

УДК 536.71

УДАРНОЕ СЖАТИЕ ГИДРИДОВ И ДЕЙТЕРИДОВ ВАНАДИЯ С РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АТОМОВ ГАЗОВ

А. Н. Голубков, Л. Ф. Гударенко, М. В. Жерноклетов, А. А. Каякин,
А. Н. Шуйкин

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, LFGudarenko@vniief.ru

Приведены результаты экспериментов по исследованию ударного сжатия образцов дейтеридов и гидридов ванадия следующих составов: $VX_{0.51}$, $VX_{0.7\pm 0.9}$ и $VX_{\geq 1.6}$, где X — это H или D. Эксперименты проводили в диапазоне давления $20 \div 140$ ГПа. Описана технология синтезирования образцов с использованием электролитического ванадия с содержанием основного вещества не менее 99.7 %. Для определения ударных адиабат дейтеридов и гидридов ванадия использовался известный метод отражения. Для сжатия образцов применялись генераторы ударных волн, основанные на использовании зарядов взрывчатых веществ разной мощности. Полученные экспериментальные данные описаны уравнением состояния, разработанным с использованием модели, в которой теплоемкость, коэффициенты Грюнайзена ионов и электронов являются функциями плотности и температуры. При низкой температуре теплоемкость меняется в соответствии с теорией Дебая. Учитывается снятие вырождения электронного газа при повышении температуры. Эффективно учитывается влияние процессов ионизации на термодинамические функции.

Ключевые слова: ванадий, гидрид ванадия, дейтерид ванадия, уравнение состояния.

DOI 10.15372/FGV20170308

ВВЕДЕНИЕ

Свойства соединений металлов с изотопами водорода (в дальнейшем в тексте будем также использовать сокращенные названия этих веществ — M–H и гидриды металла) представляют большой интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований (см., например, [1–4]). Некоторые металлы, например переходные (с незаполненными d -оболочками), могут поглощать водород в достаточно широком диапазоне его концентраций. В M–H-соединениях атомы H заполняют металлическую решетку, создавая, как правило, ковалентные связи с окружающими атомами металлов. В настоящее время с помощью спектроскопических исследований и зонных расчетов установлено, что формирование связи в металлгидридных соединениях происходит за счет состояний $1s$ оболочки в водороде и состояний d -оболочки в металле. Это является одной

из общих особенностей M–H-соединений d -металлов.

Для M–H-соединений выполнено много экспериментов с применением высокого давления с целью синтеза новых металлических гидридов, которые не формируются в обычных условиях, и для изучения их термодинамических свойств в широких диапазонах плотности, давления, энергии. Кроме того, подобные эксперименты могут предоставлять важную информацию о природе атомных и электронных состояний водорода в металлах.

Исследование сжимаемости статическим давлением с использованием алмазной наковальни показало практически одинаковые отношения объем — давление для $VH_{0.5}$ и V в области $p \leq 60$ ГПа [1]. Полученные результаты были качественно объяснены формированием ковалентных связей между атомами H и M, которые сопоставимы по силе со связями между атомами M. Представленные в [2] результаты ударно-волновых экспериментов по сжатию $VH_{0.5}$ и $VD_{0.5}$ до 135 ГПа подтвердили совпадение кривых сжимаемости ванадия и его гидридов. Аналогичные результаты получены в экспериментах [3] с образцами $NbH_{0.75}$ и $TaH_{0.5}$ при их ударно-волновом сжатии давлением до 148 и 216 ГПа соответ-

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке госкорпорации «Росатом» (государственный контракт № Н.4х.44.90.13.1114) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-00967).

© Голубков А. Н., Гударенко Л. Ф., Жерноклетов М. В., Каякин А. А., Шуйкин А. Н., 2017.

ственно. Сжимаемость гидридов этих металлов оказалась сравнимой со сжимаемостью металлов, что подтверждает выводы работы [1].

Во ВНИИЭФ проведены исследования ударного сжатия гидридов кальция, магния, титана, ванадия, циркония и тантала [4]. По результатам этих исследований сделан вывод о том, что ударно-волновое сжатие гидридов металлов не сопровождается процессами, указывающими на аномально большое возрастание их плотности, и не подтверждается приведенная в работе [5] гипотеза о гидридном составе Земли. Вместе с тем подчеркнута, что для надежного определения закономерностей сжатия гидридов металлов требуется проведение экспериментов с составами, содержащими разное количество водорода.

Экспериментальное исследование свойств соединений металлов с водородом необходимо, в частности, для построения достаточно точных уравнений состояния, предназначенных для использования в расчетах рабочих процессов создаваемых термоядерных установок. Результаты таких экспериментальных исследований при высоком давлении востребованы также при верификации теоретических методов расчета теплофизических свойств соединений металл — водород.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для приготовления гидридов ванадия использовался электролитический ванадий марки ВЭЛ-2 ТУ 48-4-335-82 с содержанием основного вещества не менее 99.665 %. Перед подачей водорода или дейтерия к ванадию проводилась активация металла за счет прогрева ванадия в вакууме (давление остаточных газов $p \approx 0.13$ Па) в течение 2 ч при температуре 950 К. После завершения активации металла осуществлялась подача газов, печь отключалась и в процессе остывания до комнатной температуры шло поглощение водорода или дейтерия ванадием.

Для экспериментов по ударному сжатию требовалось получить гидриды и дейтериды ванадия с содержанием изотопов водорода, соответствующих составам $VX_{0.5 \div 0.6}$, $VX_{0.7 \div 0.9}$ и $VX_{\geq 1.6}$, где X — H или D. Синтез двух первых указанных гидридов с относительно низким содержанием водорода проводился путем подачи газа из калиброванной емкости объемом 2 л с начальным давлением 10 атм, количество поглощенного газа контролировалось по

изменению давления в емкости. Газ в этой емкости предварительно был очищен диффузией через палладиевую мембрану. Давление, необходимое для синтеза дигидридной фазы ванадия состава $VX_{\geq 1.6}$, создавалось термодесорбционным источником водорода на основе дейтериды (дейтериды) ванадия. Более подробно использовавшаяся технология синтеза описана в работе [6].

