低密度非晶冰的晶态程度如何?

Michael Benedict Davies,[1,2] Alexander Rosu-Finsen,[3] Christoph G. Salzmann,[3,a)] 和 Angelos Michaelides[2,1,b)]

[1)] *Department of Physics and Astronomy, University College London, WC1E 6BT, UK.* [2)] *Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK.* [3)] *Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK.*

arXiv:2305.03057v2 [physics.chem-ph] 5 Sep 2024

低密度非晶冰（LDA）是宇宙中最常见的固体材料之一，也是理解液态水诸多著名反常性质的关键材料。然而，尽管LDA意义重大，且其发现距今已有近90年，但LDA的结构仍存在争议。目前尚不清楚LDA究竟是代表液体的玻璃态，还是高度无序的晶体；事实上，文献中分别将两种形式（LDA-I和LDA-II）讨论为非晶态和部分结晶态。在这里，我们使用两种广泛采用的水模型表明，从计算角度看，部分结晶结构能够最佳地再现实验测得的LDA结构因子。LDA-I和LDA-II的模型高度相似，差异仅源于结晶度和/或实验误差的细微不同。实验结果也进一步支持这一LDA结构模型：如果LDA是部分结晶的，那么其形成路径应导致不同的纳米晶体立方度，并因此在再结晶过程中产生不同的立方度。人们观察到了这种LDA形成路径的记忆效应，而这一现象与完全非晶态材料不相容。研究结果提出了一个统一的计算与实验观点，即LDA并非完全非晶态，而是一种部分结晶材料。这一结论影响着LDA在自然界中的诸多作用，也可能影响我们对液态水的理解。此外，对这种经过深入研究的材料进行“重新鉴定”表明，今后在判定玻璃态材料的性质时必须格外谨慎。

一、引言

生命基质、万能溶剂、强效腐蚀剂，以及最奇特的流体——这些只是自然界中或许最迷人、最重要的物质之一：水的部分称谓。水的诸多反常特性——已有超过70 种被汇编[1] ——不仅让它拥有众多称谓，也塑造了地球的面貌。然而，尽管自古以来人们就对水进行了深入研究，要全面理解水仍然是一项挑战。水可以呈现多种物理态；例如，目前已在实验室中制备出 20 种冰的多晶型。[2–7] 在水的所有形态中，宇宙中最为丰富的一种存在于孕育恒星和行星的致密分子云中，也作为彗星的体相物质存在：低密度非晶冰（LDA）。[8,9] LDA 具有重要的科学价值，部分原因在于它参与了宇宙学现象（包括可能在生命起源中发挥作用[10]），此外，它也可能在解释水的反常特性方面发挥关键作用。具体而言，LDA 是否存在对应的液态，是备受争议的两态液体模型的基石；该模型或可解释水的许多热力学反常。[11–21]

低密度非晶冰（LDA）之名源于其密度为 0.94 g cm^{-3}，低于液态水的 1 g cm^{-3}，且衍射研究表明它似乎是一种非晶态固体。[22] 然而，尽管低密度非晶冰（LDA）十分重要，但其结构性质仍存在争议：一些研究指出，它比纯粹的玻璃态更具“晶体特征”。[14,16,23–28] 人们已发现多种制备低密度非晶冰的实验方法。[8,22,29–39] 低密度非晶冰是根据衍射图谱中的宽峰特征加以识别的。然而，要从衍射图谱中辨明低密度非晶冰确切的局部结构性质并非易事。Amann-Winkel 等人区分了非晶冰衍射图谱中值得关注的三种情形：纯非晶态材料、嵌于非晶基质中的晶态冰晶粒，以及完全由多晶构成的材料。[40] 低密度非晶冰的结构性质还因样品制备途径不同而可能呈现的细微差异而更加复杂，例如低密度非晶冰-I、LDA-II 和 LDA（VIII冰）[41,42]。Finney 等人和 Mariedahl 等人分别利用中子衍射和 X 射线衍射发现，低密度非晶冰的第一配位壳层与六方冰相似；[43,44] 然而，随着距离增加，这种相似性便减弱了。目前仍不清楚哪种低密度非晶冰结构模型最能解释这些现象。

计算机模拟可提供确定低密度非晶冰结构所需的原子尺度分辨率。模拟中获取低密度非晶冰的一种常见方法是快速淬冷液态水，以避免结晶。Martelli 等人以 1 K ns^{-1} 的冷却速率（κ）淬冷 TIP4P/2005 水模型，获得了低密度非晶冰样品。他们在低密度非晶冰模型的第二配位壳层中搜寻晶态冰区域，但一无所获，因此得出结论：该样品确实完全处于非晶态。[45] 此外，通过量化大尺度密度涨落，他们表明该样品近乎超均匀。[46] 然而，正如 Limmer 和 Chandler[17] 以及其他人[47–50] 所讨论的那样，κ

a)电子邮件: c.salzmann@ucl.ac.uk b)电子邮件: am452@cam.ac.uk

是一个关键参数，改变该参数会影响水玻璃的结构和能量性质。因此，通过模拟可以获得一系列不同的非晶低密度非晶冰样品。通过对高密度非晶冰进行减压或加热，也观察到了对应于低密度非晶冰的多种构型的证据。[51–53]此外，鉴于实验中提出了类似晶体的结构，模拟中可实现的这些完全非晶态是否是实验中获得的低密度非晶冰（并在自然界中检测到）的最佳模型，是一个需要解决的关键问题。

在本研究中，我们采用计算和实验方法确定实验所得低密度非晶冰的结构。我们以一系列计算模型为对象，考察其与低密度非晶冰的结构因子 $S(Q)$是否吻合。这些模型取自两种截然相反的途径：一是以不同的 κ对液态水淬冷；二是利用 Voronoi 域构建大尺度多晶冰结构，随后进行结构弛豫。低密度非晶冰-I 和低密度非晶冰-II 的广角X射线散射测量结果由 Mariedahl 等人（2018）和（2019）[44,54] 报道。前一种途径从无序液态水状态出发探究低密度非晶冰的结构，后一种则以有序晶态冰构筑单元为起点。为达到最佳精度，我们考虑了构筑单元中的堆垛无序。此外，我们采用计算上规模很大的系统（约含 190,000 至 320,000 个水分子），以便更好地捕捉多晶体系中的短程有序与长程各向异性。实验方面，我们研究了不同类型低密度非晶冰的结晶产物与堆垛无序之间的关系。我们的目标是探寻记忆效应：若低密度非晶冰为部分结晶，预期会出现此类效应；若其完全处于非晶态，则不会出现。

II. 结果

A. 淬火液态水表明，低密度非晶冰-I 和 LDA-II 处于部分结晶态。

首先，我们进行了分子动力学模拟，其中采用 mW 水模型表示的液态水[55] 从 300 K 淬火至 125 K（见方法）。根据冷却速率（κ），可获得各种各样的非晶冰材料，其状态从部分结晶态到多晶态（几乎完全结晶），如图 1a 所示。前者在 $\kappa \geq 5\text{K ns}^{-1}$ 条件下观察到，其类似于嵌入非晶基质中的多个彼此孤立的晶态冰晶粒。后者在 $\kappa = 1\ \text{K ns}^{-1}$ 条件下获得，其类似于多个聚集在一起的冰晶粒。这些不同结构的形成，归根结底是水扩散与冰结晶之间时间尺度竞争的结果。关键问题是：这些非晶态和部分结晶态中，究竟哪些（如果有的话）适合用作低密度非晶冰的模型?

为帮助回答这一问题，我们在图1b中报告了结构.....淬火系统的结构因子以及 LDA 的实验测量结果。在实验中，Winkel等人报告了 LDA 存在两种亚态——他们将其命名为 LDA-I 和 LDA-II——这两种亚态在其衍射图谱中表现出细微的结构差异。[41] 根据结晶温度，有人提出 LDA-I 可能含有晶态冰，而 LDA-II 则不含晶态冰。[28,56] 因此，我们将 Mariedahl 等人（2018）收集的 LDA-II 的 X射线衍射图谱[44] 以及 Mariedahl 等（2019）的 LDA-I 的 X 射线衍射图谱[54] 与我们的计算模型进行比较。

图1b显示，低密度非晶冰-I 和 LDA-II 的最佳结构模型均为部分结晶态——其中存在堆垛无序冰，且由数量众多、尺寸各异的晶粒组成。有趣的是，与实验数据的吻合呈现出一种“恰到好处”的情形：最佳模型既不过于非晶态，也不过于晶态。这些状态中，结晶度的主要影响体现在 $S(Q)$ 中第一峰和谷的显著程度上；与较高的 Q 特征相比，它反映了更多长程结构特征。成核速率取决于单位时间和单位体积，这两种依赖关系从物理上解释了淬火所形成的状态：前者解释了 κ 的影响；后者则由系统尺寸体现。图S1显示，较小的系统与低密度非晶冰的匹配度较差，这是因为长度尺度缩小，降低了捕捉多晶结构的能力。堆垛无序冰 I 中局部环境为立方型（c）的比例——称为“立方度”——在冰晶粒中为 48 %，接近均相冰成核时预期的 50 % 立方度。[57–61]

为了量化计算模型与实验之间的一致性，采用了 Pendry R 因子（R），其计算范围覆盖实验 Q 范围内的 $1.0 - 23\mathring{\text{A}}^{-1}$。 R 由 Pendry 提出，并广泛应用于低能电子衍射，以量化计算模型与实验数据之间的一致性（参见方法）。 $R = 0$ 表示完全一致，而 ≈ 0低于 0.1 的值被视为极佳， ≈ 0低于 0.2 被视为良好， ≈ 0低于 0.3 被视为一般， ≈ 0低于 0.5 则被视为较差。[63] 图1c显示，三种部分结晶态与实验结果具有极佳的一致性。LDA-I 和 LDA-II 的最佳模型分别是含有 13% 和 19% 晶态冰的体系。相应的 R 值分别为 0.025 和 0.021，表明二者具有极高的一致性。图S2显示了 R 与决定系数之间的定性一致性。图S3展示了最佳 LDA 模型与实验数据在完整 $0.65 - 23\mathring{\text{A}}^{-1}$ 范围内的 $S(Q)$。

我们的结果表明，LDA-I 和 LDA-II 都是部分结晶态，含有堆垛无序冰。此外，我们发现，LDA-I 的最佳匹配状态结晶程度略低于 LDA-II——这与文献中的说法相反：文献认为 LDA-I 含有微晶，而 LDA-II 不含微晶（这一判断基于结晶温度）。为探究

