

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

PACSnumbers: 61.50.Ks, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Dg, 71.30.+h, 88.30.rd

Стабильность и электронное строение фаз дигирида магния

В. Н. Уваров, Н. В. Уваров

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

С помощью зонных расчётов методом FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) получена информация об энергетических характеристиках, зарядовых состояниях атомов, характере химических связей, структуре валентных полос и полос проводимости полиморфных модификаций дигирида магния. Обнаружено, что все фазы дигирида магния являются немагнитными изоляторами, а электронные состояния атомов металла и водорода оказываются гибридными на всем протяжении как их валентных полос, так и полос проводимости. Показано, что снижение совокупного заряда электронов в межатомной области приводит к уменьшению когезионных энергий фаз высокого давления дигирида магния, что может способствовать улучшению кинетики десорбции водорода в них.

Ключевые слова: зонные расчёты, электронное строение, стабильность фаз, полиморфизм, дигирид магния.

За допомогою зонних розрахунків методом FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) одержано інформацію про енергетичні характеристики, зарядові стани атомів, характер хемічних зв'язків, структуру валентних смуг і смуг провідності поліморфних модифікацій дигідриду магнію. Виявлено, що всі фази дигідриду магнію є немагнетними ізоляторами, а електронні стани атомів металу та Гідрогену є гібридизованими на усій протяжності як їхніх валентних смуг, так і смуг провідності. Пока-

Corresponding author: Viktor Nikolaevich Uvarov
E-mail: uvarov@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. N. Uvarov and N. V. Uvarov, Stability and Electronic Structure of Magnesium Dihydride Phases, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 9: 1149–1163 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.09.1149.

зано, що пониження сукупного заряду електронів у міжатомовій області приводить до зменшення когезійних енергій фаз високого тиску дігідриду магнію, що може сприяти поліпшенню кінетики десорбції водню в них.

Ключові слова: зонні розрахунки, електронна будова, стабільність фаз, поліморфізм, дігідрид магнію.

By means of the band calculations based on the FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) method, information about the energy characteristics, the charge states of atoms, the nature of chemical bonds, the structure of the valence and conductivity bands of polymorphous modifications of magnesium dihydride is obtained. As found, all phases of magnesium dihydride are nonmagnetic insulators, and the electron states of the metal and hydrogen atoms turn out to be hybridized throughout their valence and conduction bands. As shown, the decrease in a total charge of electrons within the interatomic region leads to the decrease in cohesive energies of the high-pressure magnesium-dihydride phases that can to improve the kinetics of hydrogen desorption from them.

Key words: band calculations, electronic structure, phase stability, polymorphism, magnesium dioxide.

(Получено 18 июля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема поиска экологически чистых источников энергии является одной из определяющих направление развития современного человеческого сообщества. В ряду перспективных разработок этого плана на сегодняшний день рассматриваются устройства, использующие водород. Он выбран как наиболее распространённый на Земле элемент, его теплота сгорания высока, а продуктом сгорания является вода, которая на конечном этапе вводится в природный оборот. Условно источники водородного топлива можно разделить на два больших класса [1]: в одном из них используется водород в газообразном (устройства высокого давления) или жидком состояниях (криогеника), другой связан с поглощающими и обратимо отдающими водород средами и материалами. Эксплуатационные требования к таким источникам довольно высоки и во многом не обеспечены современным развитием науки и техники. К ним можно отнести, прежде всего, безопасность использования (особенно устройств первого из упомянутых классов источников), требование приемлемых температур, давлений, эффективной кинетики поглощения и десорбции водорода разнообразными веществами. Важнейшими эксплуатационными параметрами, характеризующими такие вещества, является плотность водорода, поглощаемая ими, и их сырьевая дешевизна.

Магний и соединения на его основе рассматриваются как одни из наиболее перспективных материалов для этих целей [2, 3]. Это связано с тем, что магний достаточно распространённый (в литосфере содержание магния составляет $\cong 2,1\%$ масс.), дешёвый и лёгкий материал, а использование интерметаллидов на его основе не приводит к загрязнению окружающей среды. Концентрация водорода в дигидриде магния (MgH_2) составляет $7,67\%$, что является достаточно высоким показателем. Однако свойства термодинамически устойчивой, существующей при атмосферном давлении так называемой α -фазы дигидрида магния таковы, что её использование на практике встречает определённые трудности. Во-первых, процесс десорбции водорода сопряжён с достаточно высокими ($> 300^\circ\text{C}$) температурами нагрева этой фазы [4], что ограничивает её использование, скажем, в топливных ячейках, и, во-вторых, кинетика насыщения исходного металла и в дальнейшем его гидрида слаба. Последнее обстоятельство, как оказалось, связано с низким уровнем диссоциации молекулярного водорода на поверхности MgH_2 [5] и образованием на ней оксидного слоя, препятствующего диффузии водорода в «тело» самого гидрида [6]. Существует несколько подходов к преодолению обозначенных проблем. Улучшение кинетики наводороживания магния может быть достигнуто отжигом образцов гидрида магния [7], либо использованием катализаторов [8]. В свою очередь низкий уровень кинетики десорбции водорода из дигидрида магния связывают [9–11] с самой структурой рутила обсуждаемой фазы, т.е. с «силой» химических связей водорода в матрице металла. Понятно, что их трансформация и их возможное ослабление должно быть обусловлено изменениями структурных особенностей самого дигидрида магния; скорее всего, по этой причине были и предприняты попытки его получения и в других полиморфных модификациях. К настоящему времени таких структурных форм насчитывается шесть, из которых пять генерируются в условиях высоких давлений [12–14].