После синтеза куски каждого дейтериды (дейтериды) ванадия измельчали и растирали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. Далее проводился анализ содержания изотопов водорода в дейтериды (дейтериды) ванадия. Погрешность определения отношения числа атомов изотопа водорода к числу атомов ванадия в образцах составляла ≈ 1.8 %. Анализ показал, что были синтезированы гидриды состава $VH_{0.51}$, $VH_{0.78}$, $VH_{1.66}$ и дейтериды состава $VD_{0.51}$, $VD_{0.84}$ и $VD_{1.8}$. Образцы из синтезированных гидридов изготавливались методом прессования в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной $3 \div 4$ мм. Плотность полученных таблеток $\rho_{00} \approx 0.83\rho_0$.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Опыты по определению ударных адиабат дейтеридов и гидридов ванадия выполнены с использованием известного метода отражения. Для нагружения образцов применялись генераторы плоских ударных волн [7], основанные на использовании зарядов взрывчатого вещества разной мощности. По три таблетки гидридов разной плотности помещали на экраны (диски) из меди или железа, использовавшиеся как вещество-эталон. В экранах создавались ударные волны при ударе по ним лайнерами, разгоняемыми продуктами взрыва. Скорость ударных волн измерялась электроконтактными датчиками, установленными на экране (регистрация момента входа ударной волны в образец) и на торце образцов (регистрация момента выхода ударной волны из образца). Сигналы с электроконтактов регистрировались осциллографами. Параметры ударных волн в экранах определяли ранее в экспериментах при отработке генераторов ударных волн.

Результаты экспериментов с образцами из гидридов и дейтеридов ванадия приведены в таблице, в которой наряду с параметрами ударных волн в исследуемых образцах

Данные экспериментального исследования ударной сжимаемости гидридов и дейтеридов ванадия
и оценки их плотности при нормальных условиях

Данные экспериментов							Плотность при нормальных условиях ρ_0 , г/см ³		
Эталон		Образец	ρ_{00} , г/см ³	u , км/с	D , км/с	p , ГПа	ρ , г/см ³	аппроксимация (1)	описание экспериментов
материал	u , км/с								
Cu	0.93	VH _{0.51}	4.81	1.22	4.65	27.3	6.52	5.69	≈5.7
Cu	1.30		4.83	1.66	5.59	44.8	6.87		
Cu	1.75		4.82	2.20	6.41	68.0	7.33		
Fe	2.47		4.78	2.99	7.81	111	7.75		
Fe	2.79		4.75	3.39	8.10	130.4	8.17		
Cu	0.93	VH _{0.78}	4.42	1.26	4.55	25.3	6.11	5.49	≈5.60
Cu	1.30		4.71	1.71	5.61	45.1	6.78		
Cu	1.75		4.70	2.22	6.40	67.7	7.20		
Fe	2.47		4.62	3.01	7.57	105.2	7.67		
Fe	2.79		4.63	3.42	7.93	125.6	8.14		
Cu	0.93	VH _{1.66}	3.68	1.33	4.50	22.0	5.41	4.80	≈5.05
Cu	1.30		3.74	1.82	5.03	34.2	6.04		
Cu	1.75		3.79	2.41	5.95	54.3	6.37		
Fe	2.47		3.76	3.21	7.34	88.9	6.70		
Fe	2.79		3.72	3.68	7.74	106.9	7.09		
Cu	0.93	VD _{0.51}	4.78	1.23	4.60	27.0	6.52	5.75	≈5.75
Cu	1.30		4.81	1.67	5.51	44.3	6.90		
Cu	1.75		4.92	2.19	6.45	69.5	7.45		
Fe	2.47		4.73	3.01	7.60	106	7.85		
Fe	2.79		4.75	3.38	8.15	130.8	8.12		
Cu	0.93	VD _{0.84}	4.78	1.22	4.68	27.3	6.47	5.53	≈5.65
Cu	1.30		4.75	1.73	5.51	45.2	6.92		
Cu	1.75		4.77	2.19	6.61	68.85	7.13		
Fe	2.47		4.67	3.01	7.50	105.6	7.80		
Fe	2.79		4.73	3.37	8.30	132.3	7.96		
Cu	0.93	VD _{1.8}	4.04	1.29	4.57	23.8	5.63	4.85	≈5.0
Cu	1.30		4.06	1.78	5.79	41.9	5.87		
Cu	1.75		4.03	2.33	6.33	59.3	6.37		
Fe	2.47		4.03	3.12	7.70	96.9	6.79		
Fe	2.79		4.05	3.54	8.35	118.7	7.00		

указаны материалы экранов и массовые скорости за фронтом ударных волн в них. В таблицу включены также результаты оценки кристаллической плотности ρ_0 исследованных в экспериментах соединений по зависимости, аппроксимирующей имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по кристаллической плотности (см. ниже рис. 1 и комментарий к нему), и результаты оценки, полученные по приведенным в таблице экспериментальным данным (см. ниже рис. 11–14 и комментарии к ним).

