Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 6, с. 392 – 398 © 2021 г. 25 марта

Диссоциация экситонных состояний в разогретом плотном водороде

И. Д. Федоров[+*], *В. В. Стегайлов*[+*×1)]

[+]*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

[*]*Московский физико-технический институт (НИУ), 141701 Долгопрудный, Россия*

[×]*Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики, 101000 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 декабря 2020 г.
После переработки 22 февраля 2021 г.
Принята к публикации 25 февраля 2021 г.

Переход из молекулярного в атомарное состояние в разогретом плотном флюиде водорода является предметом активных научных исследований в последние несколько десятилетий. Использование различных экспериментальных методик до сих пор не привело к получению надежных согласующихся между собой результатов. Несмотря на многочисленные попытки, теоретические методы пока не смогли объяснить имеющиеся расхождения в экспериментальных данных и микроскопическую природу механизма перехода флюида водорода в проводящее состояние. В работе [I. D. Fedorov, N. D. Orekhov, V. V. Stegailov, Phys. Rev. B **101**, 100101(R) (2020)] была показана важность учета неравновесных неадиабатических процессов при анализе механизмов рассматриваемого перехода. В данной работе представлены результаты расчетов свойств экситонных состояний, образующихся в результате спонтанных вибронных возбуждений. Показано, что диссоциация подобных экситонов при высоких температурах может объяснить экспериментально детектируемые характеристики рассматриваемого перехода.

DOI: 10.31857/S1234567821060070

Природа перехода из молекулярного в атомарное состояние во флюидном водороде и дейтерии – одна из тех фундаментальных проблем [1–3], которые притягивают к себе много внимания на протяжении последних двух десятилетий, начиная с первого детального эксперимента по изучению электрической проводимости флюида H_2/D_2 при ударном сжатии [4]. В последующих динамических и статических экспериментах было собрано большое количество экспериментальных данных (например, см. [5–14]). Однако до настоящего времени не существует теории этого перехода, с единых позиций описывающей динамические и статические эксперименты и объясняющей отличия в их результатах.

Первые теоретические подходы к описанию перехода из молекулярного в атомарное состояние в разогретом плотном водороде были основаны на химических моделях [15–28]. Возможность плазменного фазового перехода была предсказана в работах [15, 29] и, получив поддержку недавних результатов первопринципных расчетов, рассматривается как возможный механизм данного перехода [30, 31]. Позже концепция перехода металл-диэлектрик получила широкое распространение для интерпретации результатов *ab initio* расчетов [32]. Квантовая молекулярная динамика (МД), основанная на теории функционала плотности, и методы квантового Монте-Карло, считаются наиболее точными теоретическими инструментами для исследования данного перехода в плотном флюиде водорода (например, см. [31, 33–48]). Эти методы могут учитывать корреляции электронов и ядер в квантовом Монте-Карло [39], ядерные квантовые эффекты [35], дисперсионные взаимодействия [35, 36], влияние выбора обменного-корреляционного функционала в теории функционала плотности [37, 38] и зависимость обменно-корреляционного функционала от электронной температуры [49]. Однако учет этих эффектов в рамках квантовой МД до сих пор не дал возможность описать совокупность экспериментальных данных, характеризующих данный переход.

Двумя общими чертами для указанных методов являются предположение о термодинамическом равновесии ядерной и электронной подсистем и адиабатическое Борн–Оппенгеймеровское приближение. В методе квантового Монте-Карло основное состояние многоэлектронной системы рассчитывается для независимых ядерных конфигураций, составляющих канонический ансамбль [39]. Квантовая МД основана на конечно-температурной формулировке теории функционала плотности, предполагающей распреде-

1)e-mail: stegailov.vv@phystech.edu

ление Ферми–Дирака чисел заполнения электронных состояний [50, 51]. Важным следствием этих предположений является то, что эксперименты по рассматриваемому переходу из молекулярного в атомарное состояние во флюидном водороде интерпретируются в рамках предположения о термодинамическом равновесии.

