

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

Приведены результаты экспериментов по исследованию в диапазоне давлений от 20 до 140 ГПа ударного сжатия образцов дейтеридов и гидридов ванадия следующих составов: $VX_{0,51}$; $VX_{0,7-0,9}$ и $VX_{\geq 1,6}$, где X – это H или D. Описана технология синтеза образцов с использованием электролитического ванадия с содержанием основного вещества не менее 99,7 %. Эксперименты по определению ударных адиабат дейтеридов и гидридов ванадия выполнены с использованием известного метода 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 Грюнрайзена ионов и электронов являются функциями плотности и температуры. При низких температурах теплоемкость меняется в соответствии с теорией Дебая. Учитывается снятие вырождения электронного газа при повышении температуры. Эффективно учитывается влияние процессов ионизации на термодинамические функции.

Введение

Изучение свойств соединений металлов с изотопами водорода (в дальнейшем в тексте будем также использовать сокращенные названия этих веществ – М-Н и гидриды металла) представляет большой интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований [1–4]. Некоторые из металлов, например переходные (с незаполненными d оболочками), могут

поглощать водород в достаточно широком диапазоне изменения его концентраций. В М-Н соединениях атомы Н 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 соединений М-Н d металлов.

Для М-Н соединений выполнено много экспериментов с применением высоких давлений, с целями синтеза новых металлических гидридов, которые не формируются в обычных условиях, и для изучения их термодинамических свойств в широком диапазоне изменения плотности, давления, энергии. Кроме того, результаты подобных экспериментов могут также давать важную информацию о природе атомных и электронных состояний водорода в металлах.

Исследование сжимаемости статическими давлениями с использованием алмазной наковальни показало практически одинаковые отношения «объем–давление» для $VH_{0,5}$ и V до 60 ГПа [1]. Полученные результаты были качественно объяснены формированием ковалентных связей между атомами Н и М, сопоставимыми по силе со связями между атомами М. Представленные в работе [2] результаты ударно-волновых экспериментов по сжатию $VH_{0,50}$ и $VD_{0,50}$ до 135 ГПа подтвердили совпадение кривых сжимаемости ванадия и его гидридов. Аналогичные результаты получены в работе [3] в экспериментах с образцами $NbH_{0,75}$ и $TaH_{0,50}$ при их ударно-волновом сжатии давлениями до 148 и 216 ГПа соответственно. Сжимаемость гидридов этих металлов оказалась сравнимой со сжимаемостью металлов, что подтверждает выводы, сделанные в работе [1].

В РФЯЦ-ВНИИЭФ проведены исследования ударного сжатия гидридов кальция, магния, титана, ванадия, циркония и тантала [4], по результатам которых сделан вывод, 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, для надежного определения закономерностей сжатия гидридов металлов подчеркнута необходимость проведения экспериментов с составами, имеющими разное содержание водорода.

Экспериментальные исследования свойств соединений металлов с водородом необходимы, в частности, для построения достаточно точных уравнений состояния, предназначенных для использования в расчетах работы создаваемых термоядерных установок. Результаты таких экспериментальных исследований при высоких давлениях необходимы также для верификации теоретических методов расчета теплофизических свойств соединений металл–водород.

Технология изготовления образцов

Для приготовления соединений 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 $P \sim 0,13$ Па) в течение двух часов при температуре 950 К. После завершения процесса активации металла осуществлялась подача газов, печь отключалась и ванадий поглощал водород или дейтерий в процессе остывания до комнатной температуры.

Для проведения экспериментов по ударному сжатию предполагалось получить гидриды и дейтериды ванадия с содержанием изотопов водорода, соответствующих составам $VX_{0,5-0,6}$;

$VX_{0,7-0,9}$ 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 и контролем количества поглощенного газа по изменению давления в емкости. Газ в этой емкости предварительно был очищен путем диффузии через палладиевую мембрану. Давление, необходимое для синтеза дигидридной фазы ванадия состава $VX_{\geq 1,6}$, создавалось с помощью термодесорбционного источника водорода на основе гидрида (дейтерида) ванадия. Более подробно использовавшаяся технология синтеза описана в работе [6].

После синтеза куски каждого гидрида измельчались и путем растирания в фарфоровой ступке превращались в порошок. Далее проводился анализ содержания изотопов водорода в гидридах и дейтеридов ванадия. Погрешность определения отношения числа атомов изотопа водорода к числу атомов ванадия в образцах составляла $\sim 1,8\%$. В результате анализа определено, 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. Диаметр таблеток 12 мм, толщина 3–4 мм. Полученные таблетки имели плотность $\rho_{00} \sim 0,83\rho_0$.

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 ВВ разной мощности. По три таблетки гидридов разной плотности устанавливались на экраны (диски) из меди или железа, использовавшихся как вещество-эталон. В экранах создавались ударные волны при ударе по ним лайнерами, разгоняемыми продуктами взрыва. Скорости ударных волн измерялись электроконтактными датчиками, которые устанавливались на экране (регистрация момента входа ударной волны в образец) и торце образцов (регистрация момента выхода ударной волны из образца). Сигналы с электроконтактов регистрировались осциллографами. Параметры ударных волн в экранах определялись 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 указаны материалы экранов и значения массовых скоростей за фронтом ударных волн в них. В таблице приведены также результаты оценки кристаллической плотности ρ_0 исследованных в экспериментах соединений по зависимости, аппроксимирующей имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о кристаллической плотности (рис. 1) и оценки, полученные из условия описания приведенных в таблице экспериментальных данных (рис. 11–14).