МОДЕЛЬ И ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В литературе имеются данные о кристаллической плотности при нормальных условиях (ρ_0) гидридов и дейтеридов ванадия с различным содержанием водорода и дейтерия [1, 8–16]. При определении кристаллической плотности, наряду с другими методами, использовались результаты измерения параметров решетки методом рентгенографии. На рис. 1 данные [1, 8–16] представлены в виде зависимостей приведенной плотности $\bar{\rho} = \rho_0/A$ (где A — молярная масса соединения) от отношения числа атомов изотопа водорода к числу атомов ванадия $n = N_{H,D}/N_V$. Приведенная плотность позволяет в обобщенном виде рассматривать со-

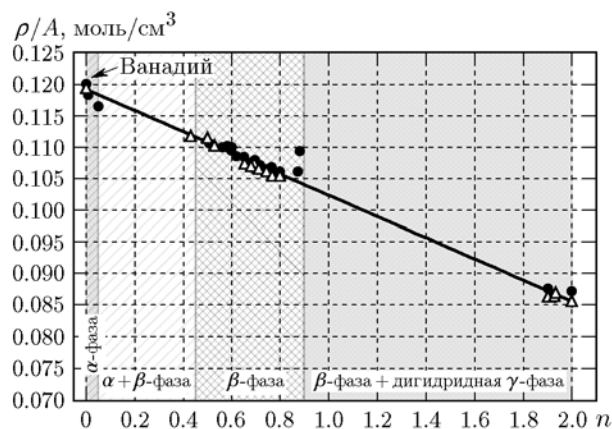


Рис. 1. Зависимость приведенной кристаллической плотности гидридов и дейтеридов ванадия от атомного отношения n :

точки — экспериментальные данные [1, 8–16]; треугольники — для дейтеридов, кружки — для гидридов; линия — аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью; границы фазовых состояний на оси n взяты из [11] для соединения VH_n

единения ванадия с водородом и дейтерием.

Из представленных на рис. 1 результатов экспериментальных исследований следует, что к настоящему времени практически отсутствуют данные по плотности соединений VX_n в диапазонах n , в которых соединение существует в виде смеси фаз $\alpha + \beta$ и β -фаза + дигидридная γ -фаза. Работы, в которых приведены результаты измерения плотности каждой из двух фаз смеси, известны (см., например, [10, 12]). Но отсутствуют данные о соотношении фаз в смеси, что не позволяет оценить плотность смеси с использованием результатов этих измерений.

В настоящей работе для оценки приведенной плотности соединений VX_n в диапазоне $0 \leq n \leq 2$ использована аппроксимация показанных на рис. 1 результатов линейной функцией вида

$$\rho_0/A = 0.1192 \text{ моль/см}^3 - n \cdot 1.383 \cdot 10^{-2} \text{ моль/см}^3. \quad (1)$$

Оцененные по этой зависимости значения кристаллической плотности при нормальных условиях исследуемых образцов приведены в таблице.

Для разработки уравнения состояния (УРС) гидридов ванадия выбрана полуэмпирическая модель УРС металлов, предложенная в [17]. Возможности этой модели продемонстрированы в [17] на примере разработки уравнений состояния W, Ta, Be, Al. Ее модифицированный вариант использовался также для создания УРС соединений изотопов лития с изотопами водорода [18]. В своей области применимости УРС содержат относительно небольшое число свободных параметров, значительная часть которых имеет физический смысл.

К настоящему времени соединение VH_n с $n \approx 0.5$ наиболее исследовано. Для него известны данные по ударному сжатию сплошных образцов [2, 4], а также пористых образцов ($\rho_{00} = 4.8 \text{ г/см}^3$), полученные нами в этой работе, данные [1] по сжатию при нормальной температуре и данные [19, 20] по измерению теплоемкости при постоянном давлении. Результаты этих исследований использованы при подборе параметров уравнения состояния $VH_{0.5}$ в рамках модели [17].

В области высоких сжатий использовались расчеты нулевой изотермы, выполненные нами методом функционала плотности по

программе LMTART [21], реализующей полнопотенциальный метод линейных маффин-тин (МТ) орбиталей (FPLMTO), для α -фазы (объемно-центрированная кубическая структура) и β -фазы (объемно-центрированная тетрагональная структура) гидрида ванадия $\text{VH}_{0.5}$. В расчетах $3s$, $3p$, $3d$, $4s$ -электроны ванадия и $1s$ -электрон водорода рассматривались как валентные, использовались три энергии хвостов для МТ-орбиталей в области вне МТ-сферы. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось линейным методом тетраэдров с применением поправок Блехеля [22] на сетке, построенной путем разбиения ребер элементарной ячейки в обратном пространстве на 16 частей. В расчетах использовался обменно-корреляционный функционал [23] с градиентной поправкой [24].

В области высоких температур параметры модели УРС определены с использованием результатов расчета по модели Томаса — Ферми с поправками Киржница, Калиткина [25] с учетом ядер по [26] (модель ТФПК) в приближении гетерогенной смеси. В модели гетерогенной смеси (ванадия и водорода) плотность при постоянных давлении p и температуре T определялась по соотношению $\rho = \left(\frac{a}{\rho_1} + \frac{1-a}{\rho_2} \right)^{-1}$, где ρ_1 , ρ_2 , a , $1-a$ — плотности и массовые доли компонентов смеси при давлении p и температуре T . Термодинамические функции V и H рассчитывались по модели ТФПК.

Расчет термодинамических свойств соединений ванадия с изотопами водорода других составов проводился по уравнению состояния для $\text{VH}_{0.5}$ с корректировкой плотности при нормальных условиях. Использовалось предположение, подтверждаемое данными работ [1, 2], что сжимаемость соединений ванадия с изотопами водорода разных составов примерно одинакова.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ ПО УРАВНИЮ СОСТОЯНИЯ С ДАННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ниже представлены результаты сравнения расчетов по разработанному УРС с имеющимися экспериментальными и расчетными данными.