В упомянутых работах и в серии им подобных [15–17] обсуждаются методы синтеза исходной α -фазы дигидрида магния, фрагментарно исследуются её и модификаций высокого давления структурные, термодинамические, оптические характеристики, рассчитаны [18, 19] без их детального обсуждения и анализа полные и парциальные электронные плотности α -, γ -фаз. Тем не менее, в рамках единого и систематического подхода до сих пор остаётся не исследованным целый ряд сравнительных характеристик электронного строения всех фаз дигидрида магния. Так, например, отсутствует исчерпывающая, относящаяся ко всему ряду полиморфных форм дигидрида магния, информация об их энергетических характеристиках и зарядовых состояниях атомов в их составе, о характере межатомных химических связей, о строении валентных полос и по-

лос проводимости, о величинах и структуре запрещённых зон в спектре электронных состояний. И что самое важное — остаётся во многих отношениях открытым вопрос о взаимосвязи всех перечисленных характеристик с особенностями пространственного строения самих фаз дигидрида магния, образование которых напрямую связано с внешним давлением. Поиску ответов на обозначенные проблемы и посвящена настоящая работа.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходная α -фаза MgH_2 формируется в $P4_2/mnm$ -симметрии (пространственная фёдоровская группа № 136) [12, 13]. В последней из упомянутых только что работ проведено детальное исследование процессов зарождения иных полиморфных модификаций дигидрида магния и, что самое важное, в условиях высоких давлений проведены измерения их структурных параметров. Как оказалось, повышение давления P до уровня 5,5 ГПа стимулирует появление в образцах дигидрида магния γ -фазы (группа № 60, $Pbcn$) и далее вплоть до давлений в 9,35 ГПа наблюдается область совместного существования обеих упомянутых полиморфных форм. Вслед за этим в узком интервале давлений 9,35–10,36 ГПа в дополнение к существующим фазам в образцах MgH_2 генерируется β -полиморфная модификация с симметрией $Pa-3$ (группа № 205). При давлениях же, превышающих порог в 10 ГПа, все три упомянутые выше фазы трансформируются в одну δ' -модификацию с симметрией $Pbca$ (группа № 61), существующую вплоть до достигнутого в эксперименте предельного значения P в 16 ГПа.

При понижении давления наблюдаются гистерезисные явления. При этом δ' -фаза под давлением в 9,85 ГПа трансформируется в β -модификацию, остающуюся доминирующей до давлений в 6,23 ГПа. Далее вплоть до давления в 1,79 ГПа наблюдается двухфазная область сосуществования α - и γ -фаз, а за пределами указанного граничного значения P формируется только последняя из упомянутых модификаций. Как оказалось, γ -фаза сохраняется и при атмосферном давлении. По отношению к α -фазе γ -модификацию в этом случае принято считать метастабильной в виду уменьшения её полной энергии на величину 0,81 мэВ в сравнении с таковой для α -фазы [13]. На одновременное (по отдельности в разных образцах MgH_2) существование α - и γ -фаз при атмосферном давлении указывается и в работе [12]. Здесь, как и в работе [13], при давлении в 13,9 ГПа зафиксирована фаза $Pbca$ и при том же значении давления обнаружена так называемая НР1-фаза с симметрией $Pbc2_1$. Детальное теоретико-групповое исследование, проведённое нами в настоящей работе, показало, что эту фазу следует рассматривать все-таки как модификацию с симметрией $Pca2_1$ (группа № 29). При повышении

давления до 21,9 ГПа обнаружена [12] новая фаза НР2 с симметрией решётки $Pnma$ (группа № 62).

В настоящей работе проведены зонные расчёты электронного строения всех упомянутых выше фаз дигидрида магния. Для их осуществления использованы структурные данные, приведённые в проанализированных только что работах [12, 13]. Зонные расчёты выполнены в рамках теории DFT (density functional theory) с использованием методом FLAPW (full-potential linearized augmented plane-wave) [20] с градиентной аппроксимацией электронной плотности (GGA—generalized gradient approximation) в форме [21]. Для расчёта характеристик электронной структуры использован хорошо известный программный пакет Wien2k [22].

Радиусы (R_{mt}) МТ (muffin-tin)-сфер (внутриатомных областей I примитивных ячеек) выбирались из соображения минимизации размеров межсферной области II в $Pnma$ -фазе, обладающей наименьшим объёмом элементарной ячейки. Для всех исследуемых фаз MgH_2 и всех атомов в них эти радиусы составили: для магния $2,20a_0$, для водорода — $1,18a_0$, где $a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11}$ м — первый борковский радиус.

