31]. С их помощью можно осуществить искомое преобразование матрицы силовых постоянных:

$$F_{k,l} = \partial^2 E / \partial q_k \partial q_l = \sum_{i\alpha, j\beta} \partial^2 E / \partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta} B_{k,i\alpha} B_{l,j\beta}.$$

Валентные силовые постоянные, полученные с помощью такого преобразования из атомных силовых постоянных, рассчитанных методом ТФП, представлены в табл. 5.

Анализ матрицы силовых постоянных позволяет сделать некоторые заключения относительно межатомных взаимодействий в гидроксиде никеля. Значительные по величине недиагональные члены в верхнем правом углу матрицы предполагают сильную корреляцию между координатами  $\nu(\text{Ni-O})$ . Это, в свою очередь, означает, что химическое связывание внутри Ni-O слоев не может быть адекватно описано набором локализованных ковалентных связей и объясняет, почему  $\nu(\text{Ni-O})$ -моды покрывают столь широкий диапазон частот, от  $193 \text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ) до  $450 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ).

Высокие значения  $F_{9,11}$  и  $F_{10,12}$  свидетельствуют о значительном взаимодействии соседних протонов в плоскости (вдоль слоев) и позволяют объяснить существенное расщепление между модами  $E_g$  ( $818 \text{ см}^{-1}$ ) и  $E_u$  ( $536 \text{ см}^{-1}$ ) проявлением прямого парного взаимодействия Н-Н. Наличие такого взаимодействия также косвенно подтверждается результатами нейтронной дифракции на изоморфных гидроксиду никеля  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , анализируя которые авторы [32, 33] предложили ввести расщепление позиций протонов по трем эквивалентным позициям с равной заселенностью. Ненулевое значение постоянной  $F_{7,8}$  предполагает значительное взаимодействие между колебаниями валентных связей  $\nu(\text{O-H})$  соседних слоев. Отрицательный знак этой константы заставляет предположить, что данное взаимодействие не может быть описано прямым взаимодействием Н-Н, правильнее рассматривать взаимодействие связей О-Н.

На основании использования изложенной выше методики была предпринята попытка промоделировать структуру и колебательный спектр  $\beta$ -фазы

Таблица 5. Матрица валентных силовых постоянных (в ккал/моль<sup>2</sup>) гидроксида никеля, полученная в результате ТФП-вычислений

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	144,121	62,345	62,327	9,950	33,092	33,074	14,191	-4,679	-4,106	7,120	-4,451	-7,720
2	62,345	144,073	62,305	33,130	9,947	33,093	14,175	-4,664	-4,133	-7,13	-4,451	7,721
3	62,327	62,305	144,032	33,153	33,131	9,951	14,160	-4,648	8,236	0,014	8,895	-0,004
4	9,950	33,130	33,153	144,032	62,305	62,329	-4,649	14,161	-4,444	7,704	-4,105	-7,141
5	33,092	9,947	33,131	62,305	144,074	62,344	-4,664	14,175	-4,462	-7,714	-4,108	7,146
6	33,074	33,093	9,951	62,329	62,343	144,121	-4,678	14,190	8,912	0,006	8,218	-0,004
7	14,191	14,175	14,160	-4,648	-4,664	-4,678	1042,312	-11,072	-0,001	0,001	-0,003	-0,001
8	-4,679	-4,664	-4,648	14,161	14,175	14,190	-11,072	1042,312	0,002	0,003	0,001	0,000
9	-4,106	-4,133	8,236	-4,444	-4,462	8,912	-0,001	0,002	24,041	0,014	10,896	-0,006
10	7,120	-7,130	0,014	7,704	-7,715	0,006	0,001	-0,003	0,014	24,037	0,004	-10,900
11	-4,451	-4,451	8,895	-4,105	-4,108	8,218	-0,003	0,001	10,896	0,004	24,026	-0,005
12	-7,720	7,721	-0,004	-7,141	7,146	-0,004	-0,001	0,000	-0,006	-10,90	-0,005	24,053

оксигидроксида никеля,  $\beta$ -NiOOH. Как было указано во введении, структуры всех фаз гидроксида никеля в каком-то смысле подобны. Без учета характерных структурных искажений структуры всех фаз можно представить как чередование слоев, построенных из связанных ребрами октаэдров NiO<sub>6</sub>, а атомы водорода располагаются в пространстве между слоями. Исходя из этого, гипотетическая структура  $\beta$ -NiOOH моделировалась на основании «базовой» структуры  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. С этой целью параметры ячейки  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> изменялись в соответствии с имеющимися литературными данными (JCPDS 06-0141) [34], симметрия решетки понижалась до P1 и удалялся один из протонов. Были протестированы две возможные структуры: в первой оставшийся протон заселял ту же позицию, что и в структуре  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, т. е. был локализован около одного из атомов кислорода (модель 1, рис. 10, а), а во второй оставшийся протон размещался в центре ячейки, на равном расстоянии от двух соседних атомов кислорода (модель 2, рис. 10, б).

