时间分辨X射线散射揭示冰的熔化域尺寸与再结晶动力学

Cheolhee Yang[1], Marjorie Ladd-Parada[2], Kyeongmin Nam[1], Sangmin Jeong[1], Seonju You[1], Alexander Späh[2],Harshad Pathak[2], Tobias Eklund[2], Thomas J. Lane[3], Jae Hyuk Lee[4], Intae Eom[4], Minseok Kim[4], Katrin Amann- Winkel[2], Fivos Perakis[2], Anders Nilsson[2], 以及 Kyung Hwan Kim[1,*]

[1]浦项科技大学（POSTECH）化学系，韩国庆尚北道浦项，邮编37673。

[2]瑞典斯德哥尔摩，邮编SE-106 91，斯德哥尔摩大学AlbaNova大学中心物理系。

[3]SLAC国家加速器实验室，美国加利福尼亚州门洛帕克Sand Hill Road 2575号，邮编94025。

[4]韩国庆尚北道浦项浦项加速器实验室，邮编 37673。

[*]通讯作者。电子邮箱：kyunghwankim@postech.ac.kr

摘要

水与冰之间的相变在自然界中无处不在，是最重要的现象之一。在本研究中，我们开展了时间分辨X射线散射实验，捕捉冰的熔化与再结晶动力学。冰I的超快加热由红外激光脉冲诱导，并通过强X射线脉冲进行探测，从而获得了不同长度尺度上的直接结构信息。通过广角X射线散射（WAXS）图样，确定了熔融分数以及各延迟时间对应的温度。小角X射线散射（SAXS）图样结合从广角 X 射线散射分析中提取的信息，揭示了液态域尺寸和数量随时间的变化。结果表明，部分熔化（~13 %）和冰的过热发生在约20 ns时。100 ns后，液态域的平均尺寸通过约六个相邻域的聚并，由约2.5 nm增大至4.5 nm。随后，我们捕捉到了液态域的再结晶过程；由于热耗散导致的冷却，该过程发生在微秒时间尺度上，并使液态区域的平均尺寸减小。

冰的熔化和液态水的结晶是自然界和日常生活中最常见、最重要的现象之一[1-11]。因此，理解冰与水之间相变的基本机制至关重要。人们已广泛采用时间分辨光谱学方法[12-16] 和计算机模拟[17-23]研究冰的熔化。然而，由于光谱学方法缺乏对直接长度尺度的敏感性，以及计算机模拟中系统尺寸有限，关于冰的熔化与再结晶在结构动力学方面的详细机制尚未得到充分阐明。

在一项采用时间分辨红外光谱的研究中，研究人员此前利用强红外泵浦脉冲诱导快速温度升高（T跃迁），以探究块体冰的均相熔化。在该研究中，观察到了冰在亚皮秒至数百皮秒时间尺度上的过热的实验证据[12]。近期，研究人员采用类似方法并拓宽了时间窗口，发现冰的过热与均相熔化在时间上有所重叠；即使提供过量能量，最初 25 纳秒内也只发生部分熔化[15]。尽管这些光谱学研究揭示了冰熔化与过热的动力学，但若要全面理解冰与液态水之间相变的机制，还需要更直接的结构信息，例如熔融域的数量和大小，以及它们如何随时间变化。此外，先前的研究尚未阐明再结晶过程（熔化后的结晶）。一项采用时间分辨米氏散射光谱、时间窗口为毫秒（ms）的实验，探测了熔融区域大小随时间的变化，并提出了熔化与再结晶动力学模型。然而，只有在延迟时间非常长（超过 0.3 ms）时，才能直接估算其大小[16]。

X射线探针可以成为提供结构信息的最佳工具[24-27]。将红外激光脉冲诱导的快速T跃迁与自由电子激光器（FELs）产生的强X射线脉冲探针（X射线散射）相结合，可以阐明冰熔化与再结晶的详细结构动力学。此外，在X射线散射实验中，根据所观测的散射角，可以获得不同长度尺度上的结构信息。广角X射线散射（WAXS）对分子结构以及相邻分子之间的局部结构较为敏感，而小角X射线散射（SAXS）则对尺寸和形状大得多的结构域较为敏感。通过结合T跃迁后从SAXS和WAXS中提取的结果，可以构建关于冰的熔化与再结晶动力学的更全面图景，并获得直接的结构信息。

在本研究中，我们在 PAL-XFEL 的 XSS光束线上测量了 T跃迁前后不同时间延迟下冰I的时间分辨广角和小角X射线散射图样，以追踪冰的熔化与再结晶动力学[28,29]。实验装置示意图见图 1(a)。详细的实验步骤和分析方法已在先前的论文[26] 和方法部分中说明。简而言之，将厚度为 ~84 μm 的冰I样品制备在铜网上，并装载到连接低温恒温器的定制样品架上。随后将样品置于压力低于 0.1 Pa 的真空腔中。使用波长为 2 μm、脉冲能量为 250 μJ/脉冲的飞秒红外激光脉冲，聚焦至光斑尺寸为 70 μm（半高全宽）的位置，以诱导冰样品发生超快温度跃迁。飞秒X射线脉冲

PAL-XFEL 产生的飞秒X射线脉冲用于测量 T跃迁前后的样品散射图样。大面积CCD探测器（MX225-HS，Rayonix）覆盖了 0.1–3.0 $Å^{-1}$ 的动量转移 q 范围。为确保每次测量都探测一个新鲜位置，每次泵浦-探测测量前都会将样品架移至未曝光的位置。需要指出的是，我们安装冰样品时未使用任何窗口，因此样品直接暴露于泵浦和探测脉冲下。我们的装置具有以下优点：(1) 不存在任何窗口材料产生的背景散射；(2) 样品与窗口之间的热传导不会引起额外的冷却过程；(3) 样品总体积不受限制，因此样品体积可以发生变化。

