

Research
Energetic Materials and Interdisciplinary Science—Perspective

超高压下的极端含能材料

毛红光^{a,*}, 吉诚^a, 李冰^a, 刘罡^a, Eugene Gregoryanz^{ab}

^a Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China

^b Centre for Science at Extreme Conditions & School of Physics and Astronomy, The University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FD, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 April 2020

Revised 18 May 2020

Accepted 15 July 2020

Available online 22 July 2020

关键词

含能材料

超高压

聚合氮

金属氢

摘要

含有极高能量密度的单键聚合氮和单原子金属氢, 常被称为极端含能材料。虽然它们需要几百吉帕的超高压才能合成, 并且难以直接应用, 但是研究它们的稳定性、亚稳定性和其他基本特性, 仍然对另辟蹊径寻找极端含能材料甚有价值。在100~200 GPa, 已经发现了多种结晶态和非晶态的聚合氮。立方偏转结构聚合氮和黑磷结构聚合氮是两种特别有意思的聚合氮, 它们的滞后保存现象提供了进一步探索氮应用的前景。另外, 虽然金属氢被预估具有最高的能量密度, 但预测只能保存皮秒(ps)的寿命和只能合成皮克(pg)的质量, 还不是一个有实用可能性的材料。因此金属氢应被定位为一个兴趣导向的基础科研课题, 主要聚焦压力下分子氢的晶体构造和电子结构的奇妙演化过程, 即从低密度超宽能带的绝缘体, 到窄能带的半导体, 再到高密度的分子金属和原子金属, 最后到前所未有的崭新物理态。这些挑战驱动着超高压科学和技术的持续创新和突破。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

压力会改变所有物质, 并对所有物质的科学研究产生影响。目前金刚石压砧(DAC)的压力能达到的几百吉帕, 会直接改变凝聚态物质的结晶构造、电子结构和化学键[1], 可以作为寻找极端优化含能材料(如最高效的燃料或最高能的炸药)的理想工具。但是有用的含能材料必须能在常规环境下保存, 才能付诸实用。所以在极端压力下探索含能材料的研究应分为两步: 一是纯粹以好奇心驱动的科学探索, 广撒网以发现和探索高压下许多新奇的材料及其性质; 二是受新材料应用驱动的科学探索, 运用高压下获得的新知识来直

接回收或用化学方法来合成所发现的新奇材料[2]。例如, 超硬金刚石起初是在高压下合成, 然后, 在压力释放后在常压下成功回收为亚稳态金刚石, 用于工业磨料。之后, 利用金刚石 sp^3 化学键的知识, 宝石级的金刚石也能在零压力的亚稳态条件下通过化学气相沉积(CVD)法生长[3]。

超高压下极端含能材料的研究尚处于探索阶段。本文中, 我们讨论单质氮和单质氢两个极端含能材料的超高压研究。 N_2 和 H_2 从气体开始, 它们是最易压缩的材料, 这使得在数百吉帕的压力下进行原位测试极具挑战性。 N_2 和 H_2 各有其独特和诱人的科学意义, 又有相同的技术挑战。例如, 如何把稀薄的气体装进DAC并压

* Corresponding author.

E-mail address: maohk@hpstar.ac.cn (H.-K. Mao).

成密度高达几千倍的固体？如何用拉曼和红外（IR）光谱跟踪它们的分子键在超高压下的演化过程？如何用X射线衍射（XRD）测定它们的晶体构造和状态方程？如何用电子输运测量来说明它们的电子结构变化？相对而言，氮的研究比氢容易些，往往作为研究氢的先导工作。例如，可以把开口的DAC直接浸在液氮里压紧并装载氮样品，而充氮需要复杂的压缩和安全防护系统。X射线散射强度和原子序数的平方成正比，以致氢原子的XRD信号是氮原子的1/49 [4]。聚合氮可以在压力为150 GPa以下形成，而金属氢需要压力超过500 GPa才能形成，并进入DAC实验难以重复和压力缺少标定的区域。总之，氮和氢的高风险-高回报的科研追求，正成为超高压探测技术创新的关键推手。