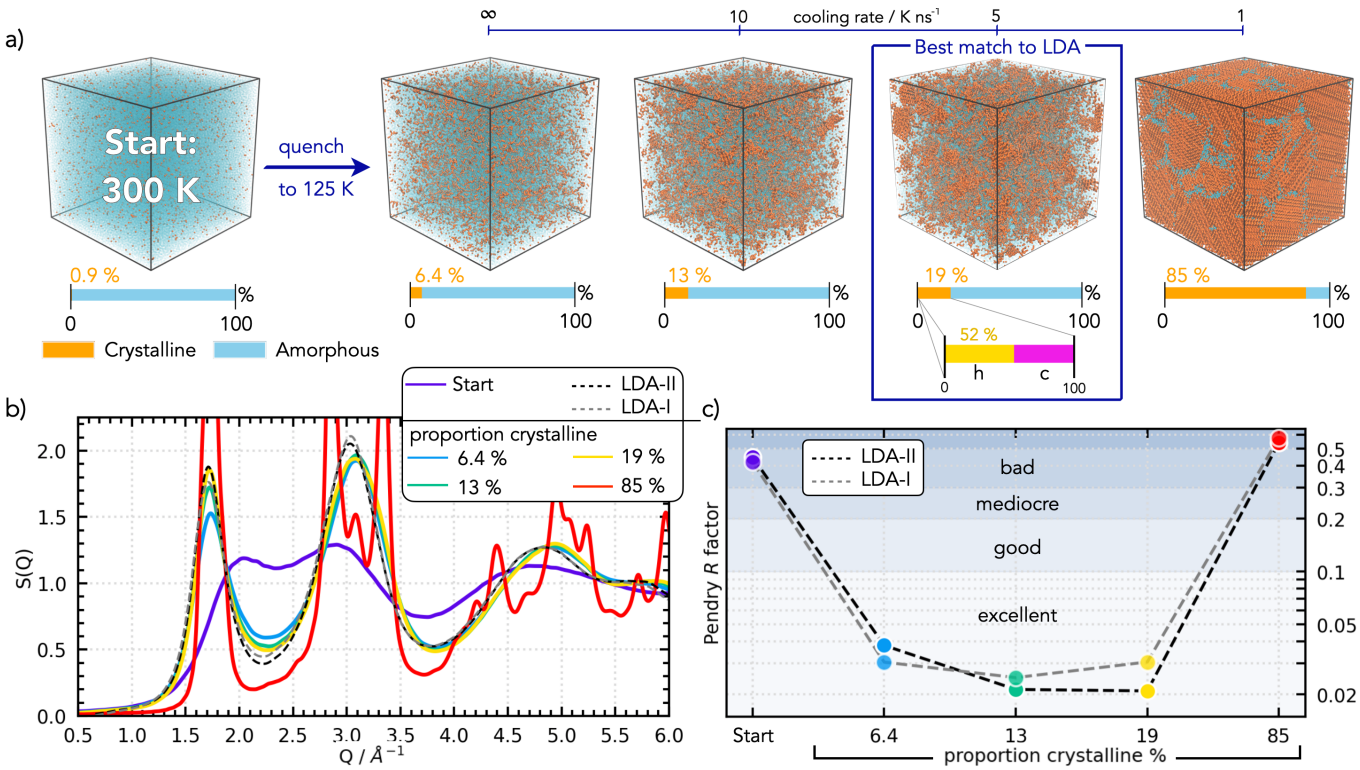


图 1. **液态水淬冷：用部分结晶态对 LDA 的实验衍射数据进行建模，效果最佳。** (a) 将水从 300 K 淬冷至 125 K 时，不同冷却速率下系统的快照。“Start”表示在 300 K 下达到平衡的水； ∞ K ns^{-1} 表示立即冷却至 125 K。(b) 淬火系统的 $S(Q)$，以及文献 44 中的 LDA-II 和文献 54 中的 LDA-I 实验数据。(c) Pendry R 因子（实验与理论的一致性）随淬冷过程中形成的结构结晶度的变化。图 (a) 中最佳模型的六方（h）和立方（c）局部环境所占比例也予以标示。

进一步而言，图S3显示了一个LDA-I衍射图谱，以及LDA-II的两种不同实验测量结果。LDA-I数据处于两种不同LDA-II测量结果的变化范围内。这表明，LDA-I和LDA-II之间的差异可能在实验误差范围内。此外，拉曼光谱也未发现LDA-I和LDA-II之间存在差异。[64] 总之，我们发现LDA-I和LDA-II都是相似的部分结晶态；二者之间的任何结构差异，都可能源于结晶度的细微差别、实验误差，或两者兼有。鉴于此，为简洁起见，本研究其余部分将参考文献 44 中的LDA-II实验样品称为“LDA”。

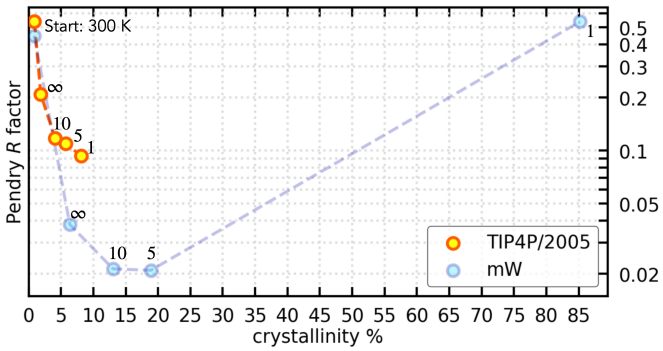


图 2. **对两种水模型进行淬火表明，LDA 是一种部分结晶态。** 实验 LDA 的 Pendry R 因子与计算模型结晶度百分比的关系，针对 TIP4P/2005 和 mW 水模型，数据由图 1 所述的淬火程序获得。数据点标注了所采用的冷却速率（κ）。

B. mW水模型和 TIP4P/2005 水模型均表明，将 LDA 最佳地建模为部分结晶态。

接下来，我们将相同的淬冷方案应用于原子级 TIP4P/2005 水模型，以扩展分析。[65] 图 2 显示，TIP4P/2005 和 mW水模型都能将实验 LDA 最佳地建模为部分结晶态。TIP4P/2005 与 mW 呈现相同的趋势：随着结晶度的比例依次从 1.9% 增加到 4.1%、5.7% 和 8.1%。图 S4 展示了相应的系统快照和 $S(Q)$。

TIP4P/2005 较慢的成核速率和动力学导致形成更接近非晶态的状态，

当采用与 mW水模型相同的降温斜坡程序时，TIP4P/2005 达到的最高结晶度与低密度非晶冰最为吻合，因此 8.1% 是 TIP4P/2005 模拟中低密度非晶冰结晶度的下限估计。趋势表明，结晶度更高时吻合度会进一步提高；然而，由于该模型的计算成本增加了一个数量级，加上所需的 κ （约为 0.01 K ns^{-1}），本研究中无法实际承担获得这一结果的计算成本。关于水模型的更多讨论，请参阅方法部分。

C. 多晶冰模型表明，低密度非晶冰（LDA）是一种部分结晶态。

接下来，我们研究了与从液态水制备低密度非晶冰截然相反的路径，具体而言，即从晶态冰制备低密度非晶冰。大量冰晶粒的随机排列可以使晶态样品的衍射特征展宽，从而呈现类似非晶态的特征 $S(Q)$。为此，我们利用 Voronoi 区域构建了大规模（$\approx$ 320,000 个水分子）周期性多晶结构，其多晶度和立方度各不相同。随后，使用 mW 水模型对这些结构进行了几何优化，并在 125 K 下退火。如图 3 所示，我们通过网格搜索来寻找最优的低密度非晶冰模型。

图 3a 展示了弛豫后多晶模型的 R 值与实验测得的低密度非晶冰 $S(Q)$ 的对照热图。可以看到，匹配程度强烈依赖于多晶度。图 3b 表明，这是因为随着多晶度增加，衍射图样的非晶态特征也随之增强。再次观察到“恰到好处”的情形。匹配度最佳的是包含 2,500 个晶粒的系统，其最优 R 值为 0.022。多晶度较低或较高（因而晶态与非晶态的比例不同）都会导致与实验结果的匹配度变差。图 3c 展示了拟合最佳的结构。同样，该结构处于部分结晶态，其中孤立的晶态（但存在堆垛无序）冰晶粒被非晶“填充”区域包围。弛豫结构时，由于不同 Voronoi 域之间的晶格失配，形成了这些非晶区域。由于冰是一种“柔软”的分子材料，晶界处会形成相当厚的非晶区域。在如此高的多晶度下，系统中有 25% 为晶态，75% 为非晶态。因此，它已不再类似于“传统的”多晶系统——Amann-Winkel等人指出这种结构值得关注，但并非非晶冰的可能结构[40] ——后者在晶界处具有清晰的界面，因此主要呈晶态。图 3a 显示，立方度对实验匹配度的影响较弱但仍可察觉，最佳匹配出现在$25-50$ %左右。

两种不同的方法——构建多晶冰和淬冷液态水——最终得到非常相似的低密度非晶冰结构模型。这进一步增强了我们的信心，表明实验中的低密度非晶冰确实处于部分结晶态。两种低密度非晶冰模型之间的细微差异将在补充信息中讨论。此处只需指出，晶粒尺寸均匀程度的差异是结晶度略有不同的原因。

D. 探究低密度非晶冰的非晶-晶态特性。

接下来，我们进一步研究了通过淬冷液态水和构建多晶冰得到的最优 LDA 模型所具有的非晶态—晶态混合特性。图 4a 绘出了水、冰 I_h、冰 I_c 和 LDA 模型的原子局部环境分布。此处的“局部”指根据局部q_6 和局部 q_3 定义的第一配位壳层内有序度测量（见方法）。这两个 LDA 模型的局部环境彼此非常相似。它们既包含相当比例的高度晶态原子局部环境，也包含非晶态（如液态水所呈现的）原子局部环境；在这两种局部有序度之间，各种局部环境呈平滑分布。

这种非晶-晶态混合特性也反映在图 4b 和 c 所示的氧-氧径向分布函数 $g(r)$ 中。两个低密度非晶冰模型的 $g(r)$ 几乎完全相同，且都与实验结果高度吻合；这种吻合一直保持到实验测得的最远信号范围 23 $^{\circ}$A。在短程范围内，即直到 ~ 6 $^{\circ}$A，低密度非晶冰的第一配位壳层与晶态冰非常相似，而第二配位壳层则有所展宽。从 ~ 6 $^{\circ}$A 开始，低密度非晶冰的径向关联迅速衰减，与晶态冰有所不同；但其关联仍远强于液态水。因此，低密度非晶冰再次表现出介于两者之间的特性。Mariedahl 等人（2018）从其实验信号中也观察到了类似现象，并指出：“开发能够更好描述这些中程关联的非晶冰模型至关重要。”[44]Finney 等人也作出了类似观察，[43]他们发现：“低密度非晶冰与冰 I_h.....在局部有序度方面有相当大的相似性， [但] 超过第二配位壳层后，两者各自的 $g(r)$ 之间便出现越来越大的差异。”低密度非晶冰模型与实验结果高度吻合，表明这种结构能够通过部分结晶态得到准确建模和解释。各向异性排列的晶粒使其在短程上与晶态冰相似，但长程的 $g(r)$ 会衰减。图 S6 显示，低密度非晶冰模型的原始环分布非常相似，也与部分结晶态相符。