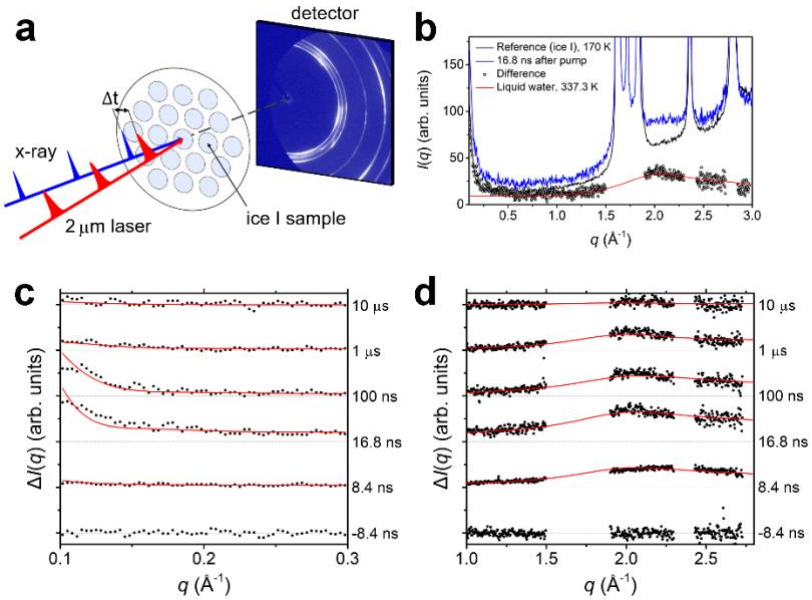


图 1. (a) 实验装置示意图。使用飞秒红外激光脉冲诱导冰样品发生超快温度跃迁。使用飞秒X射线脉冲测量样品在温度跃迁前后的散射图样。(b) 将温度跃迁前（黑线）和跃迁后（蓝线）的角度积分X射线散射图样，以及两者之差（黑色圆点）一并展示。将差分散射与先前研究中测得的 337.3 K 液态水散射图样（红线）进行比较[30]。(c, d) 展示了时间延迟从 -8.4 ns 到 10 μs 时，(c) 小角X射线散射和 (d) 广角X射线散射区域内的差分散射强度（黑色圆点）。为清晰起见，已去除冰 I 的布拉格峰。同时展示了拟合结果（红线）。

图 1 总结了红外激光诱导冰 I 熔化的实验结果。作为示例，图 1(b) 一并展示了红外泵浦前和泵浦后 16.8 ns 的X射线散射强度及两者之差。差值显示产生了漫散射，与在 337.3 K 测得的液态水散射图样（红线，取自文献[30]）相当，这清楚表明超快温度跃迁导致冰 I 熔化。需要指出的是，为清晰起见，差分图样中省略了受冰 I 布拉格峰影响的 q 范围。

图1(c)和图1(d)分别展示了从-8.4 ns到10 μs不同时间延迟下，小角X射线散射和广角X射线散射区域的差分散射强度。小角X射线散射和广角X射线散射区域的差分强度均在几十纳秒内上升，并在之后的时间延迟下衰减。强度上升可归因于冰的熔化

，而之后的衰减则表明发生了再结晶过程。有趣的是，如图2(a)所示，小角X射线散射和广角X射线散射的衰减时间尺度并不相同。小角X射线散射区域的衰减远快于广角X射线散射区域。鉴于这两个区域分别提供不同长度尺度上的结构信息，这种差异是全面理解冰熔化和再结晶过程中的结构动力学的关键。

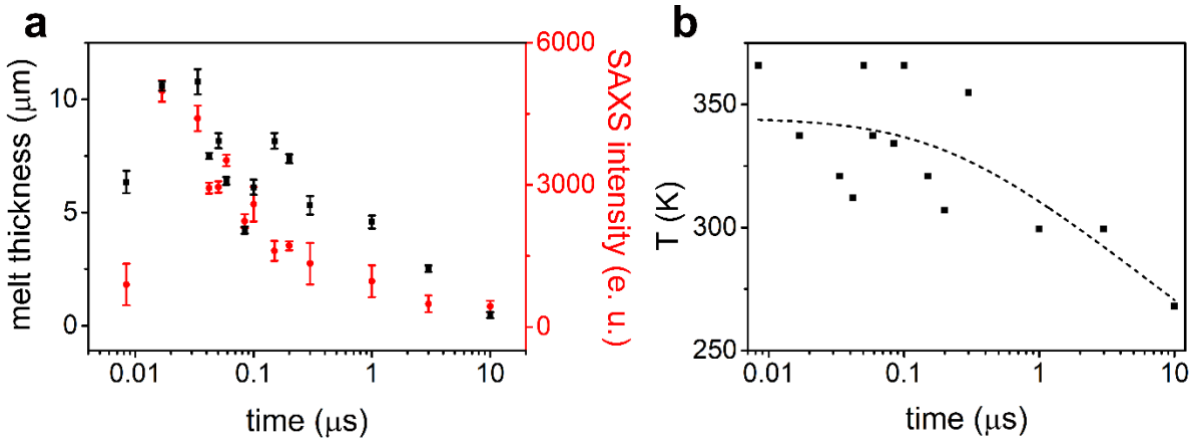


图2。(a) 液态区域厚度（黑色方块）和差分散射图样中小角X射线散射区域积分强度（红色圆圈）随时间的变化。(b) 各时间延迟下液态水的估算温度。虚线用于引导视线。

鉴于广角X射线散射仅对短距离的局部结构敏感，广角X射线散射区域的漫散射差分强度与特定时间延迟下探测体积中液态水的总量成正比。因此，通过将广角X射线散射区域的漫散射积分强度与不同温度（范围为 254 K 至 366 K）下已知厚度样品的测量结果进行比较[30]，，我们可以直接估算各延迟下探测体积中液态水的总厚度。我们使用不同温度下液态水的散射图样并调整缩放因子进行了拟合分析。将匹配效果最佳的温度选作各时间延迟下熔融区域的温度。利用该缩放因子，我们将实验数据的积分广角 X 射线散射强度转换为液态水的厚度。熔融分数厚度随时间的变化如图2(a)所示。由于超快熔化，液态水的量在早期延迟时增加，并在约 20 ns 时达到最大值。然而，在较晚的延迟时，由于冷却发生再结晶，液态水的比例逐渐降至接近零，至 10 μs 时几乎为零。

熔化过程的时间尺度与先前一项采用时间分辨红外光谱的研究结果一致[15]。在该研究中，液态水的 ν_2+L_2 吸收带随时间的变化约在 25 ns 时达到最大值，并报告了 4.1 ns 的熔化时间常数。然而，我们本研究中的再结晶时间尺度（~1 μs）快于先前采用时间分辨米氏散射光谱的研究所报告的结果（几毫秒以内）[16]。由于在这种情况下，结晶受热量向周围耗散的时间尺度限制，因此我们认为，这一差异源于本研究采用了低得多的基准温度（170 K 对比 270 K）。

我们清楚地观察到了部分熔化，这在定性上与先前光谱学研究中报告的“过热”现象一致[12-15]。我们测得探测体积内样品的熔融分数约为 13%（根据厚度比 ~11 μm/84 μm 得出），低于先前一项采用时间分辨红外光谱的研究所报告的数值（32.4%）[15]。我们再次认为，这一差异是由较低的基准温度（170 K 对比 270 K）造成的。