2. 超高压下的氮

2.1. 三键分子氮

近代爆炸材料的进展，大多基于高氮化合物的发展 [5]。最终极端材料当然是单键单质纯氮。在常态下，纯氮是由三键的 N_2 ($N\equiv N$) 双原子分子构成，它们在低温或压力下固化成以范德华作用力联系的氮分子晶体。理论预测 [6]，在足够的高压下，氮分子会断开三个键，形成氮原子之间以单键结合的三维结构的聚合氮。由于氮的三键所含的结合能（每个原子4.94 eV）非常高，从三键变单键的聚合氮会储存极大的能量。单位质量的聚合氮的爆炸热是季戊四醇四硝酸酯（PETN, $C_5H_8N_4O_{12}$ ）的2.9倍、三硝基甲苯 [TNT, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$] 的6.7倍和叠氮化铅 [LA, $Pb(N_3)_2$] 的10.7倍。20世纪80年代开始寻找单键氮，促使高压DAC技术的发展，进而利用XRD探测晶体结构，以及利用拉曼和IR振动光谱来探讨压力下氮键的变化 [7]。20世纪的相关研究，揭示了氮在120 GPa及不同温度下的复杂相图，包含了至少7个稳定相（ α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 λ 、 ζ ）。每个相在120 GPa以上各有其不同的结晶构造和振动光谱，但其基本构建块仍然是 N_2 （图1 [8–12]）。

2.2. 单键聚合氮

在温度为300 K，压力为150 GPa以上时，氮变成不透明导电的非分子非晶态（ η 氮） [13]。 N_2 分子振动拉曼和IR峰消失，而新的宽峰出现。氮的XRD布拉格峰的消失 [10]表明其变成了非分子非晶态的聚合氮。压力造成的非晶态 η 相是亚稳态的，其中， N_2 三键断开，变成

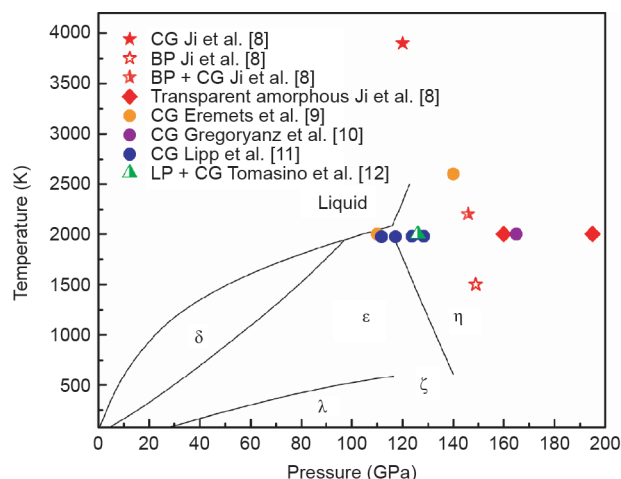


图1. 氮的相合成图。CG: 立方偏转结构相; BP: 黑磷结构相; LP: 层状结构聚合氮。图片已获Ji等[8]的许可。

了聚合氮 η 相的单键。

相变到 η 相的过程表现出显著的滞后现象。在温度为300 K时， η 相聚合氮需要150 GPa以上的压力才能合成，但合成后把压力释放到50 GPa， η 相仍能保存。由于反应动力随着温度的降低呈指数型降低，因此，低温更有利于滞后。在温度为100 K时，聚合氮甚至可以在零压力下保存 [14]。一般来说，利用高温加速反应来合成想要的相和利用低温抑制逆转来保存亚稳相，是合成新奇材料的有效策略 [2]。