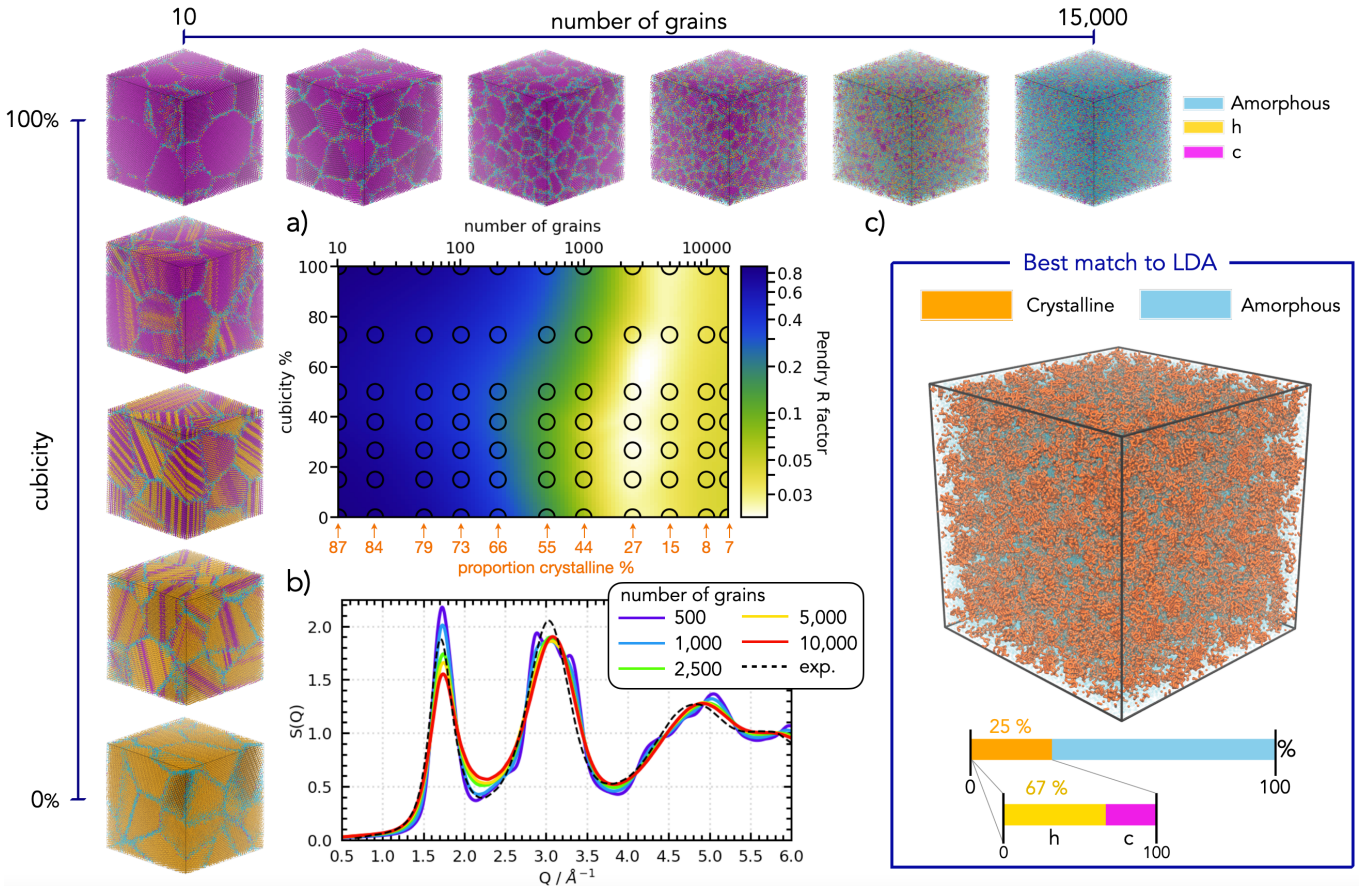


图 3. **构建含有晶态冰 Voronoi 域的低密度非晶冰**。我们考察了实验与多晶体系之间的一致性，针对模型体系，遍历了不同立方度（晶态环境中的分子子集）和多晶度（由晶粒数量决定）的网格。图中边缘标示了网格顶部和左侧边界的快照，晶粒的近似平均直径见图 S5。(a) Pendry R 因子热图，显示实验与模型体系及计算体系之间 $S(Q)$ 的一致性，该因子随具有晶态冰环境的分子比例和立方度变化。(b) 在不同多晶度下，与实验一致性最佳的计算 $S(Q)$。(c) 与实验数据最吻合的体系快照，并标示其局部原子环境。该体系约含 320,000 个水分子。

E. 实验低密度非晶冰样品中的立方度记忆效应可由非晶态—晶态混合态解释。

在实验中，我们通过加热低密度非晶冰使其形成堆垛无序冰（冰 I_{sd}），并量化堆垛概率，从而发现了低密度非晶冰中存在结晶度的间接证据。图 5 显示，由不同制备方法获得的低密度非晶冰样品形成的冰 I_{sd}，其堆垛概率存在显著差异。每种低密度非晶冰样品都有不同的“母相”：分别是通过压缩冰 I_h、冰 I_{sd} 和中密度非晶冰形成的未退火高密度非晶冰；[66] 通过加热压缩后的未退火高密度非晶冰样品形成的膨胀高密度非晶冰；VIII 冰；通过气相沉积形成非晶固态水；以及 Kohl 等人在参考文献 67， 中对液态水滴气溶胶进行超急冷而制得的超急冷玻璃态水。

完全非晶态低密度非晶冰结构不应表现出相对于母相的记忆效应。相反，完全非晶态结构发生的成核会遵循均相成核，从而形成随机堆垛，立方度为 50 %。[57–61] 然而，此处得到的立方度范围为 20 – 65 %。这表明，已有冰 I_{sd} 晶种上的晶体生长是主导过程，而非均相成核。总之，如果低密度非晶冰是部分结晶的，那么其形成路径可能会产生不同立方度的纳米晶体，因此在再结晶时也会呈现不同的立方度。观察结果证实了这一点。完全非晶态材料不会表现出这种记忆效应。

立方度的依赖性相对较弱——这在先前的多晶低密度非晶冰模型中已有观察——这表明，立方度不同的晶态冰 I 晶粒能够很好地隐藏在低密度非晶冰样品宽泛的衍射特征中。通过不同途径制备的低密度非晶冰样品，其结晶行为也存在类似差异。

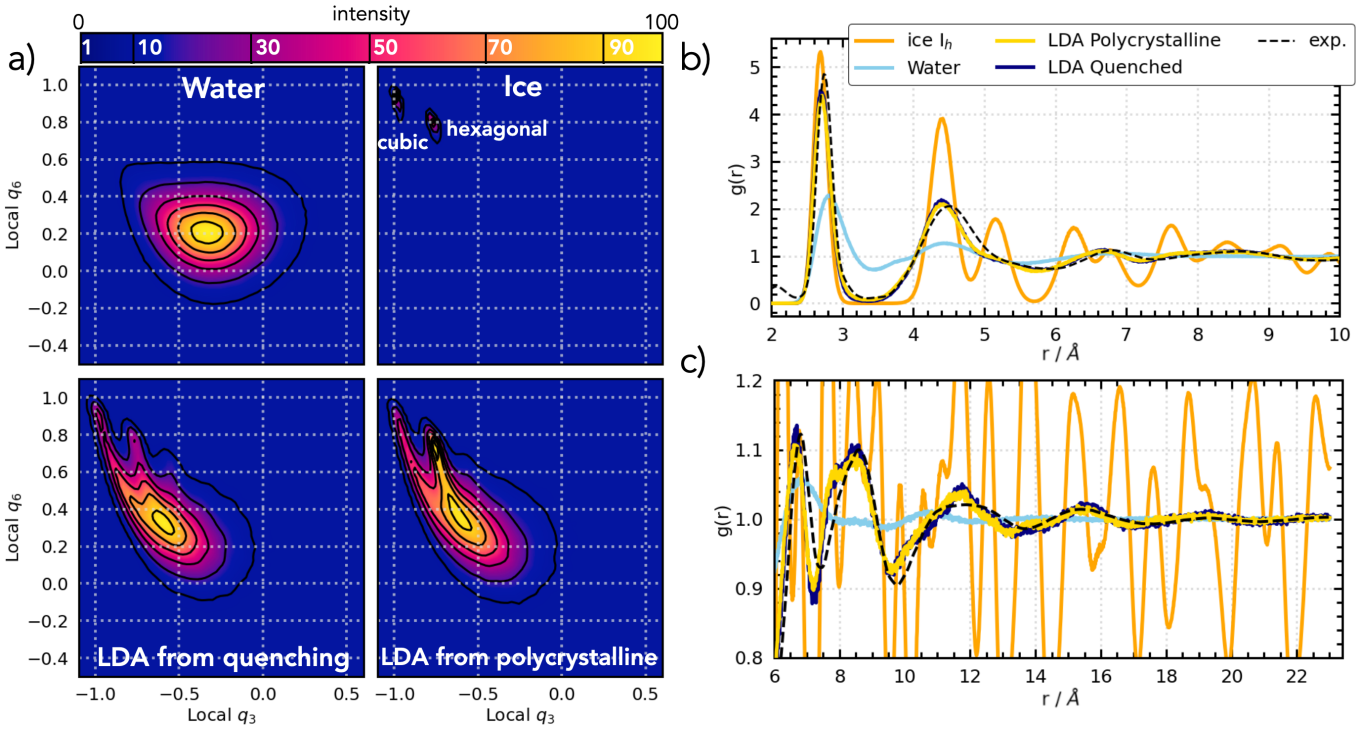


图 4. **低密度非晶冰的非晶-晶态特性**。(a) 水、冰和低密度非晶冰模型的局部原子环境概率密度。等高线分别绘制在相应概率密度峰值的 90%、70%、50%、30%、10% 和 1% 处。(b) 和 (c) 计算模型与实验在短程 (b) 和长程 (c) 下的氧-氧径向分布函数。冰 I_h、冰 I_c 和低密度非晶冰模型在 125 K 下取样，水在 250 K 下取样。

Seidl 等人[56] 和 Mariedahl 等人[54] 已有相关报告——但尚未报告准确的立方度。

III. 讨论

在本研究中，我们提出了一种计算与实验相结合的方法，表明 LDA 具有非晶-晶态混合结构。通过多种建模方法，我们获得了与实验结构因子几乎完全一致的计算模型。对液态水进行淬火——分别采用 mW水模型和 TIP4P/2005 水模型——能够将 LDA 最佳地模拟为部分结晶态。而构建多晶冰体系——一条与淬火截然相反的路径——同样能够将 LDA 最佳地模拟为部分结晶态。在所有情况下，与实验结果相匹配都呈现出一种“金发姑娘”情景，即结构既不过于非晶态，也不过于晶态。这些模型类似于一种部分结晶态，其中堆垛无序结晶冰的晶粒被非晶态“填充区域”所包围。在实验方面，通过将 LDA 转变为冰 I_{sd}发现了 LDA 非晶-晶态混合状态的间接证据：相对于 LDA 母体材料，堆垛概率中出现了记忆效应；这种效应无法由完全非晶态的 LDA 解释，因此表明 LDA 中已经存在具有不同立方度。

Finney 等人估计，LDA 中的任何微晶尺寸都小于 15 °A，[43] 并据此认为可以排除 LDA 的部分结晶结构。相反，我们发现，部分结晶结构确实是 LDA 的最佳模型，因为它同时提供了所需的短程局部晶态结构和长程均一性。事实证明，许多（呈各向异性排列的）小型微晶的分布对于 LDA 的建模至关重要。由此得到的结构远非完全非晶态材料：无论是在局部尺度（单个微晶）还是在整体尺度上（≈ 25 % 晶态），均是如此。图 1 和图 3 中的体系快照或许最能说明这种部分结晶特性。图 S5 给出了这些体系中晶粒直径的估计值。我们发现，包含 2,500 个晶粒的最佳模型体系，其平均晶粒直径为 25 °A。晶态尺寸会受到随机变化的影响。因此，根据次优模型中距离最近的模型所采用的晶粒尺寸，我们推测 LDA 中的微晶尺寸范围为 $30-15$°A。值得注意的是，Finney 等人只考虑了冰 I_h 微晶，并未像本文这样考虑堆垛无序；堆垛无序会对衍射特征产生展宽作用。

mW水模型促成了最优模型的发现，因为其计算成本和动力学特性使得采用足够的系统尺寸和时间尺度成为可能，从而能够捕捉部分结晶体系。mW 水模型已

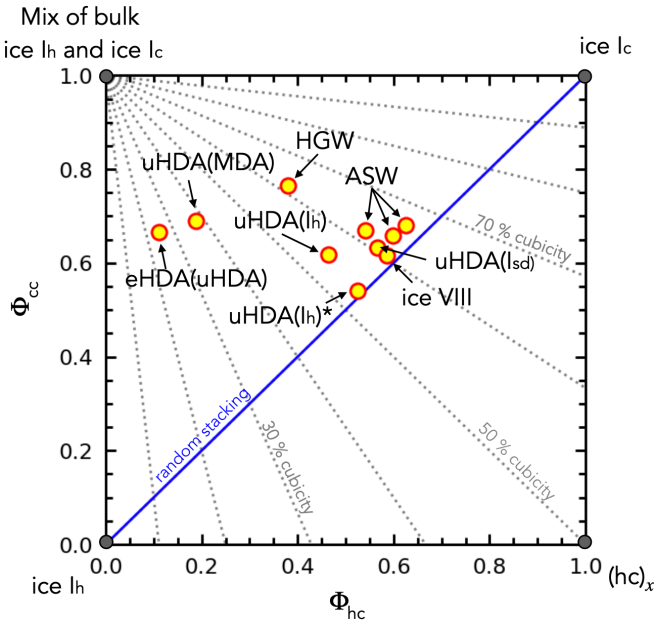


图 5. **由低密度非晶冰制得的冰 I 的实验堆垛概率$_{sd}$ 取决于低密度非晶冰的制备方式**。在这张“堆垛图”中，Φ_{cc} 和 Φ_{hc} 分别表示前一次堆垛事件为立方堆垛或六方堆垛后发生立方堆垛的概率。蓝色对角线表示随机堆垛，此时 Φ_{hc} 和 Φ_{cc} 相等。灰色虚线表示恒定立方度。四个角分别代表冰 I_h、冰 I_c、二者的物理混合物，以及 $(hc)_x$ 多型体；后者由冰的立方层和六方层严格交替堆叠而成。每个数据点均标注了制备该低密度非晶冰的“母相”。对于未退火高密度非晶冰和膨胀高密度非晶冰，还在括号中标出了“祖母相”。未退火高密度非晶冰（I_h）$*$ 采用了与其他未退火高密度非晶冰样品不同的实验流程制备（见 *Methods*）。