На рис. 2 приведены зависимости разности между скоростью фронта ударной волны и массовой скоростью ($D - u$) от массовой скорости

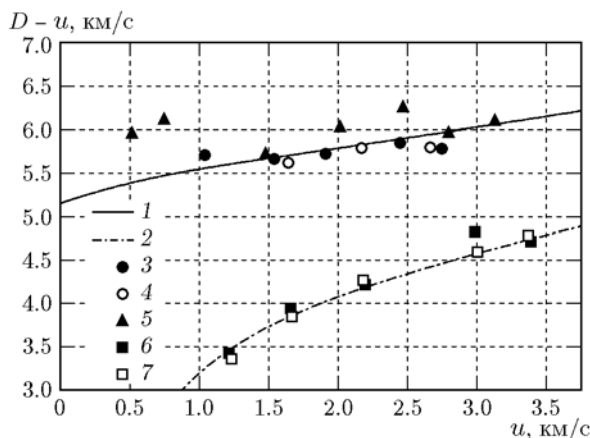


Рис. 2. Зависимость разности между скоростью фронта ударной волны и массовой скоростью от массовой скорости для сплошных и пористых образцов гидридов $\text{VH}_{0.5}$ и дейтеридов $\text{VD}_{0.5}$ ванадия:

расчет по УРС для $\text{VH}_{0.5}$: 1 — $\rho_0 = 5.71 \text{ г/см}^3$; 2 — $\rho_{00} = 4.8 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5.71 \text{ г/см}^3$); эксперимент: 3 — $\text{VH}_{0.5}$ [2], $\rho_0 = 5.71$; 4 — $\text{VD}_{0.5}$ [2], $\rho_0 = 5.77 \text{ г/см}^3$; 5 — $\text{VH}_{0.54}$ [4], $\rho_0 = 5.64 \text{ г/см}^3$; 6 — $\text{VH}_{0.51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4.54 \div 4.83 \text{ г/см}^3$; 7 — $\text{VD}_{0.51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4.63 \div 4.92 \text{ г/см}^3$

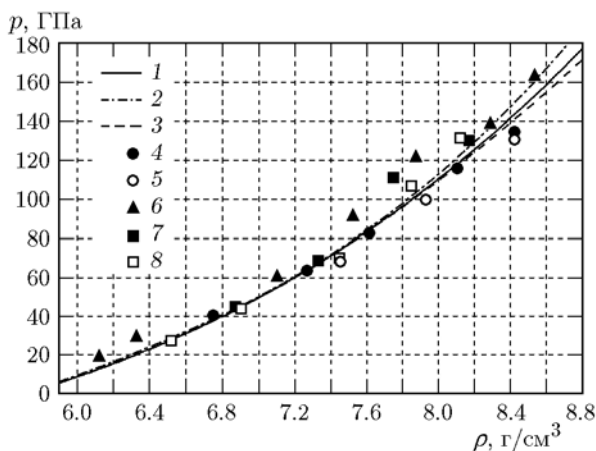


Рис. 3. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате сплошных и пористых образцов $\text{VH}_{0.5}$ и $\text{VD}_{0.5}$:

расчет по УРС для $\text{VH}_{0.5}$: 1 — $\rho_0 = 5.71 \text{ г/см}^3$, 2 — $\rho_{00} = 4.8 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5.71 \text{ г/см}^3$), 3 — изотерма $T = 293 \text{ К}$; эксперимент: 4 — $\text{VH}_{0.5}$ [2], $\rho_0 = 5.71 \text{ г/см}^3$; 5 — $\text{VD}_{0.5}$ [2], $\rho_0 = 5.77 \text{ г/см}^3$; 6 — $\text{VH}_{0.54}$ [4], $\rho_0 = 5.64 \text{ г/см}^3$; 7 — $\text{VH}_{0.51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4.54 \div 4.83 \text{ г/см}^3$; 8 — $\text{VD}_{0.51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4.63 \div 4.92 \text{ г/см}^3$

u для сплошного ($\rho_0 = 5.71 \text{ г/см}^3$) и пористого ($\rho_{00} = 4.8 \text{ г/см}^3$) образцов $\text{VH}_{0.5}$, рассчитан-

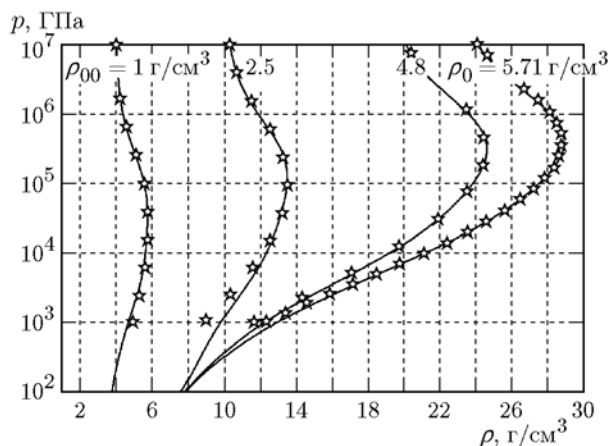


Рис. 4. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате сплошных и пористых образцов $VH_{0.5}$:
линии — расчет по УРС, точки — модель ТФПК (гетерогенная смесь)

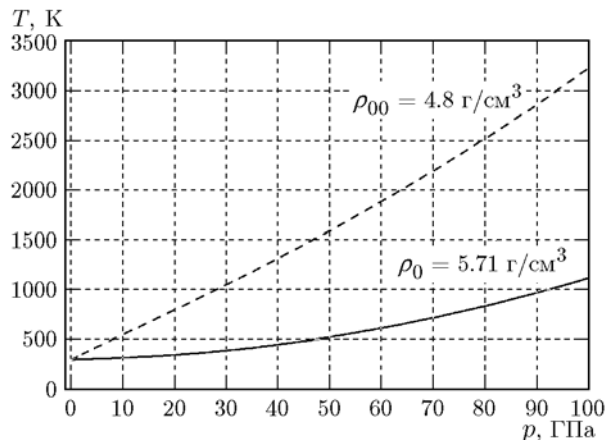


Рис. 6. Зависимость температуры от давления на ударной адиабате $VH_{0.5}$:
расчет по УРС ударных адиабат: сплошная линия — сплошной образец, штриховая — пористый образец

ные по УРС данной работы. Там же приведены результаты экспериментов, полученные в данной работе (см. таблицу) и в [2, 4] для $VH_{0.5}$ и $VD_{0.5}$. В пределах разброса не наблюдается отличий экспериментальных данных для $VH_{0.5}$ и $VD_{0.5}$. Эти же данные, дополненные расчетами нормальной изотермы, в координатах давление — плотность представлены на рис. 3. В целом все экспериментальные данные согласуются между собой и хорошо описываются расчетами по УРС.

