

В.Н. УВАРОВ, Н.В. УВАРОВ, М.П. МЕЛЬНИК, М.В. НЕМОШКАЛЕНКО

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
(Бул'ва. Академіка Вернадського, 36, Київ 03680)

УДК 51-72, 539.6,
662.769.21

ЕЛЕКТРОННА БУДОВА І СТАБІЛЬНІСТЬ ФАЗ ДИГІДРИДУ МАГНІЮ

За допомогою зонних розрахунків в моделі FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave) отримано інформацію про енергетичні характеристики, зарядові стани атомів, характер хімічних зв'язків, структуру валентних смуг і смуг провідності поліморфних модифікацій дигідриду магнію. Виявлено, що всі фази дигідриду магнію є немагнітними ізоляторами, а електронні стани атомів металу та водню виявились гібридизованими на всьому протязі як їхніх валентних смуг, так і смуг провідності. Показано, що зниження сукупного заряду електронів у міжатомній області приводить до зменшення когезійних енергій фаз високого тиску дигідриду магнію – чинників, які сприяють поліпшенню кінетики десорбції водню.

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

1. Вступ

Пошук екологічно чистих джерел енергії є одним з визначальних завдань сучасності. Серед перспективних розробок в цьому плані розглядаються прилади, які використовують водень як паливо. Він обраний як найпоширеніший на Землі елемент, у нього висока теплота згоряння, а продуктом згоряння є вода, яка в кінцевому етапі вводиться в природний кругообіг. Умовно джерела водневого палива можливо розділити на два найбільших класи [1]: в одному з них використовується водень в його газоподібному (прилади високого тиску) або рідкому стані (криогеніка), інший клас пов'язаний з поглинаючими середовищами і матеріалами, які оборотно віддають сам водень. Експлуатаційні вимоги до таких джерел досить високі і багато в чому не забезпечені сучасним розвитком науки і техніки. До них можливо віднести насамперед безпеку використання (особливо прилади першого із згаданих кла-

сів джерел), перелік вимог щодо прийнятних для збереження температур, тисків, ефективної кінетики поглинання і десорбції водню різноманітними речовинами. Найважливішими експлуатаційними параметрами, що характеризують такі середовища, є щільність водню, що поглинається ними, і їх сировинна дешевина.

Магній і сполуки на його основі розглядаються як одні з найбільш перспективних матеріалів для цих цілей [2, 3]. Це пов'язано з тим, що магній досить розповсюджений (у літосфері вміст магнію становить ~2,1% мас.), дешевий і легкий матеріал, а використання інтерметалідів на його основі не призводить до забруднення навколишнього середовища. Концентрація водню в дигідриді магнію (MgH_2) становить 7,67%, що є досить високим показником. Однак, властивості термодинамічної стійкості, яка існує при атмосферному тиску так званої α - фази дигідриду магнію такі, що при її використанні на практиці виникають певні труднощі. По-перше, процес десорбції водню пов'язаний з досить високими (>300 °C) температурами нагрівання цієї фази [4], це обмежує її використа-

© В.Н. УВАРОВ, Н.В. УВАРОВ, М.П. МЕЛЬНИК,
М.В. НЕМОШКАЛЕНКО, 2022

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 9

ння, скажімо, у паливних комірках та, по-друге, кінетика насичення вихідного металу і, далі, його гідриду слабка. Остання обставина, як виявилось, пов'язана з низьким рівнем дисоціації молекулярного водню на поверхні MgH_2 [5] і утворенням на ній оксидного шару, що перешкоджає дифузії водню в “тіло” самого гідриду [6]. Існує декілька підходів щодо подолання зазначених проблем. Поліпшення кінетики наводнення магнію може бути досягнуто за допомогою відпалу зразків гідриду магнію [7], або з використанням каталізаторів [8]. В свою чергу низький рівень кінетики десорбції водню з дигідриду магнію пов'язують [9–11] із самою структурою рутилу обговорюваної фази, тобто з “силою” хімічних зв'язків водню в матриці металу. Зрозуміло, що їхня трансформація і їхнє можливе ослаблення повинно бути обумовлене змінами структурних особливостей самого дигідриду магнію – швидше за все, з цієї причини були початі спроби його одержання і в інших поліморфних модифікаціях. До теперішнього часу таких структурних форм налічується шість, з яких п'ять генеруються в умовах високих тисків [12–14].