При расчётах характеристик электронного строения $P4_2/mnm$ -, $Pbcn$ -, $Pa-3$ -, $Pbca$ -, $Pca2_1$ - и $Pnma$ -фаз дигидрида магния в неприводимых частях их зон Бриллюэна использовалось соответственно 120, 125, 119, 126, 125 и 140 точек.

Для аппроксимации волновых функций электронов всех атомов использованы LAPW-базисы [22]. Размер базисного набора определялся заданием произведения $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 3,0$, где K_{max} — максимальное значение вектора обратной ячейки. При выборе максимального орбитального квантового числа для парциальных волн внутри МТ-сфер использовано значение $l = 10$ и $l = 4$ в вычислениях non-muffin-tin-матричных элементов.

Значения когезионных энергий вычислялись в виде разностей полных энергий примитивных ячеек фаз MgH_2 и сумм полных энергий составляющих их атомов, удалённых друг от друга на «бесконечность» [23]. Последние определялись согласно рекомендациям [24].

Пробная серия расчётов в спин-поляризованном варианте указала, что все полиморфные формы MgH_2 оказались немагнитными. В связи с этим в настоящей работе все обсуждаемые ниже характеристики получены в скалярно-релятивистском подходе [22].

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализируем полученные в настоящей работе результаты. На рисунке 1 приведён ряд рассчитанных характеристик для всех обсуждаемых полиморфных форм дигидрида магния.

На этом и последующих рисунках характеристики, полученные на основе структурных данных, заимствованных из работ [12] и

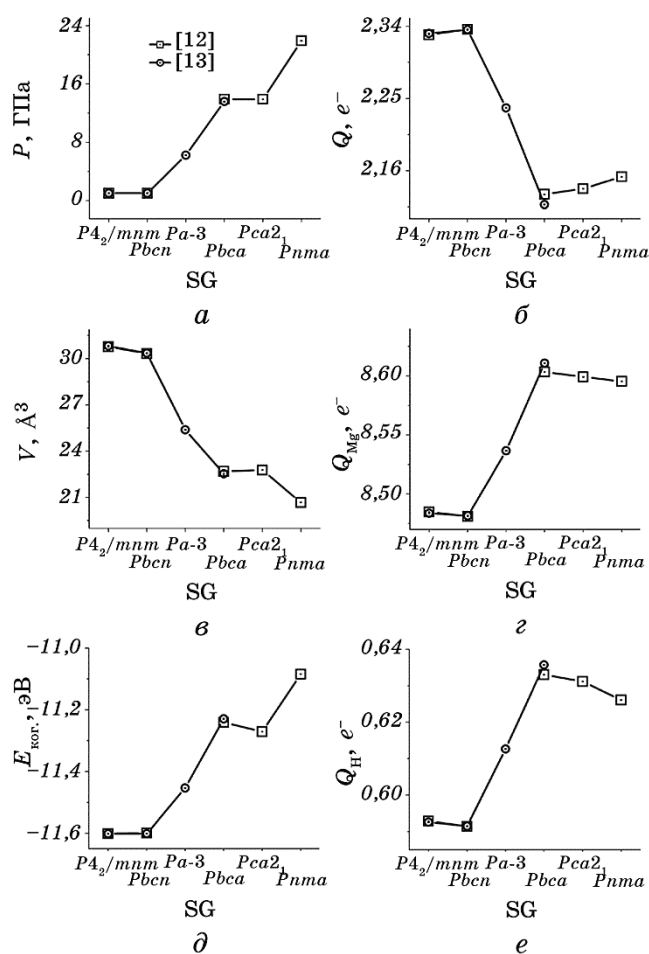


Рис. 1. Объём (V), когезионная энергия ($E_{\text{ког.}}$) и заряды (Q — в единицах заряда электрона e^-) в межатомных областях II, приходящиеся на формульную единицу MgH_2 ; заряды валентных электронов на атомах магния (Q_{Mg} с учётом Mg $2s$ -электронов) и водорода (Q_{H}) в зависимости от фазового состава дигирида магния (SG—Space Group); P — значения давления, при которых существуют эти полиморфные формы.

Fig. 1. Volume (V), cohesive energy ($E_{\text{ког.}}$) and charges (Q ; e^- is charge of electron) in the interatomic regions II per formula unit of MgH_2 ; charges of valence electrons on magnesium atoms (Q_{Mg} taking into account Mg $2s$ -electrons) and hydrogen (Q_{H}) depending on the phase composition of magnesium dihydride (SG—Space Group); P is the pressure, at which these polymorphic forms exist.

[13], отмечены различными типами символов (см. верхнюю панель, левый рисунок), соединённых для наглядности линиями.

Видно, что ряд параметров, таких как когезионная энергия и зарядовые состояния атомов, фактически симбатно изменяются с давлением, тогда как «ход» кривых, характеризующих объём (V) ячейки и заряды в межатомной области II противоположен зависимости $P(SG)$. Последняя представляет собой значения давления P , при которых возможно существование рассматриваемых фаз, относящихся к вышеуказанным пространственным группам (SG —Space Group). При этом ожидаемое, не противоречащее здравому смыслу, уменьшение объёма V при переходе между крайними «точками» $P_{4_2/mnm}$ и P_{nma} достигает довольно большого значения в $10,10 \text{ \AA}^3$, тогда как между ближайшими $P_{4_2/mnm}$ и $Pbcn$ падение объёма соответствует значению $0,46 \text{ \AA}^3$. Постоянство давлений в парах $P_{4_2/mnm}$ – $Pbcn$ и $Pbca$ – $Pca2_1$ трансформируется почти в «плато» между парами этих модификаций и для других характеристик, приведённых на обсуждаемом рисунке.