众所周知，液态水在广角X射线散射区域的散射图样形状会随温度而变化。因此，如上所述，通过比较超快熔化产生的漫散射形状与在不同温度下测得的液态水散射图样形状，可以估算熔融分数的温度。比较结果见图 1(d)，各时间延迟下液态水的估算温度汇总于图 2(b)。温度在我们的实验时间分辨率内从基准温度（170 K）升高至~350 K，随后在 10 μs内降至熔化温度（~270 K）。使用冰的热扩散率[31]进行模拟，热耗散的时间尺度约为1 μs，与根据图 2(b)估算的数值定性地吻合良好。需要指出的是，样品内部可能存在温度梯度，因此此处估算的温度对应于平均值。因此，当平均温度仍高于熔化温度时，泵浦体积边缘处就可能已经发生再结晶。

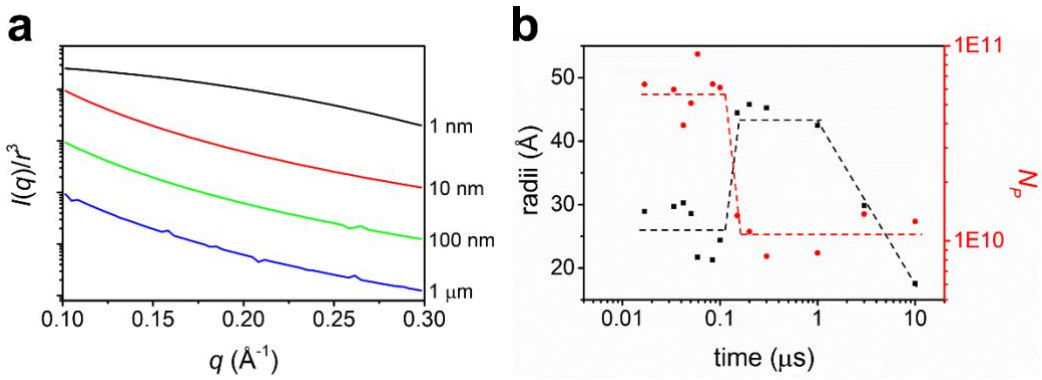


图 3. (a) 不同半径液态水域的模拟小角X射线散射强度，以 r^3 归一化。(b) 同时展示了根据小角 X 射线散射图样估算的液态水域半径（黑色方块）和液态水域数量（红色圆圈）随时间的变化。虚线用于引导视线。

如图2(a)所示，积分小角X射线散射强度的衰减速度远快于广角X射线散射强度。由于广角X射线散射强度与液态水的总量成正比，小角X射线散射强度较快的衰减常数表明，即使熔融分数总量保持稳定，小角X射线散射强度仍会降低。为理解这一现象，我们模拟了不同尺寸熔融域的小角X射线散射强度。若认为每次模拟中的熔融分数总量相同（通过以 r^3 进行归一化），则如图3(a)所示，在我们的 q 范围内，随着熔融区域尺寸增大，小角X射线散射强度会降低。因此，我们的结果（小角X射线散射强度比广角X射线散射强度衰减更快）可以很好地由熔融域尺寸增大、但其总数减少来解释。我们将这一现象解释为约100 ns时相邻域发生了聚并。

通过分析小角 X 射线散射图样，并结合根据广角X射线散射数据估算得到的液态水总量，可以确定每个延迟时间下液态域的尺寸和数量。若假设熔融域是在冰介质中均匀分布的球形颗粒，则每个时间延迟下的实验小角 X 射线散射图样都可以用下式计算得到的理论小角 X 射线散射图样进行拟合（详细信息请参见方法部分）：

$$\Delta I(q) = cN_p\left(\Delta\rho_{electron}\frac{4\pi}{3}r^3\right)^2\left[3\frac{sin(rq)-rqcos(rq)}{(rq)^3}\right]^2 \quad (1)$$

其中，c 是理论与实验之间的缩放因子，N_p 是熔融域的数量，$\Delta\rho_{electron}$是水的液相与冰相之间电子数密度的差值，r 是液态区域的半径，q 是动量转移。值得注意的是，拟合分析过程中唯一调整的自由参数是液态区域的半径 r。熔融域的数量 N_p 取决于半径（r），并通过以下方程计算。

$$N_p(t) = \frac{V_{water}}{V_p} = \frac{V_{water}}{\frac{4\pi}{3}r^3} \quad (2)$$

V_{water} 是探测体积内液态水的总体积，由冰的超快熔化产生，并根据广角X射线散射分析（图 2(a)）估算。V_p 是每个独立区域的体积，根据半径（r）计算。

拟合分析得到的理论小角 X 射线散射图样与实验数据一同显示于图 1(c) 中。图 3(b) 汇总了估算的半径（r）以及计算得到的熔融域数量（N_p）随时间延迟的变化。最初，在 16.8 ns 内形成了半径为 2.5 nm 的液态域，并维持 ~100 ns。在约 100–200 ns 时，半径增大至约 4.5 nm，域的数量减少至原来的六分之一。这与我们根据积分小角X射线散射强度以及小角X射线散射和广角X射线散射之间的衰减时间差推断出的聚并情景相符。

约 1 μ 秒后，半径再次减小至小于 2 nm，而域的数量保持不变，这对应于熔融分数的再结晶。我们注意到，再结晶的时间尺度与根据广角 X 射线散射分析估算的冷却过程一致，如图 2(b) 所示。

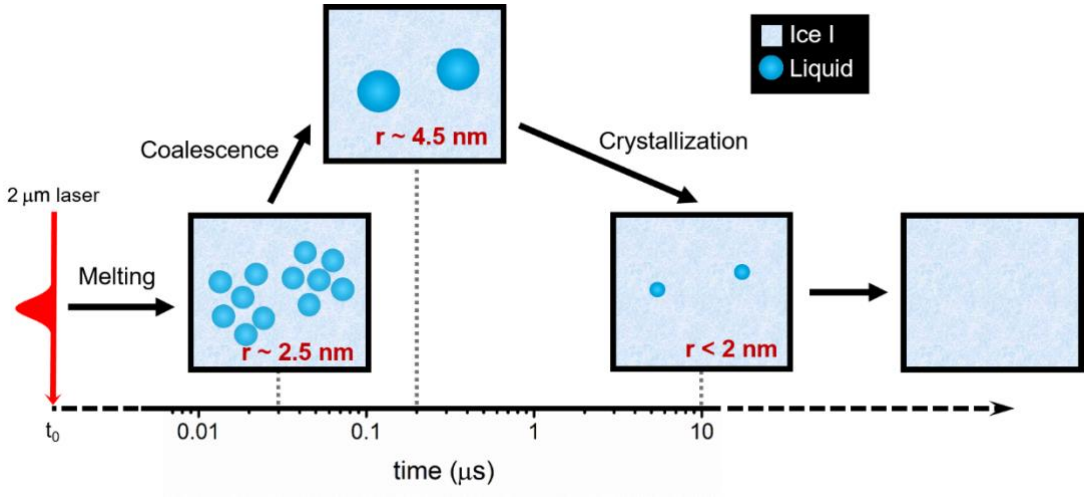


图4. 冰I熔化与再结晶动力学所提模型的示意图。红外辐照后，冰因快速加热而部分熔化。起初，熔融域的半径约为2.5 nm。经过~100 ns后，液态域通过相邻域的聚并，半径增长至4.5 nm。液态域在~10 μs时发生再结晶。