У згаданих роботах і серії їм подібних [15–17] обговорюються методи синтезу початкової α -фази дигідриду магнію, фрагментарно досліджуються її структурні, термодинамічні, оптичні характеристики модифікацій високого тиску, розраховані [18, 19] без їхнього детального обговорення і аналізу повні та парціальні електронні густини α -, γ -фаз. Проте в рамках єдиного та систематичного підходу дотепер залишається недослідженим цілий ряд порівняльних характеристик електронної будови всіх фаз дигідриду магнію. Так, наприклад, відсутня важлива інформація, яка проливає світло на весь ряд поліморфних форм дигідриду магнію, а саме про їхні енергетичні характеристики та зарядові стани атомів у цій сполуці, про характер міжатомних хімічних зв'язків, про будову валентних смуг і смуг провідності, про величину і структуру заборонених зон у спектрі електронних станів. І що найважливіше, залишається в багатьох відносинах відкритим питання про взаємозв'язок усіх перерахованих характеристик з особливостями просторової будови самих фаз дигідриду магнію, утворення яких напряму пов'язане із зовнішнім тиском. Пошуку відповідей на ці проблеми присвячена дана робота.

2. Методика досліджень

Початкова α -фаза MgH_2 формується в $P4_2/mnt$ -симетрії (просторова федоровська група № 136) [12, 13]. В [13] проведене детальне дослідження процесів зародження інших поліморфних модифікацій дигідриду магнію і, що найважливіше, в умовах високих тисків проведені виміри їх структурних параметрів. Як виявилось, підвищення тиску до рівня 5,5 ГПа стимулює появу в зразках дигідриду магнію γ -фази (№ 60 $Pbcn$) і далі аж до тисків в 9,35 ГПа спостерігається область спільного існування обох згаданих поліморфних форм. Слідом за цим у вузькому інтервалі тисків 9,35–10,36 ГПа на додачу до існуючих фаз у зразках MgH_2 генерується β -поліморфна модифікація із симетрією $Pa-3$ (№ 205). При тисках же, які перевищують поріг в 10 ГПа всі три фази трансформуються в одну δ' -модифікацію із симетрією $Pbca$ (№ 61), що існує аж до досягнутого в експерименті граничного значення P в 16 ГПа.

При зниженні тисків спостерігається гістерезисні явища. При цьому δ' -фаза під тиском в 9,85 ГПа трансформується в β -модифікацію, що залишається домінуючою до тисків в 6,23 ГПа. Далі до тиску в 1,79 ГПа спостерігається область двофазного існування α - і γ -фаз, а за межами зазначеного граничного значення P формується тільки остання зі згаданих модифікацій. Як виявилось γ -фаза залишається в цілості і при атмосферному тиску. Стосовно α -фази γ -модифікацію в цьому випадку прийнято вважати метастабільною через зменшення її повної енергії на величину 0,81 меВ у порівнянні з такою ж для α -фази [13]. Про одночасне (окремо в різних зразках MgH_2) існування α - і γ -фаз при атмосферному тиску вказано також і в роботі [12]. Тут, як і в роботі [13], при тиску в 13,9 ГПа зафіксована фаза $Pbca$ і при тому ж значенні тиску виявлена так звана НР1-фаза із симетрією $Pbc2_1$. Детальне теоретико-групове дослідження, проведене нами в даній роботі, показало, що цю фазу слід розглядати все-таки як модифікацію із симетрією $Pca2_1$ (№ 29). При підвищенні тисків до 21,9 ГПа виявлено [12] нову фазу НР2 із симетрією решітки $Pnma$ (№ 62).

В даній роботі проведено зонні розрахунки електронної будови всіх згаданих вище фаз дигідриду магнію. Для їхнього здійснення використані структурні дані, наведені в роботах [12, 13]. Зонні

розрахунки виконані в рамках теорії DFT (density functional theory) з використанням FLAPW (the full-potential linearized augmented-plane-wave)-моделі [20] із градієнтною апроксимацією електронної густини у формі [21]. Для розрахунків характеристик електронної структури використаний добре відомий програмний пакет Wien2k [22].