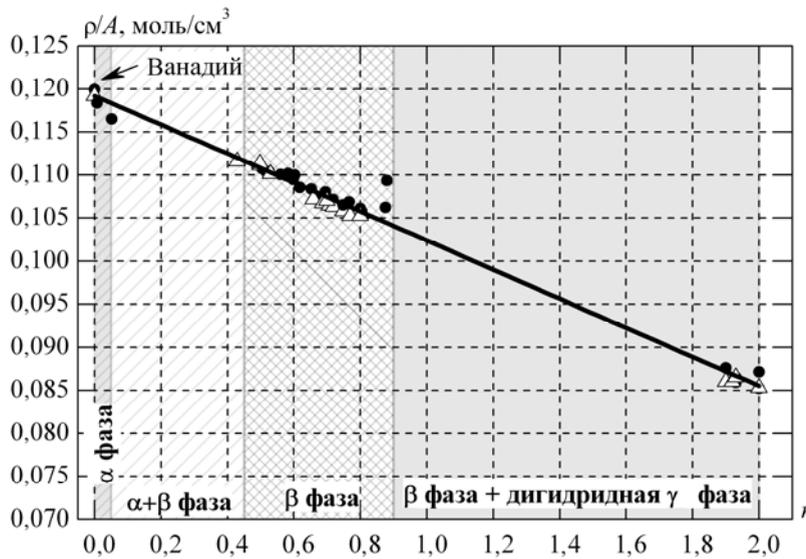


Рис. 1. Зависимости приведенной кристаллической плотности $\bar{\rho}$ гидридов и дейтеридов ванадия от атомно-го отношения n : маркеры – экспериментальные данные [1, 8–16]: Δ – данные для дейтеридов; \bullet – данные для гидридов. Линия – аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью. Показанные на оси n границы фазовых состояний взяты из [11] для соединения VH_n

Экспериментальные данные по исследованию ударной сжимаемости гидридов и дейтеридов ванадия и оценки их плотности при нормальных условиях

Экспериментальные данные							Плотность при нормальных условиях $\rho_0, \text{г/см}^3$			
эталон		образец	$\rho_{00}, \text{г/см}^3$	$U, \text{км/с}$	$D, \text{км/с}$	$P, \text{ГПа}$	$\rho, \text{г/см}^3$	аппроксимация (1)	описание экспериментов	
материал	$U, \text{км/с}$									
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

Экспериментальные данные							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	VN _{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		

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 измерений параметров решетки, полученные 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 соединения ванадия с водородом и дейтерием.

Из представленных на рис. 1 результатов экспериментальных исследований следует, что к настоящему времени практически отсутствуют данные о плотности соединений VX_n в диапазонах n , где соединение существует в виде смеси фаз ($\alpha + \beta$ фазы) и (β фаза + дигидридная γ фаза). Известны работы (см., например [10, 12]), в которых приводятся результаты измерений плотности каждой из двух фаз смеси. Но отсутствие данных о соотношении фаз в смеси не позволяет оценивать плотности смеси с использованием результатов этих измерений.

В данной работе для оценки приведенной плотности соединений VX_n в диапазоне $0 \leq n \leq 2$ использована аппроксимация показанных на рис. 1 данных линейной функцией, имеющей вид:

$$\rho_0/A = 0,1192 \text{ моль/см}^3 - n1,383 \cdot 10^{-2} \text{ моль/см}^3.$$

Оцененные по этой зависимости значения кристаллических плотностей при нормальных условиях образцов, исследованных в данной работе, приведены в таблице.

Для разработки уравнения состояния гидридов ванадия выбрана полуэмпирическая модель уравнения состояния металлов, описание которой дано в работе [17], где возможности данной модели продемонстрированы на примере разработки уравнений состояния W, Ta, Be, Al. Модифицированный вариант этой модели также использовался для создания уравнения состояния соединений изотопов лития с изотопами водорода [18]. Для своей области применимости уравнения состояния содержат относительно небольшое число свободных параметров, значительная часть которых имеет физический смысл.

К настоящему времени соединение VH с $n \sim 0,5$ наиболее исследовано. Для него известны данные по ударному сжатию сплошных образцов [2, 4], пористых образцов $\rho_{00} = 4,8 \text{ г/см}^3$, полученные в данной работе, данные [1] по сжатию при нормальной температуре и данные по изменению теплоемкости при постоянном давлении [19, 20]. 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 (МФП) по программе LMTART [21], реализующей полномощенциальный метод линейных маффин-тин орбиталей (FPLMTO). Расчеты выполнены для α (объемно-центрированная кубическая структура) и β (объемно-центрированная тетрагональная структура) фаз гидрида ванадия $VH_{0,5}$. В расчетах $3s$, $3p$, $3d$, $4s$ электроны ванадия и $1s$ электрон водорода рассматривались как валентные, использовались три энергии хвостов для маффин-тин (MT) орбиталей в области вне MT 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 расчетов по модели Томаса – Ферми с поправками Киржница, Калиткина [25] с учетом ядер по [26] (модель ТФПК) в приближении гетерогенной смеси. В модели гетерогенной смеси (смеси ванадия и водорода) плотность при постоянном давлении P и температуре T опре-

деляется 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

компонент смеси при давлении P и температуре T . Расчеты термодинамических функций (ТДФ) V и H проводились по модели ТФПК.

Расчеты термодинамических свойств соединений ванадия с изотопами водорода других составов проводились по уравнению состояния для $VH_{0,5}$ с корректировкой плотности при нормальных условиях. Использовалось предположение, подтверждаемое данными работы [1, 2], что сжимаемость соединений ванадия с изотопами водорода разных составов примерно одинакова.

Сравнение расчетов по уравнению состояния с экспериментальными данными

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

На рис. 2 приведены зависимости разности скорости фронта ударной волны и массовой скорости ($D-U$) от массовой скорости U для сплошного ($\rho_0 = 5,71 \text{ г/см}^3$) и пористого ($\rho_{00} = 4,8 \text{ г/см}^3$) $VH_{0,5}$, рассчитанные УРС данной работы. Там же приведены результаты экспериментов, полученные в данной работе (см. таблицу) и приведенные в работах [2, 4] для $VH_{0,5}$ и $VD_{0,5}$. В пределах разброса не наблюдаются отличия между экспериментальными данными для $VH_{0,5}$ и $VD_{0,5}$. Эти же данные, дополненные расчетами нормальной изотермы, в координатах давление–плотность приведены на рис. 3. В целом, все экспериментальные данные согласуются между собой и хорошо описываются расчетами по УРС.