На рис. 4 в координатах давление — плот-

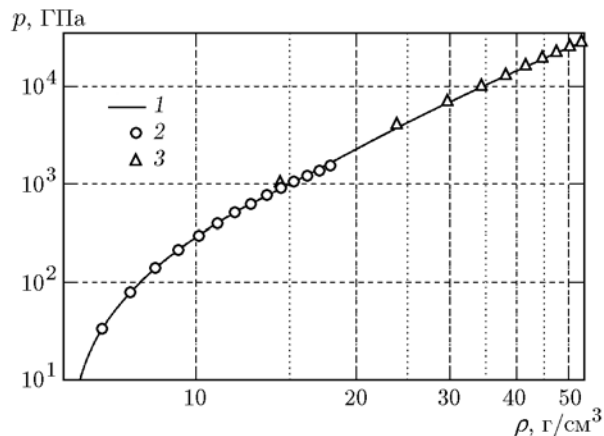


Рис. 5. Зависимость давления от плотности образца $VH_{0.5}$ на изотерме $T = 0$ К:
расчет: 1 — УРС данной работы, 2 — метод функционала плотности, β -фаза, 3 — ТФПК, гетерогенная смесь H и V

ность показаны ударные адиабаты сплошного и пористого образцов $VH_{0.5}$ ($\rho_{00} = 1, 2.5, 4.8$ г/см³), рассчитанные по УРС данной работы и по модели ТФПК [25, 26]. При $p \gtrsim 200$ Мбар наблюдается хорошее согласие результатов этих расчетов.

На рис. 5 показаны зависимости давления от плотности для $VH_{0.5}$, рассчитанные на изотермах $T = 0$ К, по УРС данной работы, методом функционала плотности для β -фазы, по модели гетерогенной смеси для компонентов, определенных по модели ТФП [25]. При разработке УРС использовались расчеты методом функционала плотности для β -фазы до 1 000 ГПа, а при более высоких давлениях ($p > 10\,000$ ГПа) — расчеты по модели смеси.

На рис. 6 приведены температуры на ударных адиабатах для сплошного ($\rho_0 = 5.71$ г/см³) и пористого ($\rho_{00} = 4.8$ г/см³) образцов $VH_{0.5}$, рассчитанные с использованием УРС данной работы.

На рис. 7 представлены экспериментальные данные по изобарической теплоемкости c_p при нормальном давлении [19, 20], а также результаты расчета по УРС данной работы. Видно, что модель не описывает рост изобарической теплоемкости в диапазоне $T = 300 \div 500$ К. Тем не менее, в целом расчет удовлетворительно согласуется с экспериментом.

На рис. 8 приведены рассчитанные по УРС данной работы зависимости изохорических теплоемкостей $VH_{0.5}$ от температуры на изохорах $\rho = 0.01\rho_0, 0.1\rho_0, \rho_0, 10\rho_0, 100\rho_0$ в

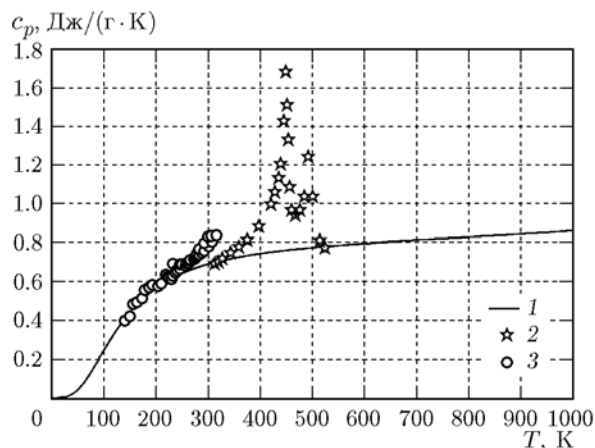


Рис. 7. Зависимость удельной изобарической теплоемкости гидрида ванадия $\text{VN}_{0.5}$ от температуры при нормальном давлении:

1 — расчет по УРС, 2 — эксперимент [19], 3 — эксперимент [20]

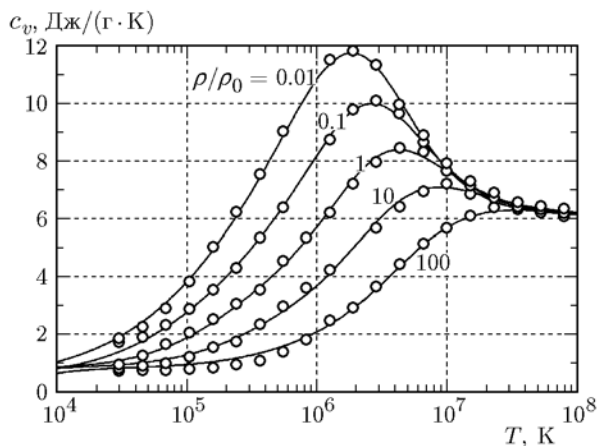


Рис. 8. Зависимость изохорической теплоемкости $\text{VN}_{0.5}$ от температуры на изохорах:

линии — расчет по УРС, точки — модель ТФПК [25, 26]

сравнении с расчетами по модели ТФПК [25, 26], в которых гидрид $\text{VN}_{0.5}$ рассматривался как гетерогенная смесь ванадия и водорода. Результаты расчетов получены путем интерполяции подробных табличных данных [25] и последующего дифференцирования энергии по температуре. Расчеты по УРС согласуются с расчетами по модели ТФПК в области ее применимости.

На рис. 9 в координатах давление — плотность представлены экспериментальные данные для нормальных изотерм $\text{VN}_{0.5}$ [1], $\text{VD}_{1.9}$ [13] и положение нормальных изотерм, рассчитанных с использованием УРС данной работы.