图 4 总结了结合小角X射线散射和广角 X 射线散射分析结果、基于所得结论建立的冰I熔化与再结晶动力学模型。红外辐照后，即使液态水的温度升高至 ~350 K，冰也只会因快速加热而发生部分熔化，这与冰的过热现象一致。熔融分数在约 20 ns 时达到最大值，此时液态域的平均半径约为 2.5 nm。在约 ~100 ns 时，液态域通过约六个相邻域的聚并，长大至半径 4.5 nm。随着探测体积内水的温度因热耗散而冷却，液态域发生再结晶，这一过程持续在较宽的时间范围内，最长可达数个 μ s，同时液态域的尺寸持续减小。约 10 μ s 后，样品完全冻结。正如我们此前所指出的，本研究中再结晶的时间尺度远快于先前的一项研究[16]，，但这与较低基准温度下再结晶速率增加的现象一致。

总之，我们开展了时间分辨X射线散射实验，研究红外辐照引发的晶态冰超快加热效应，并通过直接的结构信息阐明了晶态冰的熔化与再结晶动力学。本研究表明，将X射线散射实验在不同长度尺度上的结构敏感性与超快时间分辨率相结合，可以全面揭示冰超快熔化和再结晶等复杂过程。最后，我们指出，利用本研究建立的实验与分析方案，未来聚焦于飞秒时间尺度的实验能够揭示初始熔化过程中冰相的重要结构细节，例如过热水的形成机制，或能量在冰晶格中的耗散过程。

方法

冰I样品制备

冰I样品制备于厚度为0.1 mm、总直径为10 mm的铜网中，铜网上设有直径为0.8 mm或1.5 mm的孔。先将超纯去离子水注入铜网，再将其浸入液氮中，形成冰I。

时间分辨X射线散射实验

在PAL-XFEL的XSS-FXS光束线上进行了泵浦-探测方案的X射线散射实验。将置于铜网上的冰I样品装载到定制样品架上，该样品架与低温恒温器（ST-400，Janis Research Company）相连。低温恒温器的温度由硅二极管和低温温度控制器（分别为DT-670和Model 335，Lake Shore Cryotronics）控制。样品置于压力低于0.1 Pa的真空腔内，并用液氮冷却。测量期间，样品的基准温度维持在170 K。波长为2 μm、能量为250 μJ/脉冲的飞秒光学激光脉冲由光学参量放大器产生；该放大器由钛宝石再生放大器中心波长为800 nm的脉冲泵浦。激光束聚焦成直径为70 μm（半高全宽）的光斑。PAL-XFEL的X射线自由电子激光器（XFEL）通过自放大自发辐射（SASE）产生飞秒X射线脉冲。X射线束的平均能量为9.7 keV，能量带宽为0.3%（ΔE/E），并聚焦成尺寸为19 μm × 32 μm的光斑。光学激光脉冲与X射线脉冲在空间上以20°的夹角重合。通过放置在距离样品250 mm处的大面积CCD探测器（MX225-HS, Rayonix），覆盖了0.1–3.2 $Å^{-1}$的q范围。光学激光脉冲（泵浦）在样品中引发超快温度跃迁（T跃迁），并通过X射线脉冲（探测）测量样品随时间变化的状态。为确保每次测量都探测新鲜样品，每次泵浦-探测测量前，均将样品架移至新的位置。每个位置均采集了泵浦-探测测量前的激光关闭图像（仅探测），作为参考，并用于获取各时间延迟下的差分X射线散射图样。采集的散射图像对应以下时间延迟：-8.4 ns、8.4 ns、16.8 ns、33.6 ns、42 ns、50.4 ns、58.8 ns、84 ns、100 ns、150 ns、200 ns、300 ns、1 μs、3 μs和10 μs。

差分散射图样的积分强度

为了衡量与冰的熔化与再结晶动力学相关的差分散射图样随时间的变化，我们采用了小角X射线散射区域和广角X射线散射区域的积分强度。小角X射线散射区域采用的 q 范围为 0.10 $Å^{-1}$ 至 0.30 $Å^{-1}$，广角X射线散射区域采用的 q 范围为 1.00 $Å^{-1}$ 至 2.73 $Å^{-1}$。排除了冰 I 布拉格峰出现的 q 范围。积分强度如图 2(a)所示。

熔融域的温度和厚度估算

我们通过比较广角X射线散射区域中漫散射的形状与在不同温度下测得的液态水漫散射形状，估算了熔融区域的温度，温度范围为254 K至366 K [30]。我们通过调节缩放因子进行拟合分析，并将匹配度最佳时对应的温度确定为各时间延迟下熔融区域的温度。所有时间延迟下的比较结果如图S3所示，

温度随时间的变化如图 2(b)所示。通过拟合分析，我们获得了实验漫散射与液态水归一化散射图样之间的最佳缩放因子[30]。利用该缩放因子，我们将实验数据的积分广角 X 射线散射强度转换为液态水的厚度。估算的熔融区域厚度随时间的变化如图 2(a)所示。

熔融区域的半径估算

通过分析差分小角 X 射线散射强度，确定了每个时间延迟下液态水域的尺寸和数量。方程 S1 描述了半径为 r[32] 的球形粒子的散射图样。

$$\Delta I(q)_{single} = \left(\Delta\rho_{electron}\frac{4\pi}{3}r^3\right)^2\left[3\frac{sin(rq)-rqcos(rq)}{(rq)^3}\right]^2 \quad \text{(S1)}$$

若假设熔融域是冰介质中的球形颗粒，则可用以下方程计算出的理论小角 X 射线散射图样拟合每个时间延迟下的实验小角 X 射线散射图样。

$$\Delta I(q) = cN_p\left(\Delta\rho_{electron}\frac{4\pi}{3}r^3\right)^2\left[3\frac{sin(rq)-rqcos(rq)}{(rq)^3}\right]^2 \quad \text{(S2)}$$