Радіуси (R_{mt}) МТ (muffin-tin)-сфер (внутрішньоатомних областей I елементарних комірок) вибиралися з міркування мінімізації розмірів межсферної області II в $Pnma$ -фазі, в якій об'єм елементарної комірки є найменшим. Для всіх досліджуваних фаз MgH_2 і всіх атомів в цих сполуках ці радіуси склали: для магнію 2,20 Бору (1 Бор = $5,2918 \cdot 10^{-11}$ м), для водню – 1,18 Бору.

Для розрахунків характеристик електронної будов $P4_2/mnm$ -, $Pbcn$ -, $Pa3$ -, $Pbca$ -, $Pca2_1$ - і $Pnma$ -фаз дигідриду магнію в непривідних частинах їхніх зон Брілюена використано відповідно 120, 125, 119, 126, 125 та 140 точок.

Для апроксимації хвильових функцій електронів всіх атомів використані LAPW – базиси [22]. Розмір базисного набору отримано з добутку $R_{\text{mt}} K_{\text{max}} = 3,0$, де K_{max} – максимальне значення вектора оберненої комірки. При виборі максимального орбітального квантового числа для парціальних хвиль в середині МТ-сфер використані значення $l = 10$ і $l = 4$ для обчислень non-muffin-tin матричних елементів.

Значення когезійних енергій обчислювалися у вигляді різниці повної енергії елементарної комірки фаз MgH_2 і суми повної енергії її складових атомів, віднесених один від одного на “нескінченність” [23]. Останні отримано згідно з рекомендаціями [24].

Пробна серія розрахунків у спин-поляризованому варіанті показала, що всі поліморфні форми дигідриду магнію виявилися немагнітними. У зв'язку з цим в даній роботі всі обговорювані нижче характеристики отримані в скалярно-релятивістському підході [22].

3. Обговорення отриманих результатів

На рисунку 1 наведені розраховані характеристики всіх обговорюваних поліморфних форм дигідриду магнію. Тут же зображені значення тисків (P), при яких можливе існування цих фаз. Видно, що ряд параметрів таких як когезійна енергія, зарядові стани атомів фактично симбатно змі-

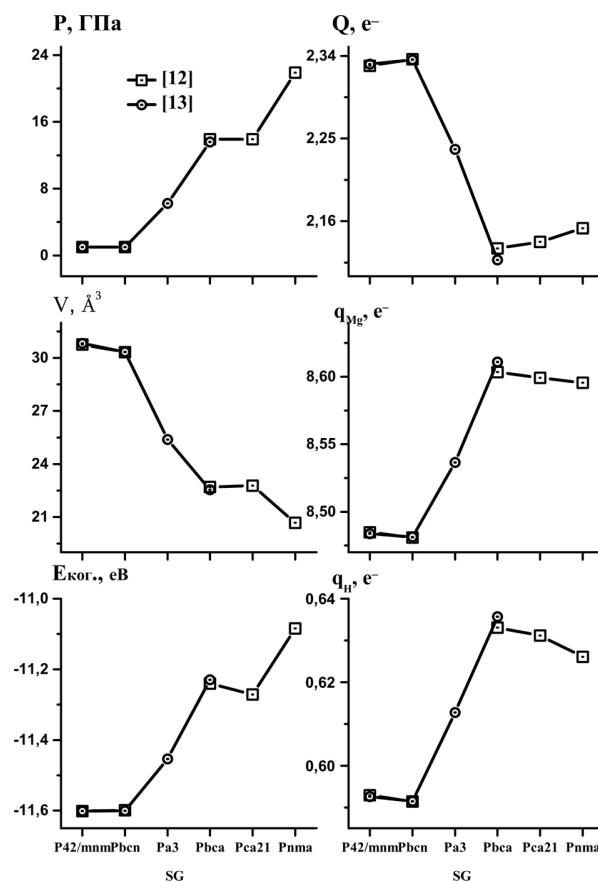


Рис. 1. Об'єм V , когезійна енергія $E_{\text{ког.}}$ і заряди Q (e^- – заряд електрона) у міжатомних областях II, що припадає на формульну одиницю MgH_2 ; заряди валентних електронів на атомах магнію (q_{Mg} – з врахуванням Mg_{2s} -електронів) і водню (q_{H}) залежно від фазового (SG – Space Group) складу дигідриду магнію. P – тиск при якому існують поліморфні форми. Тут і далі на рисунках характеристики, отримані на основі структурних даних, запозичених з робіт [12] і [13], відзначені відповідним типом символів (верхня панель, лівий рисунок), поєднаних для наочності лініями