В работе [52] мы обратили внимание на неравновесные неадиабатические процессы, сопровождающие данный переход при нагреве в динамических и статических экспериментах. Было показано, что при быстром нагреве плотного флюида молекулярного водорода возникают вибронные возбуждения электронной подсистемы при неизменном молекулярном составе. Использование полуклассического метода переключений Тулли для описания перескоков между поверхностями основного состояния и первого возбужденного синглетного состояния позволило показать существование экситонных состояний со значительными временами жизни, что говорит о недостаточности равновесного описания данного перехода. Неадиабатическая природа перехода позволяет объяснить, во-первых, достаточно большой изотопический эффект [13] и, во-вторых, большую наблюдаемую удельную теплоту перехода [53, 54]. Подчеркнем, что речь идет о моделировании неравновесного процесса, который может затруднять интерпретацию импульсных экспериментов в рамках равновесных представлений об уравнении состояния вещества, использующихся, например, в моделях планет-гигантов [3].

Таким образом, вибронный механизм образования экситонов в разогретом плотном молекулярном флюиде водорода является принципиально новым подходом к описанию результатов импульсных экспериментов, в которых исследуется переход из молекулярного в атомарное состояние во флюидном водороде. Целью данной работы является применение квантовой МД для расчета свойств, выявленных в [52], экситонных состояний, их количественная характеризация и определение их роли в механизме данного перехода при нагреве молекулярной фазы.

Описание возбужденного состояния электронной подсистемы. Для описания первого возбужденного состояния в данной работе используется ограниченный метод открытых оболочек Кона–Шэма (*Restricted Open-shell Kohn-Sham* – ROKS) [55] – один из наименее вычислительно затратных методов описания возбужденных состояний в рамках теории функционала плотности, позволяющий проводить расчеты квантовой МД для многоатомных систем [56, 57].

В методе ROKS рассматривается система $2N$ электронов, основное состояние $S0$ которой соответствует N двукратно заполненным оболочкам (молекулярным орбиталям).

При переходе электрона из верхней полностью заполненной молекулярной орбитали (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) на нижнюю незаполненную молекулярную орбиталь (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO) возможно 4 комбинации спинов электрона на двух однократно заполненных орбиталях (*Singly Occupied Molecular Orbital* – SOMO) (рис. 1). Первые два вырожденных состояния

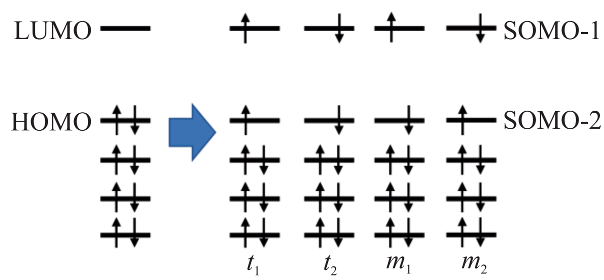

Рис. 1. (Цветной онлайн) Различные варианты состояний при переходе электрона с верхней заполненной молекулярной орбитали (HOMO) на нижнюю незаполненную молекулярную орбиталь (LUMO): t_1, t_2 – триплетные состояния, m_1, m_2 – смешанные состояния

формируют триплетное состояние, а два оставшиеся не являются собственными состояниями оператора полного спина, но из них при помощи разложения Клебша–Гордона можно выделить одно синглетное и одно триплетное состояние

$$t_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 - m_2), \tag{1}$$

$$s_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(m_1 + m_2). \tag{2}$$

При этом энергия такого синглетного состояния рассчитывается как разница между энергией смешанного состояния и энергией триплетного состояния:

$$E(s) = 2E(m) - E(t). \tag{3}$$

Таким образом, в рамках ROKS можно проводить квантовую МД на поверхности потенциальной энергии первого синглетного состояния $S1$, на каждом шаге рассчитывая электронную структуру $S1$, энергию $E(s)$ и соответствующие градиенты. Подобные расчеты дают возможность проанализировать отклик многоатомной и многоэлектронной системы на электронное возбуждение. При этом мы не рассматриваем более высоколежащие возбужденные состояния электронов и полностью делокализованные электронные состояния в непрерывном спектре. Использование более универсальных методов расчета возбужденных состояний в рамках теории функционала плотности сопряжено с существенно большими вычислительными затратами (например, расчеты в рамках зависящей от времени формулировки данной теории TDDFT требуют в 100–1000 раз больших времен расчета на один шаг квантовой МД, кроме того, метод ROKS основан на орбитальном представлении волновой функции системы, что облегчает анализ структуры экситона).