其中，c 是理论值与实验值之间的缩放因子，N_p 是熔融区域的数量，$\Delta\rho_{electron}$ 是液态水相与冰相之间电子数密度的差值，r 是液态区域的半径，q 是动量转移。拟合分析过程中调整的自由拟合参数是液态区域的半径 r。液态水和冰的电子密度根据其质量密度计算，分别为 0.98 和 0.93 g/cm^3, 。由于质量密度会随温度略有变化，因此采用了平均值。理论值与实验值之间的缩放因子 c，是通过广角 X 射线散射分析，将实验漫散射与液态水的归一化散射图样进行比较后确定的[30]（详情请参见“熔融域的温度和厚度估算”一节）。熔融域的数量 N_p 根据方程 S3 计算。

$$N_p(t) = \frac{V_{water}}{V_p} = \frac{V_{water}}{\frac{4\pi}{3}r^3} \quad \text{(S3)}$$

V_p 是单个区域的体积，根据半径 r 计算得出。V_{water} 是探测体积内液态水的总体积，根据广角 X 射线散射分析估算得出。

更符合实际的情况是，大小略有不同的熔融区域可以同时存在，并呈现一定的分布。为将这一点纳入考虑，我们在计算理论小角 X 射线散射图样时，使用半径的正态分布 f(r)，而不是使用单一的 r 值。

$$f(r) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r-r_{mean}}{\sigma_r}\right)^2}}{\sigma_r\sqrt{2\pi}} \quad \text{(S4)}$$

其中，σ_r 为方差，r_{mean} 为半径的平均值。对于具有代表性的拟合结果，方差与半径平均值之比（σ_r/r_{mean}）设为 0.2。我们注意到，半径分布通过对周期不同的三角函数进行平均，有效减弱了理论小角 X 射线散射图样中的振荡特征，而分布程度的选择不会影响我们的结论。拟合分析得到的理论小角 X 射线散射图样与实验数据一同示于图 S2 中。

熔融域的估计半径（r）和计算得到的数量（N_p）随时间延迟的变化如图 3(b) 所示。

热扩散的估算

超快温度跃迁后，热量通过热耗散使样品冷却。利用热扩散率估算冷却过程的时间尺度。根据图 2(b)所示的广角 X 射线散射分析，估算超快温度跃迁后受照区域的初始温度为~350 K，而未受照区域的基准温度为170 K。冰I的热扩散率从170 K时的$2.87 \times 10^{-6} m^2/s$变化至273 K时的$1.17 \times 10^{-6} m^2/s$[31]。计算了受照区域中心（红色）和边缘（绿色）附近温度随时间的变化，结果如图 S5所示。由于冷却时间尺度存在差异，样品内部会形成温度梯度，因此当平均温度仍高于熔化温度时，泵浦体积边缘处就可能发生再结晶。模拟得到的冷却时间尺度与图2(b)所示实验结果在定性上吻合。需要指出的是，沿光束轴也可能存在温度梯度，因为样品前部吸收的能量多于后部；此外，热耗散的时间尺度可能比图 S5所示的数值更短，后者是通过简化的一维模型计算得出的。

致谢

本研究获得韩国政府（科学技术信息通信部）资助的韩国国家研究基金会（NRF）项目支持（编号：2019R1C1C1006643 和 2020R1A5A1019141）。实验在韩国政府（科学技术信息通信部）资助的 PAL-XFEL 的 XSS光束线进行（项目编号：2019-1st-XSS-008）。本研究还获得了欧洲研究委员会高级资助项目 667205 和瑞典国家研究委员会的支持。

作者贡献

K.H.K. 设计并监督了本研究。K.A.-W. 设计了样品制备方案。K.A.-W. 和 A.S. 设计了样品架。K.A.-W.、M.L.-P.、A.S. 和 T.E. 制备了冰样品。K.H.K.、K.A.-W.、A.N.、A.S.、F.P. 和 H.P. 设计了实验装置、腔室和激光几何结构。K.H.K.、K.A.-W.、A.N.、A.S.、F.P.、H.P.、M.L.- P.、C.Y.、T.E.、T.J.L.、S.Y.、S.J.、J.H.L.、I.E. 和 M.K. 进行了X射线实验。C.Y.、K.H.K.、K.N.、S.Y. 和 S.J. 分析了数据。C.Y.、K.H.K.、A.N.、M.L.-P. 和 F.P. 撰写了手稿。

参考文献

1. Dolan, D. H., Knudson, M. D., Hall, C. A. & Deeney, C. 压缩液态水的亚稳极限。自然物理 3, 339-342. 2. Murray, B. J. et al. 水的均质冻结动力学。物理化学化学物理 12, 10380-10387. 3. Lee, G. W., Evans, W. J. & Yoo, C. S. 动态压力诱导的冰VI枝晶生长和冲击晶体生长。美国国家科学院院刊 104, 9178-9181.