нюються з тиском, тоді як “хід” кривих, що характеризують об'єм (V) комірки і заряди в міжатомній області II протилежний залежності $P(\text{SG})$. При цьому очікувано, що не суперечить здоровому глузду, зменшення цього об'єму при переході між крайніми “точками” $P4_2/mnm$ і $Pnma$ досягає досить великого значення в $10,10 \text{ \AA}^3$, тоді як між найближчими $P4_2/mnm$ і $Pbcn$ падіння об'єму відповідає значенню $0,46 \text{ \AA}^3$. Сталість тисків у парах $P4_2/mnm$ – $Pbcn$ і $Pbca$ – $Pca2_1$ трансформується майже в “плато” між парами цих модифікацій

і для інших характеристик, наведених на обговорюваному рисунку.

Дійсно, когезійна енергія $P4_2/mnm$ -фази перевершує аналогічну для $Pbcp$ - поліморфної форми на 2,1 меВ і 0,61 меВ – значень, отриманими на основі структурних даних, запозиченим відповідно з робіт [12] і [13]. У середньому таке перевищення становить 1,36 меВ, що вказує на те, що фазу $Pbcp$ насправді можливо прийняти за метастабільну [13], яка існує в умовах атмосферного тиску. У свою чергу, підвищення значення когезійної енергії у фазі $Pca2_1$ в другій парі модифікацій досягає вже величини в 30,3 меВ. В цілому ж перехід до фаз високого тиску супроводжується кардинальним падінням значень когезійної енергії: енергетична “відстань” між крайніми парами $Pnma$ - і $P4_2/mnm$ -станів стає суттєво більшою – 517,2 меВ.

Механізм втрати стійкості хімічних зв'язків фаз високого тиску можливо прояснити за допомогою аналізу зарядів Q у міжатомній області II. Дійсно, відповідно до логіки теорії хімічного зв'язку [25], наявність електронів в області між атомами вказує на ковалентність хімічних зв'язків – чим вище тут сумарний заряд електронів тим сильніше міжатомна взаємодія. Виходячи з цього можна стверджувати, що різке зниження значень міжсферного заряду в напрямку $Pbcp \rightarrow Pa-3 \rightarrow Pbca$ поліморфних форм призводить до сукупного ослаблення ковалентної складової в їхніх міжатомних хімічних зв'язках, що корелює з монотонним зменшенням їх когезійних енергій. Не суперечить цьому і перехід від $Pbca$ до $Pca2_1$ - фази: тут підвищення когезійної енергії останньої зі згаданих модифікацій обумовлене ростом значень Q , тобто посиленням міжатомних ковалентних зв'язків у ній. В описану картину не вписуються переходи від $P4_2/mnm$ - і $Pca2_1$ -фаз до модифікацій відповідно $Pbcp$ і $Pnma$. Виявляється, що в першій парі фаз $P4_2/mnm$ і $Pbcp$ ріст у значеннях міжсферного заряду становить малу величину – усього $\sim 0,005$ заряду електрона (e^-), тоді як підвищення заряду Q у фазі $Pnma$ досягає вже більш помітної величини в $0,015e^-$. І якщо в першому зі згаданих випадків малу відмінність у значеннях Q можна хоч якось виправдати точністю ($0,001e^-$) їхнього визначення в процесі проведення розрахунків, то в другому причину неузгодженості даних по когезійній енергії і міжсферному заряду ви-

явити не вдалося. Сама ж трансформація величин Q завдяки збереженню загального заряду валентних електронів, що всецільо припадає на формульну одиницю MgH_2 , жорстко пов'язана зі змінами зарядових станів атомів у складі досліджуваних фаз. Дійсно, як випливає з обговорюваного рисунку, заряди атомів магнію і водню синхронно змінюються прямо протилежним чином стосовно зарядів у міжатомній області II. Ослаблення ковалентних міжатомних зв'язків і супутнє зниження когезійної енергій фаз високого тиску дигідриду магнію безсумнівно на практиці поліпшило б їх кінетику десорбції водню, якби знайшлася в наявності можливість переведу цих фаз у стан їх термодинамічної стійкості при звичайному атмосферному тиску.

