DOI: 10.11858/gywlxb.20240709

高温高压下 UH_3 结构稳定性及其冲击分解

王玉锋, 郝 龙, 吴凤超, 耿华运, 李 俊

(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 利用统计物理模型构建了 UH_3 晶体及其化学分解产物的状态方程, 通过比较 Gibbs 自由能获得了 UH_3 的高温高压相图, 并将其应用于疏松和密实 UH_3 冲击压缩性质研究中。结果表明: 等温压缩下, UH_3 晶体在压力约 74.0 GPa 时发生化学分解, 提高温度有助于化学分解的发生, 但压力对 UH_3 化学分解相边界的影响是非单调的; 冲击加载下, 密实 UH_3 在 35～50 GPa 压力范围内发生化学分解, 并且由于冲击分解伴随着明显的体积塌缩, 分解产物的雨贡纽曲线位于等温压缩线下方, 曲线位置关系反常; UH_3 的冲击分解压力随着疏松度的增大而减小, 当 UH_3 材料的初始疏松度为 1.5 时, 在化学分解转变压力范围内, UH_3 的分解产物比 UH_3 晶体更难压缩, 表现出类似大疏松度材料在冲击作用下的“反常膨胀”现象。研究结果丰富了对 UH_3 材料动态压缩特性的认识, 为锕系金属氢化物的高温高压物理化学性质研究提供了理论参考。

关键词: UH_3; 氢化物; 状态方程; 高温高压; 结构稳定性; 化学分解

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

UH_3 是目前已知的唯一能够在常温常压下稳定存在的铀氢化物[1]。当温度较低时, 铀氢化反应的主要产物为 α-UH_3; 当温度较高时, 亚稳定的 α-UH_3 逐渐转变为 β-UH_3[2]。UH_3 的化学性质十分活泼, 在空气中会发生剧烈的反应而自燃[3]。作为金属铀腐蚀的主要产物之一, UH_3 的物理化学性质和反应动力学行为对于核材料的镀层设计和存储十分重要[4]。近年来, 随着 LaH_{10}[5]、YH_9[6] 等富氢超导体的发现, 铀氢化物的高压物性研究也引起了关注。Kruglov 等[7] 利用第一性原理晶体结构预测方法, 计算了不超过 500 GPa 的压力范围内能够稳定存在的铀氢化物, 预测 UH_7 和 UH_8 可能具有超导电性, 并采用基于金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)装置的静高压实验方法研究了 UH_3 的等温压缩性质。Guigue 等[8] 采用激光加热 DAC 技术, 成功合成了 UH_7、UH_8 等富氢化物, 并研究了 UH_3、UH_7、UH_8 的等温压缩性质, 证实了 Kruglov 等的实验和理论结果。除此之外, Kývala 等[9] 采用 GGA+U 计算了 UH_3 的磁性、弹性系数、声子谱和拉曼谱等; Wang 等[10] 和 Liu 等[11] 也采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)对铀氢化物的高压稳定结构和物理性质进行了比较全面的计算和分析。

相比于静高压和第一性原理计算研究, 关于 UH_3 冲击压缩特性的实验或理论报道则比较欠缺, 当前仅有的 UH_3 雨贡纽实验数据来自 Marsh[12] 整理的美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(Los Alamos Scientific Laboratory, LASL)的雨贡纽数据集。比较 UH_3 的雨贡纽曲线与等温压缩线发现, UH_3 材料与一般金属材料的雨贡纽线及等温压缩线的位置关系恰好相反。这一现象暗示冲击压缩下 UH_3 常态晶体结构可能并不稳定。此外, Syono 等[13] 和 Taguchi 等[14] 研究了 V_2H/V_2D、$NbH_{0.75}$ 和 $TaH_{0.50}$ 的冲击压缩性质, 发现这些过渡金属氢化物的雨贡纽曲线与金属材料十分接近, 并报道了氢化物发生冲击分解的实验迹象。Golubkov 等[15–16] 报道了不同氢含量和疏松度的 VH_x、TiH_x 和 ZrH_x 的冲击压缩性质差异, 并通过构建唯象状态方程(equation of state, EOS)模型描述了这些氢化物的高温高压热力学性质。

* **收稿日期:** 2024-01-13; **修回日期:** 2024-03-19

基金项目: 冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室基金(2023JCJQLB05401, 6142A032020010)

作者简介: 王玉锋(1988—), 硕士, 助理研究员, 主要从事材料高压状态方程研究. E-mail: wyfeng01@126.com

通信作者: 耿华运(1976—), 博士, 研究员, 主要从事凝聚态物理研究. E-mail: s102genghy@caep.cn

当前关于铀氢化物的高压物性研究仍存在明显不足：(1) 静高压实验研究涉及的温度和压力范围仍比较有限，对高温下 UH_3 物理化学性质的关注不足；(2) UH_3 的动高压实验数据稀缺，已发表的实验结果缺少其他实验数据或理论验证；(3) 第一性原理计算方法主要关注 UH_3 基态的热力学性质以及零温下 U-H 体系可能存在的稳定结构，难以用于 UH_3 的冲击压缩性质分析，此外，由于涉及 f-电子关联效应和磁性等问题，第一性原理计算结果并不准确。有鉴于此，本研究以静高压实验和第一性原理计算结果为参考，采用基于统计物理的唯象建模方法，构建 UH_3 晶体及其化学分解产物的状态方程模型，在此基础上研究高温高压下 UH_3 晶体结构的稳定性及化学分解特性，以期为深入理解 UH_3 的动态压缩特性提供理论支持。