Оптимизация геометрии проводилась с теми же электронным функционалом, основными псевдопотенциалами и параметрами ТФП, которые использовались ранее для расчетов электронной структуры  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Как и следовало ожидать, оптимизация геометрии привела к искажениям идеальной бруситной структуры. В случае модели 1 это выразилось в увеличении расстояния  $d_{O-H}$  с 0,973 до 0,984 Å (направление связи O-H осталось параллельным оси  $c$ ) и искажении идеальных октаэдров NiO<sub>6</sub>. В результате длина связи Ni-O ( $d_{Ni-O} = 2,07$  Å) изменилась на  $d_{Ni-O1} = 1,96$  Å и  $d_{Ni-O2} = 1,92$  Å, а симметрии понизилась с группы  $P\bar{3}m$

до группы P3m (табл. 6). В случае модели 2 искажения носили более радикальный характер. Атом водорода сместился к одному из атомов кислорода на расстояние  $r(O-H) = 0,991$  Å, однако направление связи OH уже не совпадало с направлением оси  $c$  и составляло небольшой угол с направлением O-O (протон оказывался на большой диагонали гексагональной ячейки). Октаэдры NiO<sub>6</sub> претерпели еще большие искажения, длины связей Ni-O оказались равными  $d_{Ni-O1} = 1,93/2,11$  и  $d_{Ni-O2} = 1,88/2,01$  Å, а группа симметрии понизилась до моноклинной Cm (табл. 6). Следует отметить, что энергии обеих структур оказались близки:  $E(\text{модель 1}) = -344,7241$  отн. ед.,  $E(\text{модель 2}) = -344,7250$  отн. ед. (для сравнения

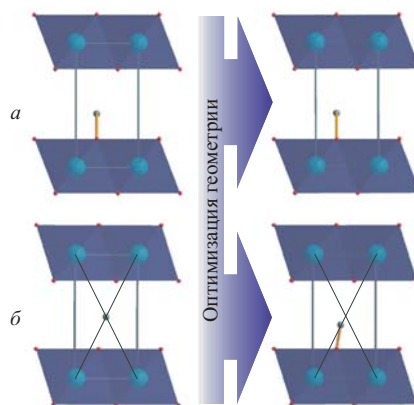


Рис. 10. Гипотетическая структура  $\beta$ -NiOOH

$E(\beta\text{-Ni(OH)}_2) = -345,3303$  отн.ед.). По этой причине выбрать наиболее предпочтительную с энергетической точки зрения модель, с учетом конечной точности вычислений, не представляется возможным. На наш взгляд, правильнее рассматривать гипотетическую структуру заряженного катодного материала как суперпозицию этих близких по энергии структурных моделей. Можно предположить, что в реальности подобных близких по энергии структур существует значительно больше рассмотренных двух. Любые незначительные изменения внешних условий могут спровоцировать превращения одних «субструктур» в другие. В подобной ситуации в дифракционном эксперименте вместо четких брэгговских пиков, соответствующих какой-то одной определенной структуре, можно ожидать появления широких пикообразных распределений, являющихся суммами брэгговских вкладов от структур различного типа, как это и наблюдается в действительности. В силу сказанного, предпочтительным методом исследования данной структуры представляется метод парных функций распределения, широко используемый для исследования разупорядоченных кристаллов и стекол [35].