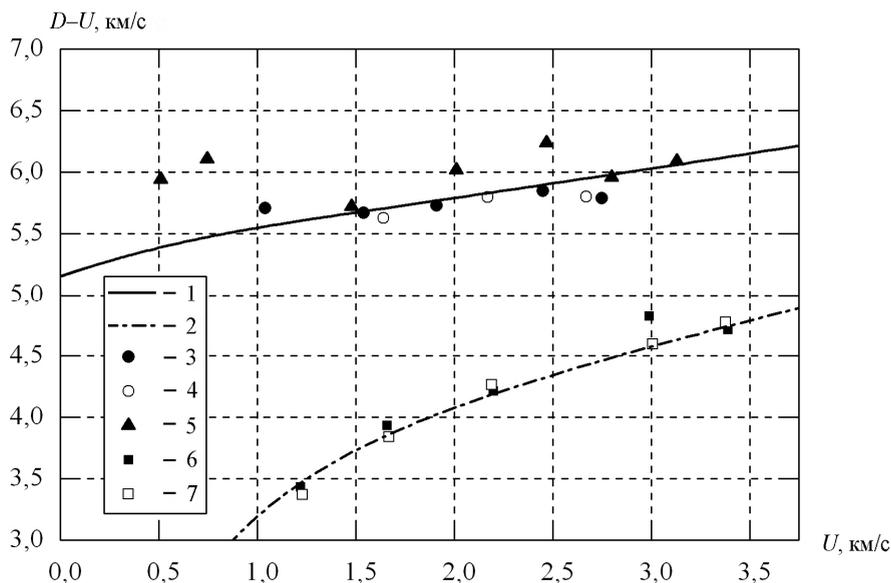


Рис. 2. Зависимость разности скорости фронта ударной волны и массовой скорости от массовой скорости для сплошных и пористых образцов гидридов $VH_{0,5}$ и дейтеридов ванадия $VD_{0,5}$: расчет по УРС для $VH_{0,5}$: 1 – $\rho_0 = 5,71 \text{ г/см}^3$; 2 – $\rho_{00} = 4,8 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5,71 \text{ г/см}^3$). Экспериментальные данные: 3 – $VH_{0,5}$ [2], $\rho_0 = 5,71$; 4 – $VD_{0,5}$ [2], $\rho_0 = 5,77 \text{ г/см}^3$; 5 – $VH_{0,54}$ [4] $\rho_0 = 5,64 \text{ г/см}^3$; 6 – $VH_{0,51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4,54 - 4,83 \text{ г/см}^3$; 7 – $VD_{0,51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4,63 - 4,92 \text{ г/см}^3$

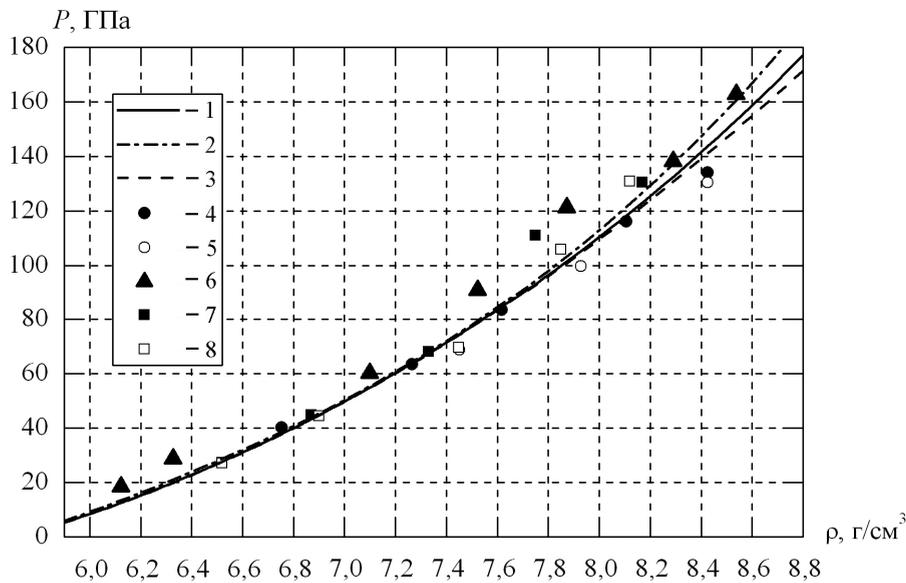


Рис. 3. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате сплошных и пористых образцов $VN_{0,5}$ и $VD_{0,5}$: расчет по УРС для $VN_{0,5}$: 1 – $\rho_{00} = 5,71 \text{ г/см}^3$; 2 – $\rho_{00} = 4,8 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5,71 \text{ г/см}^3$); 3 – изотерма $T = 293 \text{ К}$. Экспериментальные данные: 4 – $VN_{0,5}$ [2], $\rho_0 = 5,71 \text{ г/см}^3$; 5 – $VD_{0,5}$ [2], $\rho_0 = 5,77 \text{ г/см}^3$; 6 – $VN_{0,54}$ [4], $\rho_0 = 5,64 \text{ г/см}^3$; 7 – $VN_{0,51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4,54\text{--}4,83 \text{ г/см}^3$; 8 – $VD_{0,51}$ (данная работа), $\rho_{00} = 4,63\text{--}4,92 \text{ г/см}^3$

На рис. 4 в координатах давление–плотность показаны ударные адиабаты сплошного и пористого $VN_{0,5}$ ($\rho_{00} = 1 \text{ г/см}^3$; $\rho_{00} = 2,5 \text{ г/см}^3$; $\rho_{00} = 4,8 \text{ г/см}^3$), рассчитанные по УРС данной работы и модели ТФПК [25, 26]. При давлениях выше $\sim 200 \text{ Мбар}$ наблюдается хорошее согласие расчетов по УРС и модели ТФПК.

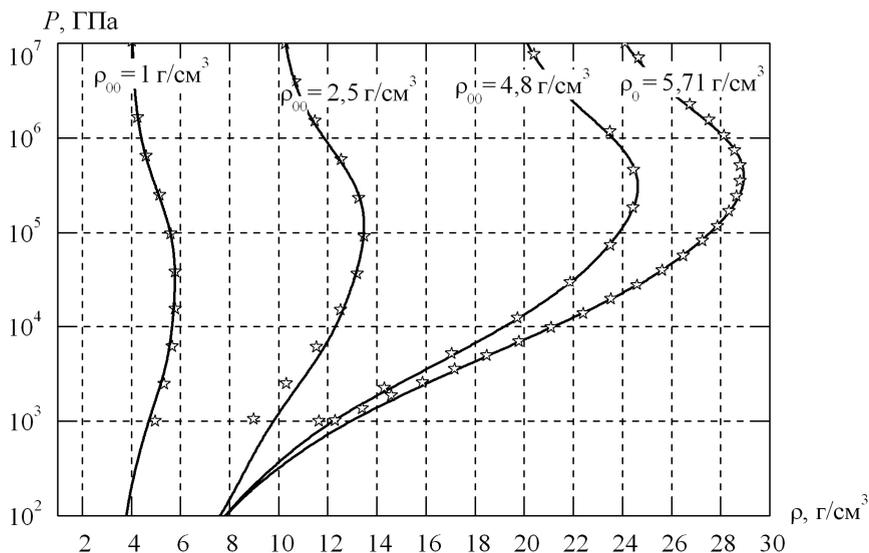


Рис. 4. Зависимости давления от плотности на ударной адиабате сплошных и пористых образцов $VN_{0,5}$: сплошные линии – расчет по УРС; маркеры – модель ТФПК (гетерогенная смесь)