Анализ структуры экситона. Следующим шагом в описании экситонного состояния в модели плотного водородного флюида является анализ пространственного распределения орбиталей с целью выявления пространственных корреляций между дыркой (SOMO-1, h) и электроном (SOMO-2, e). Для этого в работе используется метод максимально локализованных орбиталей Ванье. (Менее строгим с теоретической точки зрения аналогом локализации электронов с помощью орбиталей Ванье может считаться метод электронных волновых пакетов, который используется для описания плотного водорода при высоких температурах и давлениях [58–60].)

В данной работе интерес представляют центры орбиталей SOMO-1/2, которые (для случая замены сумм по зоне Бриллюэна значениями в Г-точке) записываются в следующем виде [61, 57]:

$$\langle \mathbf{r} \rangle_i^{\alpha} = -\sum_{\beta} \frac{h_{\beta\alpha}}{2\pi} \mathrm{Im} \ln \left(Z_{ii}^{\beta} \right), \quad (4)$$

где $h_{\alpha,\beta}$ $(\alpha, \beta = x, y, z)$ – матричные элементы $\mathbf{h} = [\mathbf{a_1}, \mathbf{a_2}, \mathbf{a_3}]$, где $\mathbf{a_i}$ – вектора расчетной ячейки. Матричный элемент Z_{ij} определяется следующим образом по орбиталям Кона–Шэма $|\phi_i\rangle$:

$$Z_{ij}^{\alpha} = \int_{\Omega} \mathrm{d}\mathbf{r} \exp(i\mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}) \tilde{\phi}_i^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $\mathbf{g}_{\alpha}$ – вектора трансляции обратной решетки.

На рисунке 2 проиллюстрирована форма орбиталей SOMO-1 и SOMO-2 и показаны их центры Ванье в рассматриваемой модели плотного водородного флюида.

Детали вычислений. В данной работе для изучения динамики экситона рассматривается модель 480 атомов водорода в периодических граничных условиях при плотности в 0.6 г/см^3 в диапазоне температур от 1000 до 2800 К, что соответствует давлениям порядка 70–80 ГПа [62]. Расчеты проведены в программном пакете CPMD [63]. Использовался обменно-корреляционный функционал BLYP. Для моделирования первого синглетного возбужденного состояния использовался метод ROKS. Шаг квантовой МД составлял 0.1 фс. Использовался базис плоских волн с обрезкой в 70 Ry. Суммирование по зоне Бриллюэна заменялось значениями в Г-точке.