4. Engemann, S. et al. 与二氧化硅接触的冰的界面熔化。Physical Review Letters 92, 205701. 5. Shaw, R. A., Durant, A. J. & Mi, Y. 在过冷水中观测到的异质表面结晶。《物理化学杂志 B》109, 9865-9868. 6. Choi, E. M., Yoon, Y. H., Lee, S. & Kang, H. 电场作用下室温界面水的冻结转变。Physical Review Letters 95, 085701. 7. Matsumoto, M., Saito, S. & Ohmine, I. 导致水冻结的冰成核与生长过程的分子动力学模拟。自然界 416, 409-413. 8. Malkin, T. L., Murray, B. J., Brukhno, A. V., Anwar, J. & Salzmann, C. G. 过冷水结晶形成的冰的结构。美国国家科学院院刊 109, 1041-1045. 9. Xu, Y. T., Petrik, N. G., Smith, R. S., Kay, B. D. & Kimmel, G. A. 126至262 K下晶态冰的生长速率及过冷水的扩散率。美国国家科学院院刊 113, 14921-14925. 10. Kimmel, G. A. et al. 188 K至230 K瞬态加热过冷水膜中的均质冰成核速率和结晶动力学。《化学物理杂志》150, 204509. 11. Woutersen, S., Emmerichs, U., Nienhuys, H. K. & Bakker, H. J. 水和冰中振动寿命的反常温度依赖性。Physical Review Letters 81, 1106-1109. 12. Iglev, H., Schmeisser, M., Simeonidis, K., Thaller, A. & Laubereau, A. 块体冰的超快过热与熔化。自然界 439, 183-186. 13. Schmeisser, M., Iglev, H. & Laubereau, A. 块体冰的最大过热。Chem. Phys. Lett. 442, 171-175. 14. Schmeisser, M., Iglev, H. & Laubereau, A. 达到过热极限时冰的块体熔化。《物理化学杂志 B》111, 11271-11275. 15. Fanetti, S. et al. 块体冰的过热与均质熔化动力学。J. Phys. Chem. Lett. 10, 4517-4522. 16. Citroni, M., Fanetti, S., Falsini, N., Foggi, P. & Bini, R. 介观尺度下冰的熔化动力学。美国国家科学院院刊 114, 5935-5940. 17. Caleman, C. & van der Spoel, D. 红外激光脉冲诱导的冰的皮秒熔化：一项模拟研究。Angew. Chem., Int. Ed. 47, 1417-1420. 18.Donadio, D., Raiteri, P. & Parrinello, M. 六方冰的拓扑缺陷与块体熔化。《物理化学杂志 B》109, 5421-5424. 19. McBride, C., Vega, C., Sanz, E., MacDowell, L. G. & Abascal, J. L. F. 两种简单水模型中冰-水熔化亚稳范围。Mol. Phys. 103, 1-5. 20. van der Spoel, D., Maia, F. R. N. C. & Caleman, C. 皮秒时间尺度下熔化过程的结构研究。物理化学化学物理 10, 6344-6349. 21. Malolepsza, E. & Keyes, T. 水冻结与冰熔化。《J. Chem. Theory Comput.》11, 5613-5623. 22. Davies, M. B., Fitzner, M. & Michaelides, A. 从室温水中准确预测冰成核。美国国家科学院院刊 119, e2205347119. 23. Slater, B. & Michaelides, A. 水冰的表面预熔化。自然综述：化学 3, 172-188. 24. Kim, K. H. et al. 利用飞秒X射线散射直接观测溶液中的键形成。《自然界》

518，385-389。25. Biasin, E. 等。《超快光诱导结构动力学》：溶剂化 [Co(terpy)(2)](2+) 的飞秒 X 射线散射研究。Physical Review Letters **117**，013002。26. Kim, K. H. 等。压力下体相过冷水中液 - 液转变的实验观测。《科学》**370**，978-982。27. Ladd-Parada, M. 等。超快激光加热后非晶冰结晶的追踪。《物理化学杂志 B》**126**，2299-2307。28. Ko, I. S. 等。PAL-XFEL 设施的建设与调试。《应用科学》**7**，479。29. Kang, H. S. 等。具有飞秒尺度定时抖动的硬 X 射线自由电子激光器。《自然·光子学》**11**，708- 713。30. Skinner, L. B., Benmore, C. J., Neuefeind, J. C. 与 Parise, J. B. 压缩率极小值附近水的结构。《化学物理杂志》**141**，214507。31. Fukusako, S. 冰、雪和海冰的热物理性质。《国际热物理学杂志》**11**，353-372。32. Guinier, A. 晶体、不完美晶体和非晶体中的 X 射线衍射。（Dover，1994）。

《熔化域尺寸与冰的再结晶动力学：时间分辨X射线散射揭示的机制》补充材料

Cheolhee Yang[1], Marjorie Ladd-Parada[2], Kyeongmin Nam[1], Sangmin Jeong[1], Seonju You[1], Alexander Späh[2],Harshad Pathak[2], Tobias Eklund[2], Thomas J. Lane[3], Jae Hyuk Lee[4], Intae Eom[4], Minseok Kim[4], Katrin Amann- Winkel[2], Fivos Perakis[2], Anders Nilsson[2], 以及 Kyung Hwan Kim[1,*]

[1]浦项科技大学（POSTECH）化学系，韩国庆尚北道浦项37673。

[2]斯德哥尔摩大学AlbaNova大学中心物理系，瑞典斯德哥尔摩SE-106 91。[3]SLAC国家加速器实验室，美国加利福尼亚州门洛帕克Sand Hill Road 2575号，邮编94025。[4]浦项加速器实验室，韩国庆尚北道浦项37673。[*]通讯作者。电子邮箱：kyunghwankim@postech.ac.kr