2.3. 立方偏转结构及其他单键氮

虽然用室温高压合成-低温常压回收成功地演示了如何把高压相带回常压，我们更希望通过高温高压合成-常温常压回收使最终产物在常温下可供直接使用。Eremets等 [9]在DAC里把氮压缩到110 GPa，用激光加热到2000 K，观察到氮的XRD图谱呈现出早先理论预测 [6]的单键立方偏转（CG）晶体结构。立方偏转氮（CG-N）在后续的高温高压实验中，也都得到了重复验证 [8,10–12,15]。接着理论计算用新发明的结构进化搜索法，预测了许多高压聚合氮的新结构 [16]。而在激光加热的DAC实验里用拉曼光谱进行鉴定，在120~180 GPa时发现了层状结晶（LP）结构的单键结晶聚合氮 [12]，在压力为240 GPa以上，又发现了六方层状结晶（HLP）的聚合氮。这些稳态和亚稳态的聚合氮共存在相同的温度和压力区间，表明它们的生成自由能相差无几，而它们之间的能量壁垒却很高。这为在热力学稳定区外回收新奇而有用的材料提供了有利条件。

2.4. 黑磷结构的氮

通过和常态下的磷的类比，可以帮助我们了解氮。单质磷有4种同素异形体：白磷、红磷、紫磷和黑磷(BP)。这4种同素异形体有非常不同的物性和用途，都可以在常温常压下无限期地保存。氮和磷在元素周期表中都属于第V族元素，分别位于第一和第二周期。高压科学的一般规律是：“加压会使一个元素变得更像同族的下一周期的元素。”单键BP同素异形体特别有意思，它是第V族元素特有的二维(2D)材料的代表，这类材料的层面显示出强烈的各向异性(即在一个方向上起褶皱，而在另一个方向上平滑)。BP结构存在于除了氮以外的所有的第V族元素，包括磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)。它们表现出许多优异的电子、机械、光学和输运性质，被认为有潜力超越以石墨烯带头的第IV族元素的平直二维层物质，并发展成下一代二维材料[17]。然而，在已知的BP结构的元素中，独缺以第V族元素领军的氮。热函计算也说明黑磷结构的氮(BP-N)，在高压低温下不是稳态[16]，但这并不意味着BP-N不能在高温高压下合成和在低温下以亚稳态保存。我们在高温高压下找到了BP-N[8]，并发现该温度和压力区与可以合成和保存CG-N和层状聚合氮(LP-N)的压力和温度区有相当重叠(图1)。XRD和拉曼光谱分析显示，BP-N是以单键结合的氮，并且具有褶皱的二维层面结构，因此它不但是极端含能材料，同时也是新一代的二维材料。与CG-N一样，BP-N具有相当的滞后性，合成后可以在较宽的高压区呈亚稳态储存。在温度为300 K、压力为48 GPa以下时才变为N₂。

2.5. 聚合氮作为含能材料的前景

结晶态和非晶态的聚合氮表现的滞后现象，反映出单键氮和三键氮之间的巨大能量壁垒，有利于回收新发现的高压相作为材料应用。最近CG-N在常压条件下被成功合成，该合成过程利用无线电波，促使氮和氩的混合气体产生电浆，并与多壁碳纳米管上的β-叠氮化钠反应[18]，进一步提高了含能材料应用的可能性。掺杂是另一个通过延伸亚稳定性来设计合成材料的策略。氮在周期表上处于有利的交叉点，近邻的同周期元素硼和碳[19]和同族的下一周期元素磷都具有强烈的亚稳定性及多种同素异形体。氮在高压下容易形成化合物[20]，聚合氮也可以通过各种掺杂来合成[21,22]。未来，应用导向型的聚合氮的研究，宜考虑在接近常态条件下，通过