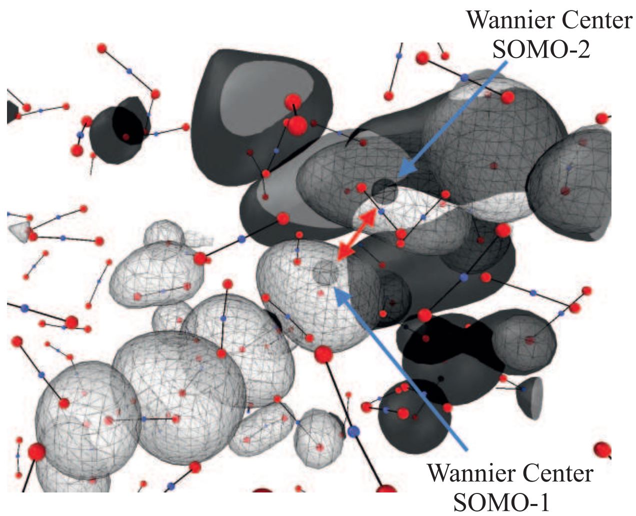

Рис. 2. (Цветной онлайн) Распределение электронной плотности последних двух однократно заполненных орбиталей SOMO-1 (серый цвет) и SOMO-2 (черный цвет), построенное для одной из конфигураций квантовой МД системы из 480 атомов водорода при плотности 0.6 г/см^3 и температуре 1700 К. Показаны изоповерхности электронной плотности 0.001 a_0^{-3} (a_0 – радиус Бора). Красной стрелкой обозначено расстояние между соответствующими центрами Ванье. Для выделения молекул H_2 центры атомов представлены в виде красных шаров, соединенных черными линиями с синими шарами, показывающими центры Ванье электронов на двукратно заполненных орбиталях

Для каждой из температур предварительно производилась квантовая МД с использованием термостата Нозе–Гувера для вывода на равновесие в основном состоянии $S0$ электронной подсистемы. Затем производилось моделирование в $S1$ без термостата с выводом Ванье центров на каждом шаге квантовой МД. Для каждой температуры длительность МД траектории составляла 1 пс. Для расчета средней энергии вертикального возбуждения проводились расчеты квантовой МД на поверхности потенциальной энергии $S0$ с расчетом энергии $S1$ на каждом шаге.

Результаты и обсуждение. Анализ пространственного распределения между центрами Ванье для

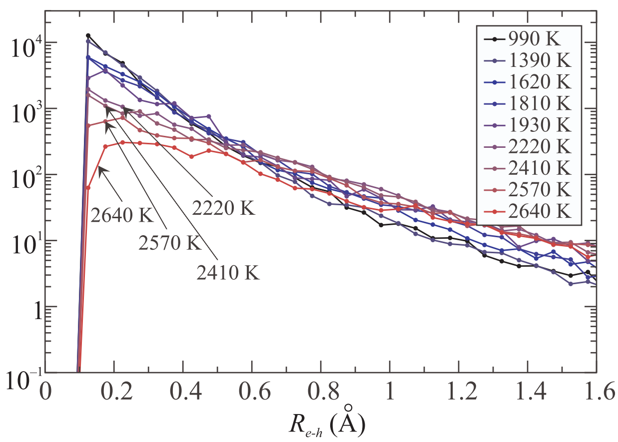

Рис. 3. (Цветной онлайн) Радиальная функция распределения электрон-дырочной пары, построенная для центров Ванье однократно заполненных орбиталей для системы из 480 атомов водорода при плотности 0.6 г/см^3 и диапазоне температур 1000–2800 K

электрона (SOMO-1) и дырки (SOMO-2) (рис. 3) показывает, что в диапазоне температур от 1000 K до примерно 2000 K вид радиальной функции распределения меняется незначительно. При этих температурах расстояние между электроном и дыркой сильно локализовано на 0.1–0.2 Å, что соответствует экситону Френкелевского типа. При этом, однако, центры Ванье SOMO-1/2 могут перескакивать с молекулы на молекулу и геометрический центр $e-h$ пары временами может не быть локализован между парой центров атомов (что имеет место для центров Ванье, соответствующих двукратно заполненным орбиталям). Если бы расчеты квантовой МД включали в себя возможность безызлучательной релаксации возбужденного состояния в основное состояние, то подобное близкое расположение электрона и дырки обуславливало бы быструю безызлучательную рекомбинацию экситона. Поэтому согласно расчетам экситонные состояния, образующиеся в результате вибронных возбуждений, переносящих тепловую энергию колебаний молекул водорода в энергию электронного возбуждения, не оказывают влияния на свойства флюида водорода плотности 0.6 г/см^3 при $T < 2000$ K.

Пара электрона и дырки в среде с конечной диэлектрической проницаемостью всегда будет связана кулоновской энергией притяжения. В то же время тепловые флуктуации могут разрушать возникающую пространственную корреляцию. Поэтому для достаточно большой температуры мы можем говорить о "диссоциации экситона", т.е. о состоянии, в котором тепловые флуктуации полностью разрушают кулоновскую корреляцию электрона и дырки.