被广泛且成功地用于研究水、晶态冰和非晶冰。研究还特别表明，该模型能够准确模拟冰的低压状态，包括低密度非晶冰。[55] 然而，它是一种粗粒化模型，这意味着它存在固有局限性，例如无法区分氢键的受体和供体。因此，我们还采用了原子级 TIP4P/2005 水模型；这是一种广受认可的经典水模型，已被广泛用于模拟非晶冰。TIP4P/2005 同样将低密度非晶冰最佳地模拟为部分结晶态。由于计算成本增加，获得结晶度更高的结构并不可行；然而，研究表明，该模型至少为具有 8% 堆垛无序的晶态冰，并且存在明确趋势表明，最优模型将具有更高的结晶度。因此，本研究表明，两种广泛使用且性质迥异的水模型都能将实验中的低密度非晶冰最佳地模拟为部分结晶态。展望未来，有必要将分析扩展到用于水的机器学习力场。然而，目前所需的时间尺度和系统尺寸远远超出现阶段可行的计算成本范围。

文献中，低密度非晶冰的不同制备途径对应着不同的命名方式。本研究尤其关注低密度非晶冰-I 和 LDA-II，因为此前有研究认为它们是低密度非晶冰的两种不同亚态。[28,56] 我们发现，低密度非晶冰-I 和 LDA-II 均可准确地建模为相似的部分结晶态。二者之间的任何差异都可能源于实验误差，和/或结晶度及立方度上的细微差别。此外，如果低密度非晶冰是一种部分结晶材料，那么不同的制备途径应会使纳米晶粒具有不同的立方度，进而导致其结晶为冰 I 时表现出不同的行为。实验结果证实了这一点（低密度非晶冰有七种以上不同的制备途径），因此也表明文献中采用多种不同命名的低密度非晶冰确实是部分结晶材料。

除实验 X 射线衍射结果外，本文所展示的低密度非晶冰与冰 I 中极为相似的局部环境，也与它们的 O-H 伸缩振动拉曼光谱相符。[68] 事实上，低密度非晶冰向冰 I_{sd} 的相变在拉曼光谱中几乎不可见。此外，结晶时 O-H 伸缩振动仅出现极小的红移，这与应变释放相符。由于相邻晶粒之间存在晶格失配，低密度非晶冰中的冰晶粒会受到各向异性应变；晶粒间会发生这种应变释放。当低密度非晶冰结晶为冰 I_{sd} 时，冰晶粒逐渐长大、合并并调整取向，应变也随之释放。图 S7 绘出了本研究所考察的不同多晶度下的振动态密度。结果与实验定性一致：光谱仅对多晶度有微弱依赖，与立方度则无关。

LDA 的晶态—非晶态混合结构可能具有广泛而深远的影响。作为宇宙中含量最丰富的水形态，LDA 在天文学中十分重要；例如，在天体化学中，人们认为 LDA 在促进恒星形成区所观测到的分子种类多样、结构复杂且丰富方面发挥着关键作用。[9,10] 在冷冻保存中，人们认为生物材料的玻璃化（避免冰结晶）是细胞存活的关键——在这种情况下，需要完全非晶态的 LDA 充当嵌入基质。[69,70] 在广泛使用的低温电子显微镜技术中，同样需要完全非晶态的 LDA[71] ——实现真正的非晶态 LDA 将有助于防止样品受损并提高分辨率。至关重要的是，LDA 对我们理解液态水具有重要意义。LDA 的对应液态是双态模型的核心。尽管模拟中可以实现完全非晶态的 LDA，但如今，确认实验中能否实现完全非晶态的 LDA，或自然界中是否存在这种形态，已至关重要——尤其是鉴于近期发现了 MDA。[66] 要实现完全非晶态的 LDA，可能需要采用新技术。例如，足够快的冷却速率或许能够彻底避免结晶。

最后，这项研究的发现对其他非晶材料的结构本质也具有重要意义。其他非晶冰，例如高密度非晶冰，也立即引起了人们的兴趣。支撑许多技术（例如有机发光二极管和光纤）的各种玻璃也是如此。玻璃相较于晶体的有益应用，很大程度上源于其宏观均一性以及不存在晶界。[72] 确定材料是否真正具有玻璃态，可能为未来的技术创新提供机遇。事实上，文献中已有研究表明，非晶硅同样可以用部分结晶结构进行良好建模，而不必采用完全非晶态的结构。[73,74] 另一个由此产生的问题是“超稳定玻璃”的本质[72,75]——这类材料能够表现出极其理想的性质。这些材料的低熵可能是由此前未被探测到的晶粒所导致的，从而为考兹曼悖论提供一种解决方案。[76]

IV. 方法

A. 分子动力学（MD）模拟。

使用大规模原子/分子大规模并行模拟器（LAMMPS）代码进行分子动力学模拟。[77] 采用了在x, y, z方向上具有周期性边界条件的立方模拟盒。使用 10 倍 Nos´e-Hoover 热浴和压强控制器对分子数、压力和温度均保持恒定的（NPT）正则系综进行采样。mW水模型的分子动力学模拟所用热浴和压强控制器的弛豫时间分别为 500 飞秒（fs）和 5 皮秒（ps），运动方程的积分时间步长为 10 fs。TIP4P/2005 的分子动力学模拟所用热浴和压强控制器的弛豫时间分别为 200 fs 和 2 ps。液态水淬冷和多晶冰退火模拟分别采用各向同性和各向异性压强控制器。

当然，水模型有很多种。本研究选择使用 mW水模型，因为它在精度与计算成本之间实现了最佳平衡。选择该模型基于以下几个原因：(i) mW水模型能够准确捕捉水的重要性质，例如密度、结构、熔化温度以及低密度非晶冰的形成；[55](ii) 它已被广泛且成功地用于研究冰成核；[55,60,61,78–83] (iii) 它能够准确捕捉冰 I 的亚稳态$_c$[55,84] 以及堆垛层错的热力学性质；[60,85,86] (iv) 尤其重要的是，由于 mW水模型的计算成本远低于全原子模型，且动力学更快，因此能够以较大的系统尺寸（$> 100{,}000$ 个粒子）进行淬火和结晶模拟——这类系统尺寸对于确定类冰域与非晶域之间的平衡至关重要。TIP4P/2005 水模型被用作原子级水模型，因为它也已被广泛且成功地用于研究水和冰，包括其形成。

淬火模拟采用了与 Gartner 等人[50] 类似的方法。首先，将水在 300 K 和 0 Pa 条件下平衡 2 ns，然后生成初始构型。通过在所需时间内将温度从 300 K 平稳升至 125 K，实现目标 κ 速率。对于 $\kappa = \infty$ K/ns，进一步对结构进行弛豫处理（mW水模型为 4 ns，TIP4P/2005 为 20 ns）。

使用我们的 Stacky 程序，[88] 生成了一系列冰 I 超晶胞结构，这些结构包含 60 层、322,560 个 mW 水分子，立方度分别为 1、0.73、0.5、0.37、0.27、0.13 和 0。将六方晶胞转换为正交晶胞后，晶胞在x、y和z方向的尺寸分别为 21.5、21.8 和 22.0 nm。随后，专门编写的 nanoVD 程序利用这些结构，在尺寸相同的晶胞内生成 5、10、20、50、100、200、500、1,000、2,500、5,000、10,000 或 15,000 个 Voronoi 域。Voronoi 域的中心点是随机选取的。冰 I 结构使用zyz旋转矩阵进行随机旋转，并沿晶胞边缘的随机分数平移。后一步对于确保最终多晶结构反映母体结构的立方度至关重要。接着将这些结构放置在 Voronoi 域的中心，然后删除所有与周围 Voronoi 域中心相比距离超过一半的分子，其中也包括因周期性边界条件而位于晶胞外的分子。作为质量检查，我们确认每个多晶结构中的 mW 分子数量与起始结构中相应的数量大致相符。

随后，使用最速下降算法在 LAMMPS 中对具有不同畴尺寸和立方度的各种多晶结构进行几何优化；接着在 125 K 和 0 Pa 下，以 0.25 fs 的时间步长平衡 50 ps，再以 10 fs 的时间步长平衡 2 ns，然后开展分析。图 S10展示了几何优化和平衡前后体系的快照。

使用 Debyer 软件（https://github.com/wojdyr/debyer）计算结构因子，截断值设为盒子最小尺寸的一半，并使用 sinc 函数（sin(x)/x）对截断进行阻尼，以减小傅里叶截断效应。使用 Rigorous Investigation of Networks Generated using Simulations（R.I.N.G.S）软件[89] 和原始环判据计算环统计。使用 Visual Molecular Dynamics 软件[90] 计算径向分布函数并生成体系图像。[91]

B. 水分子局部环境的分类。

采用 Li 等人的局部 q_6 序参量将 mW 分子分类为晶态或非晶态。[78] 将粒子标记为晶态或非晶态的阈值，是按照

Espinosa 等人采用的方法确定的。[92] 对分别含有 184,000、216,000 和 192,000 个 mW 分子的体相冰 I_h、冰 I_c和水的周期性盒子进行模拟，温度为 250 K，压力为 0 Pa，并每隔 200 ps 在 2 ns 内提取相应的局部 q_6 值。随后，分别从体相晶态冰和块体液态水模拟中获取晶态和非晶态环境的局部 q_6 值分布。如图S11所示，晶态与非晶态环境之间局部 q_6 的截断值取在将粒子误标为晶态（实际为非晶态）与误标为非晶态（实际为晶态）的概率相等处：此处局部 q_6 对应的误分类率为 0.8%。采用类似的方法将分子分类为冰 I_h 或冰 I_c，但此时比较的是体相冰 I_h 与冰 I_c中的局部 q_3 值。图S12显示，对于 mW 模型，此处局部 q_3 对应的误分类率为 0.04%。

对于 TIP4P/2005 模型，采用相同的方法区分晶态与非晶态分子（使用氧原子的构型）；不过这里采用了 Lechner 和 Dellago 提出的另一种局部 q_6 定义[93]，因为与 Li 等人提出的方法相比，该定义的误标率更低。图S13显示，误标率达到了 0.84 %。

元动力学 2 (PLUMED2)[94,95] 被用于计算局部 q_6 和局部 q_3。

C. Pendry R 因子。

Pendry 可靠性因子（“Pendry R 因子”）按照 Pendry 的定义进行计算。[62] 设 f 为一个信号，$\dot{f}$为其一阶导数。为了将 f 与另一个信号进行比较，采用对数导数，以强调极大值/极小值的位置，而非信号幅值。

$$L = \dot{f}/f \tag{1}$$

使用 L 函数对理论值 L 与实验值 L 进行比较，会过分强调零点；因此，随后采用 Pendry y 函数，使信号中的谷和峰得到相近程度的强调。

$$Y = L^{-1}/(L^{-2} + V^2) \tag{2}$$

此处将 LEED 领域中使用的电子自能项 V 的虚部设为 2。理论值 Y 与实验值 Y 之间的 Pendry R 因子定义为

$$R = \frac{\Sigma_i(\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)}{\Sigma_i(\bar{Y}_i^2 + \hat{Y}_i^2)} \tag{3}$$

