

DOI:10.11858/gywlb.20251224

高压下 UH_5 结构稳定性与超离子态相变的理论研究*

丁雨晴, 贾溪溪, 张文慧, 王晖

(哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150025)

摘要: 采用第一性原理方法系统地研究了 UH_5 在 30 GPa 内的热力学、力学、动力学稳定性以及电子性质。研究发现, 实验合成的正交、六角、立方相均为磁性材料, 自旋极化率分别达到 82%、100%、100%, 热力学稳定性依次降低。弹性与声子模拟表明, 3 个相均具备力学与动力学稳定性, 化学键分析表明这主要源于晶格中普遍存在共价性较强的 U-H 相互作用。此外, 预测了实验上截留至 1 GPa 的正交相在 1200 K 转变为 H 离子在 U 亚晶格间隙中快速扩散的超离子态, 扩散系数达到 $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

关键词: 高压; 氢化物; 晶格动力学; 超离子态; 第一性原理

中图分类号: O521.2; O469

文献标识码: A

近年来, 以高温超导镧氢化物为代表的高压相金属氢化物的理论预测与实验发现推动了“金属-氢”体系高压研究的新发展^[1-4]。实验学者通过对前驱物的创新设计与反应条件的准确控制成功制备了百余种高压相金属氢化物, 涉及到二元、三元、四元“金属-氢”体系, 其中金属成分涵盖了碱金属、碱土金属、过渡金属、镧系金属乃至锕系金属^[5-7]。相关实验与理论 XRD 谱学、电学、磁学等研究工作发现了多样的晶格对称性、丰富的结构相变, 以及超导与磁现象, 继而揭示出高对称性有利于提升超导转变温度、多元化导致的“高熵效应”可以增强超导相的低压稳定性等物理规律^[8]。从前瞻性的预测到实验新相的结构与物性分析, 第一性原理计算在相关研究中发挥了关键作用。

实验上根据 XRD 谱仅能确定金属氢化物中金属元素亚晶格对称性而不能确定氢原子的位置, 结合第一性原理计算开展进一步研究是构建完整晶体结构的有效途径。最近几年, 实验上揭示了“金属-氢”体系丰富的热力学相图, 在几万到几百万大气压范围内大量的氢化物高压新相在短时间内不断涌现, 其中不少新相的结构与物性尚待深入的理论探索^[9-11]。相对于四元与三元体系而言, 这种情况在实验研究已广泛开展的二元体系中尤为普遍。

“铀-氢”体系是实验上最早开展研究的二元体系之一^[12-13], 在 1 至 103 GPa 条件下实验合成了 UH_8 、 UH_7 、 UH_5 三种富氢金属氢化物^[14-15]。 UH_8 与 UH_7 的 U 亚晶格分别属于立方与六角晶系, 它们的低压稳定性较差—降压至 30 GPa 左右发生分解。然而, UH_5 在低压下却展现出较好的稳定性, 其 U 亚晶格分属立方与正交晶系的两个高压新相分别稳定至 8 GPa 与 1 GPa, 表明 UH_5 是近常压条件下实验发现的含氢量最高的金属氢化物之一^[14]。与实验相结合的理论计算发现正交 UH_5 并非能量最优结构, 未对相关实验现象进行深入解释。

本文采用第一性原理方法系统地研究了三个 UH_5 高压新相在 0-30 GPa 压强范围内的磁性, 热力学、力学、动力学稳定性, 以及 1 GPa 下正交相的高温离子扩散行为与超离子态相变。

*收稿日期: 2025-10-14; 修回日期: 2025-11-13

基金项目: 国家自然科学基金 (12474223)

作者简介: 丁雨晴 (2001-), 女, 硕士研究生, 主要从事高压下金属氢化物的计算物理研究。 E-mail: dyq300881@163.com

通讯作者: 王晖 (1981-), 男, 博士, 教授, 主要从事高压下凝聚态物质的计算物理研究。 E-mail: wh@fysik.cn

1 计算细节

基于平面波赝势方法的密度泛函理论计算采用了 VASP 软件^[16], 电子交换和关联采用广义梯度近似^[17]、电子与离子的相互作用采用投影波方案^[18], U 与 H 的价电子构型分别是 $5f^26s^26p^66d^27s^2$ 与 $1s^1$ 。截断能 400 eV、布里渊区抽样采用 Monkhorst-Pack 方法, 结构优化与静态计算中网格间距小于 0.02 \AA^{-1} , 能量收敛达到 $1 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$, 弹性模量计算采用 Voigt-Reuss-Hill 平均法^[19-20], 声子计算采用有限位移方法与 PHONOPY 软件^[21-22], $F\bar{4}3m$ 、 $P6_3mc$ 、 $Cmcm$ 相扩胞数分别为 $3 \times 3 \times 3$ 、 $3 \times 3 \times 2$ 、 $3 \times 3 \times 2$, 晶胞中包含的原子数分别为 162、216、216。正交相的分子动力学模拟基于 288 个原子的超晶胞开展、 Γ 点采样、能量收敛达到 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。静态结构可视化分析与 XRD 模拟采用 VESTA 软件^[23-24], 动力学结构可视化采用 OVITO 软件^[25]。