На рис. 5 показаны зависимости давления от плотности для $\text{VN}_{0,5}$, рассчитанные на изотермах $T = 0 \text{ K}$: по УРС данной работы; МФП для β фазы; по модели гетерогенной смеси для компонент, рассчитанных по модели ТФП [25]. При разработке УРС использовались расчеты МФП для β фазы до 1000 ГПа, а при более высоких давлениях ($P > 10000 \text{ ГПа}$) – расчеты по модели смеси.

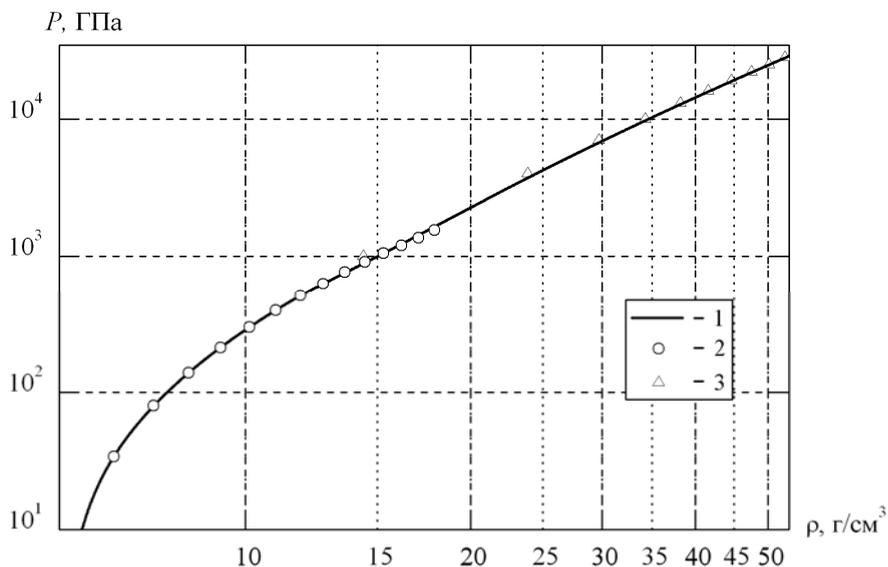


Рис. 5. Зависимости давления от плотности $\text{VN}_{0,5}$ на изотерме $T = 0 \text{ K}$; расчет: 1 – УРС данной работы; 2 – МФП β фазы; 3 – ТФП, гетерогенная смесь H и V

На рис. 6 приведены температуры на ударных адиабатах для сплошного ($\rho_0 = 5,71 \text{ г/см}^3$) и пористого ($\rho_{00} = 4,8 \text{ г/см}^3$) $\text{VN}_{0,5}$, рассчитанные с использованием УРС данной работы.

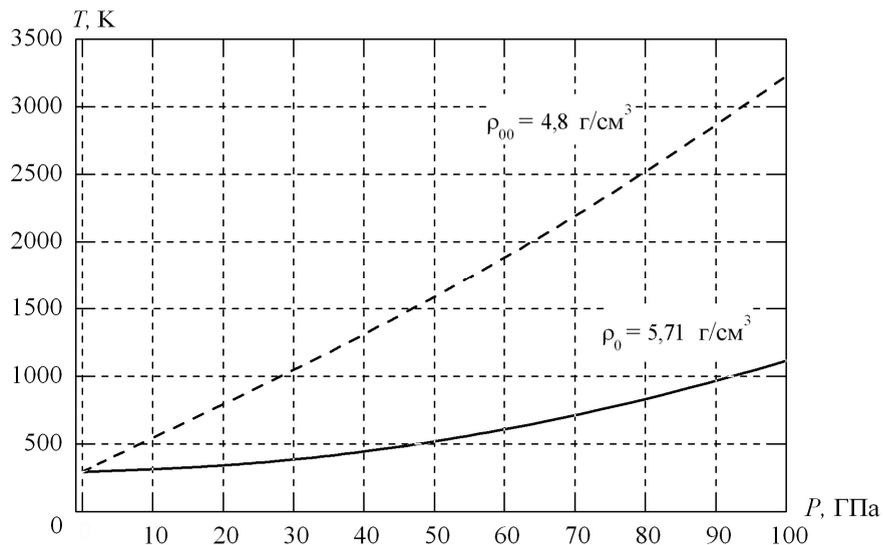


Рис. 6. Зависимости температуры от давления на ударной адиабате $\text{VN}_{0,5}$; расчет по УРС ударных адиабат, линии: сплошная – сплошной образец; пунктирная – пористый образец

На рис. 7 приведены экспериментальные данные по изобарической теплоемкости C_p при нормальном давлении [19, 20], а также расчет по УРС данной работы. Как видно из рисунка, модель не описывает рост изобарической теплоемкости в диапазоне температур от 300 до 500 К. Тем не менее, в целом, расчет удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

На рис. 8 приведены рассчитанные по УРС данной работы зависимости изохорических теплоемкостей $VH_{0.5}$ от температуры на изохорах $\rho = 0,01 \rho_0$; $0,1 \rho_0$, ρ_0 , $10 \rho_0$, $100 \rho_0$ в сравнении с расчетами по модели ТФПК [25, 26]. В расчетах по ТФПК $VH_{0.5}$ рассматривался как гетерогенная смесь ванадия и водорода. Расчеты по УРС согласуются с расчетами по модели ТФПК в области ее применимости.