Действительно, когезионная энергия $P_{4_2/mnm}$ -фазы превосходит аналогичную величину для $Pbcn$ -полиморфной формы на 2,1 мэВ и на 0,61 мэВ — значения, полученные на основе структурных данных, заимствованных соответственно из работ [12] и [13]. В среднем такое превышение составляет 1,36 мэВ. Это указывает на то, что фазу $Pbcn$, в самом деле, можно принять за метастабильную [13], существующую в условиях атмосферного давления. В свою очередь повышение значения когезионной энергии в фазе $Pca2_1$ во второй паре модификаций достигает уже величины в 30,3 мэВ. В целом же переход к фазам высокого давления сопровождается кардинальным падением значений когезионных энергий: энергетическое «расстояние» между крайними парами $Pnma$ - и $P_{4_2/mnm}$ -состояний становится существенно большим — 517,2 мэВ.

Механизм потери устойчивости химических связей в фазах высокого давления может быть прояснён при анализе значений зарядов Q в межатомной области II. Действительно, следуя логике теории химических связей [25], наличие электронов в области между атомами указывает на ковалентность химических связей — чем выше здесь совокупный заряд электронов, тем сильнее межатомное взаимодействие. Исходя из этого, можно утверждать, что резкое снижение значений межсферного заряда в направлении $Pbcn \rightarrow Pa-3 \rightarrow Pbca$ полиморфных форм приводит к сопутствующему ослаблению ковалентной составляющей в их межатомных химических связях, что коррелирует с монотонным уменьшением их когезионных энергий. Не противоречит такому подходу и переход от $Pbca$ к $Pca2_1$ -фазе: здесь повышение когезионной энергии последней из упомянутых модификаций обусловлено ростом значений Q , т.е. усилением межатомных ковалентных связей в ней. В описан-

ную картину не вписываются переходы от $P4_2/mnm$ - и $Pca2_1$ -фаз к модификациям соответственно $Pbcp$ и $Pnma$. Оказывается, что в первой паре фаз $P4_2/mnm$ и $Pbcp$ рост в значениях межсферного заряда составляет малую величину — всего $\cong 0,005e^-$ (e^- — заряд электрона), тогда как повышение заряда Q в фазе $Pnma$ достигает уже более заметной величины в $0,015e^-$. И если в первом из упомянутых случаев малое различие в значениях Q можно хоть как-то сопоставить с точностью ($0,001e^-$) их определения в процессе проведения расчётов, то во втором причину рассогласования данных по когезионной энергии и межсферному заряду выявить не удалось. Сама же трансформация величин Q ввиду сохранения общего заряда валентных электронов, приходящихся целиком на формульную единицу MgH_2 , жёстко связана с изменениями зарядовых состояний атомов в составе исследуемых фаз.

Действительно, как следует из обсуждаемого рисунка заряды атомов магния и водорода синхронно изменяются прямо противоположным образом по отношению к зарядам в межатомной области II. Ослабление ковалентных межатомных связей и сопутствующее понижение когезионных энергий фаз высокого давления дигидрида магния, несомненно, улучшило бы на практике их кинетику десорбции водорода, окажись в наличии возможность перевода этих фаз в состояние их термодинамической устойчивости при обычном атмосферном давлении.

Картину межатомных связей в фазах дигидрида магния дополняют сведения о строении их спектров электронных состояний. Соответствующая информация представлена на рис. 2 и 3. Из этих рисунков следует несколько важных заключений.

Во-первых, в спектрах состояний всех фаз дигидрида магния присутствуют широкие полосы запрещённых энергий, отделяющие валентные и вакантные состояния. Таким образом, все полиморфные фазы дигидрида магния являются изоляторами. Для исходной α -фазы ($P4_2/mnm$) это подтверждается оптическими измерениями, проведёнными в работе [17] — здесь для величины обсуждаемой энергетической щели получено значение $5,6 \pm 0,1$ эВ. Во-вторых, состояния атомов металла и водорода оказываются гибридизированными на всем протяжении как валентных полос, так и полос проводимости дигидрида марганца. В-третьих, в большинстве фаз в их валентных полосах доминируют состояния атомов водорода, тогда как в полосе проводимости превалируют состояния атомов магния. Спектральный состав электронных состояний (рис. 3) свидетельствует о том, что дно валентной полосы фаз MgH_2 сформировано в основном s -электронными плотностями Mg, генетически связанными с атомными $3s$ -электронами Mg. Срединная её область в основном образована p -валентными электронами Mg, происходящими от незаполненных $4p$ -состояний свободных и невозбуждённых

ных атомов Mg.