1　UH_3 状态方程建模方法

1.1　UH_3 晶体相状态方程建模

根据三项式状态方程理论，当忽略热电子激发对自由能的贡献时，UH_3 晶体的 Helmholtz 自由能可以表示为冷能与晶格热振动对体系自由能贡献之和，即

$$F(V,T)=E_{\mathrm{c}}(V)+F_{\mathrm{vib}}(V,T) \tag{1}$$

式中：V 为比容；T 为温度；E_{c} 为冷能；F 为 Helmholtz 自由能，下标“vib”表示晶格热振动的贡献。对于 UH_3 晶体而言，F_{vib} 可以表示为 9 支光学振动模与 3 支声学振动模的贡献之和[17−18]，采用 Debye 模型描述声学支的贡献，采用 Einstein 模型描述光学支的贡献，则

$$\begin{cases} F_{\mathrm{vib}}(V,T)=F_{\mathrm{op}}(V,T)+F_{\mathrm{ac}}(V,T) \\ F_{\mathrm{op}}(V,T)=3R_{\mathrm{m}}T\sum\limits_{j=1}^{3}\ln\left[1-\exp\left(-\dfrac{\Theta_{j\mathrm{E}}(V)}{T}\right)\right] \\ F_{\mathrm{ac}}(V,T)=\dfrac{9}{8}R_{\mathrm{m}}\Theta_{\mathrm{D}}(V)+R_{\mathrm{m}}T\left\{3\ln\left[1-\exp\left(-\dfrac{\Theta_{\mathrm{D}}(V)}{T}\right)\right]-D\left(\dfrac{\Theta_{\mathrm{D}}(V)}{T}\right)\right\} \\ D\left(\dfrac{\Theta_{\mathrm{D}}}{T}\right)=3\left(\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^{3}\int_{0}^{\Theta_{\mathrm{D}}/T}\dfrac{x^{3}\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x}-1} \end{cases} \tag{2}$$

式中：下标“op”和“ac”分别表示光学支和声学支；$R_{\mathrm{m}}=R/A$，其中 R 为理想气体常数，A 为 UH_3 的相对分子质量；Θ_{D} 表示由 3 支声学振动模确定的 Debye 特征温度；$\Theta_{j\mathrm{E}}(j=1, 2, 3)$表示由 9 支光学振动模确定的 3 个 Einstein 特征温度，为了简化计算，令 $\Theta_{j\mathrm{E}}=\Theta_{\mathrm{E}}(j=1, 2, 3)$。另一方面，为了进一步确定 $\Theta_{\mathrm{D}}(V)$ 和 $\Theta_{\mathrm{E}}(V)$ 的函数形式，还需要给出 Grüneisen 参数随比容的变化关系[19]。令

$$\gamma=\begin{cases} \gamma_{\infty}+g_1\dfrac{V}{V_0}+g_2\left(\dfrac{V}{V_0}\right)^{2} & V\leqslant V_0 \\ \gamma_0+g_3\dfrac{V_0}{V}+g_4\left(\dfrac{V_0}{V}\right)^{2} & V>V_0 \end{cases} \tag{3}$$

式中：γ_{∞}取 1/2，由 Thomas-Fermi 极限确定；γ_0 取 2/3，由理想气体极限确定；V_0 为初始比容；g_1～g_4 为待定参数。根据 Grüneisen 参数的连续性条件，g_1～g_4 中只有 2 个参数是相互独立的。

根据 Grüneisen 参数与振动特征温度之间的关系，$\Theta_{\mathrm{D}}(V)$ 和 $\Theta_{\mathrm{E}}(V)$ 的函数形式可以表示为

$$\frac{\Theta_{\mathrm{D}}(V)}{\Theta_{\mathrm{D0}}}=\frac{\Theta_{\mathrm{E}}(V)}{\Theta_{\mathrm{E0}}}=\begin{cases} \left(\dfrac{V_0}{V}\right)^{\gamma_{\infty}}\exp\left\{g_1\left(1-\dfrac{V}{V_0}\right)+\dfrac{g_2}{2}\left[1-\left(\dfrac{V}{V_0}\right)^{2}\right]\right\} & V\leqslant V_0 \\ \left(\dfrac{V_0}{V}\right)^{\gamma_0}\exp\left\{g_3\left(\dfrac{V_0}{V}-1\right)+\dfrac{g_4}{2}\left[\left(\dfrac{V_0}{V}\right)^{2}-1\right]\right\} & V>V_0 \end{cases} \tag{4}$$

式中：Θ_{D0} 和 Θ_{E0} 分别为常态下的 Debye 温度和 Einstein 温度。

UH_3 晶体相的冷能则可以采用 Vinet 方程描述，即

$$E_c(V)=\frac{9B_0V_{0K}}{\beta^2}[1-\beta(1-x)]\exp[\beta(1-x)],\quad x=\left(\frac{V}{V_{0K}}\right)^{\frac{1}{3}},\quad \beta=\frac{3}{2}(B_0'-1) \tag{5}$$

式中：V_{0K} 为零温下的比容，B_0 为等温体模量，B_0'为等温体模量对压力的偏导数，β 和 x 是为了简化表达式而引入的中间变量。

式 (1)～式 (5) 即 UH_3 晶体相的状态方程模型，相关参数取值如表 1 所示，其中：冷能（冷压）参数的确定主要借鉴了吴强等[20] 提出的理论方法。需要说明的是，从表 1 可以看出，常态下 UH_3 光学支振动特征温度 Θ_{E0} 是 Θ_{D0} 的数倍，这一特征在 d-电子氢化物和 f-电子氢化物中普遍存在，是由于金属原子与氢原子质量差异较大引起的[21–23]。

表 1　UH_3 晶体相的状态方程参数

Table 1　Equation of state parameters for UH_3 crystal phase

V_0/(cm^3·g^{-1})	V_{0K}/(cm^3·g^{-1})	B_0/GPa	B_0'	Θ_{D0}/K	Θ_{E0}/K	g_1	g_2	g_3	g_4
0.0916	0.0882	123	4.76	169	1400	−0.1	1.2	4.17	−3.23