**Таблица 6. Гипотетическая структура  $\beta\text{-NiOOH}$**

	Модель 1	Модель 2
Пр. Гр.	R3m (№156, тригональная)	Cm (№8, моноклинная)
$a/\alpha$ (Å/град)	2,810/90	4,867/90
$b/\beta$ (Å/град)	2,810/90	2,810/135.16
$c/\gamma$ (Å/град)	4,840/120	6,864/90
Ni	0 0 0,99470	0,98890 0 1,00389
O	1/3 2/3 1,20543	1,35987 -1/2 1,23929
O	2/3 1/3 0,76659	0,62995 -1/2 0,79039
H	2/3 1/3 0,56325	0,48803 -1/2 0,43318

На заключительном этапе моделирования были вычислены колебательные спектры описанных выше гипотетических структур  $\beta\text{-NiOOH}$  (табл. 7). В силу отсутствия центра инверсии в обеих структурах все нормальные моды, перечисленные в табл. 7, должны быть активны как в рамановских, так и в инфракрасных спектрах. К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе надежных данных по оптическим спектрам оксигидроксидов никеля. Хотя принципиальная возможность проведения подобных экспериментов существует, их реализация в значительной степени затруднена. Отсутствие мо-

нокристаллов многократно усложняет процедуру соотнесения наблюдаемых в эксперименте пиков с колебаниями разных типов. Кроме того,  $\beta$ -NiOOH имеет черный цвет и, соответственно, характеризуется большим коэффициентом поглощения. Немногочисленные сообщения о результатах оптической спектроскопии  $\beta$ -NiOOH [13, 20, 36] ограничиваются указанием на существование двух характерных широких пиков с центрами распределения на частотах  $\sim 475$  и  $\sim 550$   $\text{см}^{-1}$ .

**Таблица 7. Спектр нормальных колебаний гипотетического  $\beta$ -NiOOH**

Модель 1, $\text{см}^{-1}$	Модель 2, $\text{см}^{-1}$
131	150
158	365
503	384
510	528
529	535
550	600
620	738
623	833
3444	3312

Как следует из табл. 7, в этом диапазоне можно обнаружить достаточно богатый спектр нормальных колебаний. Их близость по шкале частот должна приводить к образованию широких пиков на экспериментальных оптических спектрах. Данное обстоятельство может служить косвенным подтверждением правильности предложенных структурных моделей. Для полноты картины следует упомянуть другую модель структуры  $\beta$ -NiOOH, предложенную авторами [37] и предполагающую сдвиг слоев  $\text{NiO}_2$  друг относительно друга. Данная модель хорошо согласуется со структурами устойчивых оксигидроксидов хрома и кобальта и может быть протестирована расчетными методами, аналогичными использованным в нашей работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведены эксперименты по рассеянию нейтронов и выполнены неэмпирические расчеты в рамках теории функционала плотности для представителей гидроксидов переходных металлов  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> и

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  и оксогидроксида  $\beta\text{-NiOOH}$ . Гидроксиды никеля и магния являются стабильными при нормальных условиях фазами и для них были измерены спектры упругого (дифракция) и неупругого рассеяния нейтронов.

Дифракционный эксперимент позволил получить помимо структурной информации данные об особенностях микроструктуры образцов. Анализ анизотропного уширения дифракционных пиков показал, что  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  состоит из микрокристаллов, имеющих форму плоских дисков с диаметром  $\sim 400$  Å и высотой  $\sim 150$  Å. Степень дефектности структуры  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  заметно меньше, анизотропия формы кристаллитов выражена слабо, их характерный размер  $\sim 1000$  Å. Проведенная в рамках теории функционала плотности оптимизация атомных позиций в структурах  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  привела к хорошему соответствию расчета и экспериментальных данных. Например, расхождения для позиций кислорода составили 0,003 Å для  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и 0,012 Å для  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ .

Из спектров неупругого рассеяния нейтронов восстановлены обобщенные фононные плотности и проведено их сравнение с данными ИК- и КР-спектроскопии и результатами расчетов. Практически во всей области спектра расчетные оценки частот решеточных колебаний хорошо согласуются с экспериментальными данными. Некоторое расхождение для одной из низкочастотных мод гидроксида никеля связано с высокой степенью дефектности его структуры. Кроме того, расчет позволил объяснить характерные особенности фононных спектров  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Анализ матрицы силовых постоянных позволил сделать важные заключения относительно межатомных взаимодействий в гидроксидах Ni и Mg, в частности, о взаимодействии O–H групп.

Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных по структуре и динамике гидроксидов стимулировало проведение моделирования структуры и колебательного спектра нестабильного оксогидроксида никеля  $\beta\text{-NiOOH}$ . Были получены два разных по симметрии, но близких по энергии варианта структуры, хотя не исключается возможность каких-то других вариантов.