Потолок валентной полосы, в свою очередь, в основном сформир-

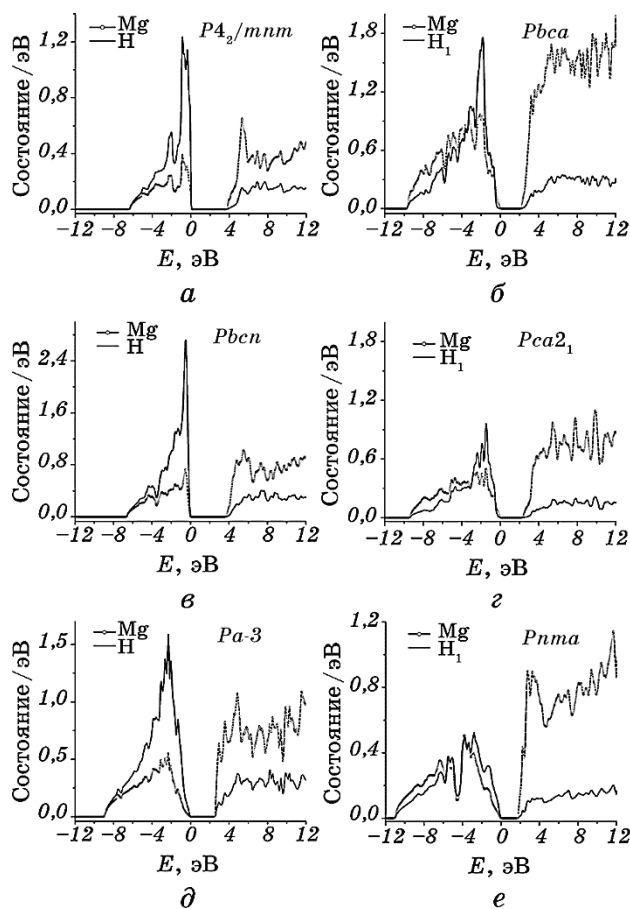


Рис. 2. Полные плотности электронных состояний атомов фаз дигидрида магния (плотности состояний для разнотипных (H_1 и H_2) атомов водорода в полиморфных формах $Pbca$, $Pca2_1$ и $Pnma$ оказываются весьма похожими, поэтому приведены зависимости только для случая с H_1). Результаты для фаз $Pca2_1$ и $Pnma$ получены с использованием структурных данных из работы [12], оставшиеся — из публикации [13]. Нуль энергии соответствует положению уровня Ферми.

Fig. 2. Total densities of electron states of magnesium dihydride phases (the densities of states for different types (H_1 and H_2) of hydrogen atoms in the polymorphic forms $Pbca$, $Pca2_1$ and $Pnma$ turn out to be very similar, therefore, dependences for the case of H_1 only are presented). The results for the phases $Pca2_1$ and $Pnma$ were obtained using the structural data from Ref. [12], the others—from Ref. [13]. The zero of the energy corresponds to the position of the Fermi level.

рован s -электронами атомов H с малой примесью $3d$ -плотности Mg.

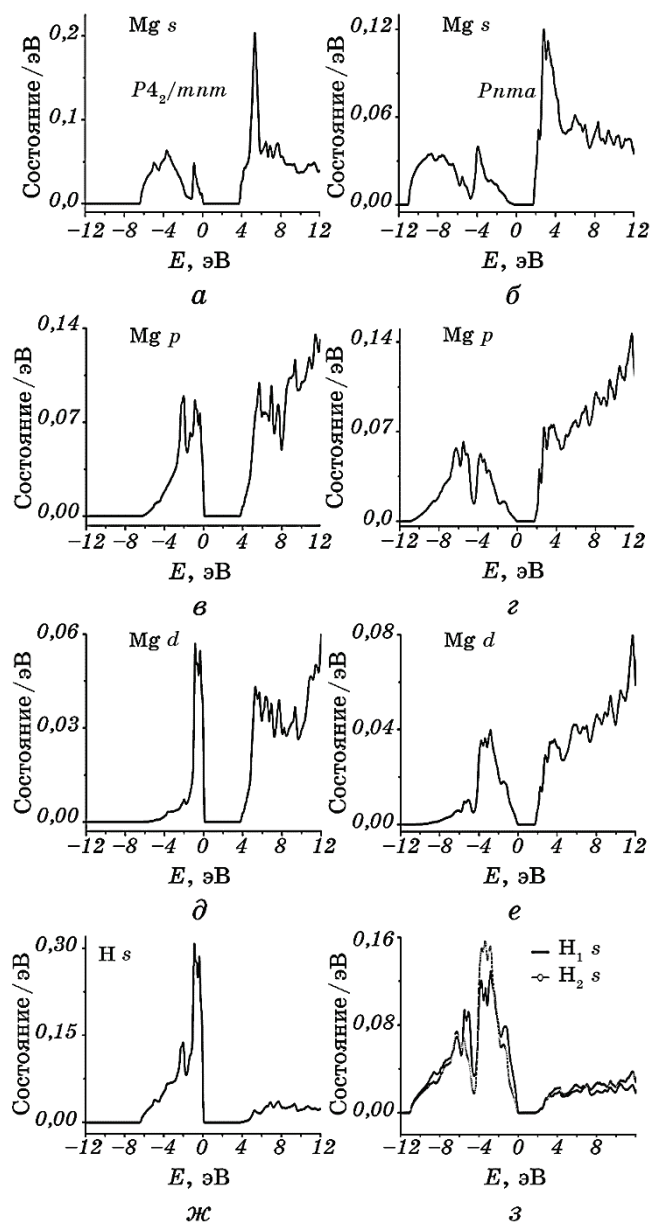


Рис. 3. Парциальные атомные электронные плотности фаз дигирида магния, рассчитанные, как и на рис. 2, по структурным данным из [12, 13].