При температурах выше 2000 K наблюдается быстрое уменьшение числа конфигураций с малым расстоянием в электрон-дырочной паре. Характерное межчастичное расстояние в $e-h$ паре становится больше размера молекулы H_2, и можно сказать, что динамика $e-h$ пары приобретает черты экситона Ванье–Мотта. Подобная диссоциация экситонных состояний должна уменьшать вероятность безызлучательной релаксации $S1 \rightarrow S0$ возбужденного состояния, появившегося в результате спонтанного вибронного возбуждения $S0 \rightarrow S1$.

Анализ радиальной функции распределения для центров атомов водорода (рис. 4) показывает, что во

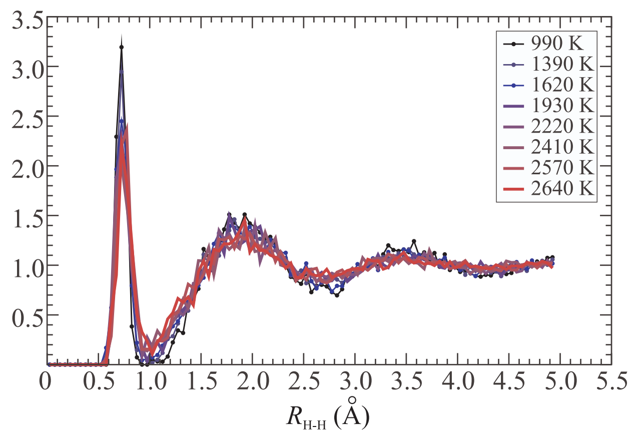

Рис. 4. (Цветной онлайн) Радиальная функция распределения ионов для системы из 480 атомов водорода при плотности 0.6 г/см^3. Видно сохранение молекулярного состава во всем диапазоне температур от 1000 до 2800 K

всем рассмотренном диапазоне температур система соответствует молекулярной фазе. При этом вскоре после перехода из основного состояния в возбужденное в системе образуется пара атомных центров H, которые движутся на расстоянии нескольких размеров молекулы H_2. Вместе с e/h центрами подобную пару атомов в разные моменты времени можно охарактеризовать как возбужденную молекулу водорода или же как почти диссоциировавшую молекулу. Подобные типы короткоживущих связанных возбужденных электрон-ионных состояний были описаны и в МД расчетах классической неидеальной плазмы [64].

Очевидной количественной мерой скоррелированности пространственного расположения электрона и дырки служит высота максимума радиальной функции распределения $g_{\max}$ (рис. 3). Если построить зависимость этой величины от температуры системы, то (см. рис. 5) с ростом температуры наблюдается заметное ослабление пространственной корреляции между электроном и дыркой.

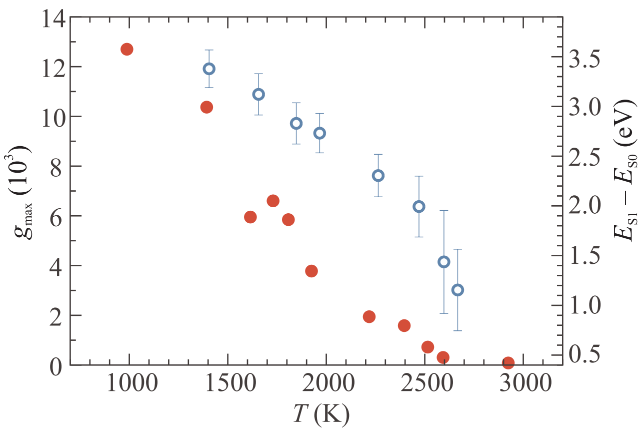

Рис. 5. (Цветной онлайн) Красные точки (левая ось ординат) – зависимость от температуры максимальной величины радиальной функции распределения между центрами Ванье для электрона (SOMO-1) и дырки (SOMO-2). Синие точки (правая ось ординат) — разница между энергией первого возбужденного состояния S_1 и энергией основного состояния S_0, усредненная вдоль траектории КМД системы в основном состоянии S_0 ("усами" показаны значения дисперсии величины щели $E_{S1}-E_{S0}$). Оба графика представлены для системы из 480 атомов водорода при плотности 0.6 г/см^3

Таким образом, с одной стороны, как было показано в [52], с ростом температуры возрастает вероятность возникновения неадиабатических вибронных возбуждений в плотном флюиде водорода. С другой стороны, как показывает данная работа, с ростом температуры увеличивается вероятность быстрой диссоциации образующихся экситонов. В результате подобной диссоциации в молекулярном флюиде возникают относительно слабо связанные комплексы из электрона, дырки и двух протонов.