Картину міжатомних зв'язків фаз дигідриду магнію доповнюють відомості про будову їх спектрів електронних станів. Відповідна інформація представлено на рисунках 2 і 3. Із цих рисунків випливає кілька важливих висновків. По-перше, у спектрах станів усіх фаз дигідриду магнію присутні широкі смуги заборонених енергій, що відокремлюють валентні і вакантні стани. Таким чином, усі поліморфні фази дигідриду магнію виявились ізоляторами. Для вихідної α - $P4_2/mnm$ фази це підтверджується оптичними вимірами, проведеними в роботі [17] – тут для обговорення величини енергетичної щільності отримано значення $5,6 \pm 0,1$ еВ. По-друге, стани атомів металу і водню виявились гібридизованими на всьому проміжку як валентних смуг, так і смуг провідності дигідриду марганцю. По-третє, для більшості фаз в їх валентних смугах домінують стани атомів водню, тоді як у смугі провідності превалюють стани атомів магнію. Спектральний склад електронних станів (рис. 3) свідчить про те, що дно валентної смуги фаз MgH_2 сформоване в основному Mgs – електронними густинами, генетично пов'язаними з атомними Mg_{3s} – електронами. Середня її область в основному утворена Mgp – валентними електронами, які є похідними від незаповнених $4p$ -станів вільних і незбуджених атомів магнію. Стеля валентної смуги у свою чергу в основному сформована s -електронами атомів водню з малою домішкою $Mg3d$ -густини. Детальний аналіз показує, що в середньому внесок $Mg3d$ -електронів не перевищує 1,1% від загального заряду валентних електронів дигідриду магнію. Що стосується

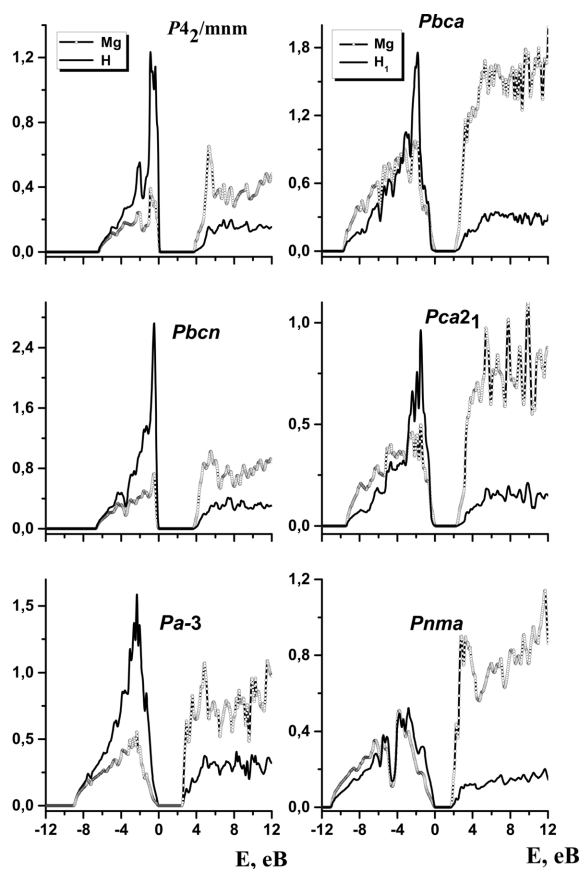


Рис. 2. Повні густини електронних станів атомів фаз дигідриду магнію – для кожного стовпця рисунку їхній атомний тип позначений відповідними видами кривих (верхні панелі). Енергетичні розподіли станів різнотипних (H_1 і H_2) атомів водню в поліморфних формах $Pbca$, $Pca2_1$ і $Pnma$ виявились досить схожими в зв'язку з чим на рисунку розглядаються повні щільності станів тільки атомів водню першого типу, що входять у згадані фази. Результати для фаз $Pca2_1$ і $Pnma$ отримані з використанням структурних даних роботи [12], інші, що залишилися, з публікації [13]. Нуль енергій відповідає положенню рівня Фермі

спектрального складу смуг провідності, то тут домінують s - і p -стани атомів металу, тоді як густина їх d -електронів виявилась малою. Незначні внески і парціальних s -станів атомів водню у формуванні смуги провідності.