化学途径设计和合成BP-N或其他单键聚合氮，同时考虑利用近邻元素[22]作为化学掺杂或外延生长的衬底来稳定聚合氮。

3. 超高压下的氢

3.1. 氢作为极端含能材料

低密度气态和液态的氢早已被大量地用作重要的能源材料，其广泛的用途涉及火箭推动剂和汽车燃料电池。超高压下极致密的金属氢则被认为是一种仅次于核能材料的最高含能材料。因为极高的氢密度，其甚至可以作为最高效的核聚变原料。金属氢具有超过室温的高温超导材料的潜力，这可以从镧(La)和钇(Y)的富氢化物极高的超导转变温度(T_c)得到印证[23]。然而把金属氢当作真正可用的材料，目前还是不切实际的。首先，利用现有技术做出的金属氢也只是皮克数量级的，就算用作核聚变原料，仍是微不足道的。其次，更重要的是，氢瞬刻转变而无滞后，理论计算预测，即使金属氢被合成出来并放置在常压下，亚稳态金属氢的寿命也不到皮秒[24]。最后，虽然在500 GPa的压力下，金属氢的生成热量是TNT的76倍，但这些额外的能量来自氢庞大的弹性压缩性，是不能保存的。总而言之，超高压下作为材料应用的氢的研究仍处在萌芽期，而好奇心驱动的基础科学和一系列出乎意料的发明发现正在等着我们去探索。

3.2. 追求金属氢

Ginzburg说得好，金属氢是21世纪物理学和天体物理学的关键问题[25]。它是个多面的问题，对许多不同专业有不同的意义和吸引力。对天体物理学家而言，金属氢是宇宙中最多的物质，深藏在极端高压下的天体内部(图2，液态金属氢)。对于凝聚态物理学家，它可能是最高温的超导体和最高含能材料。对于理论物理学家，它是前所未有的全新物理态，在绝对零度可能是二元(电子和质子)的超流体或超导体[26,27]。对于实验工作者，它是超高压物理学的“圣杯”(Holy Grail)，挂在能达到的压力和探测技术极限之外，诱导我们更进一步去获取。科学家对金属氢的兴趣和认识是与时俱进的，并符合当代热点。在1935年，当电子能带结构成为固态物理学的基石时，单电子的金属氢被预测为最单纯的自由电子碱金属能带的代表[28]。在20世纪60年代，

当电子声子耦合的巴丁-库珀-施里弗（BCS）超导态微观理论正当红时，超高声子频率的金属氢被预言为超高温超导[29]。20世纪初，当玻色-爱因斯坦凝聚态登上物理学舞台的中心时，金属氢的电子和质子的强烈量子效应被关注，被认为会造成二元的超流体[26,27]。最近二维层状石墨烯作为新兴材料，高压氢的结构也被推测为由石墨烯和溴分子（Br₂）两种结构组成[30]。现在看来，金属氢更像是一个过时的名词。在1935年认识到压力会导致氢金属化是新奇和惊喜的，而如今在数以千计的物质中观察到金属化，当属意料之中的普遍现象。所以追求金属氢的真正意义，应在于了解压力下氢的多姿多彩的演化过程，即从双原子分子晶体开始到原子最终态（可能是由二元的超流体或者其他出乎意料的新物理态组成）。该过程有一串连续或跃迁式的结构和电子变化，从低密度超宽能带的绝缘体到窄能带的半导体，再到高密度无能隙的分子金属，最后到原子态的碱金属或者其他新奇的未知态。

3.3. 当今实验前沿

固态和液态氢的金属化已经在许多静高压和动高压实验[32–34]中被观察到，但是我们的任务还远远没有完成。关键问题是在DAC的压力极限条件下，缺乏对基础物理学现象观测的能力，以致结论往往充满争议[31]。即使在实验中观测到氢电子能隙随着加压一步步变窄直到消失，这在技术进展上是个重要的里程碑，但在科学创新上含金量有限。金属氢真正的任务是通过探索氢在巨大的压缩范围内的极端变化，来发掘意想不到的丰富的新物理学现象。先决条件是要能在变化中监测氢样品的基本物性，特别是凝聚态物理学的两大支柱：结晶构造及电子能带结构。目前最通用的探测法是光学拉曼[35]和IR [36]光谱，可以用来研究H₂分子的振动特性，直到最高压力氢样品变得不透光。这些光谱技术被用来绘制氢的相图以及界定熔融和从低压到400 GPa的5个结晶相：I、II、III、IV、V [35]（图2）。这些振动光谱主要观测个别分子，而且对凝聚态核心的晶体和电子结构只提供间接信息。