1.2　UH_3 化学分解产物的状态方程建模

1.2.1　分解产物状态方程建模方法

实验发现，常压条件下，UH_3 在 600～700 K 时分解为金属 U 和 H_2 的混合物[2, 17]，并且 UH_3 的化学分解动力学特性与压力条件密切相关[24]。这暗示温度-压力条件可能会对 UH_3 晶体结构的稳定性产生重要影响，因此，有必要研究高温高压下 UH_3 晶体相对于其分解产物的稳定性。

采用理想混合模型描述 UH_3 化学分解产物的状态方程，假设金属 U 和稠密 H_2 的混合物始终处于热力学平衡状态，且 U-H_2 混合体系的比容 V_{mix} 和比内能 E_{mix} 满足叠加原理

$$\begin{cases} V_{mix}=w_1V_1+w_2V_2 \\ E_{mix}=w_1E_1+w_2E_2 \end{cases} \tag{6}$$

式中：E 为比内能；下标“1”和“2”分别表示金属 U 和稠密 H_2；w_1 和 w_2 分别为 U 和 H_2 的质量分数，并且 w_2=1.25%。

根据式 (5)，UH_3 化学分解产物的状态方程建模可以归结为对金属 U 和稠密 H_2 的状态方程建模问题。本研究采用 Grover 液体模型描述金属 U 的状态方程[25]，采用流体变分理论描述稠密 H_2 的状态方程[26]。这 2 种状态方程模型已经在金属[27–28] 和稠密气体[29] 高温高压状态描述中获得了广泛应用，故以下不再介绍金属 U 和 H_2 的状态方程建模方法。

1.2.2　金属 U 和稠密 H_2 状态方程模型的校验

为了说明 UH_3 分解产物状态方程模型的可靠性，利用文献报道的结果对金属 U 和稠密 H_2 的状态方程模型进行验证。将用状态方程模型计算获得的 300 K 等温线和雨贡纽曲线与文献 [7, 12, 26, 30–31] 报道的结果进行比较，如图 1 所示。可以看出，金属 U 的等温压缩线计算结果与文献 [12, 30] 报道的结果基本一致，同时，流体变分理论计算所得稠密 H_2 的等温压缩线也与文献 [26, 31] 报道的结果一致。

图 2 给出了利用金属 U 和 H_2 状态方程模型计算所得冲击温度和声速随着压力的变化情况，并将其与实验数据进行了比较。由图 2(a) 可知，计算得到的金属 U 的熔化线与 Yoo 等[32] 的静高压实验结果相比略高一些，而与 Mineev 等[33] 由统计模型给出的熔化线基本一致；考虑到 Yoo 等[32] 的实验压力较低，且早期静高压实验的测量精度不足，Mineev 等[33] 的结果应该更加可信。同时，利用 Grover 液体模型计算得到的冲击温度也与 Mineev 等[33] 的结果符合得较好，只是 Grover 液体模型中固-液两相共存区温度范围更宽。此外，通过金属 U 的状态方程模型计算得到的沿主雨贡纽线的体波声速随压力的变化情况也与 Pankratov 等[34] 的实验测量结果符合得较好。由图 2(b) 可知，利用流体变分理论计算得到的稠密 H_2 的冲击温度随压力的变化关系也与 Ross 等[26] 的计算结果一致，并且该模型也准确地描述了冲击作用下稠密 H_2 的声速随压力的变化规律[35–36]。

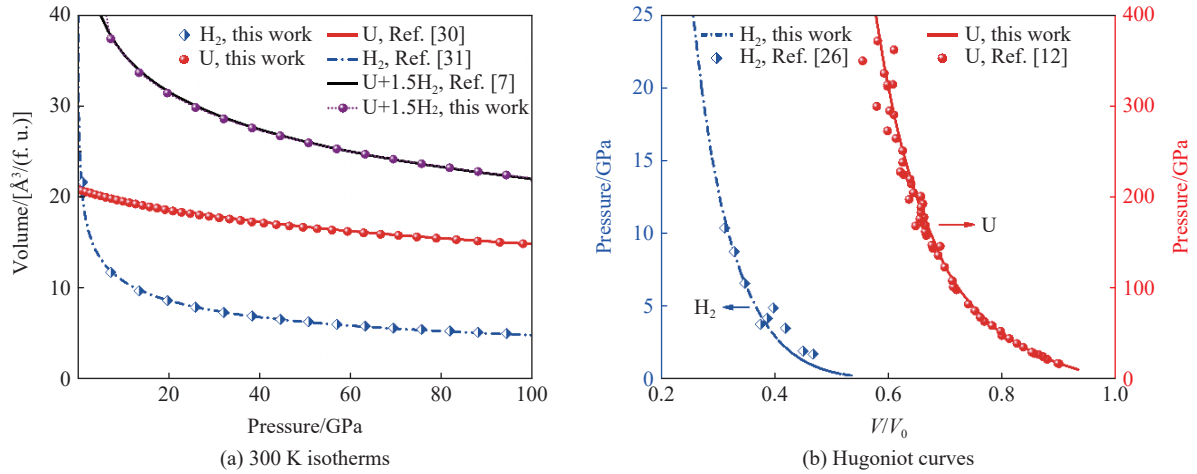


图 1　U 和 H_2 的状态方程计算结果与文献数据的比较

Fig. 1　Comparison of calculation results of uranium and hydrogen EOS model with reference data