2 结果与讨论

结合前人的实验与理论计算结果我们构建了 UH_5 三个高压新相的晶体结构^[14,26], 它们的空间群分别为 $F\bar{4}3m$ 、 $P6_3mc$ 、 $Cmcm$, 在下文中我们简称为立方相、六角相、正交相。如图 1(a)所示, 体积-能量关系表明立方、六角、正交相在 0-30 GPa 都具有铁磁性, 其 U 原子磁矩分别为 $1.0 \mu_B$ 、 $1.0 \mu_B$ 、 $1.1 \mu_B$, 正交相磁矩比其它两相高出 10%。内聚能排序由高到低依次为立方相、六角相、正交相, 且体积-内聚能关系曲线在整个压强范围无交点, 表明正交相是 UH_5 的热力学基态, 而立方相与六角相都是亚稳态。值得注意的是, 常压下正交相体积 (38.56 \AA^3) 比六角相与立方相 (接近 38.25 \AA^3) 大约 0.8%, 加压至 20 GPa 时三相体积趋同, 继续加压至 30 GPa 导致了新的体积序列, 由高到低依次为立方相、六角相、正交相 (图 1(b))。考虑到焓 (H) 是内能 (U) 与体积功 (P·V) 之和, 不难推测当六角相与正交相的内能随压强升高而逐渐趋于简并时 (图 1(c)), 正是上述压致体积序列变化使正交相始终保持焓值最低 (图 1(d)), 稳居热力学基态。

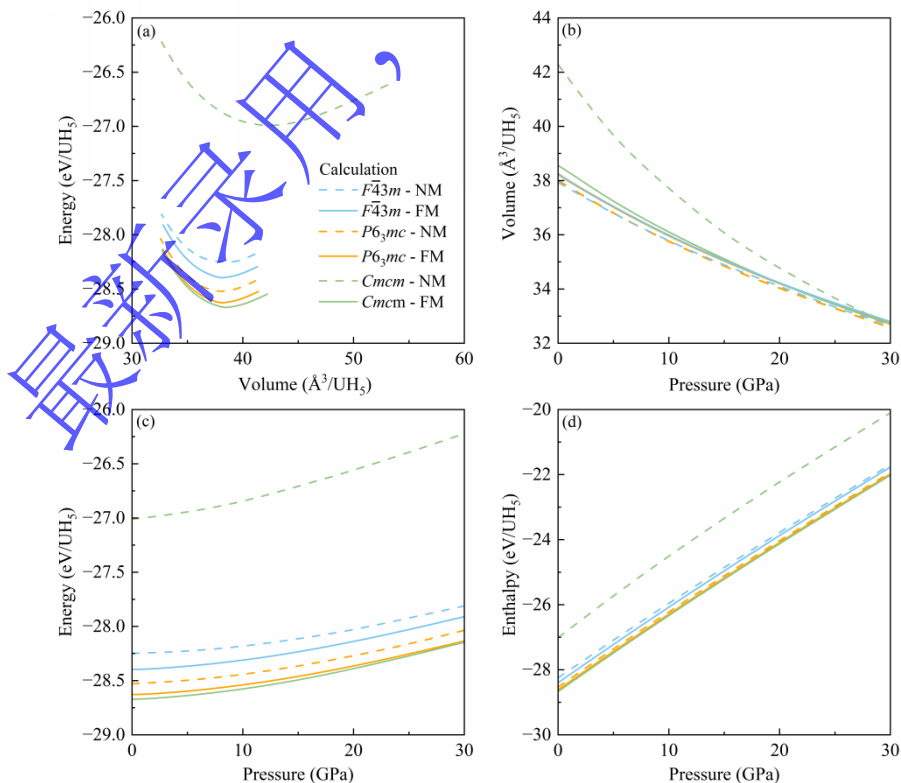


图1 $F\bar{4}3m$ 、 $P6_3mc$ 和 $Cmcm$ 相: (a) 体积-能量关系、(b) 体积随压强的变化、(c) 内能随压强的变化、(d) 焓值随压强的变化

Fig. 1 $F\bar{4}3m$, $P6_3mc$ and $Cmcm$ phases: (a) energy changes with volume, (b) volume changes with pressure, (c) internal energy changes with pressure, (d) enthalpy changes with pressure

UH_5 的实验合成采用了高压与高温条件 (例如: 29 GPa 与 2000 K)。实验在常温下对多个样品进行了高压原位 XRD 表征, 一个样品在从 40 GPa 卸压至 8 GPa 的过程中观察到立方相, 分解前未发现相变, 另一个样品在 29 GPa 时观察到六角相, 而在卸压至 1 GPa 时观察到立方相, 即发生六角 \rightarrow 正交相变^[14]。这些实验结果表明高温合成的立方相与六角相在常温下处于亚稳态, 与我们的理论结果一致。依赖于化学与热力学条件, 单次实验中合成多种金属氢化物的现象普遍存在, 高温高压合成亚稳相的现象亦十分常见。由此不难理解在“U-H”体系中实验合成焓值相对较高的立方相与六角相而非焓值最低的正交相。