Авторы хотели бы выразить благодарность Жан-Полю Лассегу, Лиди Буржуа и Галине Цирлиной за плодотворные дискуссии, Дороте Новак, Валерию Симкину и Анатолию Бескровному за помощь в проведении нейтронных экспериментов, Валерию Павиничу и Дмитрию Давлятшину за тестирование образцов оптическими методами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brodd R. J. et al. // J. Electrochem. Soc., 151 (3), K1-K11 (2004).

2. *McBreen J.* Modern Aspects of Electrochemistry, R.E. White, J.O. Bockris, B.E. Conway, Editors, p.29, Plenum Press, New York and London (1990).
3. *Bode H., Dehmelt K., Witte J.* // J. Electrochem. Acta, 11, 1079 (1966).
4. *Eriksson L. et al.* // J. Power Sources, 107, 34 (2002).
5. *Mansour A. N., Melendres C. A.* // Physica B, 208&209, 583 (1995).
6. *Cairns R. W., Ott E.* // J. Amer. Chem., Soc., 55, 527 (1933).
7. *Szytula A., Murasik A., Balanda M.* // Phys. Stat. Sol., 43, 125 (1971).
8. *Delmas C., Tessier C.* // J. Mater. Chem. 7(8), 1439 (1997).
9. *Barde F. et al.* // Chem. Mater., 16, 3936 (2004).
10. *Lutz H. D., Moller H., Schmidt M.* // J. Mol. Struct., 328, 121 (1994).
11. *Murli C.* // Physica B, 307(1), 111 (2001).
12. *Shieh S. R., Duffy T. S.* (unpublished).
13. *Kostecki R., McLarnon F.* // J. Electrochem. Soc., 144(2), 485 (1997).
14. *Farley N. R. S., Gurman S. J., Hillman A. R.* // J. Synchrotron Rad., 6, 198 (1999).
15. *Balagurov A. M.* // Neutron News, 2005, v.16, p.8.
16. *Chen D., Gao L.* // Chem. Phys. Lett. 405, 159 (2005).
17. *Natkaniec I., Bragin S. I., Brankowski J., Mayer J.* // Proc. ICANS XII Meeting, Abington, 1993, RAL Report, 1994, 94-025, v.I, p.89.
18. *Bokhenkov E. L., Natkaniec I., Sheka E. F.* // J. Exper Theor. Phys., 43, 536, (1976).
19. *Dawson P., Hadfield C. D., Wilkinson G. R.* // J. Phys. Chem., Solids 34, 1217 (1973).
20. *Jackovitz J. F.* The vibrational spectra of nickel hydroxide and higher nickel oxide // Proceeding of the Symposium of the Nickel Electrode. R.G.Gunter, S. Gross Eds. The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 48 (1982).
21. *Baddour-Hadjean R., Fillaux F., Floquet N., Belushkin S., Natkaniec I., Desgranges L., Grebille D.* // Chem. Phys., 197, 81 (1995).
22. *Parr R. G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York (1989).
23. *Dreizler R., Gross E.* Density Functional Theory. Plenum Press, New York (1995).
24. *Koch W., Holthausen M. C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH, Weinheim, ed. 2 (2002).

25. *Delley B.* // J. Chem. Phys., 113 (18), 7756 (2000).
26. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
27. *Hammer B., Hansen L. B., Norskov J. K.* // Phys. Rev. B, 59, 7413 (1999).
28. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* // Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
29. *Delley B.* // J. Chem. Phys., 92, 508 (1990).
30. *Cerny R., Valvoda V., Chladek M.* // J. App. Cryst., 28, 247 (1995).
31. *Smirnov M. B., Kazimirov V. Yu.* Communication of JINR, E14-2001-159, Dubna, 2001.
32. *Desgranges L., Grebille D., Galvarin G., Chevrier G., Floquet N., Niepce J.-C.* // Acta Crystal., B49, 812 (1993).
33. *Desgranges L., Galvarin G., Chevrier G.* // Acta Crystallogr., B52, 82 (1996).
34. International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newton Square, PA, USA.
35. *Egami T., Billinge S. J. L.* Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials, Elsevier Science Ltd (2004).
36. *Nam K.-W., Kim K.-B.* // J. Electrochem. Soc., 149 (3), A346 (2002).
37. *Van der Ven et al.* // J. Electrochem. Soc., 153(2) A-210-A215 (2006).

Получено 27 декабря 2006 г.



Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 28.02.2007.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,56. Уч.-изд. л. 1,99. Тираж 300 экз. Заказ № 55675

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)