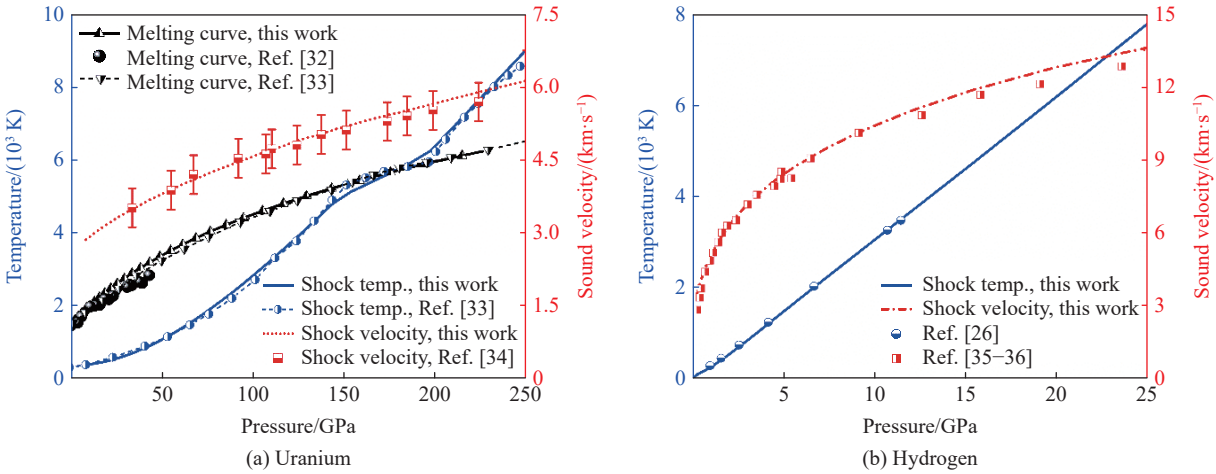


图 2　U 和 H_2 的冲击温度和声速随压力的变化

Fig. 2　Variations of shock temperature and sound velocity of uranium and hydrogen with pressure

通过以上分析可知，金属 U 和 H_2 的状态方程模型计算结果与实验结果符合得较好，适用于 UH_3 分解产物状态方程建模。

2　UH_3 的高温高压相图

2.1　等温压缩下 UH_3 的结构稳定性

图 3 给出了利用状态方程模型计算获得的 UH_3 晶体及其化学分解产物的 300 K 等温线，为了便于比较，还给出了基于 DFT 的计算结果[7]。从图 3 中可以看出，本研究所采用的 UH_3 晶体状态方程与 Kruglov 等[7] 和 Guigue 等[8] 的实验结果符合得较好，而基于 DFT 的第一性原理计算结果[7] 则与实验结果偏离较大，推测很可能是对铀原子 f-电子关联效应及磁性处理不合适引起的[37]，这也是当前将第一性原理方法应用于锕系元素及其化合物时面临的核心难题。另外，由图 3 可知：当压力较低时，相同压力下 UH_3 晶体相的比容比其化学分解产物的比容小；当压力达到 16.73 GPa 时，等温线相交；进一步增大压力时，UH_3 分解产物的等温线一直处于晶体相的等温线下方，且两者的差值随着压力升高而增大。考虑到材料的等温线与能量直接相关，这一变化特征暗示高压下 UH_3 的化学分解产物比 UH_3 晶体更稳定。

为了进一步说明等温压缩下 UH_3 晶体结构的稳定性，利用 UH_3 晶体及其化学分解产物的状态方程

模型，计算了两者的 Gibbs 自由能差值（$\Delta G=G_{product}-G_{crystal}$，其中 $G_{product}$ 和 $G_{crystal}$ 分别为分解产物和晶体的 Gibbs 自由能）随压力的变化，如图 4 所示。由图 4 可知，UH_3 晶体及其化学分解产物的 Gibbs 自由能差值随压力的升高表现出先增大后减小的变化趋势，Gibbs 自由能差值的极大值出现在 16.73 GPa 附近。高压下 UH_3 的晶体结构化学稳定性取决于其 Gibbs 自由能是否比分解产物的 Gibbs 自由能更低。需要注意的是，由于本研究的状态方程模型并未考虑晶体和化学分解产物的形成能，因此，图 4 中 UH_3 晶体及其化学分解产物的 Gibbs 自由能差值实际上是相对值，与绝对值之间相差一个常数。根据常压下的实验结果，在 101.3 kPa、630 K 条件下 UH_3 晶体恰好与其分解产物的 Gibbs 自由能相等，由此可计算得出常态下 UH_3 晶体与其分解产物形成能的差值为−0.34 kJ/g（实验所得的 UH_3 晶体的形成焓为 −0.52 kJ/g[38]，但是将形成焓转化为形成能还需要考虑 UH_3 晶体与其分解产物熵的差异）。在状态方程模型中明确考虑形成能之后，图 4 中的 Gibbs 自由能差值需整体向上平移 0.34 kJ/g，由此可得等温压缩下 UH_3 晶体与其分解产物 Gibbs 自由能相等时的压力约为 74.0 GPa，该数值与实验[7−8]报道的 UH_3 等温压缩实验的最高压力比较接近。从图 3 还可以看出，DFT 计算获得的 UH_3 晶体等温线明显低于本研究的计算结果，因此，利用 DFT 理论计算获得的 UH_3 晶体稳定存在的压力区间更宽。

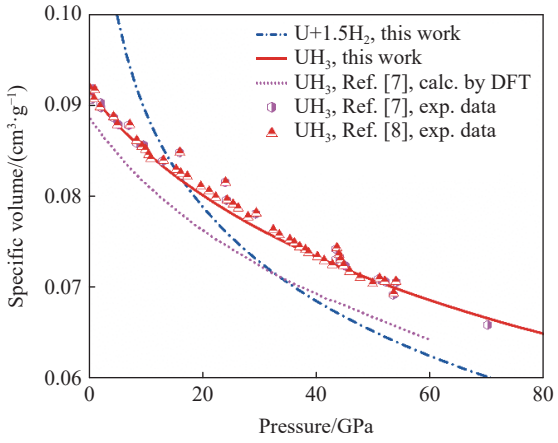


图 3　UH_3 晶体及其分解产物的等温压缩线的比较

Fig. 3　Comparison of isotherm between UH_3 crystal and its decomposition products