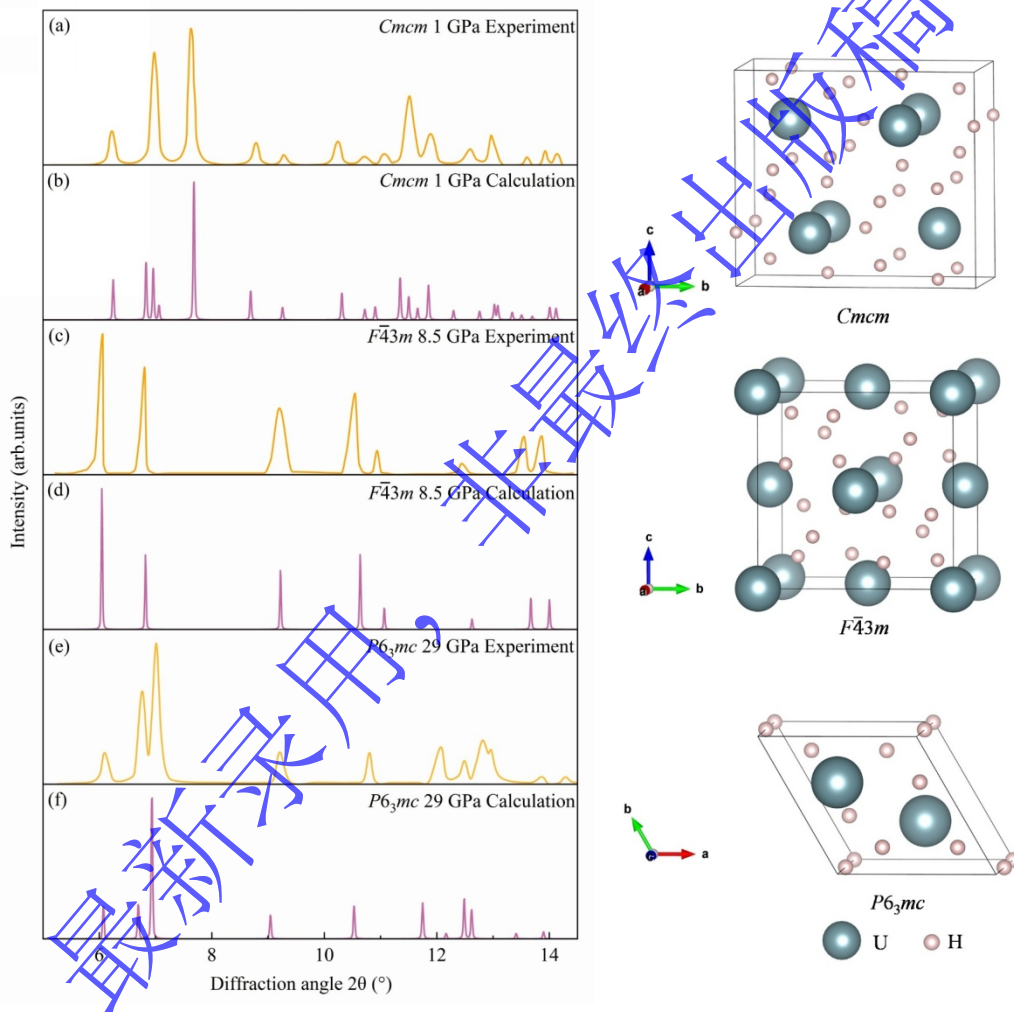


图2 $Cmcm$ 、 $F\bar{4}3m$ 和 $P6_3mc$ 的 XRD 图谱及晶体结构, (a,c,e) Kruglov 等人所测在 0-30GPa 实验同步 XRD 图谱^[14], (b,d,f) $Cmcm$ 、 $F\bar{4}3m$ 和 $P6_3mc$ 分别在 1GPa、8.5GPa 和 29GPa 下的理论 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns and crystal structures of $Cmcm$, $F\bar{4}3m$ and $P6_3mc$, (a,c,e) XRD patterns measured by Kruglov et al. at 0-30GPa experimental synchronization^[14], (b,d,f) theoretical XRD patterns of $Cmcm$, $F\bar{4}3m$ and $P6_3mc$ at 1GPa, 8.5GPa and 29GPa, respectively

在 1 GPa、8.5 GPa、29 GPa 这三个压强点, 我们分别对比了正交相、立方相、六角相的实验与理论 XRD 谱, 如图 2 所示。从峰位与峰强匹配度看来, 三个理论结构模型较好地反映出三个实验新相的基本结构特征, 这为上述理论分析的有效性提供了支撑。更细致

的晶胞参数对比如表 1 所示，基于广义梯度近似下的密度泛函理论计算通常会高估晶胞参数，而此处的理论值则大多接近或小于实验值。这可能起因于上述理论计算中忽略了常温 XRD 实验中存在的温度与核量子效应^[27-28]，也可能源于实验样品存在非化学计量比缺陷，即实验新相并非理想 UH_5 而是 $\text{UH}_{5+\delta}$ 。鉴于理论与实验 XRD 谱基本匹配，同时尚缺乏支撑系统性对比的实验数据，本文将基于零温理论计算在 UH_5 结构模型中开展力学与晶格动力学研究，暂不讨论潜在的温度、核量子效应以及缺陷影响。