我们利用高亮度、高能同步辐射光源开发了一系列X射线探针技术，以研究DAC高压氢的基本物理性质。利用优化后的高压XRD技术跟踪压力高达245 GPa的氢的晶体结构，发现氢的第III相和第IV相始终保持六方紧密（HCP）结构，但是晶格参数比 c/a 大幅降低，表明可能出现了电子拓扑相变[37]。这代表了目前氢晶体

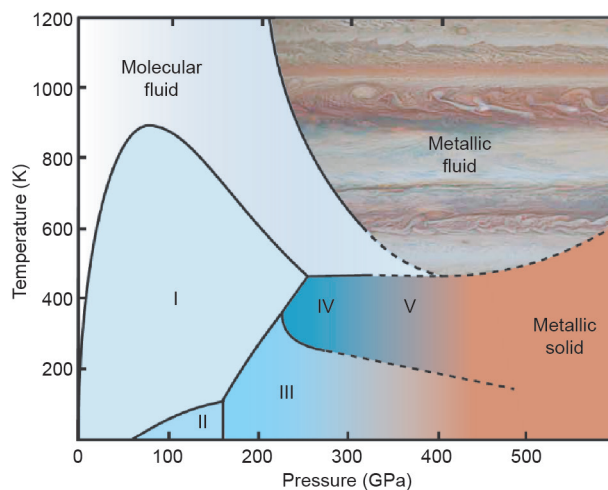


图2. 氢的相图。图片已获Gregoryanz等[31]的许可。

结构探索的前沿极限。至于氢的电子能带结构，除了光学的间接数据之外，尚未能在高压下进行直接测试。

3.4. 突破前沿

把科学目标定位在发现氢从分子绝缘体到原子金属的漫长曲折的途径上丰富的新物理学现象，我们还有很大的知识缺口要填补。前沿问题包括：在分子分解成原子之前的第V相是什么结构？这5个相的电子能带结构是什么？晶体中分子之间如何相互作用引起相变和分子分解？答案有赖于技术的创新，特别是同步辐射光源日新月异的能力遽增。继续优化高压XRD技术[4]，应该可以把晶体结构从第IV相到第V相的转变研究推进到分子氢的极限。另外，我们也可以开发类似于在研究高压氢电子能带结构中，取得成功的高压中能量分辨率（eV）X射线非弹性探针技术[38]，来首次开创氢电子能带结构的研究。

氢金属化过程中的变化，主要是由压力引起的氢分子间相互作用所引起。振动子的光学拉曼光谱测到的是氢分子间相同相位的振动，而IR光谱测到的是错开相位的振动，两者之差为分子间的作用[39]。然而低能的光学范围动量非常小，拉曼和IR信息只限于布里渊区中心。这个问题可以利用高能同步辐射X射线来覆盖整个布里渊区得到解决。发展高压高能量分辨率（meV）的非弹性探针，可以测出氢振动子在所有布里渊区的主要分支的变化，由此探明三维晶格中氢分子间的作用。这将是研究超高密度氢分子体系的主要突破方向。

要更深入到原子氢的区域，我们将面临全新的挑战：没有了分子键和晶格，拉曼光谱和XRD就无能为

力。最关键的问题是，我们如何能用DAC密封超流体的原子氢？用什么证据检测超流体、二元超流体或其他新奇物理态？解决这些问题才是金属氢实验探索的真正意义。

致谢

本研究受到国家自然科学基金委员会项目(U1930401)的支持，同时感谢Ross Howie教授对文章中图2的绘制，感谢Freyja O'Toole女士对文章进行的专业编审。