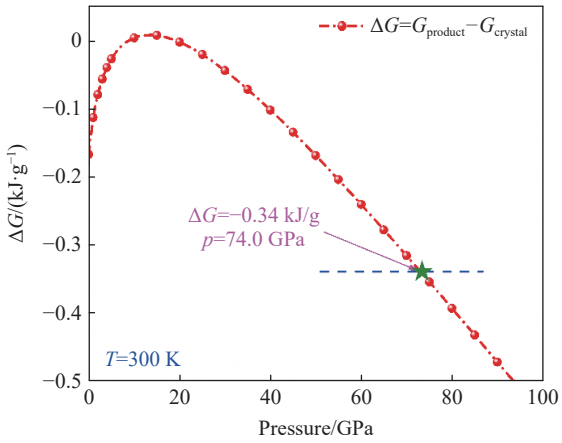


图 4　UH_3 晶体及其分解产物的 Gibbs 自由能差值随压力的变化

Fig. 4　Variation of Gibbs free energy differences for UH_3 crystal and its decomposition products with pressure

2.2　UH_3 的高温高压相图

在分析了等温压缩下 UH_3 晶体结构的稳定性之后，通过比较高温高压条件下 UH_3 晶体及其化学分解产物的 Gibbs 自由能，获得了 UH_3 的高温高压相图，如图 5 所示。由图 5 可知，随着温度升高，UH_3 晶体逐渐不稳定，转变为金属 U 和稠密 H_2 的混合物。换句话说，升高温度能够促进 UH_3 的分解。然而，压力对 UH_3 晶体的影响却不是单调的：当压力较低时，随着压力的升高，UH_3 发生化学分解的温度逐渐升高，即提高压力可提升 UH_3 晶体的稳定性，抑制化学分解反应的发生；当压力约 16.7 GPa 时，UH_3 晶体发生化学分解的温度最高，达到 1 190 K；随后，进一步增大压力时，UH_3 发生化学分解的温度逐渐下降；当压力约

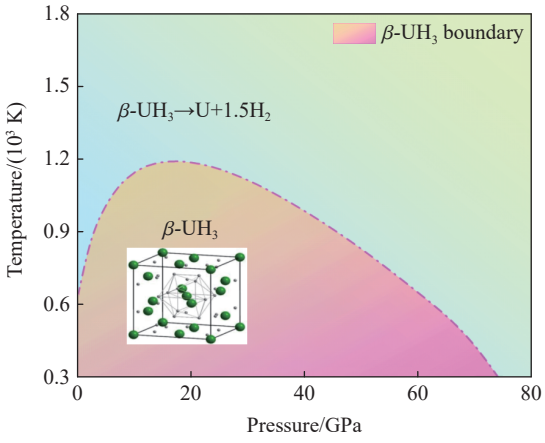


图 5　UH_3 的高温高压相图

Fig. 5　Phase diagram of UH_3 at high temperature and high pressure

74.0 GPa 时，UH_3 晶体在室温条件下即发生了分解反应。Zhang 等[24] 利用第一性原理计算方法研究了 UH_3 化学分解反应机理，并考察了温度以及 H_2 分压等因素对化学分解的影响，结果表明，温度和 H_2 分压对 UH_3 化学分解的影响效应是相反的，即升高温度促进 UH_3 化学分解，提高压力抑制 UH_3 化学分解。由于 Zhang 等的研究中涉及的最高压力仅数兆帕，因此，实质上该结论与本研究中低压段温度和压力影响的分析是一致的。根据图 5 给出的 UH_3 高温高压相图可以预期，当 H_2 分压足够高时，继续提高 H_2 分压会促进 UH_3 的化学分解。

Gibbs 自由能随着温度的升高而降低。因此，升高温度总是促进 UH_3 化学分解的结论实际上暗示 UH_3 分解产物自由能降低的速度相比于 UH_3 晶体更快。通过对 UH_3 晶体及其分解产物状态方程进行细致分析发现，表征 UH_3 热振动的 2 个特征温度 Θ_{D0} 和 Θ_{E0} 对 UH_3 高温区相图的影响最为显著。由于 UH_3 的光学支振动特征温度 Θ_{E0} 远高于室温，因此，当温度低于 Θ_{E0} 时，UH_3 分解产物的比热容与 UH_3 晶体的比热容更大。根据 Gibbs 自由能与比热容之间的关系，当压力一定并且温度变化相同时，UH_3 分解产物的 Gibbs 自由能减小量大于 UH_3 晶体，从而使得高温下 UH_3 分解产物的 Gibbs 自由能与 UH_3 晶体相比更低。从这一角度可以预期，氢化物热振动特征温度 Θ_{D0} 和 Θ_{E0} 越高，高温下氢化物越容易发生化学分解。Syono 等[13]、Taguchi 等[14] 利用冲击实验方法发现了 V_2H/V_2D、$NbH_{0.75}$ 和 $TaH_{0.5}$ 等氢化物发生分解反应的迹象。考虑到 DFT 计算所得过渡金属氢化物热振动特征温度与 UH_3 材料相近[21–22]，这些实验结果也间接支持 UH_3 会发生冲击分解的理论预测。