表 1 $Cmcm$ 、 $F\bar{4}3m$ 和 $P6_3mc$ 分别在 1GPa、8.5GPa 和 29GPa 下的晶胞参数及体积

Table 1 Cell parameters and volumes of $Cmcm$, $F\bar{4}3m$ and $P6_3mc$ phases at 1 GPa, 8.5 GPa and 29 GPa, respectively

		Pressure (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
$Cmcm$	1	Exp.	3.438	7.150	6.200	38.102
		Cal.	3.379	7.126	6.363	38.303
$F\bar{4}3m$	8.5	Exp.	5.319	5.319	5.319	37.625
		Cal.	5.252	5.252	5.252	36.210
$P6_3mc$	29	Exp.	3.668	3.668	5.766	33.600
		Cal.	3.644	3.644	5.727	32.930

在表 2 中我们列出了立方相、六角相、正交相 UH_5 在 0 GPa 与 30 GPa 下的独立弹性常数，以及由此计算的弹性模量 B 与剪切模量 G 。在 0 GPa 下，立方相与六角相的 B 值、 G 值相近，而与二者相比正交相的两项数值则降低约 7% 和 16%。该相对关系与上面讨论的三相平衡体积之间的相对关系相反，表明低压下平衡体积更大的正交相“刚度”较低，更容易因应外应力变化而发生体积与形状的改变。在 30 GPa 下，立方相与六角相 B 值仍然相近且比正交相高出约 5%，但是正交相 G 值却反超立方相约 10%，同时与六角相的差距缩小至 9%。这源于升压过程中剪切常数 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 在不同结构中增量不同，立方相中增长 15%，六角相中平均增长 20%，而正交相中平均增长 38%。我们把弹性常数带入与结构对称性相符的波恩-黄昆不等式中做进一步判断^[29-31]，确认上述压强下立方相、六角相、正交相都具有力学稳定性。

表 2 $F\bar{4}3m$ 、 $P6_3mc$ 、 $Cmcm$ 相在 0 GPa 和 30 GPa 下的弹性常数和平均弹性模量

Table 2 Elastic constants and average elastic moduli of $F\bar{4}3m$, $P6_3mc$ and $Cmcm$ phases at 0 GPa and 30 GPa

Phase	Pressure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G
$F\bar{4}3m$	0	251	94					114			147	98
	30	333	175					136			228	109
$P6_3mc$	0	289	85	67			312	97			148	103
	30	422	150	115			416	115			224	131
$Cmcm$	0	242	33	114	297	64	275	94	87	59	136	85
	30	335	93	162	477	100	409	119	110	96	214	120

在 0 GPa 与 30 GPa 下立方相、六角相、正交相 UH_5 的声子谱与分类声子态密度如图 3 所示。三个相中都发生了降压诱导声子软化现象，然而却始终未出现负频率振动模式，这表明三个相晶格动力学稳定^[32]，从理论上支撑其作为亚稳态或基态存在的可能性，符合实验观测。该结果也表明卸压过程中出现的立方相分解与六角 \rightarrow 正交相变两个现象并非源于特定压强下 UH_5 晶格的自发动力学失稳，结合三个相都具有力学稳定性的分析结果，我

们推测上述两个现象或许源于贫氢相竞争、释氢及其引起的晶格畸变等更为复杂的热力学、动力学或力学因素。以 30 GPa 为例进一步分析了晶格对称性对 UH_5 晶格振动行为的影响。如图 3 所示，三个相的低频声子都分布在 0-5 THz，差别不大；而高频声子分布却明显不同，其频率范围从窄到宽依次为，立方相 (24-40 THz)、六角相 (20-45 THz)、正交相 (18-50 THz)，呈现出振动频率范围随对称性降低而展宽的趋势。由分类声子态密度可以确定这些高频振动由 H 原子贡献而来，由此不难推测该趋势源于间隙 H 原子与 U 原子间相互作用强度多样化。从结构上说，这又源于随对称性降低而发生的 U 亚晶格间隙几何形状多样化，该变化直接反应在了不同结构中相邻 U、H 原子间距的差异上：立方相为 2.11-2.22 Å，六角相为 2.06-2.22 Å，正交相为 2.05-2.29 Å。