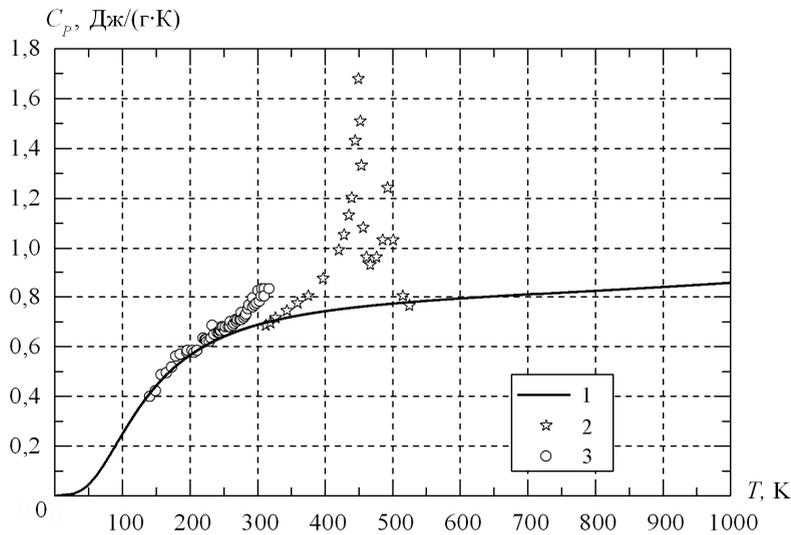


Рис. 7. Зависимости удельной изобарической теплоемкости гидрида ванадия от температуры при нормальном давлении $VH_{0.5}$. Расчет по УРС – 1. Эксперимент: 2 – [19]; 3 – [20]

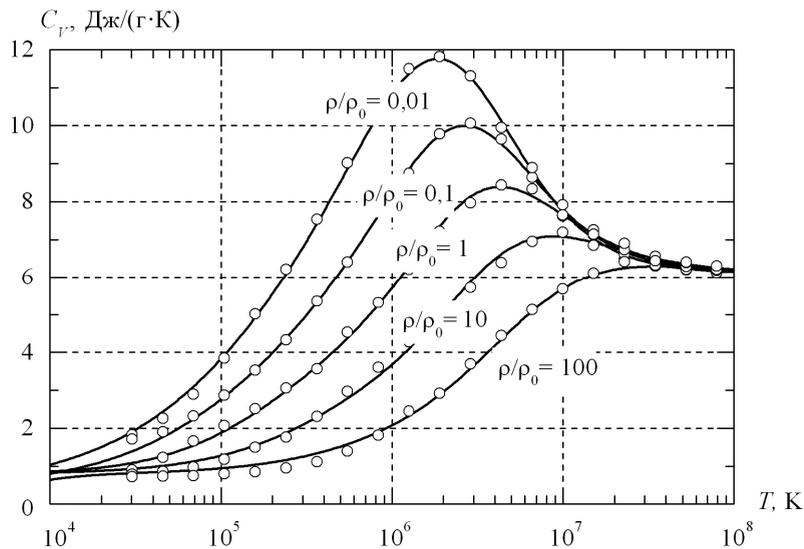


Рис. 8. Зависимость изохорической теплоемкости $VH_{0.5}$ от температуры на изохорах ($\rho/\rho_0 = 0,01$; $0,1$; 1 ; 10 ; 100). Расчет: линии – по УРС; маркеры – модель ТФПК [25, 26]

На рис. 9 в координатах давление–плотность показаны экспериментальные данные для нормальных изотерм $VH_{0,5}$ [1], $VD_{1,9}$ [13] и положение нормальных изотерм, рассчитанных с использованием уравнения состояния данной работы. На этом же рисунке приведена нулевая ($T = 0$ К) изотерма, рассчитанная МФП для β фазы $VH_{0,5}$. Следует отметить, что наблюдается противоречие между результатами экспериментов, полученных на ударных адиабатах данной работы $VH_{0,5}$, работ [2, 4] и нормальной изотермой из [1]. Давление на экспериментальной нормальной изотерме $VH_{0,5}$ 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 экспериментальными данными о положении изотермы, приведенными в работах [27, 28], показывает, что в области давлений 30–60 ГПа давление на изотерме ванадия по данным [1] больше примерно на 14 % (рис. 10). Таким образом, можно предположить, что в [1] и давление на изотерме $VH_{0,5}$ в этой области завышено также на 14 %. На рис. 9 показано, что изотерма $VH_{0,5}$ [1] с уменьшенным на 14 % давлением хорошо согласуется как с расчетами МФП для β фазы, так и с расчетами по УРС данной работы. Расчет по УРС данной работы изотермы $VD_{1,9}$ (с нормальной плотностью $\rho_0 = 4,707$ г/см³) хорошо согласуется с экспериментальными данными [13].

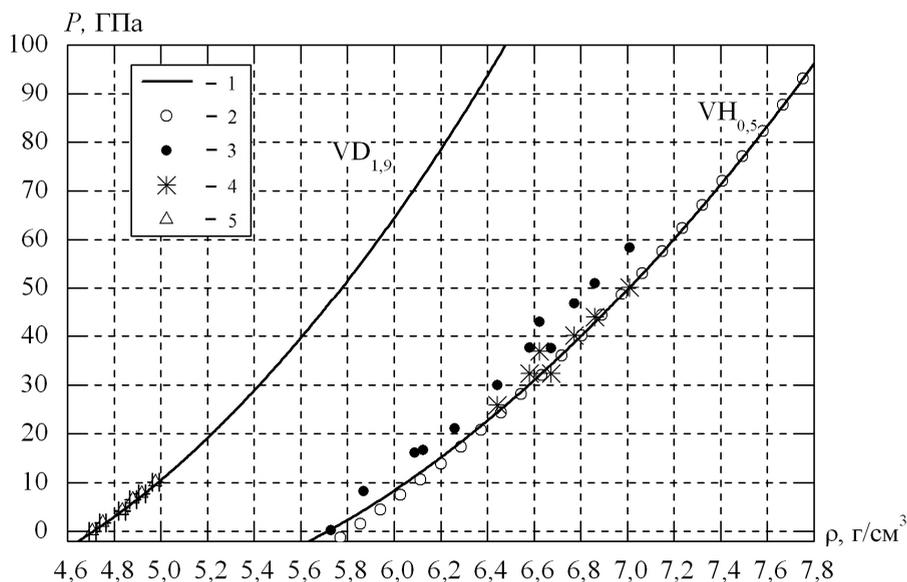


Рис. 9. Зависимости давления от плотности на изотермах $T = 0$ и 293 К для гидрида $VH_{0,5}$ и дейтерида $VD_{1,9}$ ванадия. Расчет: 1 – по УРС ($T = 293$ К); 2 – МФП β фаза ($T = 0$). Эксперимент, β фаза ($T = 293$ К) $VH_{0,5}$: 3 – данные [1]; 4 – данные [1] с давлением, уменьшенным на 14 %; 5 – эксперимент для $VD_{1,9}$ [13]