这在计算结果与实验 $S(Q)$之间使用，涵盖实验Q范围 $1.0 - 23$ $^{\circ}A^{-1}$。由于 R 在LEED中广泛应用，因此采用了它。

在量化计算模型与实验的一致性方面。在图S1中，使用 R 获得的结果与本研究中的决定系数在定性上相符。

D. 制备低密度非晶冰“母相”的实验方法。

除 uHDA(I_h)* 外，所有 uHDA 样品均在直径 0.8 cm、内衬铟的压模中制备。压模预冷至 77 K 后，以 5 kN/min 的速率将样品压缩至 1.6 GPa。uHDA(I_h)* 的制备方法为：将 0.4 mL H_2O 注入预冷的铟杯中，形成冰 I_h，随后按照 Mishima 等人[22] 的方法进行压力诱导非晶化（PIA）。对于由 MDA 制备 uHDA 的情况，将 MDA 装入冷却至 77 K 的铟杯中，再将其放入压模；MDA 的制备方法见参考文献 66。 为制备冰 I_h和冰 I_{sd} 的母相，将 0.4 mL H2O（Milli-Q，Millipore）注入冷压模中，压缩至 0.35 GPa 并加热至 200 K，形成冰 II。淬火至 77 K 后，将冰 II 减压至 100 N，随后分别在 182 K 或 260 K 下取出冰 I_{sd} 或 I_h；取出温度由加热过程中的原位体积变化确定。随后通过 PIA 将所得冰转化为 uHDA。制备 eHDA 时还进行了进一步处理：在 0.25 GPa 下将 uHDA 加热至 145 K，然后淬火至 77 K。所有样品均在液氮环境中取出，以供进一步分析。

E. 加热过程中将低密度非晶冰样品转变为冰 I_{sd} 的实验步骤。

在液氮中，将各种样品转移至专门设计的 Kapton 窗口样品架中；该样品架安装在 Stoe Stadi P 衍射仪上，使用 Cu Kα1 辐射，管电压为 40 kV、电流为 30 mA，并由锗 111晶体单色化。Mythen 1K面探测器每隔 10 K采集一次数据，采集温度范围从 $93 - 260$ K 起；加热由 Oxford Instruments Cryojet HT 控制，加热速率为 1 K/min。样品在约 110 K时形成低密度非晶冰（ASW 和 HGW 除外，它们起初就已是低密度非晶冰），并在约 $140 - 150$ K时形成冰 I_{sd}，最终在 220 K以上转变为冰 I_h。图 S8 展示了将这一加热步骤应用于未退火高密度非晶冰的示例。加热过程中，低密度非晶冰转变后得到的首批冰 I_{sd} 衍射图谱采用 MCDIFFaX 软件进行拟合。[96]该软件通过优化晶格常数、堆垛概率、峰形参数和零点偏移，达到 χ^2 收敛，从而与实验数据实现最佳拟合。拟合结果与实验数据的叠加图见图 S9。

冰 I_{sd} 来自非晶固态水的拟合结果，以及由VIII冰得到的低密度非晶冰拟合结果，已在文献 42 和97中发表。 所有其他X射线数据此前均未曾

已发表。

V. 致谢

我们感谢 S. J. Cox 和 V. Kapil 富有启发性的讨论与建议，感谢 M. Vickers 协助进行 X 射线衍射测量，并感谢 J. K. Cockcroft 提供 Cryojet HT 的使用权限。

资助 我们感谢材料化学联盟（资助编号 EP/L000202）和英国材料与分子建模中心（资助编号 EP/P020194/1 和 EP/T022213/1）为我们使用 ARCHER、Thomas 和 Young 超级计算机提供支持。我们感谢欧洲研究委员会（ERC）在欧盟“地平线 2020”研究与创新计划资助项目 725271 以及“n-aqua”ERC 项目（资助编号 101071937）下提供的资助。

利益冲突 作者声明不存在利益冲突。

作者贡献

概念化：MBD、CGS、AM。调查：MBD、ARF、CGS、AM。经费获取：CGS、AM。软件：MBD、CGS。可视化：MBD、CGS。撰写——初稿：MBD。撰写——审阅与编辑：MBD、ARF、CGS、AM。

[1]M. Chaplin，《水的结构与科学》”https://water.lsbu.ac.uk”，2022年。[2]M. Millot 、 F. Coppari 、 J. R. Rygg 、 A. Correa Barrios 、 S. Hamel 、 D. C. Swift 和 J. H. Eggert，《冲击压缩超离子水冰的纳秒级X射线衍射》，*Nature*，第569卷，第7755期，第251–255页，2019年。[3]C. G. Salzmann、J. S. Loveday、A. Rosu-Finsen 和 C. L. Bull，《冰 XIX的结构与本质》，*Nature communications* 1，第12卷，第1期，第–7页，2021年。[4]R. Yamane、K. Komatsu、J. Gouchi、Y. Uwatoko、S. Machida、T. Hattori、H. Ito 和 H. Kagi，《冰 VI第二种部分有序相存在的实验证据》，*Nature Communications*，第12卷，第1期，第1129页，2021年。[5]T. M. Gasser、A. V. Thoeny、A. D. Fortes 和 T. Loerting，《冰 XIX作为与冰 VI相关的第二种多晶型物的结构表征》，*Nature Communications*，第12卷，第1期，第1128页，2021年。[6]V. B. Prakapenka、N. Holtgrewe、S. S. Lobanov 和 A. F. Goncharov，《两种超离子冰相的结构与性质》，*Nature Physics*，第17卷，第11期，第1233–1238页，2021年。[7]C. G. Salzmann，《水相图实验探索的最新进展》，*The Journal of chemical physics*，第150卷，第6期，第60901页，2019年。[8]J. Peter 和 B. D. F.，《非晶态水冰中的结构转变及其天体物理学意义》，*Science*，第265卷，第753–756页，1994年8月。[9]D. J. Burke 和 W. A. Brown，《太空中的冰：对尘埃晶粒类似物表面上模型星际冰热脱附的表面科学研究》，*Phys. Chem. Chem. Phys.*，第12卷，第23期，第5947–5969页，2010年。[10]P. Ehrenfreund 和 S. B. Charnley，《星际介质、彗星和陨石中的有机分子：一次探索之旅》，*Annu. Rev. Astron. Astrophys* 38，427 483, 2000，第卷，第–页。[11]P. H. Poole、F. Sciortino、U. Essmann 和 H. E. Stanley，“亚稳态水的相行为”，*Nature*，第 360 卷，第 6402 期，第 324–328 页，1992 年。[12]O. Mishima 和 H. E. Stanley，“减压诱导的冰 IV 熔化及水中的液-液转变”，*Nature*，第 392 卷，第 6672 期，第 164–168 页，1998 年。[13]J. S. Tse、D. D. Klug、C. A. Tulk、I. Swainson、E. C. Svensson、C.-K. Loong、V. Shpakov、V. R. Belosludov、R. V. Belosludov 和 Y. Kawazoe，“冰 Ih 压力诱导非晶化的机制”，*Nature* 400，6745，647 649, ，卷、1999期、页码未详。[14]H. Schober、M. M. Koza、A. T¨olle、C. Masciovecchio、F. Sette 和 F. Fujara，“固态水非晶相中的类晶体高频声子”，*Physical Review Letters*，第 85 卷，第 19 期，第 4100 页，2000 年。[15]P. G. Debenedetti，“过冷水与玻璃态水”，*Journal of Physics: Condensed Matter* 15，45，1669, 2003，卷、期未详，页码 R。[16]B. Geil、M. M. Koza、F. Fujara、H. Schober 和 F. Natali，“低密度非晶冰在其假想玻璃化转变温度附近不存在快速前驱动力学”，*Chemistry Chemical Physics* 6，4，677 679, 2004，卷、期、页码未详。[17]D. T. Limmer 和 D. Chandler，“非晶冰理论”，*Proceedings of the National Academy of Sciences*，第 111 卷，第 26 期，第 9413–9418 页，2014 年。[18]J. J. Shephard、S. Ling、G. C. Sosso、A. Michaelides、B. Slater 和 C. G. Salzmann，“高密度非晶冰是否只是沿着冰 I 到冰 IV 转变路径的一个“脱轨”状态？”，*The Journal of Physical Chemistry Letters* 8，7，1645 1650, 2017，卷、期、页码未详。[19]P. G. Debenedetti、F. Sciortino 和 G. H. Zerze，“两种现实水模型中的第二临界点”，*Science*，第 369 卷，第 6501 期，第 289–292 页，2020 年。[20]C. A. Tulk、J. J. Molaison、A. R. Makhluf、C. E. Manning 和 D. D. Klug，“低温压缩冰时不存在非晶形态”，*Nature* 569，7757，542 545, ，卷、2019期、页码未详。[21]K. H. Kim、K. Amann-Winkel、N. Giovambattista、A. Sp¨ah、F. Perakis、H. Pathak、M. L. Parada、C. Yang、D. Mariedahl、T. Eklund 等，“实验观测到压力下体相过冷水中的液-液转变”，*Science* 370，6519，978 982, 2020，卷、期、页码未详。[22]O. Mishima、L. D. Calvert 和 E. Whalley，“77 K、10 kbar 下的‘熔化冰’I：一种制备非晶固体的新方法”，*Nature*，第 310 卷，第 5976 期，第 393–395 页，1984 年。[23]J.-C. Li 和 P. Jenniskens，“高密度非晶水冰的非弹性中子散射研究”，*Planetary and space Science*，第 45 卷，第 4 期，第 469–473 页，1997 年。[24]O. Andersson 和 H. Suga，“非晶冰的热导率”，*Physical Review B*，第 65 卷，第 14 期，第 140201 页，2002 年。[25]O. Andersson 和 A. Inaba，“晶态冰和非晶冰的热导率及其对非晶化和玻璃态水的意义”，*Physical Chemistry Chemical Physics*，第 7 卷，第 7 期，第 1441–1449 页，2005 年。[26]O. Andersson，“压力下低密度非晶冰的介电弛豫”，*Physical review letters*，第 98 卷，第 5 期，第 57602 页，2007 年。[27]J. S. Tse、D. M. Shaw、D. D. Klug、S. Patchkovskii、G. Vank´o、G. Monaco 和 M. Krisch，“凝聚相中水的 X 射线拉曼光谱研究”，*Physical review letters*，第 100 卷，第 9 期，第 95502 页，2008 年。[28]M. S. Elsaesser、K. Winkel、E. Mayer 和 T. Loerting，“低密度非晶冰量热玻璃→ 液体转变的可逆性和同位素效应”，*Physical Chemistry Chemical Physics* 12，3，708 712, 2010，卷、期、页码未详。[29]E. F. Burton 和 W. F. Oliver，“低温下冰的晶体结构”，*Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 153，878, ，卷、期未详，第 166–172 页，1935 年。[30]E. F. Burton 和 W. F. Oliver，“冰的 X 射线衍射图谱”，*Nature*，第 135 卷，第 3413 期，第 505–506 页，1935 年。[31]P. Br¨uggeller 和 E. Mayer，“纯液体中的完全玻璃化