Образование подобных комплексов в результате спонтанного вибронного возбуждения $S0 \rightarrow S1$ переносит из колебательных степеней свободы в электронные энергию порядка 1–2 эВ на один экситон (на рис. 5 показана средняя энергия вертикального возбуждения при различных температурах для 0.6 г/см^3). Подобным переносом энергии можно объяснить большую величину удельной теплоты перехода, детектируемую в экспериментах с алмазными наковальнями как "плато температуры" [54]. Возникновение подобных комплексов может объяснить и рост поглощения пробного излучения.

Последующее объединение подобных комплексов в кластеры с размером в несколько сот нанометров может объяснить детектируемый рост коэффициента отражения плотного водорода в процессе перехода из молекулярного в атомарное состояние. А различие в кинетике подобной кластеризации может объяснить различия в моментах начала поглощения и начала отражения в экспериментах (см., например, [13, 8]).

На основе проведенных расчетов можно определить температуру полной диссоциации экситона при 0.6 г/см^3, используя в качестве критерия условие $g_{\max} = 1$. Полученная температура порядка 2700 К и давление порядка 70–80 ГПа хорошо соответствуют экспериментально детектируемым температурам и давлениям, при которых фиксируется "плато температуры" при нагреве плотного водорода [11, 13, 8].

Заметим, что полученные результаты могут свидетельствовать о возможности формирования экситонов и в твердом водороде [65–71]. Например, поглощение черной фазы, обнаруженной в экспериментах [67], может быть связано с образованием экситонов.

Выводы. Предложен метод анализа экситонных состояний в разогретом плотном водороде на основе 1) квантовой молекулярной динамики многоатомной системы в периодических граничных условиях на поверхности потенциальной энергии первого синглетного возбужденного состояния и 2) анализа пространственной корреляции электрон-дырочной пары на основе расчета центров Ванье двух верхних однократно заполненных Кон–Шэмовских орбиталей.

Охарактеризовано влияние температуры на устойчивость экситонных состояний в разогретом плотном водороде. Показано, что диссоциация экситонов происходит до начала термической диссоциации молекулярной фазы разогретого плотного водородного флюида. Результаты расчетов свидетельствуют, что диссоциация экситонов приводит к образованию слабосвязанных комплексов двух протонов и двух электронов, возникновением которых в молекулярной фазе можно объяснить начало поглощения пробного излучения. Полученная для одной плотности флюида температура перехода хорошо соответствует экспериментальным данным по началу поглощения пробного излучения в плотном флюиде водорода [11, 13, 8].

Авторы благодарят профессора Г. Э. Нормана за интерес к данной работе и профессора Н. Долцитиса за советы по использованию орбиталей Ванье для анализа электронной структуры.

Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного центра ОИВТ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН #075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