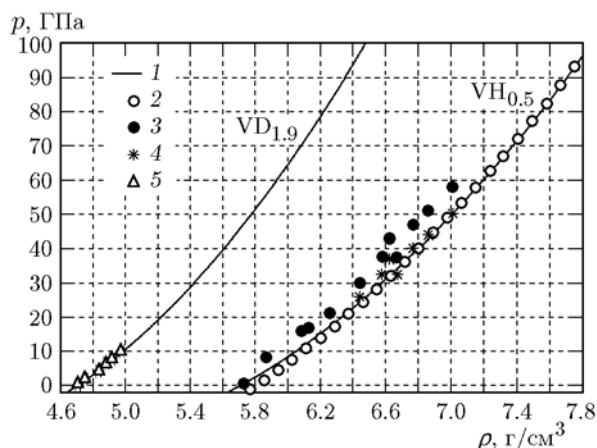


Рис. 9. Зависимость давления от плотности образцов $\text{VN}_{0.5}$ и $\text{VD}_{1.9}$ на изотермах $T = 0$ и 293 К:

расчет: 1 — по УРС ($T = 293$ К), 2 — методом функционала плотности, β -фаза ($T = 0$); эксперимент, $\text{VN}_{0.5}$, β -фаза ($T = 293$ К): 3 — [1], 4 — данные [1] с давлением, уменьшенным на 14 %, 5 — эксперимент с $\text{VD}_{1.9}$ [13]

таных с использованием УРС данной работы. Нулевая ($T = 0$) изотерма рассчитана методом функционала плотности для β -фазы $\text{VN}_{0.5}$. Наблюдается противоречие между результатами, полученными на ударных адиабатах $\text{VN}_{0.51}$ данной работы, работ [2, 4], и нормальной изотермой из [1]. Давление на экспериментальной нормальной изотерме $\text{VN}_{0.5}$ из [1] больше, чем на ударной адиабате (см. рис. 3). В работе [1] также была измерена нормальная изотерма для чистого ванадия. Сравнение этой изотермы с данными экспериментов о положении изотермы [27, 28] показывает, что в диапазоне $p = 30 \div 60$ ГПа давление на изотерме ванадия по данным [1] больше примерно на 14 % (рис. 10). Таким образом, можно предположить, что в [1] также на 14 % завышено и давление на изотерме $\text{VN}_{0.5}$ в этой области. Из рис. 9 видно, что изотерма $\text{VN}_{0.5}$ [1] с уменьшенным на 14 % давлением хорошо согласуется как с расчетами методом функционала плотности для β -фазы, так и с расчетами по УРС данной работы. Расчет изотермы $\text{VD}_{1.9}$ ($\rho_0 = 4.707$ г/см³) по УРС данной работы находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [13].

На рис. 11–14 в координатах давление — плотность показаны данные наших экспериментов по исследованию ударной сжимаемости пористых образцов $\text{VN}_{0.78}$, $\text{VN}_{1.66}$, $\text{VD}_{0.84}$ и $\text{VD}_{1.8}$. Для сравнения на рисунках при-

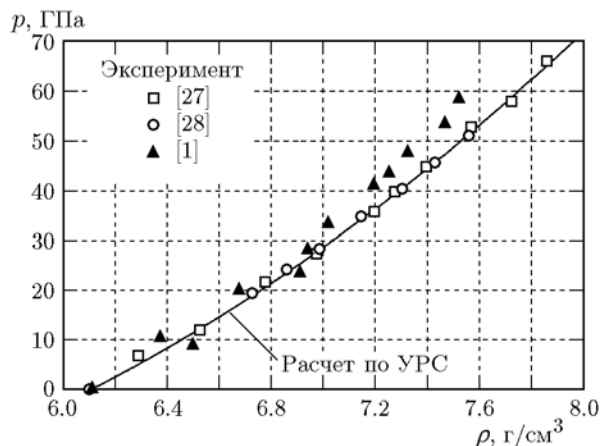


Рис. 10. Зависимость давления от плотности на изотерме $T = 293$ К ванадия

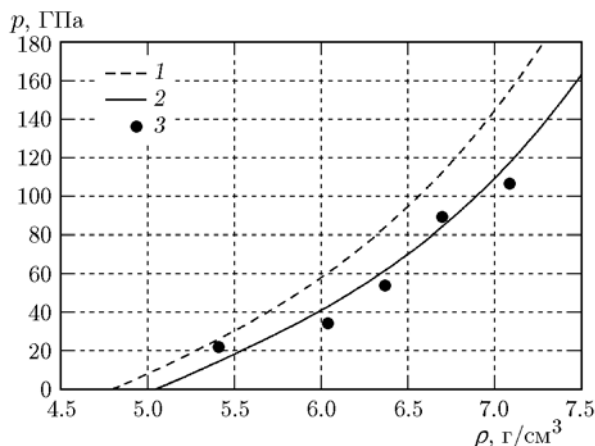


Рис. 12. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов $VN_{1.66}$:

линии — расчет по УРС: сплошная — $\rho_{00} = 3.74$ г/см³ ($\rho_0 = 5.05$ г/см³), штриховая — $\rho_{00} = 3.74$ г/см³ ($\rho_0 = 4.8$ г/см³); точки — эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 3.68 \div 3.79$ г/см³)

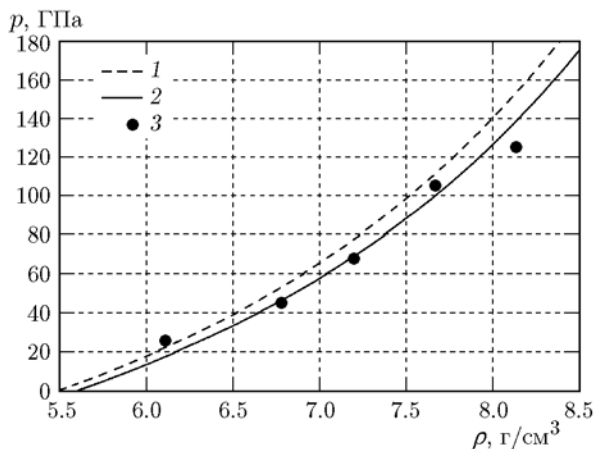


Рис. 11. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов $VN_{0.78}$:

линии — расчет по УРС: сплошная — $\rho_{00} = 4.65$ г/см³ ($\rho_0 = 5.60$ г/см³), штриховая — $\rho_{00} = 4.65$ г/см³ ($\rho_0 = 5.49$ г/см³); точки — эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 4.62 \div 4.71$ г/см³)

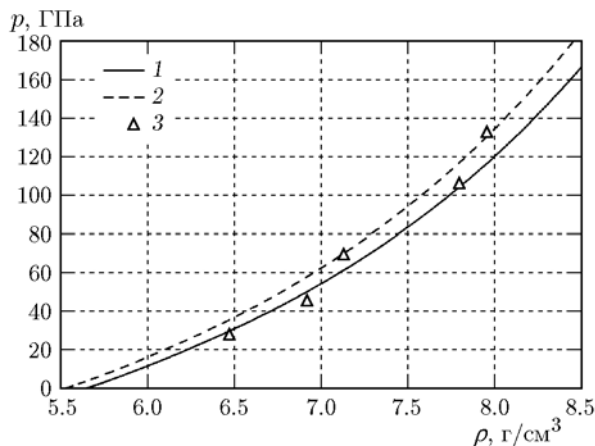


Рис. 13. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов $VD_{0.84}$:

линии — расчет по УРС: сплошная — $\rho_{00} = 4.75$ г/см³ ($\rho_0 = 5.65$ г/см³), штриховая — $\rho_{00} = 4.75$ г/см³ ($\rho_0 = 5.53$ г/см³); точки — эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 4.67 \div 4.78$ г/см³)

ведены также результаты расчетов по УРС ударных адиабат исследованных соединений. В расчетах использовалось УРС, разработанное для соединения $VN_{0.5}$. При этом в УРС вводилась начальная кристаллическая плотность при нормальных условиях ρ_0 , определенная для каждого из соединений $VN_{0.78}$, $VN_{1.66}$, $VD_{0.84}$, $VD_{1.8}$. Расчеты ударных адиабат этих соединений выполнены при значениях ρ_0 , определенных двумя способами.

Первый способ — определение ρ_0 по формуле (1), аппроксимирующей данные, представленные на рис. 1. Расчеты ударных адиа-

бат с таким значением ρ_0 показаны на рис. 11–14 штриховыми линиями. Видно, что для всех четырех соединений рассчитанные ударные адиабаты систематически отклоняются от экспериментальных данных. Второй способ — определение ρ_0 из описания экспериментальных данных. Результаты расчетов с таким ρ_0 на рис. 11–14 показаны сплошными линиями.

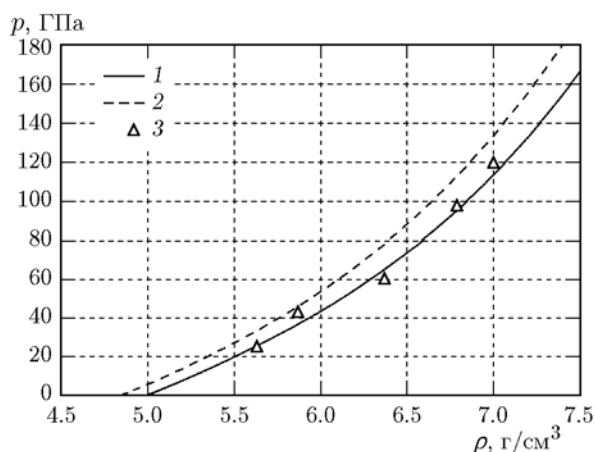


Рис. 14. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов $VD_{1.8}$:

линии — расчет по УРС: сплошная — $\rho_{00} = 4.04 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5.0 \text{ г/см}^3$), штриховая — $\rho_{00} = 4.04 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 4.85 \text{ г/см}^3$); точки — эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 4.03 \div 4.06 \text{ г/см}^3$)

Значения ρ_0 , рассчитанные первым и вторым способами, приведены в подписях к рисункам и в таблице.

В расчетах с плотностью ρ_0 , определенной по формуле (1), наибольшее отклонение от эксперимента наблюдается для соединений с высокими значениями n : $VH_{1.66}$ и $VD_{1.8}$ и несколько меньше для $VH_{0.78}$ и $VD_{0.84}$. Следует отметить, что данные о плотности соединения (см. рис. 1) отсутствуют в диапазоне $n = 0.9 \div 1.9$, а в диапазоне $n = 0.8 \div 0.9$ они требуют уточнения, поскольку не позволяют выявить характер изменения зависимости $\rho_0(n)$.

Описание представленных на рис. 11–14 экспериментальных данных расчетами по УРС со значениями ρ_0 , отличающимися от значений, следующих из зависимости (1), может указывать на некорректность этой зависимости в диапазоне $n = 0.8 \div 1.9$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием генераторов ударных волн плоской геометрии в диапазоне давления $20 \div 140$ ГПа получены экспериментальные данные по кинематическим и термодинамическим параметрам ударных волн в образцах гидридов $VH_{0.51}$, $VH_{0.78}$, $VH_{1.66}$ и дейтеридов $VD_{0.51}$, $VD_{0.84}$, $VD_{1.8}$ ванадия с различным содержанием изотопов водорода в соединениях.

На основе модельных соотношений, экспе-

риментальных и расчетных данных о термодинамических свойствах гидридов и дейтеридов ванадия разработано уравнение состояния для этих соединений.