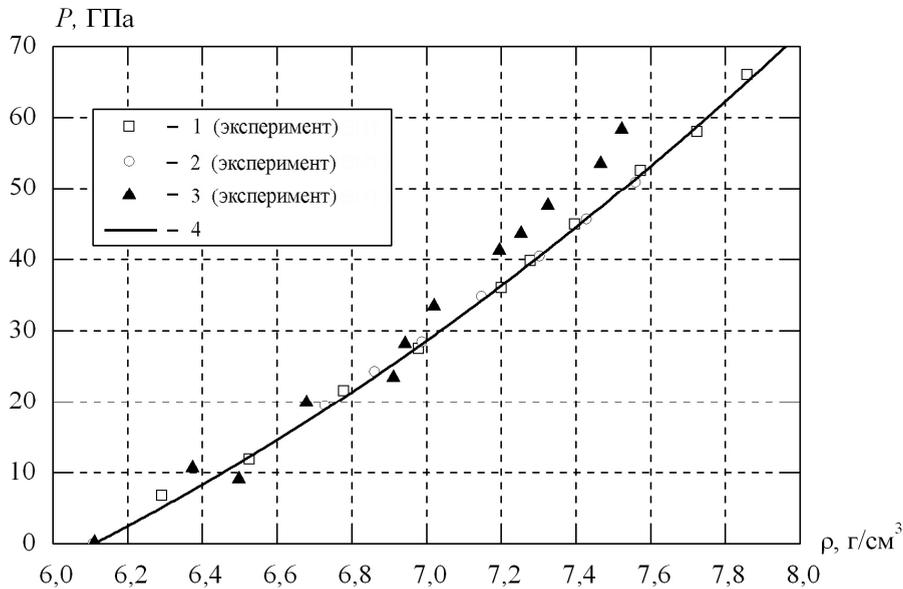


Рис. 10. Зависимости давления от плотности на изотерме $T = 293$ К ванадия: эксперимент: 1 – [27]; 2 – [28]; 3 – [1]. Расчет по УРС – 4

На рис. 11–14 в координатах давление–плотность показаны экспериментальные данные по исследованию ударной сжимаемости пористых образцов $\text{VH}_{0,78}$; $\text{VH}_{1,66}$; $\text{VD}_{0,84}$ и $\text{VD}_{1,8}$, полученные в данной работе. Для сравнения на рисунках также приведены расчеты по УРС ударных адиабат исследованных соединений. Расчеты выполнены с использованием УРС, разработанного для соединения $\text{VH}_{0,5}$. При этом в УРС вводилась начальная кристаллическая плотность при нормальных условиях ρ_0 , определенная для каждого из соединений: $\text{VH}_{0,78}$; $\text{VH}_{1,66}$; $\text{VD}_{0,84}$; $\text{VD}_{1,8}$. Расчеты ударных адиабат этих соединений выполнены с ρ_0 , определенными двумя способами. Первый – определение ρ_0 по формуле (1), аппроксимирующей данные, представленные на рис. 1. Расчеты ударных адиабат с определенными таким способом ρ_0 показаны на рис. 11–14 пунктирными линиями. Видно, что для всех четырех соединений рассчитанные ударные адиабаты систематически отклоняются от экспериментальных данных. Второй способ – ρ_0 определено из условия описания экспериментальных данных. Результаты расчетов с таким ρ_0 на рис. 11–14 показаны сплошными линиями. Значения ρ_0 , рассчитанные по первому и второму способам, приведены в подписях к рисункам и в таблице.

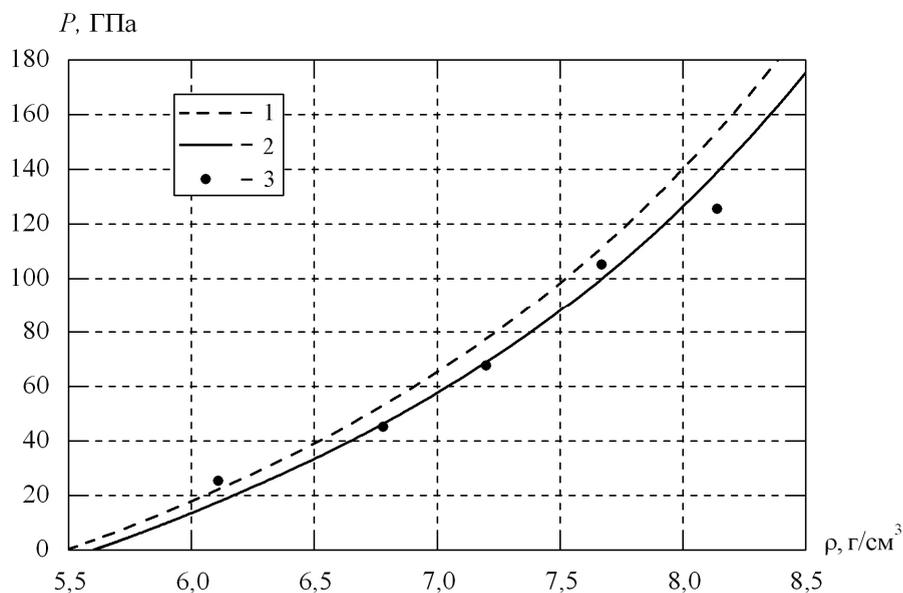


Рис. 11. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов гидридов ванадия $VN_{0,78}$. Расчет по УРС, линии: сплошная – $\rho_{00} = 4,65 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5,60 \text{ г/см}^3$); пунктирная – $\rho_{00} = 4,65 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5,49 \text{ г/см}^3$). Эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 4,62\text{--}4,71 \text{ г/см}^3$) – маркеры