1. J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **84**(4), 1607 (2012).
2. A. N. Utyuzh and A. V. Mikheyenkov, Physics-Uspekhi **60**(9), 886 (2017).
3. R. Helled, G. Mazzola, and R. Redmer, Nature Reviews Physics **2**(10), 562 (2020).
4. S. T. Weir, A. C. Mitchell, and W. J. Nellis, Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
5. V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin, V. V. Burtzev, V. A. Golubev, I. L. Iosilevskiy, V. V. Khrustalev, A. L. Mikhailov, M. A. Mochalov, V. Ya. Ternovoi, and M. V. Zhernokletov, Phys. Rev. Lett. **99**, 185001 (2007).
6. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, A. Becker, R. W. Lemke, K. R. Cochrane, M. E. Savage, D. E. Bliss, T. R. Mattsson, and R. Redmer, Science **348**(6242), 1455 (2015).
7. M. A. Mochalov, R. I. Il'kaev, V. E. Fortov, A. L. Mikhailov, A. O. Blikov, V. A. Ogorodnikov, V. K. Gryaznov, and I. L. Iosilevskii, JETP **124**(3), 505 (2017).
8. P. M. Celliers, M. Millot, S. Brygoo, R. S. McWilliams, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, A. F. Goncharov, P. Loubeyre, J. H. Eggert, J. L. Peterson, N. B. Meezan, S. Le Pape, G. W. Collins, R. Jeanloz, and R. J. Hemley, Science **361**(6403), 677 (2018).
9. P. Loubeyre, P. M. Celliers, D. G. Hicks et al. (Collaboration), High Pressure Research **24**(1), 25 (2004).
10. V. Dzyabura, M. Zaghoo, and I. F. Silvera, Proceedings of the National Academy of Sciences **110**(20), 8040 (2013).
11. K. Ohta, K. Ichimaru, M. Einaga, S. Kawaguchi, K. Shimizu, T. Matsuoka, N. Hirao, and Y. Ohishi, Sci. Rep. **5**, 16560 (2015).
12. R. S. McWilliams, D. A. Dalton, M. F. Mahmood, and A. F. Goncharov, Phys. Rev. Lett. **116**, 255501 (2016).
13. M. Zaghoo, R. J. Husband, and I. F. Silvera, Phys. Rev. B **98**, 104102 (2018).
14. S. Jiang, N. Holtgrewe, Z. M. Geballe, S. S. Lobanov, M. F. Mahmood, R. S. McWilliams, and A. F. Goncharov, Adv. Sci. **7**(2), 1901668 (2020).
15. G. E. Norman and A. N. Starostin, High Temp. **6**, 394 (1968).
16. L. M. Biberman and G. E. Norman, High Temp. **7**(5), 822 (1969).
17. J. L. Lebowitz and E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **22**, 631 (1969).
18. G. É. Norman and A. N. Starostin, J. Appl. Spectrosc. **13**, 965 (1970).
19. G. E. Norman and A. N. Starostin, High Temp. **8**(2), 381 (1970).
20. W. Ebeling, Phys. Stat. Sol. B **46**, 243 (1971).
21. W. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke, *Quantum statistics of charged particle systems*, Akademie-Verlag, Berlin (1986).
22. D. Saumon and G. Chabrier, Phys. Rev. A **44**, 5122 (1991).
23. H. Reinholz, R. Redmer, and S. Nagel, Phys. Rev. E **52**, 5368 (1995).
24. W. Ebeling and G. Norman, J. Stat. Phys. **110**, 861 (2003).
25. G. E. Norman, J. Phys. A: Math. Gen. **39**, 4579 (2006).
26. A. L. Khomkin and A. S. Shumikhin, Plasma Phys. Rep. **39**, 857 (2013).
27. A. N. Starostin, V. K. Gryaznov, and A. V. Filippov, JETP Lett. **104**, 696 (2016).
28. W. Ebeling, V. Fortov, and V. Filinov, *Quantum Statistics of Dense Gases and Nonideal Plasmas*, Springer, Cham (2017).
29. V. S. Filinov and G. E. Norman, Phys. Lett. A **55**(4), 219 (1975).
30. G. E. Norman and I. M. Saitov, Contributions to Plasma Physics **59**(6), e201800182 (2019).
31. H. Y. Geng, Q. Wu, M. Marqués, and G. J. Ackland, Phys. Rev. B **100**, 134109 (2019).
32. R. Redmer and B. Holst, *Metal-to-Nonmetal Transitions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2010), p. 63.
33. S. Scandolo, Proceedings of the National Academy of Sciences **100**(6), 3051 (2003).
34. I. Tamblyn and S. A. Bonev, Phys. Rev. Lett. **104**, 065702 (2010).
35. M. A. Morales, J. M. McMahon, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **110**, 065702 (2013).
36. G. Mazzola and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **118**, 015703 (2017).
37. M. D. Knudson and M. P. Desjarlais, Phys. Rev. Lett. **118**, 035501 (2017).
38. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, M. Preising, and R. Redmer, Phys. Rev. B **98**, 174110 (2018).
39. K. T. Delaney, C. Pierleoni, and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **97**, 235702 (2006).
40. N. M. Tubman, E. Liberatore, C. Pierleoni, M. Holzmann, and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **115**, 045301 (2015).
41. G. Mazzola and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **114**, 105701 (2015).
42. G. Mazzola, R. Helled, and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **120**, 025701 (2018).
43. G. Rillo, M. A. Morales, D. M. Ceperley, and C. Pierleoni, Proceedings of the National Academy of Sciences **116**, 9770 (2019).
44. V. Gorelov, D. M. Ceperley, M. Holzmann, and C. Pierleoni, Phys. Rev. B **102**, 195133 (2020).
45. Ch. Tian, F. Liu, H. Yuan, H. Chen, and Y. Gan, J. Phys. Condens. Matter **33**(1), 015401 (2020).
46. K. Ramakrishna, T. Dornheim, and J. Vorberger, Phys. Rev. B **101**, 195129 (2020).