3　冲击作用下 UH_3 的化学分解特性

在 UH_3 高温高压相图中绘制了不同初始疏松度（α）UH_3 的冲击温度随压力的变化（计算过程中已经考虑了 UH_3 晶体及其分解产物形成能的差异），如图 6 所示。密实 UH_3 材料发生冲击分解的压力范围为 35～50 GPa；而当初始疏松度为 1.5 时，UH_3 冲击分解的压力约为 10.5 GPa。UH_3 发生冲击分解的压力随着初始疏松度的增大而降低，这是由于增大疏松度会显著提高冲击温升，致使 UH_3 冲击分解区间朝压力减小的方向移动。此外，图 6 还显示：在化学分解转变压力区内，UH_3 的分解产物的冲击温度随着压力的升高而降低，根据相图获得的密实 UH_3 冲击分解转变区范围也较宽；但是，当初始疏松度为 1.5 时，疏松 UH_3 的分解产物的冲击温度与分解前的冲击温度差别不大，转变区的压力范围也较窄。

图 7 给出了不同初始密度 UH_3 材料的冲击压力随比容的变化曲线。由图 7 可知，当 UH_3 材料的初始疏松度为 1.0 时，相同冲击压力条件下 UH_3 分解产物的比容小于分解前的比容，并且随着冲击压力的增大，UH_3 冲击分解引起的体积塌缩也越大。由于冲击分解引起剧烈的体积塌缩，密实 UH_3 冲击分解后的雨贡纽曲线位于 300 K 等温压缩线下方，这是首次对 UH_3 体系出现这种反常现象的可能性给出物

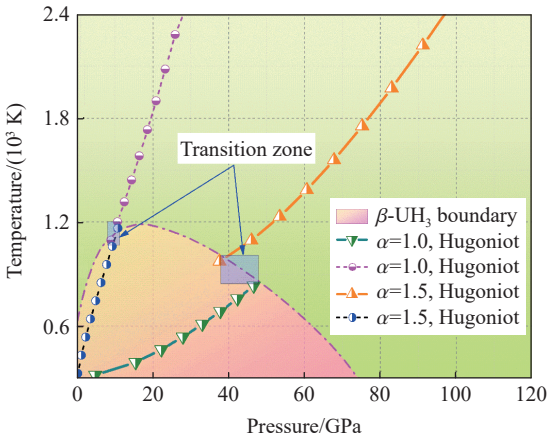


图 6　不同初始密度 UH_3 材料的冲击温度随压力的变化

Fig. 6　Variation of shock temperature with pressure of UH_3 with different initial densities

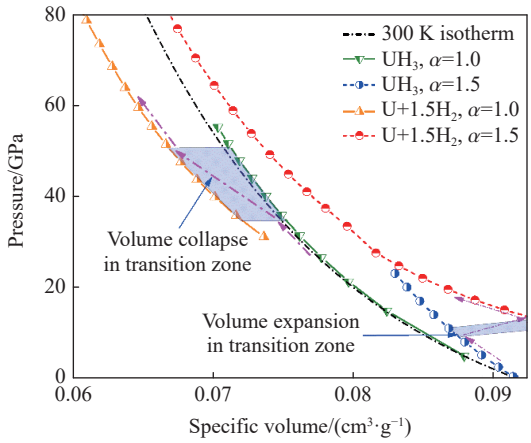


图 7　不同初始密度 UH_3 材料的冲击压力随比容的变化

Fig. 7　Variation of shock pressure with specific volume of UH_3 with different initial densities

理预测和解释。然而，当初始疏松度为 1.5 时，UH_3 材料却表现出完全不同的压缩特征，即相同冲击压力条件下分解产物的比容比分解前更大，与冲击作用下一般金属材料在疏松度大于 2.0 时的反常膨胀现象类似[39–40]。对该差异进一步分析可知：密实 UH_3 的冲击分解压力相对较高，在该压力范围内，分解产物与晶体压缩性的差异由冷压主导；但是，对于初始疏松度为 1.5 的 UH_3 材料，图 3 中的 300 K 等温线显示，UH_3 的分解产物相比晶体在转变区压力范围内更加难以压缩，考虑到冲击压缩引起的体积膨胀相比于等温压缩更大，因此，在该转变温度压力范围内，UH_3 分解产物和晶体的压缩性差异是冷压与热压共同作用的结果。

图 8 给出了不同初始密度 UH_3 的冲击波速度-粒子速度（D-u）曲线。由图 8 可知：在转变区范围内，密实 UH_3 材料的分解产物的 D-u 曲线位于晶体相 D-u 曲线下方，即冲击作用下 UH_3 材料分解产物的雨贡纽曲线更“软”；当初始疏松度为 1.5 时，UH_3 材料的表现刚好相反。这一规律与图 7 所示的冲击压力-比容曲线完全一致，说明疏松度对 UH_3 化学分解行为影响的复杂性。另外，图 8 也给出了 LASL 关于密实 UH_3 雨贡纽曲线的实验结果。可以看出，高压下 LASL 实验数据的外推结果比 UH_3 分解产物的雨贡纽曲线低 0.5～0.6 km/s。由于缺少其他实验数据作为验证，目前仍无法解决这一矛盾。不过，需要说明的是，LASL 报道的实验结果与静高压实验及第一性原理计算结果也存在明显差异：(1) 利用 LASL 实验数据拟合可得密实 UH_3 材料的雨贡纽参数 C_0，即 2.19 km/s，由此计算得出的 UH_3 等温体模量 B_0 约为 52 GPa，而静高压数据拟合及第一性原理计算给出的 B_0 通常大于 100 GPa[7–11]，两者之间的偏差已经远大于理论计算精度或实验误差范围；(2) LASL 的实验数据相比于 UH_3 晶体的雨贡纽曲线偏低约 1.0 km/s，说明冲击作用下 UH_3 相比于静高压压缩曲线“软”很多，暗示较低冲击压力下 UH_3 常态下的晶体结构即变得不稳定，然而，静高压实验和第一性原理计算结果并未在该温度压力区间发现 UH_3 的结构相变或化学反应的迹象[7–11]。建议开展 UH_3 材料的冲击实验研究或结合动力学平均场理论[41] 对 UH_3 的结构稳定性进行更精细的理论计算，以期解决该争议问题。