Fig. 3. Partial atomic densities of electron states for magnesium dihydride phases calculated, as in Fig. 2, using structural data from Refs. [12, 13].

Детальный анализ показывает, что в среднем вклад $3d$ -электронов Mg не превышает 1,1% от общего заряда валентных электронов дигидрида магния. Что касается спектрального состава полос проводимости, то здесь доминируют s - и p -состояния атомов металла, тогда как плотность их d -электронов оказывается малой. Незначителен вклад и парциальных s -состояний атомов водорода в формирование полосы проводимости.

Каковы же наиболее яркие количественные изменения параметров, характеризующих обсуждаемые распределения, в процессе перехода к фазам высокого давления дигидрида магния? Уже беглый взгляд на энергетические распределения состояний атомов (рис. 2 и 3) указывает на то, что последовательный переход в ряду полиморфных форм $P4_2/mnm \rightarrow Pbcn \rightarrow Pa-3 \rightarrow Pbca \rightarrow Pca2_1 \rightarrow Pnma$ приводит к заметному уменьшению ширины запрещённой зоны состояний и энергетическому расширению валентной полосы. Соответствующие этому замечанию количественные данные приведены на рис. 4. Здесь, как и на рис. 1, ходом обеих кривых «управляет» внешнее давление P .

Действительно, зависимость ширин валентных зон $W(SG)$ фактически повторяет таковую для внешнего давления, тогда как ширины E_g запрещённых зон фаз дигидрида магния изменяются с давлением прямо противоположным образом, фактически синхронно с объёмом V , приходящимся на одну формульную единицу MgH_2 (см. рис. 1). Уменьшение значений E_g в обсуждаемой последовательности полиморфных форм дигидрида магния повышает вероятность возбуждения электронов в их полосу проводимости [23], т.е. способствует возможности образования среди фаз высокого давления

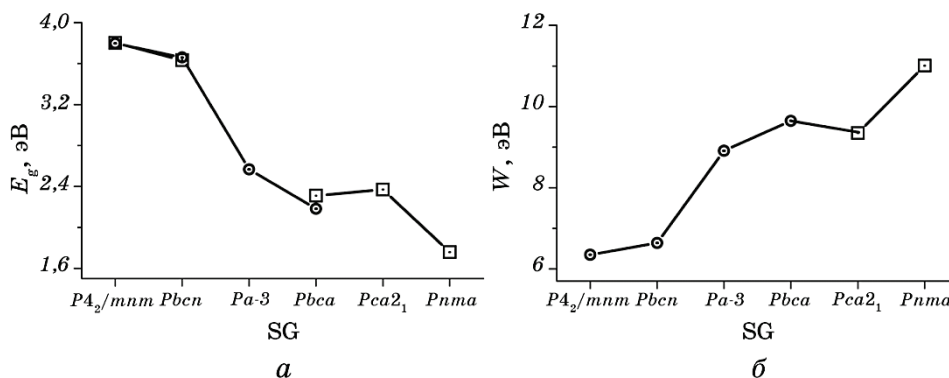


Рис. 4. Ширины запрещённых (E_g) и валентных зон (W) фаз дигидрида магния.

Fig. 4. The widths of the forbidden (E_g) and valence bands (W) for magnesium dihydride phases.

типичных однородных полупроводников. Об этом же может свидетельствовать и последовательное повышение ширины валентных зон в фазах высокого давления, поскольку значения W прямой пропорцией связаны с интегралом перескока электронов между узлами решётки в модели Хаббарда [26].

Проанализируем структуру самих запрещённых зон, рассмотрев энергетические зонные структуры $E(\mathbf{k})$ дигирида магния, приведённые на рис. 5. Прямая щель минимальной энергии, расположенная в точке Γ зоны Бриллюэна, характерна только для γ -фазы ($Pbcn$), для остальных полиморфных форм дигирида магния щели минимальной энергии являются непрямыми. Так, для β -модификации ($Pa-3$) максимум валентной полосы расположен в точке Γ , тогда как минимум зоны проводимости расположен на отрезке $\Gamma-X$ вблизи точки X . Что касается вершины валентной полосы и дна полосы проводимости, участвующих в образовании энергии запрещённой щели δ' -модификации ($Pbca$) MgH_2 , первая из них находится в центре зоны Бриллюэна (точка Γ), а вторая вблизи неё в направлении точки Z . Для $Pca2_1$ -фазы упомянутые экстремальные точки расположены вблизи середины отрезка $Y-\Gamma$ и в самой точке Y . Аналогично для фазы максимального давления $Pnma$ обе точки экстремумов расположены соответственно вблизи точек X (промежуток $\Gamma-X$) и Y (отрезок $\Gamma-Y$). Непрямая энергетическая щель существующей при атмосферном давлении α -фазы (PA_2/mnm) сформирована экстремальными точками в пространстве обратных волновых векторов \mathbf{k} , расположенными в промежутках $\Gamma-X$ и $A-Z$. Оптическая щель величиной 4,6 эВ при этом задаётся значением вол-