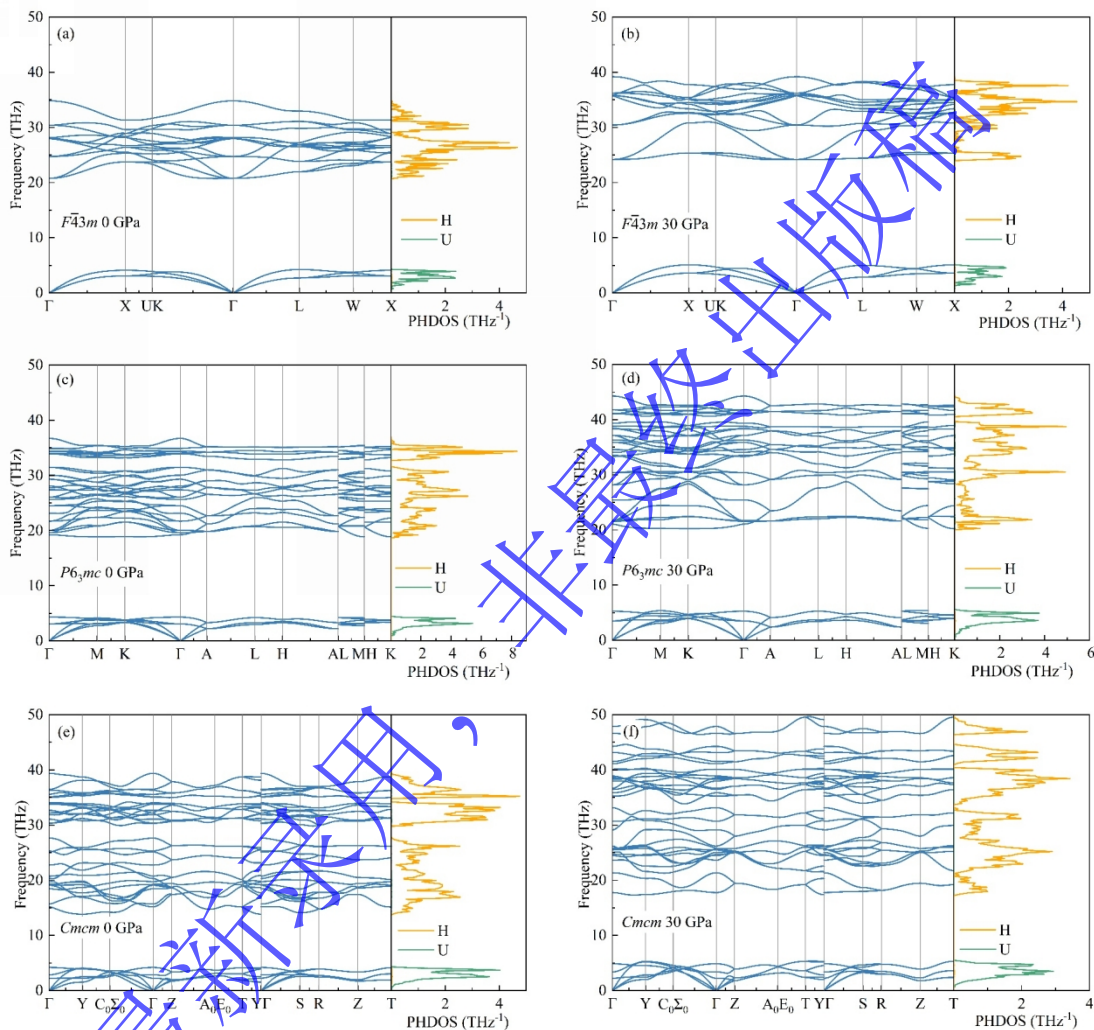


图 3 $\bar{F}43m$ 、 $P6_3mc$ 和 $Cm\bar{c}m$ 相在 0GPa 和 30GPa 下的声子色散曲线以及声子态密度

Fig.3 Phonon-dispersion curves and the PHDOS of $Cm\bar{c}m$, $\bar{F}43m$ and $P6_3mc$ phases at 0 GPa and 30 GPa

在 1 GPa、8.5 GPa、29 GPa 这三个压强点，我们分别模拟了正交相、立方相、六角相的电子能带结构、电子态密度与晶体轨道哈密顿布居，如图 4 所示。三个相的能带结构都存在明显的自旋极化，表明它们均为磁性材料。正交相的两个自旋通道均无带隙，其中费米能穿越的自旋向上能带密集且平坦，而穿越的自旋向下能带稀疏且陡峭，由此导致了高自旋极化率 (82%)。立方相、六角相的费米能级分别位于上自旋导带与下自旋带隙中，呈现半金属性 (自旋极化率 100%)。从原子投影的电子态密度上看，三个相的磁性均源于 U 离子的自旋极化，而 H 离子几乎无贡献。在三个相中，除了费米能级处存在少量较弱的 U-H 反键态布居之外，更低能量下 U-H 之间呈现较强的共价性相互作用，其积分值在

正交、立方、六角相中分别达到 -0.87 eV、 -1.00 eV、 -1.10 eV。相比之下，U-U 之间的晶体轨道哈密顿布居积分结果则明显更小，在三个相中达到 -0.42 eV、 -0.24 eV、 -0.36 eV；而 H-H 之间则几乎无相互作用，三个相中结果分别为 -0.04 eV、 -0.02 eV、 -0.03 eV。在常见的间隙氢化物中氢原子与金属原子之间形成共价键有利于提升结构的稳定性。上述晶体轨道哈密顿布居分析表明 UH_5 与此类似，尽管其含氢量高于常见间隙氢化物。