补充图

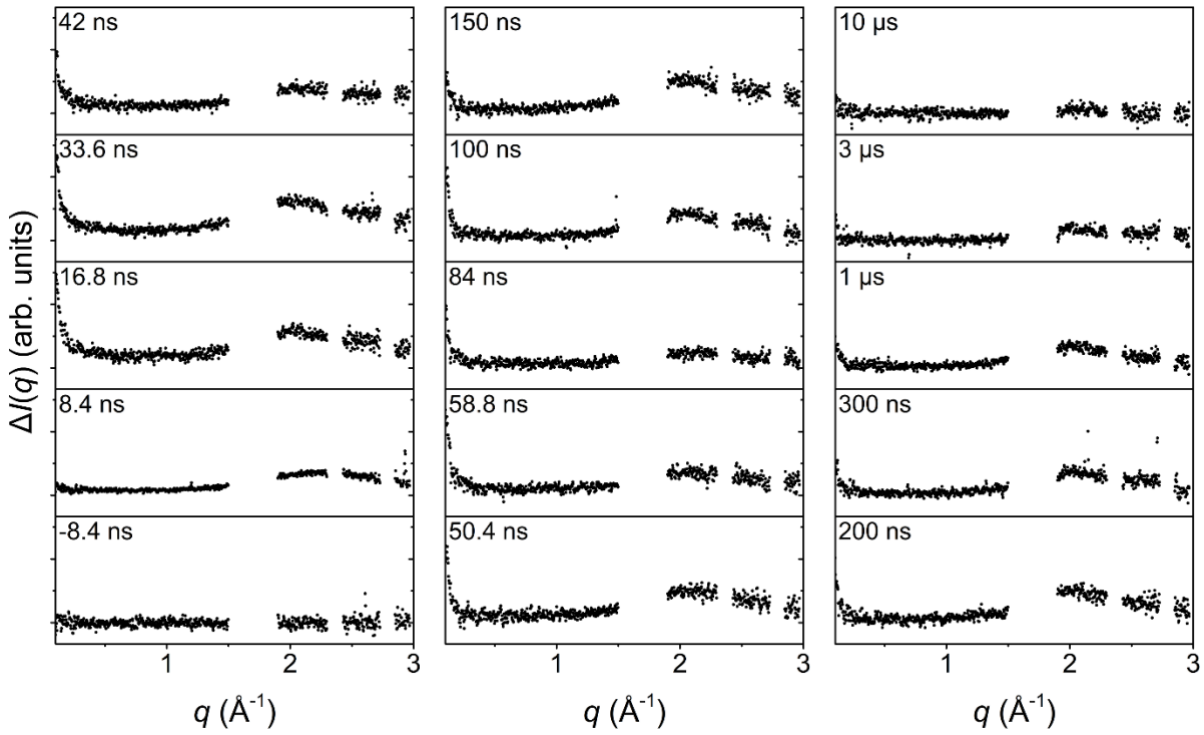


图 S1。 在 -8.4 ns 至 10 μs 的不同时间延迟下测得的差分散射强度，$\Delta I(q)$。为清晰起见，未显示布拉格衍射峰附近的区域。

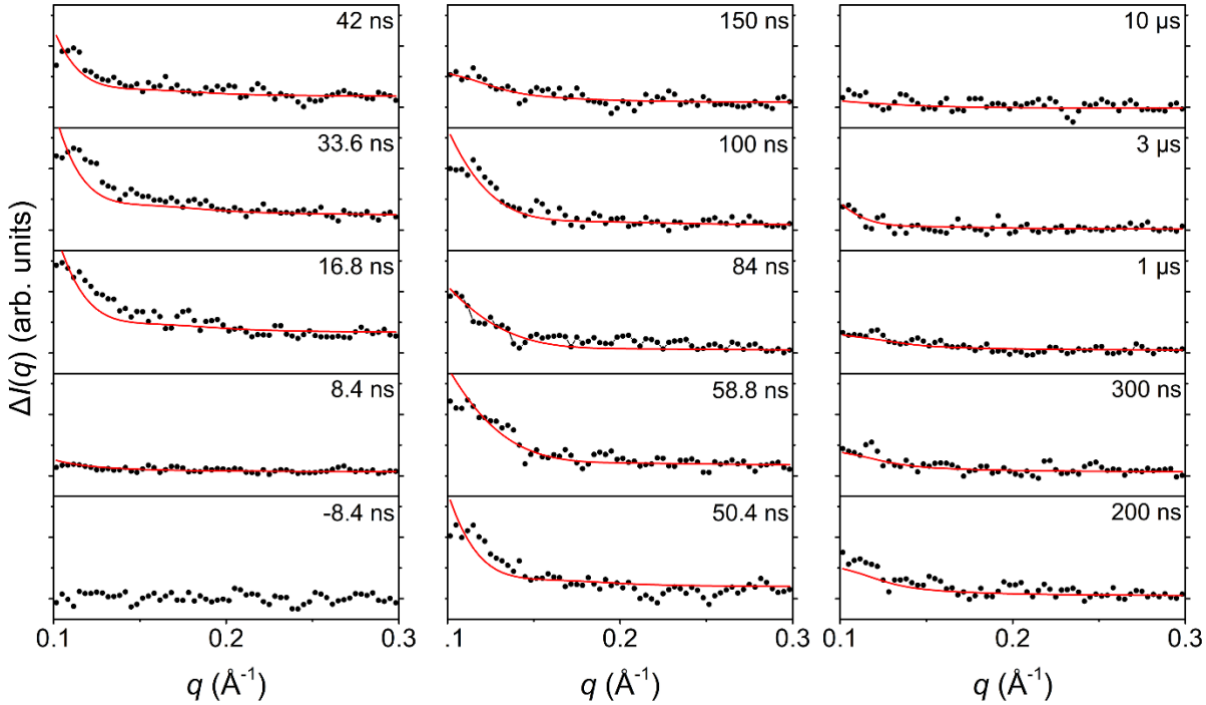
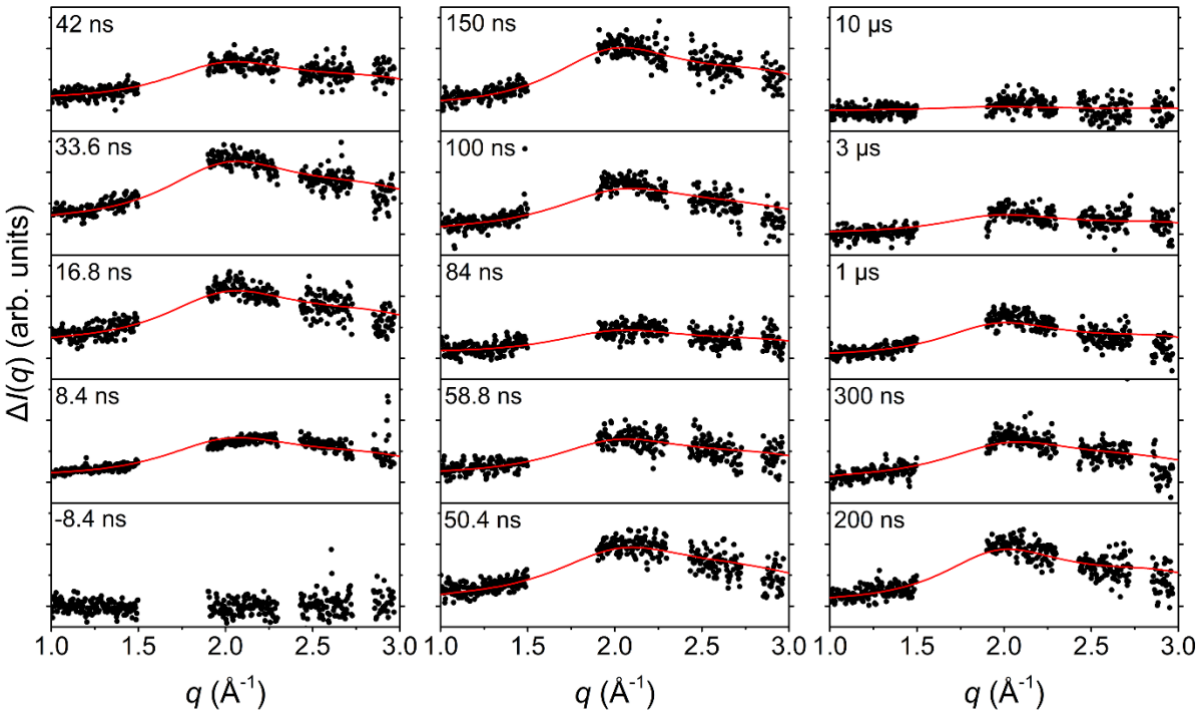


图 S2。 展示了时间延迟从 -8.4 ns 到 10 μs 时，SAXS 区域内的差分散射强度，$\Delta I(q)$（黑色），以及拟合结果（红线）。



图S3。 时间延迟从−8.4 ns到10 μs时，广角X射线散射区域中的差分散射强度Δ$I(q)$（黑色圆点）与参考数据中不同温度（254 K至366 K）下液态水经缩放后的散射图样的最佳匹配结果一同显示[1]。为清晰起见，未显示布拉格衍射峰附近的区域。