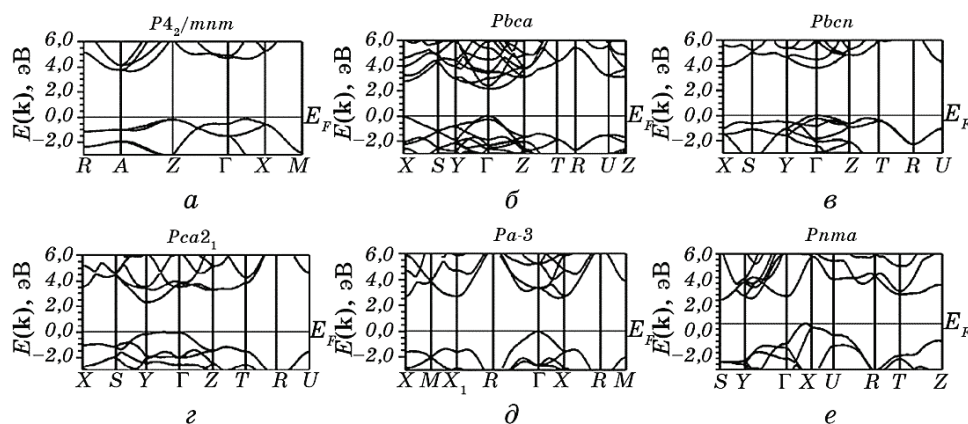


Рис. 5. Дисперсионные зависимости $E(\mathbf{k})$ фаз MgH_2 в их прифермиевской (E_F) области энергий.

Fig. 5. Dispersion dependences $E(\mathbf{k})$ for MgH_2 phases in the vicinity of their Fermi (E_F) energy region.

нового вектора \mathbf{k} , определяющего дно полосы проводимости (отрезок $A-Z$). Это значение примерно на 1,0 эВ меньше уже упомянутой величины щели, определённой экспериментально. Этот факт не является удивительным, поскольку он отображает общий недостаток зонных расчётов в определении значений запрещённых зон в энергетическом спектре состояний изоляторов — традиционно реализуемые схемы расчётов, как правило, дают заниженные оценки E_g .

4. ВЫВОДЫ

1. Все полиморфные фазы дигидрида магния являются немагнитными изоляторами. Прямая щель минимальной энергии, расположенная в точке Γ зоны Бриллюэна, характерна только для γ -фазы ($Pbcn$), для остальных полиморфных форм дигидрида магния щели минимальной энергии являются непрямыми.

2. Электронные состояния атомов металла и водорода гибридизированы на всём протяжении как валентных полос, так и полос проводимости полиморфных форм дигидрида магния. Дно их валентных полос сформировано в основном s -электронными плотностями Mg, срединная область полос в основном образована p -валентными электронами Mg, а у их потолка в основном расположены s -электроны H и $3d$ -электроны Mg. В полосе проводимости доминируют s - и p -состояния атомов металла.

3. Когезионная энергия, заряды атомов, ширины валентных зон фаз дигидрида магния симбатно изменяются с давлением, при котором возможно их существование. Объём ячейки, заряды в межатомной области II, приходящиеся на формульную единицу MgH_2 , ширины запрещённых зон полиморфных форм дигидрида магния изменяются противоположным образом.

4. Уменьшение значений межсферного заряда приводит к сопутствующему ослаблению ковалентных межатомных химических связей и, как следствие, к уменьшению когезионных энергий фаз высокого давления дигидрида магния, что может способствовать улучшению кинетики десорбции водорода в них.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Schlapbach and A. A. Züttel, *Nature*, **414**: 353 (2001).
2. V. N. Verbetsky and S. N. Klyamkin, *Hydrogen Energy Progress VII* (New York: Pergamon: 1988), vol. 2, p. 1319.
3. М. М. Антонова, *Соединения магния — аккумуляторы водорода* (Киев: 1992) (Препринт/АН Украины. ИПМ. 1992).
4. J. Huot, G. Liang, and R. Schulz, *Appl. Phys. A*, **72**: 187 (2001).
5. L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds II* (Berlin: Springer: 1992).