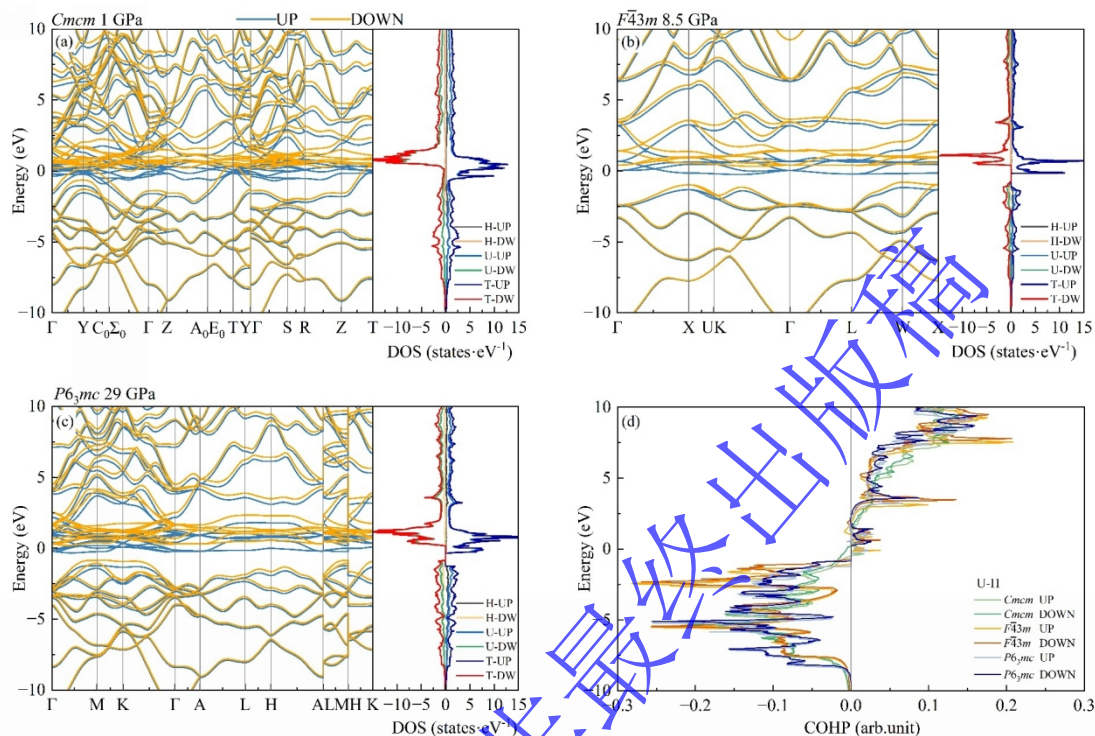


图 4 (a,b,c) $Cmcm$ 、 $F\bar{4}3m$ 和 $P6_3mc$ 相分别在 1 GPa、8.5 GPa 和 29 GPa 的能带和电子态密度、(d) 三相 U-H 键的晶体轨道哈密顿布局 (COHP)

Fig. 4 (a,b,c) The band structures and partial densities of states of the $Cmcm$, $F\bar{4}3m$ and $P6_3mc$ phases at 1 GPa, 8.5 GPa and 29 GPa, respectively. (d) Crystal Orbital Hamilton Populations (COHP) of three-phase U-H bond

以 1 GPa 下的正交相为例，我们基于分子动力学方法研究了温度诱导的 UH_5 晶格变化与质子动力学行为。基于等温等压系综在 300-1200 K 模拟的平衡体积、晶胞参数及离子径向分布函数如图 5(a-c) 所示。从 0 K 升温至 300 K 导致晶格体积膨胀了 2.1%，300 K 平衡体积比实验值高出了 2.8%，在广义梯度近似引起的常见体积误差范围以内。在 300-1200 K 范围正交相 UH_5 沿 a 、 b 、 c 轴的热膨胀系数分别 $104.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $1.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $22.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，表现出显著的各向异性。这与同属正交晶系的 $\alpha\text{-U}$ 具有相似性，后者在 300-600 K 范围内相应的热膨胀系数分别为 $20.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $-1.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $21.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[33]。在 600 K 时，径向分布函数曲线上 0.86 Å 处有新峰出现并且随温度的继续升高而增强，表明高温下晶格中生成了具有取向性的 H_2 分子，这可能是导致 a 轴方向上 UH_5 中出现 5 倍 $\alpha\text{-U}$ 热膨胀系数的诱因。我们采用正则系综进一步探索了正交相在 300-1200 K 的离子扩散行为，均方根位移与分子动力学轨迹如图 5(d-f) 所示。在 300 K 时，U、H 离子主要围绕平衡位置振动，再次验证了正交相的动力学稳定性，与实验结论相符。继续升温，U 离子振幅增大而 H 离子则发生扩散，扩散系数在 600 K、900 K、1200 K 分别达到 $1.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $3.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $1.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ 。在约 1200 K 超过了超离子态的经典扩散系数阈值 $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[34-35]，即发生超离子态相变。由于对称性与稳定压强存在差异，高温下立方相与六角相的离子动力学行为可能有别于正交相。然而，考虑到三个相的 H 含量一致且具有相同的结构特征—H 离子占据 U 亚晶格间隙，我们推测立方相与六角相在高温下也存在超离子态相变，且相