То ж які найбільш яскраві кількісні зміни параметрів, що характеризують обговорювані розподіли, у процесі переходу до фаз високого тиску дигідриду магнію вдалося виявити? Вже швидкий візуальний погляд на енергетичні розподіли станів атомів (рисунки 2 і 3) вказує на те, що послідов-

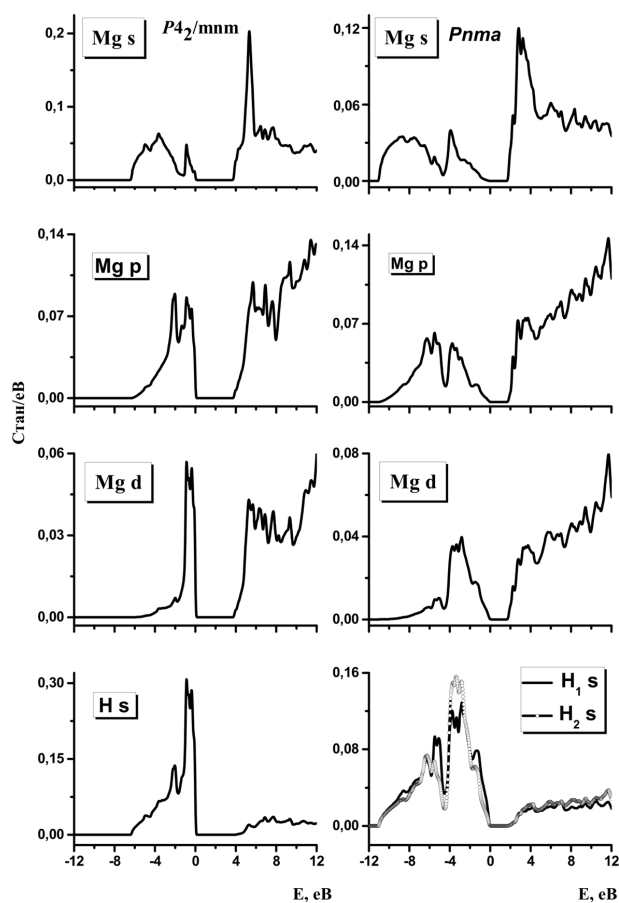


Рис. 3. Парціальні атомні електронні щільності фаз дигідриду магнію, розраховані, як і на рисунку 2, з використанням структурних даних, запозичених з робіт [12, 13]. Нуль енергій відповідає положенню рівня Фермі

ний перехід для ряду $P4_2/mnm \rightarrow Pbcn \rightarrow Pa-3 \rightarrow Pbcn \rightarrow Pca2_1 \rightarrow Pnma$ призводить до помітного зменшення ширини забороненої щільності станів і енергетичному розширенню валентної смуги. Відповідні до цього зауваження кількісні дані наведено на рисунку 4. Тут, як і на рисунку 1, ходом обох кривих “керує” зовнішній тиск P . Дійсно, залежність $W(SG)$ фактично повторює пряму залежність для зовнішнього тиску, тоді як ширини заборонених зон фаз дигідриду магнію змінюються з тиском прямо протилежним чином, фактично синхронно з об'ємом V , який припадає на одну формульну одиницю MgH_2 (див. рис. 1). Зменшення значень E_g в обговорюваній послідовності поліморфних форм дигідриду магнію підвищує вірогідність збудження електронів до їхньої смуги