Сравнение расчетов по уравнению состояния с экспериментальными и расчетными данными показывает, что для соединений VH_n и VD_n с отношением числа атомов изотопа водорода к атомам ванадия $n \approx 0.5$ уравнение состояния хорошо описывает как результаты экспериментов и расчетов, полученные в данной работе, так и аналогичные данные из других источников. Незначительный объем данных, характеризующих свойства соединений VH_n и VD_n с $n \approx 0.9 \div 2$, не позволяет уверенно определить параметры уравнения состояния и объективно оценить точность описания свойств этих соединений уравнением состояния. Заметно упростить решение этой задачи позволит получение данных по кристаллической плотности соединений с $n \approx 0.9 \div 2$ при нормальных условиях и данных, характеризующих положение ударных адиабат сплошных (непористых) образцов этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fukizawa A., Fukai Y., Watanabe K. Effects of high pressure on the structure of $VH_{0.5}$ and $NbH_{0.75}$ // J. Phys. Soc. Japan. — 1983. — V. 52. — P. 2102–2107.
2. Syono Ya., Kusaba K., Fukuoka K., Fukai Y., Watanabe K. Shock compression of V_2H and V_2D to 135 GPa and anomalous decomposition behavior // Phys. Rev. B. — 1984. — V. 29. — P. 6520–6524.
3. Syono Y., Taguchi H., Fukai Y., Atou T., Kusaba K., Fukuoka K. Shock compression of $VH_{0.50}$, $NbH_{0.75}$ and $TaH_{0.50}$: A comparative study // AIP Conf. Proc. — 1994. — V. 309. — P. 861–864.
4. Трунин Р. Ф., Жерноклетов М. В., Кузнецов Н. Ф., Сутулов Ю. Н. Ударное сжатие гидридов металлов // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. — 1987. — № 11. — С. 65–72.
5. Ларин В. Н. Гипотеза изначально гидридной Земли. — М.: Недра, 1980. — С. 35–41.
6. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Synthesis of the dihydride phase of vanadium // J. Alloys and Compounds. — 2005. — V. 404–406. — P. 35–37.
7. Грязнов В. К., Жерноклетов М. В., Иосилевский И. Л., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф., Трусов Л. И., Фортов В. Е. Ударно-волновое сжатие сильнонеидеальной плазмы металлов и ее термодинамика // Журн. эксперим. и теор. физики. — 1998. — Т. 114, вып. 4 (10). — С. 1242–1265.

8. **Asano H., Hirabayashi M.** Low-temperature phase transition near V_3H_2 // *Phys. Stat. Sol. A.* — 1973. — V. 16. — P. 69–72.
9. **Maeland A. J., Gibb T. R. P., Jr., Schumacher D. P.** A Novel hydride of vanadium // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1961. — V. 83. — P. 3728–3729.
10. **Maeland A. J.** Investigation of the vanadium-hydrogen system by X-ray diffractilon techniques // *J. Phys. Chem.* — 1964. — V. 68, N 8. — P. 2197–2200.
11. **Reilly J. J., Wiswall R. H., Jr.** The higher hydrides of vanadium and niobium // *Inorg. Chem.* — 1970. — V. 9, N 7. — P. 1678–1682.
12. **Asano H., Hirabayashi M.** Interstitial superstructures of vanadium deuterides // *Phys. Stat. Sol. A.* — 1973. — V. 15. — P. 267–279.
13. **Goncharenko I. N., Glazkov V. P., Irodova A. V., Lavrova O. A., Somenkov V. A.** Compressibility of dihydrides of transition metals // *J. Alloys and Compounds.* — 1992. — V. 179. — P. 253–257.
14. **Падурец Л. Н., Чертков А. А., Михеева В. И.** Синтез и некоторые свойства гидридов ванадия и ниобия // *Журн. неорг. химии.* — 1977. — Т. 22, вып. 6. — С. 1717–1719.
15. **Hardcastle K. I., Gibb T. R. P., Jr.** An X-ray diffraction investigation of the vanadium-deuterium system // *J. Phys. Chem.* — 1979. — V. 76, N 6. — P. 927–930.
16. **Weymann K., Muller H.** Deuterides of Nb—Ta, Nb—V and Ta—V solid solutions // *J. Less-Common Metals.* — 1986. — V. 119. — P. 127–139.
17. **Гордеев Д. Г., Гударенко Л. Ф., Каякин А. А., Куделькин В. Г.** Модель уравнения состояния металлов с эффективным учетом ионизации. Уравнения состояния Ta, W, Al, Be // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 106–120.
18. **Каякин А. А., Гударенко Л. Ф., Гордеев Д. Г.** Уравнение состояния соединений изотопов лития с изотопами водорода // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 109–122.
19. **Asano H., Abe Y., Hirabayashi M.** A calorimetric study of the phase transformation of vanadium hydrides $VH_{0.06}$ – $VH_{0.77}$ // *Acta Metallurg.* — 1976. — V. 9. — P. 49–58.
20. **Asano H., Hirabayashi M.** Low-temperature phase transition near V_3H_2 // *Phys. Stat. Sol.* — 1973. — V. 16. — P. 69–72.
21. **Savrasov S. Yu., Savrasov D. Yu.** Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 46, N 19. — P. 12181–12195.
22. **Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K.** Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1994. — V. 49. — P. 16223–16234.
23. **Vosko S. H., Wilk L., Nusair M.** Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation: a critical analysis // *Can. J. Phys.* — 1980. — V. 58, N 8. — P. 1200–1211.
24. **Perdew J. P., Burke K., Wang Y.** Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // *Phys. Rev. B.* — 1996. — V. 54. — P. 16533–16539.
25. **Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В.** Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии. — М., 1975. — (Препр. / РАН. ИПМ; № 35).
26. **Копышев В. П.** О термодинамике ядер одноатомного вещества. — М., 1978. — (Препр. / РАН. ИПМ; № 59).
27. **Ding Y., Ahuja R., Shu J., Chow P., Luo W., Mao H.** Structural phase transition of vanadium at 69 GPa // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — V. 98. — P. 085502.
28. **Nakamoto Y., Takemura K., Ishizuka M., Shimizu K., Kikegawa T.** Equation of state for vanadium under hydrostatic conditions // *Joint 20th AIRAPT — 43th EHPRG*, June 27–July 1, 2005, Karlsruhe, Germany.

Поступила в редакцию 4/VII 2016 г.