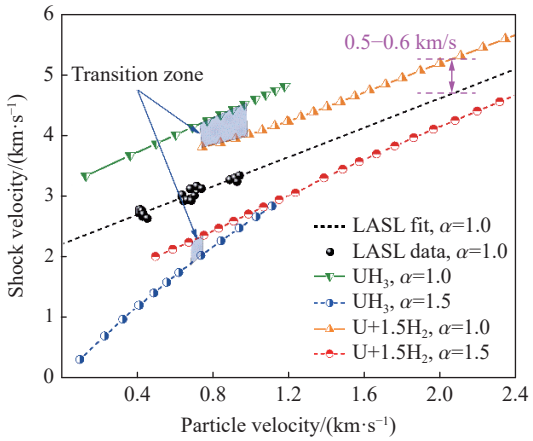


图 8　不同初始密度 UH_3 材料的冲击波速度随粒子速度的变化

Fig. 8　Variation of shock velocity with particle velocity of UH_3 with different initial densities

4　结　论

以动静高压实验和第一性原理计算结果为参考，构建了描述 UH_3 晶体及其化学分解产物的状态方程模型，通过与实验结果比较，验证了状态方程模型的可靠性，并将其应用于 UH_3 高温高压相图和冲击压缩性质的研究中，得到如下主要结论。

(1) 等温压缩下 UH_3 晶体在约 74.0 GPa 时发生化学分解，提高温度有助于化学分解的发生，但压力的影响是非单调的。当压力低于 16.7 GPa 时，提高压力可以抑制 UH_3 的化学分解，当压力高于 16.7 GPa 时，提高压力则促进化学分解。

(2) 冲击加载下密实 UH_3 在 35～50 GPa 压力范围内发生化学分解，并且由于冲击分解伴随着明显的体积塌缩，UH_3 分解产物的雨贡纽曲线位于等温线下方，从而表现出雨贡纽线与等温线位置关系反常的实验现象。

(3) UH_3 的冲击分解压力随疏松度的增大而减小。当 UH_3 材料的初始疏松度为 1.5 时，在冲击分解转变区压力范围内，UH_3 的分解产物比 UH_3 晶体更加难以压缩，表现出类似大疏松度材料在冲击作用下的“反常膨胀”现象。

参考文献：

[1] SOUTER P F, KUSHTO G P, ANDREWS L, et al. Experimental and theoretical evidence for the formation of several uranium hydride molecules [J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(7): 1682–1687.

[2] BANOS A, HARKER N J, SCOTT T B. A review of uranium corrosion by hydrogen and the formation of uranium hydride [J]. Corrosion Science, 2018, 136: 129–147.

[3] LE GUYADEC F, GÉNIN X, BAYLE J P, et al. Pyrophoric behaviour of uranium hydride and uranium powders [J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 396(2/3): 294–302.

[4] BLOCH J, MINTZ M H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation: a review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253/254: 529–541.

[5] DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. Nature, 2019, 569(7757): 528–531.

[6] KONG P P, MINKOV V S, KUZOVNIKOV M A, et al. Superconductivity up to 243 K in the yttrium-hydrogen system under high pressure [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 5075.

[7] KRUGLOV I A, KVASHNIN A G, GONCHAROV A F, et al. Uranium polyhydrides at moderate pressures: prediction, synthesis, and expected superconductivity [J]. Science Advances, 2018, 4(10): eaat9776.

[8] GUIGUE B, MARIZY A, LOUBEYRE P. Synthesis of UH_7 and UH_8 superhydrides: additive-volume alloys of uranium and atomic metal hydrogen down to 35 GPa [J]. Physical Review B, 2020, 102(1): 014107.

[9] KÝVALA L, HAVELA L, KADZIELAWA A P, et al. Electrons and phonons in uranium hydrides: effects of polar bonding [J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 567: 153817.

[10] WANG X H, LI M L, ZHENG F W, et al. Crystal structure prediction of uranium hydrides at high pressure: a new hydrogen-rich phase [J]. Physics Letters A, 2018, 382(40): 2959–2964.

[11] LIU M, SHI Y P, LIU M F, et al. First-principles comprehensive study of electronic and mechanical properties of novel uranium hydrides at different pressures [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(2): 251–259.

[12] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980.

[13] SYONO Y, KUSABA K, FUKUOKA K, et al. Shock compression of V_2H and V_2D to 135 GPa and anomalous decompression behavior [J]. Physical Review B, 1984, 29(12): 6520–6524.

[14] TAGUCHI H, FUKAI Y, ATOU T, et al. Shock compression of $NbH_{0.75}$ and $TaH_{0.50}$: universal compression behavior of hydrogen in metallic environments [J]. Physical Review B, 1994, 49(5): 3025–3029.

[15] GOLUBKOV A N, GUDARENKO L F, ZHERNOKLETOV M V, et al. Shock compression of vanadium hydrides and deuterides with different concentrations of gas atoms [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2017, 53(3): 309–318.

[16] GOLUBKOV A N, GUDARENKO L F, ZHERNOKLETOV M V, et al. Shock compression of titanium hydride and titanium, tantalum, and zirconium deuterides [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2021, 57(4): 479–486.

[17] TAYLOR C D, LOOKMAN T, LILLARD R S. *Ab initio* calculations of the uranium-hydrogen system: thermodynamics, hydrogen saturation of α-U and phase-transformation to UH_3 [J]. Acta Materialia, 2010, 58(3): 1045–1055.

[18] FILANOVICH A N, POVZNER A A. Modeling of unusual lattice properties of superconducting $PuCoIn_5$ based on *ab initio* calculation [J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 575: 411693.

[19] SJOSTROM T, CROCKETT S, RUDIN S. Multiphase aluminum equations of state via density functional theory [J]. Physical Review B, 2016, 94(14): 144101.