水和稀水溶液”， *Nature*，第 288 卷，第 5791 期，第 569–571 页，1980 年。[32]E. Mayer 和 P. Br¨uggeller，“通过高压射流冻结使纯液态水玻璃化”， *Nature*，第 298 卷，第 5876 期，第 715–718 页，1982 年。[33]E. Mayer，“通过快速冷却气溶胶使水和其他液体玻璃化的新方法”， *Journal of applied physics*，第 58 卷，第 2 期，第 663–667 页，1985 年。[34]O. Mishima、L. D. Calvert 和 E. Whalley，“压力诱导的冰两种非晶相之间一个表面上为一级的转变”， *Nature*，第 314 卷，第 6006 期，第 76–78 页，1985 年。[35]A. Kouchi 和 T. Kuroda，“紫外辐照导致立方冰非晶化”， *Nature* 344, 6262, 134 135, , 卷、期、1990 页码未详。[36]G. A. Baratta、G. Leto、F. Spinella、G. Strazzulla 和 G. Foti，“离子辐照水冰中的 3 1 *Astronomy* 微米特征”， , *and Astrophysics* 252, 421 424, 1991 卷、页码未详。[37]G. Leto 和 G. A. Baratta，“莱曼α光子诱导 Ic水冰在 16 K 下非晶化——效应及与离子辐照的定量比较”， *Astronomy & Astrophysics*，第 397 卷，第 1 期，第 7–13 页，2003 年。[38]D. D. Klug、Y. P. Handa、J. S. Tse 和 E. Whalley，“VIII冰在低温下通过“熔化”转变为非晶冰”， *The Journal of Chemical Physics* 90, 2390 2392, , 卷、页 2 1989 码未详。[39]S. Klotz、J. M. Besson、G. Hamel、R. J. Nelmes、J. S. Loveday 和 W. G. Marshall，“低温和环境压力下的亚稳态VII型冰”， *Nature*，第 398 卷，第 6729 期，第 681–684 页，1999 年。[40]K. Amann-Winkel、R. B¨ ohmer、F. Fujara、C. Gainaru、B. Geil 和 T. Loerting，“专题综述：水的玻璃化转变之争”， *Reviews of Modern Physics* 88, 1, 11002, , 卷、期 2016 未详，页码未详。[41]K. Winkel、D. T. Bowron、T. Loerting、E. Mayer 和 J. L. Finney，“低密度非晶冰中的弛豫效应：中子衍射观测到两种不同的结构状态”， *Journal of chemical physics* 130, 20, 204502, 2009 ，卷、期未详，页码未详。[42]J. J. Shephard、S. Klotz、M. Vickers 和 C. G. Salzmann，“低密度非晶冰的一种新型结构弛豫路径”， *The Journal of Chemical Physics* 144, 20, 204502, , 卷、期 2016 未详，页码未详。[43]J. L. Finney、A. Hallbrucker、I. Kohl、A. K. Soper 和 D. T. Bowron，“中子衍射测定的高密度和低密度非晶冰结构”， *Physical review letters*，第 88 卷，第 22 期，第 225503 页，2002 年。[44]D. Mariedahl、F. Perakis、A. Sp¨ah、H. Pathak、K. H. Kim、G. Camisasca、D. Schlesinger、C. Benmore、L. G. M. Petters-son、A. Nilsson 等，“非晶冰的 X射线散射和 O–O 对分布函数”， *The Journal of Physical Chemistry B* 122, 30, 7616 7624, 2018 ，卷、期、页码未详。[45]F. Martelli、N. Giovambattista、S. Torquato 和 R. Car，“探寻非晶冰中的晶态冰区域”， *Physical Review Materials* 2, 7, 75601, 2018 ，卷、期未详，页码未详。[46]F. Martelli、S. Torquato、N. Giovambattista 和 R. Car，“非晶冰的大尺度结构与超均匀性”， *Physical review letters* ，第 119 卷，第 13 期，第 136002 页，2017 年。[47]N. Giovambattista、C. A. Angell、F. Sciortino 和 H. E. Stan-ley，“水的玻璃化转变温度：一项模拟研究”， *Physical review letters*，第 93 卷，第 4 期，第 47801 页，2004 年。[48]N. Giovambattista、H. E. Stanley 和 F. Sciortino，“玻璃态水中的冷却速率、加热速率和老化效应”， *Physical Review E* 69, 5, 50201, 2004 ，卷、期未详，页码未详。[49]N. Giovambattista、P. G. Debenedetti、F. Sciortino 和 H. E. Stanley，“玻璃态水中的结构有序性”， *Physical Review E*，第 71 卷，第 6 期，第 61505 页，2005 年。[50]T. E. Gartner、S. Torquato、R. Car 和 P. G. Debenedetti，“模型水玻璃长程结构中亚稳态临界性的表现”， *Nature Communications*，第 12 卷，第 1 期，第 3398 页，2021 年。[51]N. Giovambattista、H. E. Stanley 和 F. Sciortino，“非晶-非晶转变的势能景观研究—

mation in H 2 O,” *Physical review letters*，第 91 卷，第 11 期，页码 115504，2003 年。[52]M. Formanek、S. Torquato、R. Car 和 F. Martelli，“非晶冰压缩/减压循环中的分子旋转、多尺度有序、超均匀性及亚稳态特征”， *The Journal of Physical Chemistry B*，2023 年 4 月。[53]B. Guillot 和 Y. Guissani，“低温水的多形性：一项模拟研究”， *The Journal of chemical physics*，第 119 卷，第 22 期，第 11740–11752 页，2003 年。[54]D. Mariedahl、F. Perakis、A. Sp¨ah、H. Pathak、K. H. Kim、C. Benmore、A. Nilsson 和 K. Amann-Winkel，“高密度非晶水向低密度非晶水转变的 X 射线研究”， *Philosophical Transactions of the Royal Society A*，第 377 卷，第 2146 期，页码 20180164，2019 年。[55]V. Molinero 和 E. B. Moore，“将水建模为碳与硅之间的中间元素”， *The Journal of Physical Chemistry B* 113, 4008 4016, 4 2009 ，第 pp. – 卷。[56]M. Seidl 、 K. Amann-Winkel 、 P. H. Handle 、 G. Zifferer 和 T. Loerting，“高密度非晶冰从平行结晶动力学到单一结晶动力学”， *Physical Review B*，第 88 卷，第 17 期，页码 174105，2013 年。[57]T. L. Malkin、B. J. Murray、A. V. Brukhno、J. Anwar 和 C. G. Salzmann，“过冷水结晶形成的冰的结构”， *Proceedings of the National Academy of Sciences*，第 109 卷，第 1041–1045 页，2012 年 1 月。[58]E. B. Moore 和 V. Molinero，“它是立方冰吗？深度过冷水的冰结晶”， *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 44, 20008, 2011 ，第 no. 卷，第 p. 页。[59]A. Haji-Akbari 和 P. G. Debenedetti，“直接计算水分子模型的冰均相成核率”， *Proceedings of the National Academy of Sciences*，第 112 卷，第 10582–10588 页，2015 年 8 月。[60]L. Lupi、A. Hudait、B. Peters、M. Gr¨unwald、R. Gotchy Mullen、A. H. Nguyen 和 V. Molinero，“堆垛无序在冰成核中的作用”， *Nature*，第 551 卷，第 7679 期，第 218–222 页，2017 年。[61]M. B. Davies、M. Fitzner 和 A. Michaelides，“通过非均相成核形成立方冰的途径”， *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118, 2025245118, 3 2021 ，第 p. 卷，页码 e。[62]J. B. Pendry，“低能电子衍射计算的可靠性因子”， *Journal of Physics C: Solid State Physics* 13, 5, 937 ，第 no. 卷，第 pp. –944 页，1980 年。[63]E. Zanazzi 和 F. Jona，“用于通过低能电子衍射测定表面结构的可靠性因子”， *Surface Science* 62, 1, 61 80, 1977 ，第 no. 卷，第 pp. – 页。[64]J. J. Shephard、J. S. O. Evans 和 C. G. Salzmann，“低密度非晶冰在热退火过程中的结构弛豫”， *The Journal of Physical Chemistry Letters*，第 4 卷，第 21 期，第 3672–3676 页，2013 年。[65]J. L. F. Abascal 和 C. Vega，“一种适用于水凝聚相的通用模型：TIP 4 2005， *The Journal of* P/ ”，第 *Chemical Physics* 123, 234505, 12 2005 p. 卷。[66]A. Rosu-Finsen、M. B. Davies、A. Amon、H. Wu、A. Sella、A. Michaelides 和 C. G. Salzmann，“中密度非晶冰”， *Science*，第 379 卷，第 474–478 页，2023 年 2 月。[67]I. Kohl、E. Mayer 和 A. Hallbrucker，“玻璃态水–立方冰体系：X 射线衍射与差示扫描量热法的比较研究”， *Physical Chemistry Chemical Physics* 2, 8, 1579 1586, 2000 ，第 no. 卷，第 pp. – 页。[68]T. H. G. Carr、J. J. Shephard 和 C. G. Salzmann，“冰 I 中堆垛无序的光谱特征”， *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5, 2469 2473, 7 2014 ，第 pp. – 页。[69]J. Huebinger 、 H.-M. Han 、 O. Hofnagel 、 I. R. Vetter 、 P. I. H. Bastiaens 和 M. Grabenbauer，“直接测量冷冻保存细胞中的水状态，揭示其对冰结晶的耐受性。”， *Biophysical journal* 110, 840 849, 2 ，第 pp. – 2016 页。[70]K. A. Murray 和 M. I. Gibson，“ 冷冻保存的化学方法 ”， *Nature Reviews Chemistry*，第 6 卷，第 8 期，第 579–593 页，2022 年。[71]D. Cressey 和 E. Callaway，“冷冻电子显微镜赢得

化学诺贝尔奖”， *Nature*，第 550 卷，第 7675 期，页码 167，2017 年。[72]M. D. Ediger，“观点：高度稳定的气相沉积玻璃”，*The Journal of chemical physics*，第 147 卷，第 21 期，页码 210901，2017 年。[73]M. L. Rudee 和 A. Howie，“非晶硅和锗的结构”，*The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 25, 1001–1007, 4 1972，第 pp. – 卷。[74]M. M. J. Treacy 和 K. B. Borisenko，“非晶硅的局部结构”，*Science* 335, 6071, 950–953, ，第 2012 no. 卷，第 pp. – 页。[75]S. F. Swallen、K. L. Kearns、M. K. Mapes、Y. S. Kim、R. J. McMahon、M. D. Ediger、T. Wu、L. Yu 和 S. Satija，“具有卓越热力学和动力学稳定性的有机玻璃态物质”，*Science*，第 315 卷，第 5810 期，第 353–356 页，2007 年。[76]W. Kauzmann，“玻璃态的本质及液体在低温下的行为。”，*Chemical reviews*，第 43 卷，第 2 期，第 219–256 页，1948 年。[77]S. Plimpton，“短程分子动力学的快速并行算法”，*Journal of Computational Physics*，第 117 卷，第 1 期，第 1–19 页，1995 年。[78]T. Li、D. Donadio、G. Russo 和 G. Galli，“过冷水中的冰均相成核”，*Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 44, 19807–19813, 2011，第 no. 卷，第 pp. – 页。[79]T. Li、D. Donadio 和 G. Galli，“纳米尺度冰成核探测水的无人区”，*Nature Communications*，第 4 卷，第 1 期，页码 1887，2013 年。[80]L. Lupi、A. Hudait 和 V. Molinero，“冰在碳表面上的非均相成核”，*Journal of the American Chemical Society* 136, 3156–3164, 2 2014，第 pp. – 页。[81]G. C. Sosso、J. Chen、S. J. Cox、M. Fitzner、P. Pedevilla、A. Zen 和 A. Michaelides，“液体中的晶体成核：分子动力学模拟中的未解问题与未来挑战”，*Chemical Reviews*，第 116 卷，第 12 期，第 7078–7116 页，2016 年。[82]M. Fitzner、G. C. Sosso、S. J. Cox 和 A. Michaelides，“非均相冰成核的多种面貌：表面形貌与疏水性的相互作用”，*Journal of the American Chemical Society* 137, 42, 13658–13669, 2015，第 no. 卷，第 pp. – 页。[83]M. B. Davies、M. Fitzner 和 A. Michaelides，“准确预测室温水中的冰成核”，*Proceedings of the National Academy of Sciences* 119, 31, ，第 no. 卷，页码 e2205347119，2022 年。[84]D. Quigley，“通讯：冰核中堆垛无序的热力学”，*The Journal of Chemical Physics*，第 141 卷，页码 121101，2014 年 9 月。[85]A. Hudait 、 S. Qiu 、 L. Lupi 和 V. Molinero，“堆垛无序冰的自由能贡献与结构表征”，*Phys. Chem. Chem. Phys.*，第 18 卷，9553，2016 年 14，9544，第 no. 卷，第 pp. – 页。[86]T. Hondoh、T. Itoh、S. Amakai、K. Goto 和 A. Higashi，“纯冰中堆垛层错的形成与消除”，*The Journal of Physical Chemistry* 87, 4040–4044, 10 1983，第 pp. – 页。[87]C. Vega 和 J. L. F. Abascal，“最常见水模型的熔化温度与最大密度温度之间的关系”，*The Journal of Chemical Physics*，第 123 卷，页码 144504，2005 年 10 月。[88]H. Y. Playford、T. F. Whale、B. J. Murray、M. G. Tucker 和 C. G. Salzmann，“利用对分布函数分析冰 I 中的堆垛无序”，*Journal of Applied Crystallography*，第 51 卷，第 4 期，第 1211–1220 页，2018 年。[89]S. Le Roux 和 P. Jund，“拓扑网络的环统计分析：新方法及其在非晶GeS_2和二氧化硅体系中的应用”，*Computational Materials Science*，第 49 卷，第 1 期，第 70–83 页，2010 年。[90]W. Humphrey、A. Dalke 和 K. Schulten，“VMD——可视化分子动力学”，*Journal of Molecular Graphics*，第 14 卷，第 33–38 页，1996 年。[91]I. Stone，*An Efficient Library for Parallel Ray Tracing and Animation*。博士论文，计算机科学系，密苏里大学罗拉分校，1998 年 4 月。[92]J. R. Espinosa、C. Vega、C. Valeriani 和 E. Sanz，“播种 ap-