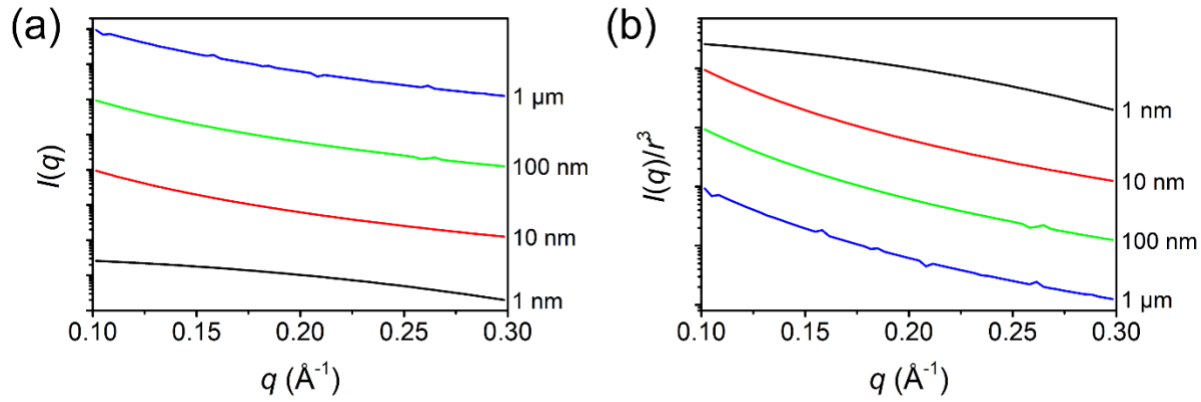


图 S4。 不同半径的液态水域的模拟小角X射线散射强度：（a）归一化前；（b）按r^3归一化后。

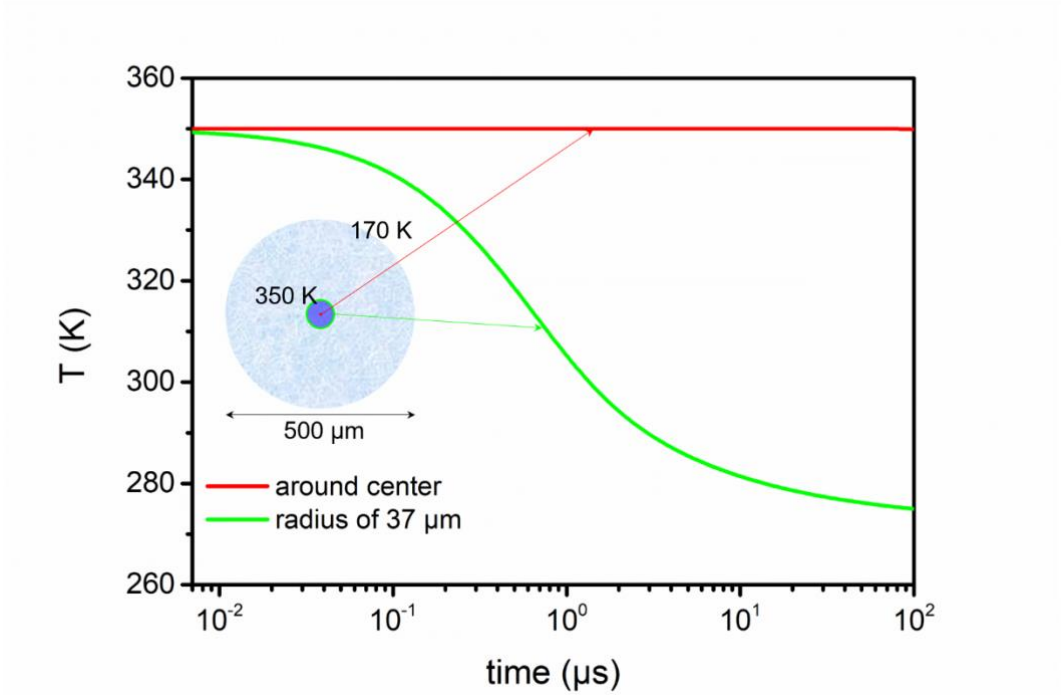


图 S5。 样品中热耗散的估计时间尺度。图中显示了受照区域中心（红色）和边缘（绿色）附近温度随时间的变化。

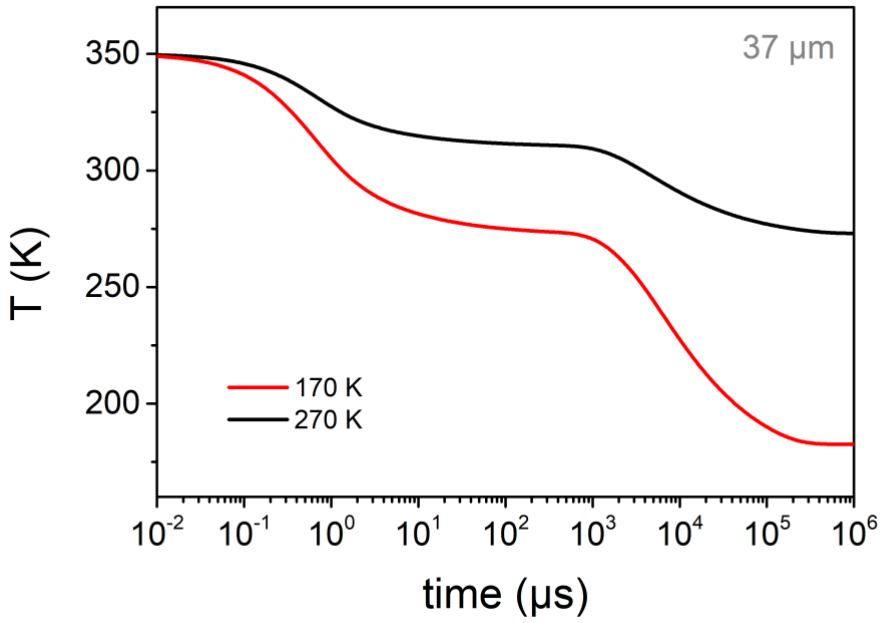


图 S6。 基准温度为 270 K（黑色）和 170 K（红色）的样品在受辐照区域边缘附近的热耗散时间尺度。

参考文献

1. Skinner, L. B., Benmore, C. J., Neuefeind, J. C. & Parise, J. B. 压缩率极小值附近水的结构。《化学物理杂志》 《化学物理杂志》 **141**, 214507.