[20] 吴强, 经福谦, 李欣竹. 零温物态方程输入参数 B_{0K}、B'_{0K} 和 ρ_{0K} 的确定 [J]. 高压物理学报, 2005, 19(2): 97–104.
WU Q, JING F Q, LI X Z. Determination of the input parameters B_{0K}、B'_{0K}、ρ_{0K} for 0 K universal isothermal equation of state [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2005, 19(2): 97–104.

[21] OLSSON P A T, BLOMQVIST J, BJERKÉN C, et al. *Ab initio* thermodynamics investigation of titanium hydrides [J]. Computational Materials Science, 2015, 97: 263–275.

[22] NEKRASOV I, OVCHINIKOV S. Hydrides under high pressure [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2022, 35(4): 959–963.

[23] SALKE N P, ESFAHANI M M D, ZHANG Y J, et al. Synthesis of clathrate cerium superhydride CeH_9 at 80–100 GPa with atomic hydrogen sublattice [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4453.

[24] ZHANG L, ZHAO Y H, SONG H Z, et al. Initial decomposition mechanisms and the inverse effects of temperature and P_{H2} on the thermodynamics stability of UH_3 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 23(17): 12515–12521.

[25] GROVER R. Liquid metal equation of state based on scaling [J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 55(7): 3435–3441.

[26] ROSS M, REE F H, YOUNG D A. The equation of state of molecular hydrogen at very high density [J]. The Journal of Chemical Physics, 1983, 79(3): 1487–1494.

[27] ZHANG T T, WANG Y C, XIAN J W, et al. Effect of the projector augmented wave potentials on the simulation of thermodynamic properties of vanadium [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2021, 6(6): 068401.

[28] LIU H F, SONG H F, ZHANG Q L, et al. Validation for equation of state in wide regime: copper as prototype [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2016, 1(2): 123–131.

[29] LI Q, LIU H F, ZHANG G M, et al. The thermodynamical instability induced by pressure ionization in fluid helium [J]. Physics of Plasmas, 2016, 23(11): 112709.

[30] DEWAELE A, BOUCHET J, OCCELLI F, et al. Refinement of the equation of state of α-uranium [J]. Physical Review B, 2013, 88(13): 134202.

[31] JI C, LI B, LIU W J, et al. Ultrahigh-pressure isostructural electronic transitions in hydrogen [J]. Nature, 2019, 573(7775): 558–562.

[32] YOO C S, AKELLA J, MORIARTY J A. High-pressure melting temperatures of uranium: laser-heating experiments and theoretical calculations [J]. Physical Review B, 1993, 48(21): 15529–15534.

[33] MINEEV V N, FUNTIKOV A I. Measurements of the viscosity of iron and uranium under shock compression [J]. High Temperature, 2006, 44(6): 941–949.

[34] PANKRATOV D G, YAKUNIN A K, POPTSOV A G, et al. Sound velocity in natural shock-compressed uranium in a pressure range of 20–260 GPa [J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2021, 57(6): 746–750.

[35] DUFFY T S, VOS W L, ZHA C S, et al. Sound velocities in dense hydrogen and the interior of Jupiter [J]. Science, 1994, 263(5153): 1590–1593.

[36] FREIMAN Y A, GRECHNEV A, TRETYAK S M, et al. Sound velocities in solid hydrogen under pressure [J]. Low Temperature Physics, 2013, 39(5): 423–426.

[37] WU J F, WANG Y C, LIU Y, et al. First-principles study on the electronic structure transition of β-UH_3 under high pressure [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2022, 7(5): 058402.

[38] ABRAHAM B M, FLOTOW H E. The heats of formation of uranium hydride, uranium deuteride and uranium tritide at 25 ℃ [J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(6): 1446–1448.

[39] GENG H Y, WU Q, TAN H, et al. Extension of the Wu-Jing equation of state for highly porous materials: thermoelectron based theoretical model [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(10): 5924–5929.

[40] GENG H Y, WU Q, TAN H, et al. Extension of the Wu-Jing equation of state for highly porous materials: calculations to validate and compare the thermoelectron model [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(10): 5917–5923.

[41] KENT P R C, KOTLIAR G. Toward a predictive theory of correlated materials [J]. Science, 2018, 361(6400): 348–354.

Structural Stability and Shock Decomposition of UH_3 at High Temperature and High Pressure

WANG Yufeng, HAO Long, WU Fengchao, GENG Huayun, LI Jun

（*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics*, *Institute of Fluid Physics*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621999, *Sichuan*, *China*）

Abstract: Using statistical physical model, the equation of state of UH_3 crystal and its chemical decomposition products were constructed in this paper. The phase diagram of UH_3 at high temperature and high pressure was obtained by Gibbs free energy comparison, and the shock compression properties of UH_3

with different initial densities were investigated. The results show that the chemical decomposition of UH_3 crystals occurs at about 74.0 GPa under isothermal compression. Increasing the temperature promotes the chemical decomposition, but the influence of pressure on the chemical decomposition of UH_3 is non-monotonic. Solid UH_3 decomposes at 35–50 GPa under shock compression, and the chemical decomposition process is accompanied by obvious volume collapse, therefore, the Hugoniot of UH_3 decomposition products lies below the isotherm, which is an abnormal phenomenon in comparison with ordinary metals or compounds. Moreover, the decomposition pressure of UH_3 decreases with the increase of initial porosity. When the initial porosity is about 1.5, the decomposition products of UH_3 are more difficult to compress than UH_3 in crystal phase, thus showing a phenomenon similar to the abnormal expansion of large porosity materials under shock compression. These results enrich our understanding of dynamical compression behavior of UH_3, and can serve as theoretical basis for further research on physical and chemical properties of actinide metal hydrides at high temperature and high pressure.

Keywords: UH_3; hydride; equation of state; high temperature and high pressure; structural stability; chemical decomposition