变温度与正交相接近。

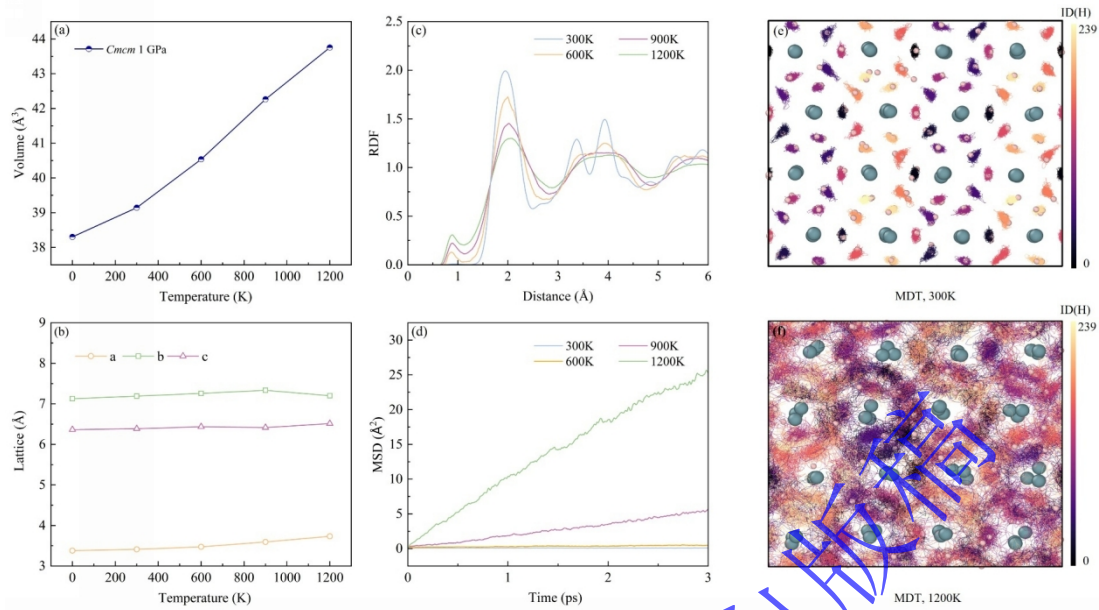


图5 $Cmc21$ 相 (a) 体积随温度的变化、(b) 晶胞参数随温度的变化、(c) 离子的部分径向分布函数、(d) 均方根位移 (MSD) 随时间的变化、(e,f) 300K、1200K 的分子动力学轨迹 (MDT)

Fig.5 $Cmc21$ phase: (a) volume changes with temperature, (b) unit cell parameters changes with temperature, (c) partial radial distribution function of ions, (d) Mean Squared Displacement (MSD) changes with time, (e, f) Molecular Dynamics Trajectory (MDT) changes with time at 300K and 1200K

3 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了实验上在 30 GPa 以内发现的正交、六角、立方新相的结构与物性。发现三个相都具有磁性，热力学稳定性依次降低。三个相在 0-30 GPa 均同时具备力学与动力学稳定性，表明卸压实验中出现的立方相分解与六角 \rightarrow 正交相变两个现象并非源于特定压强下结构的自发性力学或动力学失稳，或许源于贫氢相竞争、释氢及其引起的晶格畸变等更为复杂的热力学、动力学或力学因素。此外，预测实验在 1 GPa 发现的正交相在约 1200 K 转变为超离子态。

参考文献

- [1] Flores-Livas J A, Boeri L, Sanna A, et al. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials [J]. Physical Report, 2020, 856:1-78.
- [2] Scarpati G, Frasci E, Ilio G D, et al. A comprehensive review on metal hydrides-based hydrogen storage systems for mobile applications [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 102(A): 113934.
- [3] Sun Y, Zhong X, Liu H Y, et al. Clathrate metal superhydrides under high-pressure conditions: enroute to room-temperature superconductivity [J]. National Science Review, 2023, 11(7): nwad270.
- [4] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, et al. Superconductivity at 250K in lanthanum hydride under high pressures [J]. Nature, 2019, 569(7757): 528-531.
- [5] Ma L, Zhou M, Wang Y Y, et al. Experimental clathrate superhydrides EuH_6 and EuH_9 at extreme pressure conditions [J]. Physical Review Research, 2021, 3(4): 043107(7).