Compliance with ethics guidelines

Ho-Kwang Mao, Cheng Ji, Bing Li, Gang Liu, and Eugene Gregoryanz declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Mao HK, Chen X, Ding Y, Li B, Wang L. Solids, liquids, and gases under high pressure. *Rev Mod Phys* 2018;90(1):015007.
- [2] Yoo CS. Chemistry under extreme conditions: pressure evolution of chemical bonding and structure in dense solids. *Matter Radiat Extremes* 2020;5(1):018202.
- [3] Yan CS, Vohra YK, Mao HK, Hemley RJ. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond. *PNAS* 2002;99(20):12523–5.
- [4] Ji C, Li B, Liu W, Smith JS, Björling A, Majumdar A, et al. Crystallography of low Z material at ultrahigh pressure: case study on solid hydrogen. *Matter Radiat Extremes* 2020;5(3):038401.
- [5] Badgular DM, Talawar MB, Asthana SN, Mahulikar PP. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview. *J Hazard Mater* 2008;151(2–3):289–305.
- [6] Mailhot C, Yang LH, McMahan AK. Polymeric nitrogen. *Phys Rev B* 1992;46:14419–35.
- [7] Reichlin R, Schiferl D, Martin S, Vanderborgh C, Mills RL. Optical studies of nitrogen to 130 GPa. *Phys Rev Lett* 1985;55(14):1464–7.
- [8] Ji C, Adeleke AA, Yang L, Wan B, Gou H, Yao Y, et al. Nitrogen in black phosphorus structure. *Sci Adv* 2020;6:eaba9206.
- [9] Eremets MI, Gavriluk AG, Trojan IA, Dzivenko DA, Boehler R. Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat Mater* 2004;3(8):558–63.
- [10] Gregoryanz E, Goncharov AF, Sanloup C, Somayazulu M, Mao HK, Hemley RJ. High P–T transformations of nitrogen to 170 GPa. *J Chem Phys* 2007;126(18):184505.
- [11] Lipp MJ, Klepeis JP, Baer BJ, Cynn H, Evans WJ, Iota V, et al. Transformation of molecular nitrogen to nonmolecular phases at megabar pressures by direct laser heating. *Phys Rev B* 2007;76(1):014113.
- [12] Tomasino D, Kim M, Smith J, Yoo CS. Pressure-induced symmetry-lowering transition in dense nitrogen to layered polymeric nitrogen (LP-N) with colossal Raman intensity. *Phys Rev Lett* 2014;113(20):205502.
- [13] Goncharov AF, Gregoryanz E, Mao H, Liu Z, Hemley RJ. Optical evidence for a nonmolecular phase of nitrogen above 150 GPa. *Phys Rev Lett* 2000;85(6):1262–5.
- [14] Eremets MI, Hemley RJ, Mao HK, Gregoryanz E. Semiconducting nonmolecular nitrogen up to 240 GPa and its low-pressure stability. *Nature* 2001;411(6834):170–4.
- [15] Laniel D, Geneste G, Weck G, Mezouar M, Loubeyre P. Hexagonal layered polymeric nitrogen phase synthesized near 250 GPa. *Phys Rev Lett* 2019;122(6):066001.
- [16] Ma Y, Oganov AR, Li Z, Xie Y, Kotakoski J. Novel high pressure structures of polymeric nitrogen. *Phys Rev Lett* 2009;102(6):065501.
- [17] Xia F, Wang H, Hwang JCM, Neto AHC, Yang L. Black phosphorus and its isoelectronic materials. *Nat Rev Phys* 2019;1(5):306–7.
- [18] Benchafia EM, Yao Z, Yuan G, Chou T, Piao H, Wang X, et al. Cubic gauche polymeric nitrogen under ambient conditions. *Nat Commun* 2017;8(1):930.