晶体成核方法，” *The Journal of Chemical Physics*，第144卷，第34501页，2016年1月。[93]W. Lechner和C. Dellago，“基于局部键序参数平均值准确确定晶体结构”，*Journal of Chemical Physics* 129, 114707, 9 2008，卷，第页。[94]M. Bonomi、D. Branduardi、G. Bussi、C. Camilloni、D. Provasi、P. Raiteri、D. Donadio、F. Marinelli、F. Pietrucci、R. A. Broglia和M. Parrinello，“PLUMED：用于分子动力学自由能计算的便携式插件”，*Computer Physics Communications* 180, 10, 1961–1972, 2009，第卷，第期，第页。[95]G. A. Tribello、M. Bonomi、D. Branduardi、C. Camilloni和G. Bussi，“PLUMED 2 *Computer*：*Physics Communications* 185, 2, 604–613, 2014 老鸟添新羽”，，第卷，第期，第页。[96]C. G. Salzmann、B. J. Murray和J. J. Shephard，“金刚石中的堆垛无序程度”，*Diamond and Related Materials*，第59卷，第69–72页，2015年。[97]A. Rosu-Finsen、B. Chikani和C. G. Salzmann，“H2O-冰的热脱附：从纳米级薄膜到体相”，2022年。

Supp为“低密度非晶冰的晶态程度如何？”整理材料。

Michael Benedict Davies，[1,2] Alexander Rosu-Finsen，[3] Christoph G. Salzmann，[3,a)] 和Angelos Michaelides[2,1,b)]1)物理与天文学系，伦敦大学学院，英国*WC1E 6BT*。2)*Yusuf Hamied*化学系，剑桥大学，*Lensfield Road*，英国剑桥*CB2 1EW*。3)化学系，伦敦大学学院，*20 Gordon Street*，英国伦敦*WC1H 0AJ*。

a)电子邮件：c.salzmann@ucl.ac.ukb)电子邮件：am452@cam.ac.uk

目录

S1. 补充文本 S3

A. 液态水淬冷过程中的有限尺寸效应 S3B. 通过液态水淬冷和通过多晶冰获得的低密度非晶冰模型之间的差异 S3C. 液态水、冰 I_h 以及模拟中获得的低密度非晶冰的原始环分布 S4D. 从低密度非晶冰获得冰 I_{sd} 的实验 S4

S2. 补充图 S5

参考文献 S18

S1. 补充文本

A. 淬火液态水时的有限尺寸效应

图S1比较了对包含192,000个mW 分子的较大系统（如正文所述）和包含3,000个mW 分子的较小系统进行淬火的结果。可以观察到明显的行为差异，这可用成核速率对体积的依赖性来解释。这种体积依赖性意味着，对于较小的系统，无法找到与低密度非晶冰的这种最佳匹配。系统体积太小，无法在统计意义上观察到多个局部均相成核事件。因此，未能形成低密度非晶冰结构：该结构在小尺度上具有异质性的最佳平衡（源于晶粒的存在），而在大尺度上具有各向同性（源于晶粒取向、位置和大小的随机性）。

B. 液态水淬火与多晶冰淬火所得低密度非晶冰模型之间的差异

由多晶结构得到的低密度非晶冰模型结晶度（25%）略高于由淬火系统得到的模型（19%）。这一差异源于各模型中晶态冰晶粒分布不同。淬火通过均相冰成核产生晶态冰，这是一个随机过程。多晶结构的构建方式也具有随机性：其中设定数量的成核位点随机分布并随机取向，随后以相同速度各向同性生长，直至与相邻区域相遇。然而，与淬火得到的结果相比，由此形成的晶态冰晶粒尺寸更加均一。对于取向随机的晶粒，少数几个较大的晶粒比同等数量的冰分散成许多较小区域时，结构更有序 $S(Q)$。这就导致两个低密度非晶冰模型的结晶度差异相对较小；这两个模型可视为实验低密度非晶冰结晶度的大致上下限。我们还注意到，两个低密度非晶冰模型中晶态冰晶粒的立方度略有差异（48%和33%）；不过，两者均处于多晶结构所表明的最佳立方度范围内（$25-50$ %）。

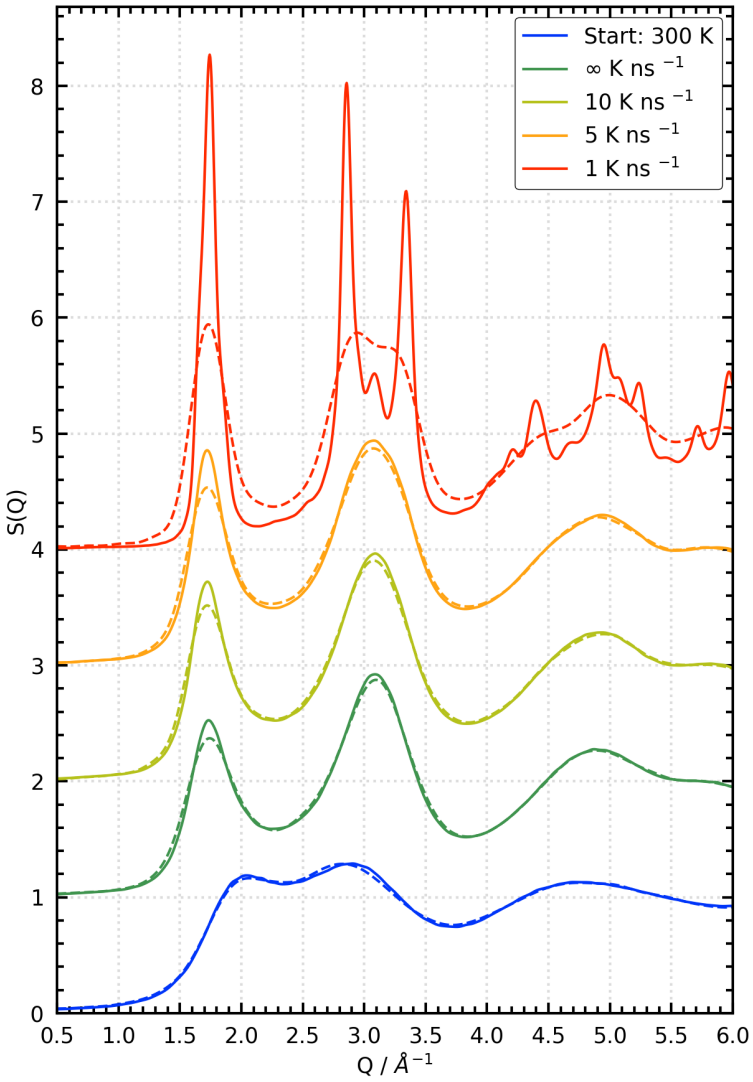
C. 模拟中获得的液态水、冰 I_h 和低密度非晶冰模型的原始环分布

图 S6 展示了这些结构的原始环分布。两个低密度非晶冰模型非常相似，均以六元环为主峰（冰 I 完全由六元环构成），同时含有数量可观的五元环和七元环。从物理角度看，这与部分结晶态相符：Haji-Akbari 和 Debendetti 报道，均相成核形成的冰核具有类似的分布；Fitzner 等人则在过冷水中最不易移动的区域观察到类似分布，并发现均相成核发生于这些区域。[1,2]

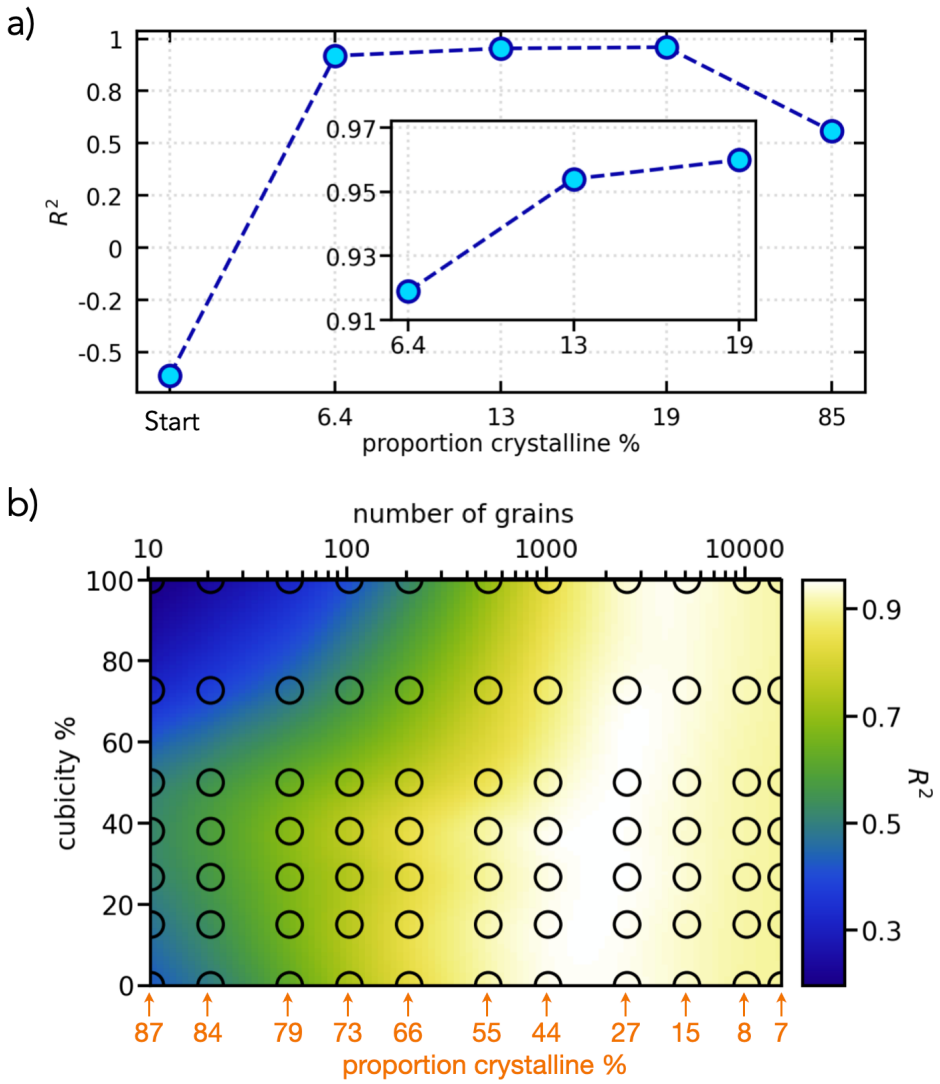
D. 通过低密度非晶冰获取 I_{sd} 的实验

LDA 的母相可能是另一种类型的冰，也可能是 LDA 通过不同途径制备而成。随后对 LDA 加热以获得冰 I_{sd}，同时记录 X 射线衍射图谱。所有数据集的升温速率均相同。如表 S1 所示，加热 VIII冰时会形成 LDA 和冰 IX。不过，先前估计形成的冰 IX 含量最多为 5 %，[3] 因此认为其在进一步加热时对最终冰 I_{sd} 衍射图谱的影响很小。