- [6] Zhao W D, Duan D F, An D C, High temperature superconductivity of quaternary hydrides $\text{XM}_3\text{Be}_4\text{H}_{32}$ (X, M = Ca, Sr, Ba, Y, La, Ac, Th) under moderate pressure [J]. *Materials Today Physics*, 2024, 43: 101387.
- [7] Kong P P, Minkov V S, Kuzovnikov M A, et al. Superconductivity up to 243 K in yttrium hydrides under high pressure [J]. *Nature Communication*, 2019, 12: 5075.
- [8] Zeng L Y, Li L F, Li K, et al. Recent advances in high-entropy superconductors [J]. *npg asia materials*, 2024, 60(1): 60-60.
- [9] Wang H, Yao Y, Peng F, et al. Quantum and Classical Proton Diffusion in Superconducting Clathrate Hydrides [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(11): 117002.
- [10] Disa R P, Silvera I F, Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. *Science*, 2017, 355(6326): 715-718.
- [11] Shan P F, Ma L, Yang X, et al. Molecular Hydride Superconductor BiH_4 with T_c up to 91K at 170GPa [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(5): 4375-4381.
- [12] Burke J E, Smith C S, The formation of uranium hydride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69(10): 2500-2502.
- [13] Mulford RNR, Ellinger FH, Zachariasen WH, A New Form of Uranium Hydride [J]. *Journal of American chemical Society*, 1954, 76(1): 297-298.
- [14] Kruglov I A, Kvashnin A G, Goncharov A F, et al. Uranium polyhydrides at moderate pressure: Prediction, synthesis, and expected superconductivity [J]. *Science Advances*, 2018, 4(10): eaat9776.
- [15] Guigue B, Marizy A, Loubeyre P, et al. Synthesis of UH_7 and UH_8 superhydrides: Additive-volume alloys of uranium and atomic metal hydrogen down to 35GPa [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(1): 014107.
- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865.
- [18] Blöchl P E, Projector augmented-wave method [J]. *Project augmented-wave method*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [19] Hill R, The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1952, 65: 349-354.
- [20] Ziati M, Ez-Zahraouy, Mechanical Properties and Thermodynamic Parameters of Sr_2RuO_4 and $\text{Sr}_2\text{RuO}_2\text{F}_2$ Compounds under Pressure and Temperature Effects: Voigt-Reuss-Hill Approximations and Debye Model [J]. *Journal of Physics & Optics Sciences*, 2021, 3(4): 1-8.
- [21] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515-562.
- [22] Togo A, Tanaka I, First principle phonon calculation in materials science [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 1-5.
- [23] Epp J, 4 \times X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization [J]. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation(NED) Methods*, 2016: 81-124.
- [24] Momma K, Izumi F, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2008, 41(3): 653-658.
- [25] Stukowski A, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the open visualization tool [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [26] Dataset for structural information and enthalpy of formation. <https://www.scidb.cn/s/UJv6Rj>
- [27] Markland T E, Ceriotti M, Nuclear quantum effects enter the mainstream [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(3): 0109.

- [28] Errea I, Belli F, Monacelli L, et al. Quantum crystal structure in the 250-kelvin superconducting lanthanum hydride [J]. Nature, 2020, 578(7793): 66-69.
- [29] Wu Z, Zhao E, Hao X, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles[J]. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2007, 76(5): 054115.
- [30] Mouhat F, Coudert F X, Necessary and Sufficient Elastic Stability Conditions in Various Crystal Systems [J]. Physical Review B, 2014, 90(22): 4104.
- [31] Grimvall G, Magyari-Köpe B, Ozolin V, et al. Lattice instabilities in metallic elements [J]. Reviews of Modern Physics, 2012, 84(2): 946-986.
- [32] Born M, Huang K, Lax M, Dynamical theory of crystal lattices [J]. American Journal of Physics, 1995, 23(7): 474.
- [33] Lloyd L T, Barrent C S, Thermal expansion of alpha uranium [J]. Journal of Nuclear Materials, 1966, 18(1): 55-59.
- [34] He Y, Sun S C, Kim D Y, Superionic iron alloys and their seismic velocities in Earth's inner core [J]. Nature, 2022, 602(7896): 258-262.
- [35] Katoh E, Yamawaki H, Fujihisa H, et al. Protonic Diffusion in High-Pressure Ice VII [J]. Science, 2002, 295(5558): 1264-1266.

Theoretical Study on Structural Stability and Superionic Phase Transition of UH_5 under High Pressure

DING Yuqing, JIA Xixi, ZHANG Wenhui, WANG Hui

*(School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025,
Heilongjiang, China)*

Abstract: The thermodynamic, mechanical, and dynamical stability, along with the electronic properties of UH_5 within 30 GPa, are systematically investigated using first-principles calculations. The experimentally synthesized orthorhombic, hexagonal, and cubic phases are all found to be magnetic materials, with spin polarizations of 82%, 100%, and 100%, respectively, and their thermodynamic stability decreases sequentially. Elastic constant and phonon calculations demonstrate that all three phases are mechanically and dynamically stable. Chemical bonding analysis indicates that this stability primarily originates from the prevalent covalent U-H interaction within the lattice. Furthermore, it is predicted that the orthorhombic phase, which has been experimentally quenched to 1 GPa, transforms into a superionic state at 1200 K, where hydrogen ions undergo rapid diffusion within the uranium sublattice interstices, achieving a diffusion coefficient of $1.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$.

Keywords: high pressure; hydrides; lattice dynamics; superionic state; first-principles