47. M. Ruggeri, M. Holzmann, D.M. Ceperley, and C. Pierleoni, Phys. Rev. B **102**, 144108 (2020).
48. S. van de Bund, H. Wiebe, and G.J. Ackland, arXiv preprint arXiv:2009.05491 (2020).
49. V.V. Karasiev, J.W. Dufty, and S.B. Trickey, Phys. Rev. Lett. **120**, 076401 (2018).
50. N.D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
51. V.V. Stegailov and P.A. Zhilyaev, Mol. Phys. **114**(3–4), 509 (2016).
52. I.D. Fedorov, N.D. Orekhov, and V.V. Stegailov, Phys. Rev. B **101**(10), 100101 (2020).
53. N.C. Holmes, M. Ross, and W.J. Nellis, Phys. Rev. B **52**, 15835 (1995).
54. M. Houtput, J. Tempere, and I.F. Silvera, Phys. Rev. B **100**, 134106 (2019).
55. I. Frank, J. Hutter, D. Marx, and M. Parrinello, J. Chem. Phys. **108**(10), 4060 (1998).
56. N.L. Doltsinis and D. Marx, Phys. Rev. Lett. **88**, 166402 (2002).
57. Ch. Schwermann and N.L. Doltsinis, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**(19), 10526 (2020).
58. B. Jakob, P.-G. Reinhard, C. Toepffer, and G. Zwicknagel, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **42**(21), 214055 (2009).
59. J.T. Su and W.A. Goddard, Phys. Rev. Lett. **99**, 185003 (2007).
60. Y.S. Lavrinenko, I.V. Morozov, and I.A. Valuev, Contributions to Plasma Physics **59**(4–5), e201800179 (2019).
61. P.L. Silvestrelli, Phys. Rev. B **59**(15), 9703 (1999).
62. W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer, Phys. Rev. B **82**(19), 195107 (2010).
63. CPMD, version 3.17, http://www.cpmd.org.
64. A.V. Lankin and G.E. Norman, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **42**(21), 214032 (2009).
65. Ch.J. Pickard and R.J. Needs, Nat. Phys. **3**(7), 473 (2007).
66. J.M. McMahon and D.M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **106**, 165302 (2011).
67. R.P. Dias and I.F. Silvera, Science **355**(6326), 715 (2017).
68. N.N. Degtyarenko, E.A. Mazur, and K.S. Grishakov, JETP Lett. **105**(10), 664 (2017).
69. N.A. Kudryashov, A.A. Kutukov, and E.A. Mazur, JETP Lett. **105**(7), 430 (2017).
70. I.M. Saitov, JETP Lett. **110**(3), 206 (2019).
71. G.E. Norman and I.M. Saitov, JETP Lett. **111**, 162 (2020).