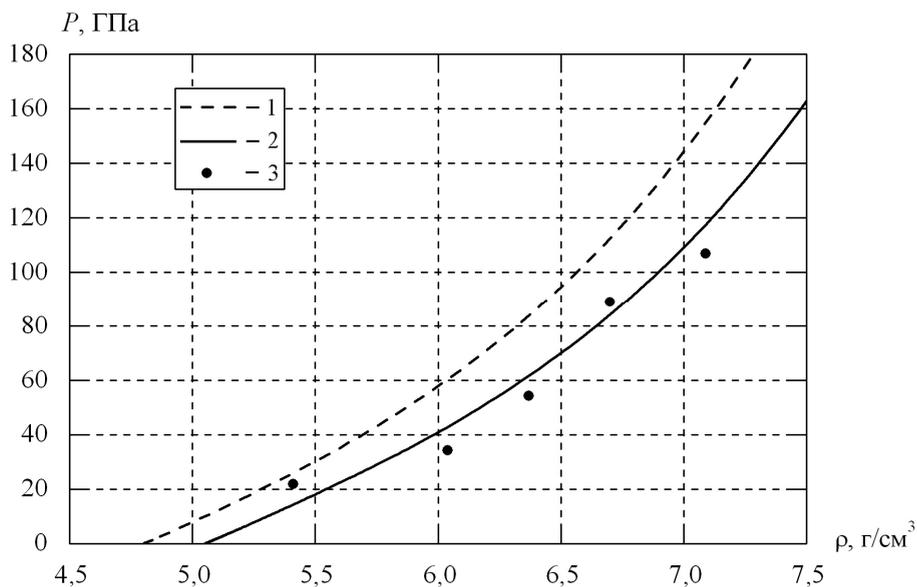


Рис. 12. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов гидридов ванадия $VN_{1,66}$. Расчет по УРС, линии: сплошная – $\rho_{00} = 3,74 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 5,05 \text{ г/см}^3$); пунктирная – $\rho_{00} = 3,74 \text{ г/см}^3$ ($\rho_0 = 4,8 \text{ г/см}^3$). Эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 3,68\text{--}3,79 \text{ г/см}^3$)

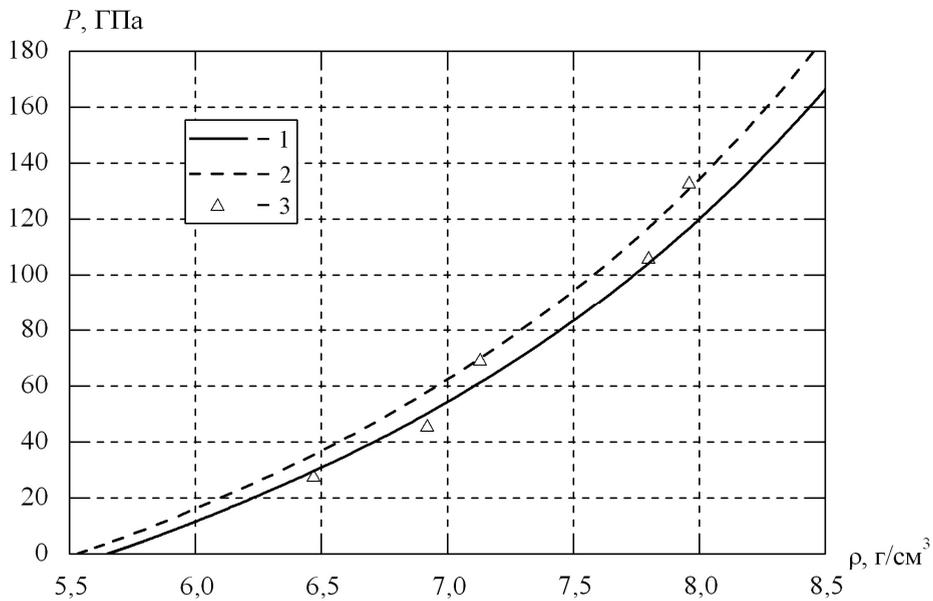


Рис. 13. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов дейтеридов ванадия $VD_{0.84}$. Расчет по УРС, линии: сплошная – $\rho_{00} = 4,75$ г/см³ ($\rho_0 = 5,65$ г/см³); пунктирная – $\rho_{00} = 4,75$ г/см³ ($\rho_0 = 5,53$ г/см³). Эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 4,67-4,78$ г/см³) – маркеры

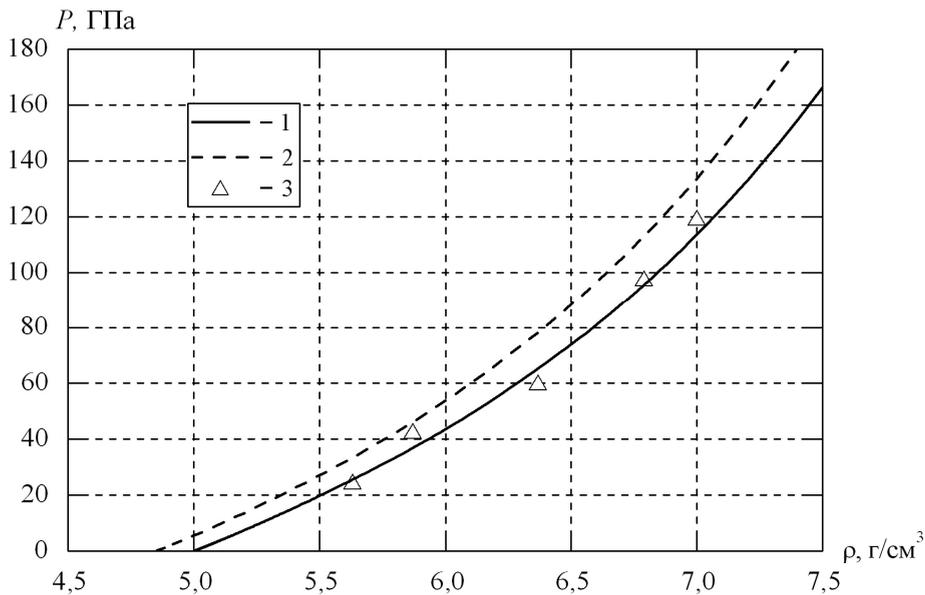


Рис. 14. Зависимость давления от плотности на ударной адиабате пористых образцов дейтеридов ванадия $VD_{1.8}$. Расчет по УРС, линии: сплошная – $\rho_{00} = 4,04$ г/см³ ($\rho_0 = 5,0$ г/см³); пунктирная – $\rho_{00} = 4,04$ г/см³ ($\rho_0 = 4,85$ г/см³). Эксперимент, данная работа ($\rho_{00} = 4,03-4,06$ г/см³) – маркеры

В расчетах с ρ_0 , определенным по формуле (1), наибольшее отклонение расчета от эксперимента наблюдается для соединений с высоким n : $\text{VN}_{1,66}$ и $\text{VD}_{1,8}$ и несколько меньше для $\text{VN}_{0,78}$ $\text{VD}_{0,84}$. Следует отметить, что данные о плотности соединения (см. рис. 1) отсутствуют в диапазоне $n = 0,9-1,9$. А данные о плотности в диапазоне $n = 0,8-0,9$ требуют уточнения, так как 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 $n = 0,8-1,9$.