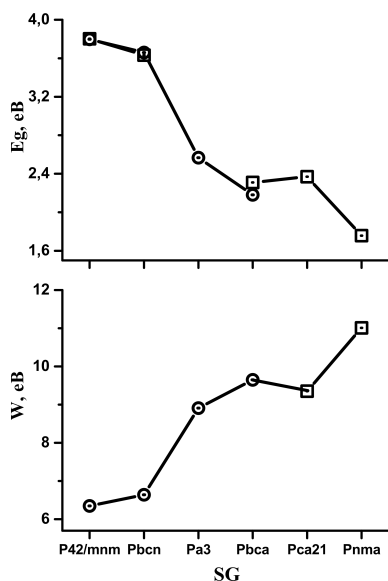


Рис. 4. Ширини заборонених (E_g) і валентних зон (W) фаз дигідриду магнію

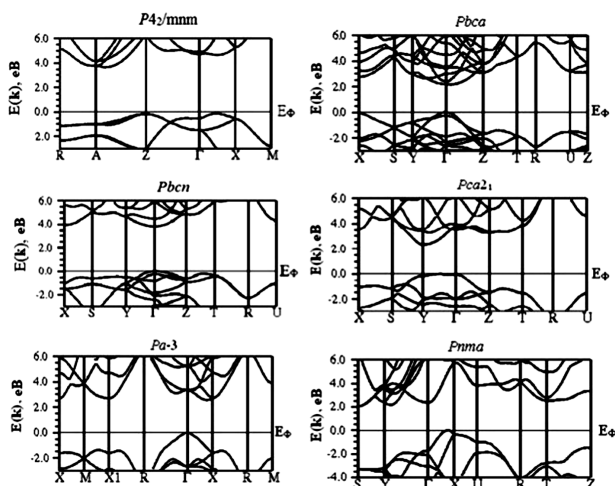


Рис. 5. Дисперсійні залежності ($E(k)$) фаз MgH_2 в їхній приферміївській (E_F) області енергій

провідності [23], тобто сприяє можливості утворення серед фаз високого тиску типових однорідних напівпровідників. Про це ж може свідчити і послідовне підвищення ширини валентних зон у фазах високого тиску, оскільки значення W пов'язано прямою пропорцією з інтегралом перескоку електронів між вузлами решітки в моделі Хаббарда [26].

Проаналізуємо структуру самих заборонених зон, розглянувши енергетичні зонні структури

$E(\mathbf{k})$ дигідриду магнію, наведені на рисунку 5. Пряма щілина мінімальної енергії, розташована в точці Γ зони Бріллюена, характерна тільки для γ - $Pbcn$ фази, для інших поліморфних форм дигідриду магнію щілини мінімальної енергії виявились непрямыми. Так, для β - Pa -3 модифікації максимум валентної смуги розташований в точці Γ , тоді як мінімум зони провідності розташований на відрізку Γ - X поблизу точки X . Що стосується верхини валентної смуги і дна смуги провідності, які приймають участь в утворі енергії забороненої щілини δ' - $Pbca$ модифікації MgH_2 , перша з них перебуває в центрі зони Бріллюена (точка Γ), а друга поблизу неї та розташована в напрямку точки Z . Для $Pca2_1$ -фази згадані екстремальні точки розташовані поблизу середини відрізка Y - Γ і в самій точці Y . Аналогічно для фази максимального тиску $Pnma$ обидві точки екстремумів розташовані відповідно поблизу точок X (проміжок Γ - X) і Y (відрізок Γ - Y). Непряма енергетична щілина існуючої при атмосферному тиску α - $P4_2/mmm$ фази сформована точками екстремумів в просторі зворотних хвильових векторів \mathbf{k} , розташованими в проміжках Γ - X і A - Z . Оптична щілина величиною 4,6 eV при цьому задається значеннями хвильового вектора \mathbf{k} , що позначає дно смуги провідності (відрізок A - Z). Це значення приблизно на 1,0 eV менше згаданого раніше величини щілини, визначеної експериментально. Цей факт не є дивним, оскільки він відображає загальний недолік зонних розрахунків при визначенні значень заборонених зон в енергетичному спектрі станів ізоляторів – традиційно реалізовані схеми розрахунків, як правило, дають занижені оцінки E_g .

4. Висновки

1. Усі поліморфні фази дигідриду магнію є немагнітними ізоляторами. Пряма щілина мінімальної енергії, розташована в точці Γ зони Бріллюена, характерна тільки для γ - $Pbcn$ фази, для інших поліморфних форм дигідриду магнію щілини мінімальної енергії виявились непрямыми.

2. Електронні стани атомів металу і водню гібридизовані на всьому проміжку як валентних смуг, так і смуг провідності поліморфних форм дигідриду магнію. Дно їхніх валентних смуг сформоване в основному Mgs – електронними густинами, середина область смуг в основному утворена Mgp – валентними електронами, а біля їхньої сте-

лі в основному розташовані s - і $Mg3d$ -електрони. У смузї провідності домінують s - і p -стани атомів металу.

3. Когезійна енергія, заряди атомів, ширина валентної зони фаз дигідриду магнію змінюються з тиском, при якому можливе їхнє існування. Об'єм комірки, заряди в міжатомній області II, що припадають на формульну одиницю MgH_2 , ширини заборонених зон поліморфних форм дигідриду магнію змінюються протилежним чином.

4. Зниження значень міжсферного заряду призводить до супутнього ослаблення ковалентних міжатомних хімічних зв'язків і як наслідок до зменшення когезійної енергії фаз високого тиску дигідриду магнію – факторів, які сприятливо поліпшують їхню кінетику десорбції водню.