6. F. D. Manchester and D. Khatamian, *Mater. Sci. Forum*, **31**: 261 (1988).
7. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strom-Olsen, *J. Alloys Compd.*, **288**: 217 (1999).
8. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strom-Olsen, *Appl. Phys. A*, **72**: 157 (2001).
9. R. A. H. Niessen and P. H. L. Notten, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8A**: 534 (2005).
10. R. A. H. Niessen and P. H. L. Notten, *J. Alloys Compounds*, **404**: 457 (2005).
11. P. Vermeulen, R. A. H. Niessen, and P. H. L. Notten, *Electrochem. Commun.*, **8**: 27 (2006).
12. T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, and K. Takemura, *J. Physical Society of Japan*, **75**, No. 7: 074603 (2006).
13. P. Vajeeston, P. Ravindran, B. C. Hauback, H. Fjellveg, A. Kjekshus, S. Furuseth, and M. Hanfland, *Phys. Rev. B*, **73**: 224102 (2006).
14. S. Er, M. J. van Setten, G. A. de Wijs, and G. Brocks, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**: 074208 (2010).
15. J. P. Bastide, B. Bonnetot, J. M. Letoffe, and P. Claudy, *Mat. Res. Bull.*, **15**: 1779 (1980).
16. B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, and U. Wolf, *J. Alloys Compd.*, **282**: 84 (1999).
17. J. Isidorsson, I. A. M. E. Giebels, H. Arwin, and R. Griessen, *Phys. Rev. B*, **68**: 115112 (2003).
18. S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, and Y. Wang, *Solid State Communications*, **148**: 403 (2008).
19. D. Moser, D. J. Bull, T. Sato, D. Noréus, D. Kyoï, T. Sakai, N. Kitamura, H. Yusa, T. Taniguchi, W. P. Kalisvaart, and P. Notten, *J. Mater. Chem.*, **19**: 8150 (2009).
20. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic Publ.: 1994).
21. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
22. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universitat Wien: 2001).
23. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твёрдого тела* (Москва: Мир: 1979).
24. http://www.wien2k.at/reg_user/faq
25. Дж. Маррелл, С. Кеттл, Дж. Теддер, *Теория валентности* (Москва: Мир: 1968).
26. http://femto.com.ua/articles/part_2/4446.html

REFERENCES

1. L. Schlapbach and A. A. Züttel, *Nature*, **414**: 353 (2001).
2. V. N. Verbetsky and S. N. Klyamkin, *Hydrogen Energy Progress VII* (New York: Pergamon: 1988), vol. 2, p. 1319.
3. M. M. Antonova, *Soedineniya Magniya—Akkumulyatory Vodoroda* [Compounds of Magnesium—Hydrogen Accumulators] (Kiev: 1992) (Preprint/A.S. of Ukraine. IPM. 1992) (in Russian).
4. J. Huot, G. Liang, and R. Schulz, *Appl. Phys. A*, **72**: 187 (2001).
5. L. Schlapbach, *Hydrogen in Intermetallic Compounds II* (Berlin: Springer: 1992).

6. F. D. Manchester and D. Khatamian, *Mater. Sci. Forum*, **31**: 261 (1988).
7. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strom-Olsen, *J. Alloys Compd.*, **288**: 217 (1999).
8. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strom-Olsen, *Appl. Phys. A*, **72**: 157 (2001).
9. R. A. H. Niessen and P. H. L. Notten, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8A**: 534 (2005).
10. R. A. H. Niessen and P. H. L. Notten, *J. Alloys Compounds*, **404**: 457 (2005).
11. P. Vermeulen, R. A. H. Niessen, and P. H. L. Notten, *Electrochem. Commun.*, **8**: 27 (2006).
12. T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Nakano, and K. Takemura, *J. Physical Society of Japan*, **75**, No. 7: 074603 (2006).
13. P. Vajeeston, P. Ravindran, B. C. Hauback, H. Fjellveg, A. Kjekshus, S. Furuseth, and M. Hanfland, *Phys. Rev. B*, **73**: 224102 (2006).
14. S. Er, M. J. van Setten, G. A. de Wijs, and G. Brocks, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**: 074208 (2010).
15. J. P. Bastide, B. Bonnetot, J. M. Letoffe, and P. Claudy, *Mat. Res. Bull.*, **15**: 1779 (1980).
16. B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, and U. Wolf, *J. Alloys Compd.*, **282**: 84 (1999).
17. J. Isidorsson, I. A. M. E. Giebels, H. Arwin, and R. Griessen, *Phys. Rev. B*, **68**: 115112 (2003).
18. S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, and Y. Wang, *Solid State Communications*, **148**: 403 (2008).
19. D. Moser, D. J. Bull, T. Sato, D. Noréus, D. Kyoï, T. Sakai, N. Kitamura, H. Yusa, T. Taniguchi, W. P. Kalisvaart, and P. Notten, *J. Mater. Chem.*, **19**: 8150 (2009).
20. D. Singh, *Plane Waves, Pseudopotentials and LAPW Method* (Dordrecht: Kluwer Academic Publ.: 1994).
21. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
22. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Wien: Techn. Universitat Wien: 2001).
23. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Fizika Tverdogo Tela* [Solid State Physics] (Moscow: Mir: 1979) (Russian translation).
24. http://www.wien2k.at/reg_user/faq
25. J. Murrell, S. Kettle, and J. Tedder, *Teoriya Valentnosti* [Valence Theory] (Moscow: Mir: 1968) (Russian translation).
26. http://femto.com.ua/articles/part_2/4446.html