Заключение

С использованием генераторов ударных волн плоской геометрии в диапазоне давлений 20–140 ГПа получены экспериментальные данные по кинематическим и термодинамическим параметрам ударных волн в образцах гидридов $\text{VN}_{0,51}$; $\text{VN}_{0,78}$; $\text{VN}_{1,66}$ и дейтеридов $\text{VD}_{0,51}$; $\text{VD}_{0,84}$; $\text{VD}_{1,8}$ ванадия с различным содержанием изотопов водорода в соединениях.

На основе модельных соотношений, экспериментальных и расчетных данных о термодинамических свойствах гидридов и дейтеридов ванадия разработано УРС для этих соединений.

Сравнение расчетов по УРС с экспериментальными и расчетными данными показывает, что для соединений VN и VD с отношением числа атомов изотопа водорода к атомам ванадия $n \sim 0,5$ УРС хорошо описывает как эксперименты и расчеты, полученные в данной работе, так и аналогичные данные, приведенные в других источниках. Незначительный объем данных, характеризующих свойства соединений VN и VD с $n \sim 0,9-2$, не позволяет уверенно определить параметры УРС и провести объективную оценку точности описания свойств этих соединений УРС. Заметно упростить решение этой задачи позволит получение данных о кристаллической плотности соединений с $n \sim 0,9-2$ при нормальных условиях и данных, характеризующих положение ударных адиабат сплошных (не пористых) образцов этих соединений.

Список литературы

1. Fukizawa A., Fukai Y. Watanabe. Effects of High Pressure on the Structure of $\text{VN}_{0,5}$ and $\text{NbH}_{0,75}$ // J. of the Physical Society of Japan. 1983. Vol. 52. P. 2102–2107.
2. Syono Ya., Kusaba K., Fukuoka K. et al. Shock compression of V_2H and V_2D to 135 GPa and anomalous decompression behavior // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. P. 6520–6524.
3. Syono Y., Taguchi H., Fukai Y. et al. Shock compression of $\text{VN}_{0,50}$, $\text{NbH}_{0,75}$ and $\text{TaH}_{0,50}$: A comparative study // AIP Conf. Proc. 1994. Vol. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 404–406. P. 35–37.
7. Грязнов В. К., Жерноклетов М. В., Иосилевский И. Л. и др. Ударно-волновое сжатие сильнонеидеальной плазмы металлов и ее термодинамика // *Журнал экспериментальной и теоретической 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. Vol. 16. P. 69–72.
9. Maeland A. J., Gibb T. R. P. Jr., Schumacher D. P. A Novel hydride of vanadium // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. P. 3728–3729.
10. Maeland A. J., Investigation of the Vanadium-Hydrogen System by X-Ray Diffractilon Techniques // *Journal of Physical Chemistry*. 1964. Vol. 68. N 8. P. 2197–2200.
11. Reilly J. J., Wiswall R. H. Jr. The higher hydrides of vanadium and niobium // *Inorganic Chemistry*. 1970. Vol. 9, N 7. P. 1678–1682.
12. Asano H., Hirabayashi M. Interstitial superstructures of vanadium deuterides // *Phys. Stat. Sol. A*. 1973. Vol. 15. P. 267–279.
13. Goncharenko I. N., Glazkov V. P., Irodova A. V. et al. Compressibility of dihydrides of transition metals // *Journal of Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 179. P. 253–257.
14. Падурец Л. Н., Чертков А. А., Михеева В. И. Синтез и некоторые свойства гидридов ванадия и ниобия // *Журнал неорганической 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. of Physical Chemistry*. 1979. Vol. 76, N 6. P. 927–930.
16. Weymann K., Muller H. Deuterides of Nb-Ta, Nb-V and Ta-V solid solutions // *J. of the Less-Common Metals*. 1986. Vol. 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 // *ФГВ*. 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 // *ФГВ*. 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 Metallurgical*. 1976. Vol. 9. P. 49–58.
20. Asano H., Hirabayashi M. Low-Temperature Phase Transition near V_3H_2 // *Phys. Stat. Sol.* 1973. Vol. 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. Vol. 46, N 19. P. 12181–12195.
22. Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Ibid.* 1994. Vol. 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. Vol. 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. Vol. 54. P. 16533–16539.

25. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии: Препринт РАН. М.: ИПМ, № 35, 1975.

26. Копышев В. П. О термодинамике ядер одноатомного вещества: Препринт РАН. М.: ИПМ, № 59, 1978.

27. Ding Y., Ahuja R., Shu J. et al. Structural phase transition of vanadium at 69 GPa // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98. P. 085502.

28. Nakamoto Y., Takemura K., Ishizuka M. et al. Equation of State for Vanadium under Hydrostatic Conditions // Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, June 27–July 1, Karlsruhe, Germany, 2005.

Shock Compression of Vanadium Hydrides and Deuterides with Different Concentrations of Gas Atoms

A. N. Golubkov, L. F. Gudarenko, M. V. Zhernokletov, A. A. Kayakin, A. N. Shuikin

Presented the results of experimental studies of the shock compression of samples of vanadium deuterides and hydrides of the following compositions: $VX_{0,51}$, $VX_{0,7-0,9}$, and $VX_{\geq 1,6}$, where X is H or D. The experiments were carried out in the pressure range 20–140 GPa. The technology of synthesizing samples using electrolytic vanadium of not less than 99,7 % purity. The Hugoniot of vanadium deuterides and hydrides were determined using the well-known reflection method. The samples were compressed using shock-wave generators based on the use of explosive charges of different power. The obtained experimental data are described by an equation of state developed using a model in which the specific heats and Grüneisen ratios of ions and electrons are functions of density and temperature. At low temperature, the specific heat changes in accordance with the Debye theory. The removal of the degeneracy of the electron gas at higher temperatures is considered. The influence of ionization processes on the thermodynamic functions is effectively taken into account.