- [19] Pei C, Wang L. Recent progress on high-pressure and high-temperature studies of fullerenes and related materials. *Matter Radiat Extremes* 2019;4(2):028201.
- [20] Lei L, Zhang L. Recent advance in high-pressure solid-state metathesis reactions. *Matter Radiat Extremes* 2018;3(3):95–103.
- [21] Li Y, Feng X, Liu H, Hao J, Redfern SAT, Lei W, et al. Route to high-energy density polymeric nitrogen t-N via He–N compounds. *Nat Commun* 2018;9(1):722.
- [22] Wang X, Wang Y, Miao M, Zhong X, Lv J, Cui T, et al. Cagelike diamondoid nitrogen at high pressures. *Phys Rev Lett* 2012;109(17):175502.
- [23] Struzhkin V, Li B, Ji C, Chen XJ, Prakapenka V, Greenberg E, et al. Superconductivity in La and Y hydrides: remaining questions to experiment and theory. *Matter Radiat Extremes* 2020;5(2):028201.
- [24] Ackland GJ. Stability of metallic hydrogen at ambient conditions. 2017. arXiv:1709.05300v05301.
- [25] Ginzburg VL. Key problems in physics and astrophysics. Moscow: Mir Publishers; 1978.
- [26] Babaev E, Sudbø A, Ashcroft NW. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen. *Nature* 2004;431(7009):666–8.
- [27] Bonev SA, Schwegler E, Ogitsu T, Galli G. A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations. *Nature* 2004;431(7009):669–72.
- [28] Wigner E, Huntington HB. On the possibility of a metallic modification of hydrogen. *J Chem Phys* 1935;3(12):764–70.
- [29] Ashcroft NW. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? *Phys Rev Lett* 1968;21(26):1748–50.
- [30] Liu H, Zhu L, Cui W, Ma Y. Room-temperature structures of solid hydrogen at high pressures. *J Chem Phys* 2012;137(7):074501.
- [31] Gregoryanz E, Ji C, Dalladay-Simpson P, Li B, Howie RT, Mao HK. Everything you always wanted to know about metallic hydrogen but were afraid to ask. *Matter Radiat Extremes* 2020;5(3):038101.
- [32] Loubeyre P, Ocelli F, Dumas P. Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen. *Nature* 2020;577(7792):631–5.
- [33] Celliers PM, Millot M, Brygoo S, McWilliams RS, Fratanduono DE, Rygg JR, et al. Insulator-metal transition in dense fluid deuterium. *Science* 2018;361(6403):677–82.
- [34] Eremets MI, Drozdov AP, Kong PP, Wang H. Semimetallic molecular hydrogen at pressure above 350 GPa. *Nat Phys* 2019;15(12):1246–9.
- [35] Dalladay-Simpson P, Howie RT, Gregoryanz E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals. *Nature* 2016;529(7584):63–7.
- [36] Goncharov AF, Chuvashova I, Ji C, Mao HK. Intermolecular coupling and fluxional behavior of hydrogen in phase IV. *Proc Natl Acad Sci USA* 2019;116(51):25512–5.
- [37] Ji C, Li B, Liu W, Smith JS, Majumdar A, Luo W, et al. Ultrahigh-pressure isostructural electronic transitions in hydrogen. *Nature* 2019;573(7775):558–62.
- [38] Mao HK, Shirley EL, Ding Y, Eng P, Cai YQ, Chow P, et al. Electronic structure of crystalline 4He at high pressures. *Phys Rev Lett* 2010;105(18):186404.
- [39] Eggert JH, Mao H, Hemley RJ. Observation of a two-vibron bound-to-unbound transition in solid deuterium at high pressure. *Phys Rev Lett* 1993;70(15):2301–4.