1. L. Schlapbach, A.A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* **414**, 353 (2001).
2. V. N. Verbetsky, S.N. Klyamkin. Interaction of magnesium alloys with hydrogen. *Hydrogen Energy Progress VII*, **2**, 1319 (1988).
3. М.М. Антонова. *Соединения магния – аккумуляторы водорода* (Препр. АН Украины, 1992).
4. J. Huot, G.Liang, R.Schulz. Mechanically alloyed metal hydride systems. *Appl. Phys. A*, **72**, 187 (2001).
5. L. Schlapbach. *Hydrogen in Intermetallic Compounds II* (Springer, 1992).
6. F.D. Manchester, D. Khatamian. Mechanisms for Activation of Intermetallic Hydrogen Absorbers. *Mater. Sci. Forum* **31**, 261 (1988).
7. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloys Compounds* **288**, 217 (1999).
8. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: A systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage. *Appl. Phys. A* **72**, 157 (2001).
9. R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten. Electrochemical hydrogen storage characteristics of thin film MgX ($X = Sc, Ti, V, Cr$) compounds. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A534 (2005).
10. R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten. Hydrogen storage in thin film magnesium–scandium alloys. *J. Alloys Compounds* **404**, 457 (2005).
11. P. Vermeulen, R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten. Hydrogen storage in metastable $Mg_yTi_{(1-y)}$ thin films. *Electrochem. Commun.* **8**, 27 (2006).
12. T. Moriwaki, Y. Akahama, H. Kawamura *et al.* Structural phase transition of rutile-type MgH_2 at high pressures. *J. Phys. Soc. of Japan* **75** (7), 074603 (2006).
13. P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback *et al.* Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH_2 . *Phys. Rev. B* **73**, 224102 (2006).
14. S. Er, M.J. van Setten, G.A. de Wijs, G. Brocks. First-principles modelling of magnesium titanium hydrides. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 074208 (2010).

15. J.P. Bastide, B. Bonnetot, J.M. Letoffe, P. Claudy. Polymorphisme de l'hydrure de magnesium sous haute pression. *Mat. Res. Bull.* **15**, 1779 (1980).
16. B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ *et al.* Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system. *J. Alloys and Compounds* **282**, 84 (1999).
17. J. Isidorsson, I.A.M.E. Giebels, H. Arwin, R. Griessen. Optical properties of measured in situ by ellipsometry and spectrophotometry. *Phys. Rev. B*, **68**, 115112 (2003).
18. S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng *et al.* Structural phase transitions in MgH_2 under high pressure. *Solid State Communications* **148**, 403 (2008).
19. D. Moser, D.J. Bull, T. Sato *et al.* Structure and stability of high pressure synthesized Mg-TM hydrides (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta) as possible new hydrogen rich hydrides for hydrogen storage. *J. Mater. Chem.* **19**, 8150 (2009).
20. D. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and LAPW method* (Kluwer Academic, 1994) [ISBN: 978-1-4757-2312-0].
21. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
22. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Institute of Materials Chemistry, 2022) [ISBN: 3-9501031-1-2].
23. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела* (Мир, 1979).
24. http://www.wien2k.at/reg_user/faq/
25. Дж. Маррелл, С. Кеттл, Дж. Теддер. *Теория валентности* (Мир, 1968).
26. http://femto.com.ua/articles/part_2/4446.html

Одержано 06.07.22

V.N. Uvarov, N.V. Uvarov,
M.P. Melnik, M.V. Nemoshkalenko

ELECTRONIC STRUCTURE AND STABILITY OF MAGNESIUM DIHYDRIDE PHASES

With the help of band calculations in the framework of the full-potential linearized augmented-plane-wave model, information on the energy characteristics, the charge states of atoms, the nature of chemical bonds, the structure of valence bands, and the conductivity bands of polymorphous modifications of magnesium dihydride has been obtained. It is found that all magnesium dihydride phases are nonmagnetic insulators, with the electronic states of the metal and hydrogen atoms being hybridized within the whole energy interval of both the valence and conduction bands. It is shown that a reduction in the total charge of electrons in the interatomic region leads to a decrease in the cohesive energies of high-pressure magnesium dihydride phases, which are factors favoring the improvement of their hydrogen desorption kinetics.

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