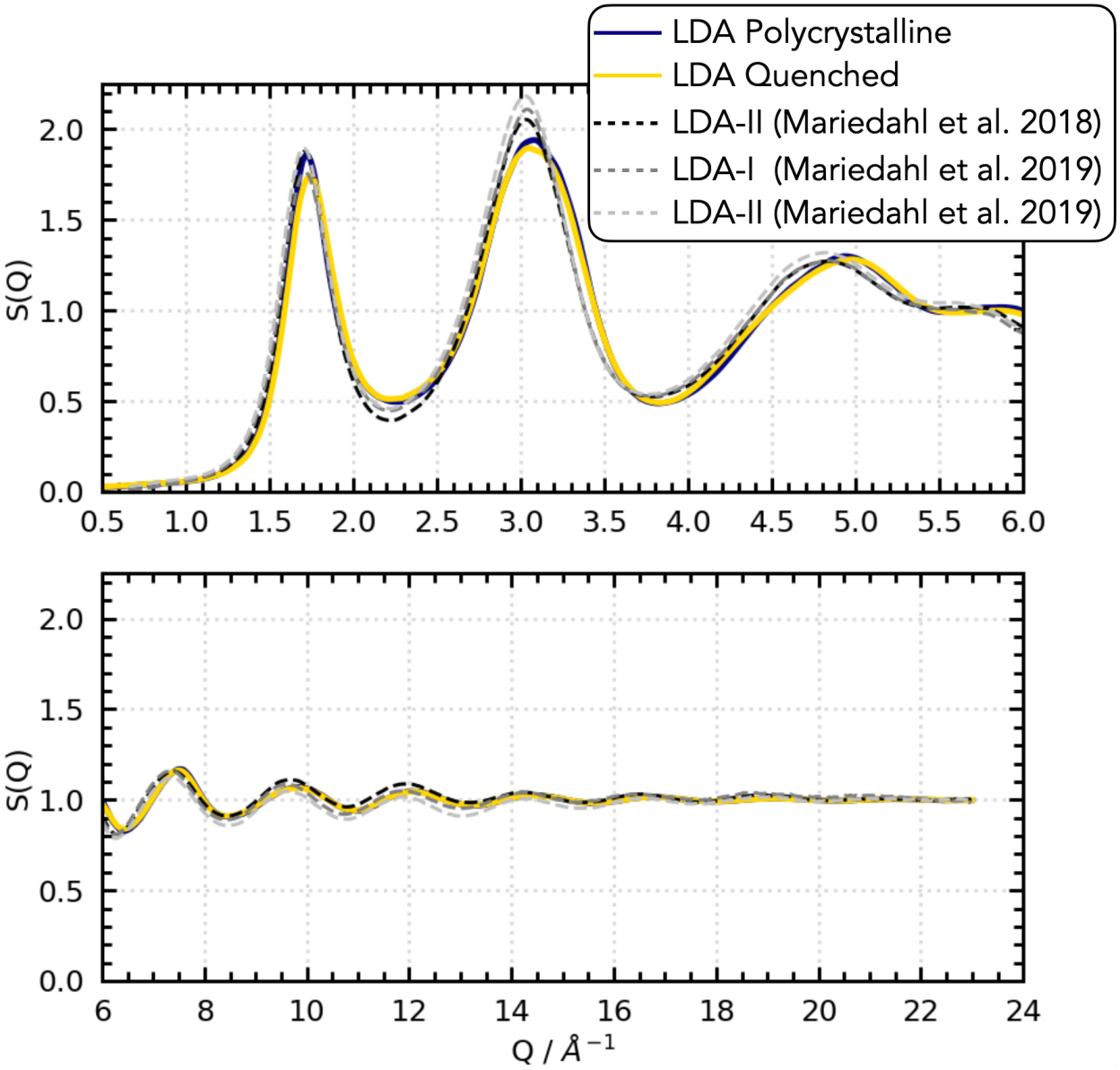
S2. 补充图



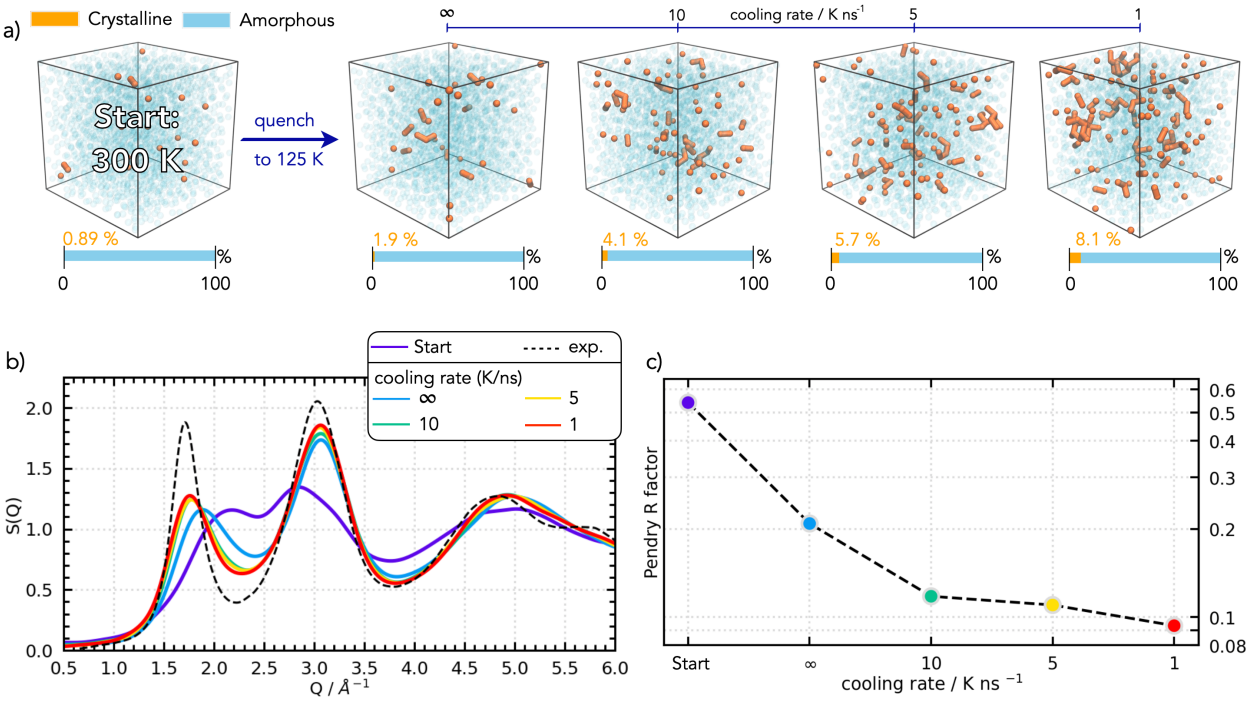
补充图 S1。模拟中液态水淬冷时的有限尺寸效应。 S约 $21 \times 21 \times 21$ nm、含有 192,000 个 mW 分子的周期性模拟盒（实线）与约 $4 \times 4 \times 4$ nm、含有 3,000 个 mW 分子的周期性模拟盒（虚线）的 (Q)。



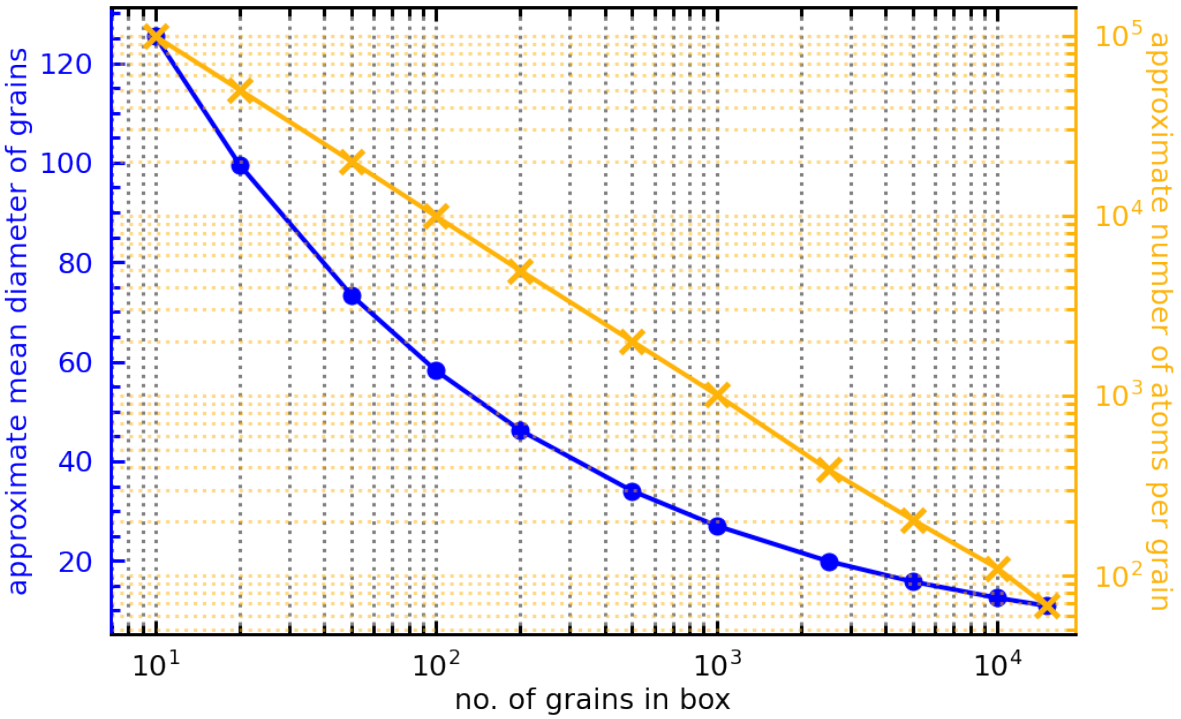
补充图 S2。通过决定系数（R^2）量化的低密度非晶冰（Mariedahl 等人的 LDA-II[4]）计算模型与实验之间的 $S(Q)$ 一致性。若拟合效果不如数据均值处的水平线，则会得到负的R^2 。（a）液态水淬冷得到的结构模型。（b）构建多晶冰得到的结构模型。请注意， R^2 并非 Pendry R 因子的平方。



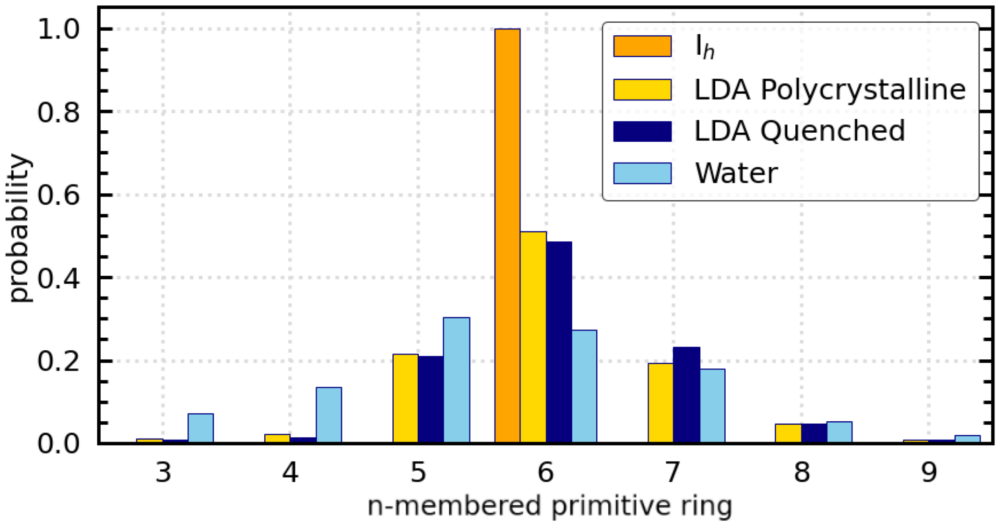
补充图 S3。Mariedahl 等（2019）测得的 LDA-I 和 LDA-II 实验 $S(Q)$[5]，与主文中采用的 Mariedahl 等人（2018）LDA-II 实验图谱[4] 以及本研究发现的两个最优计算 LDA 模型一同绘出。



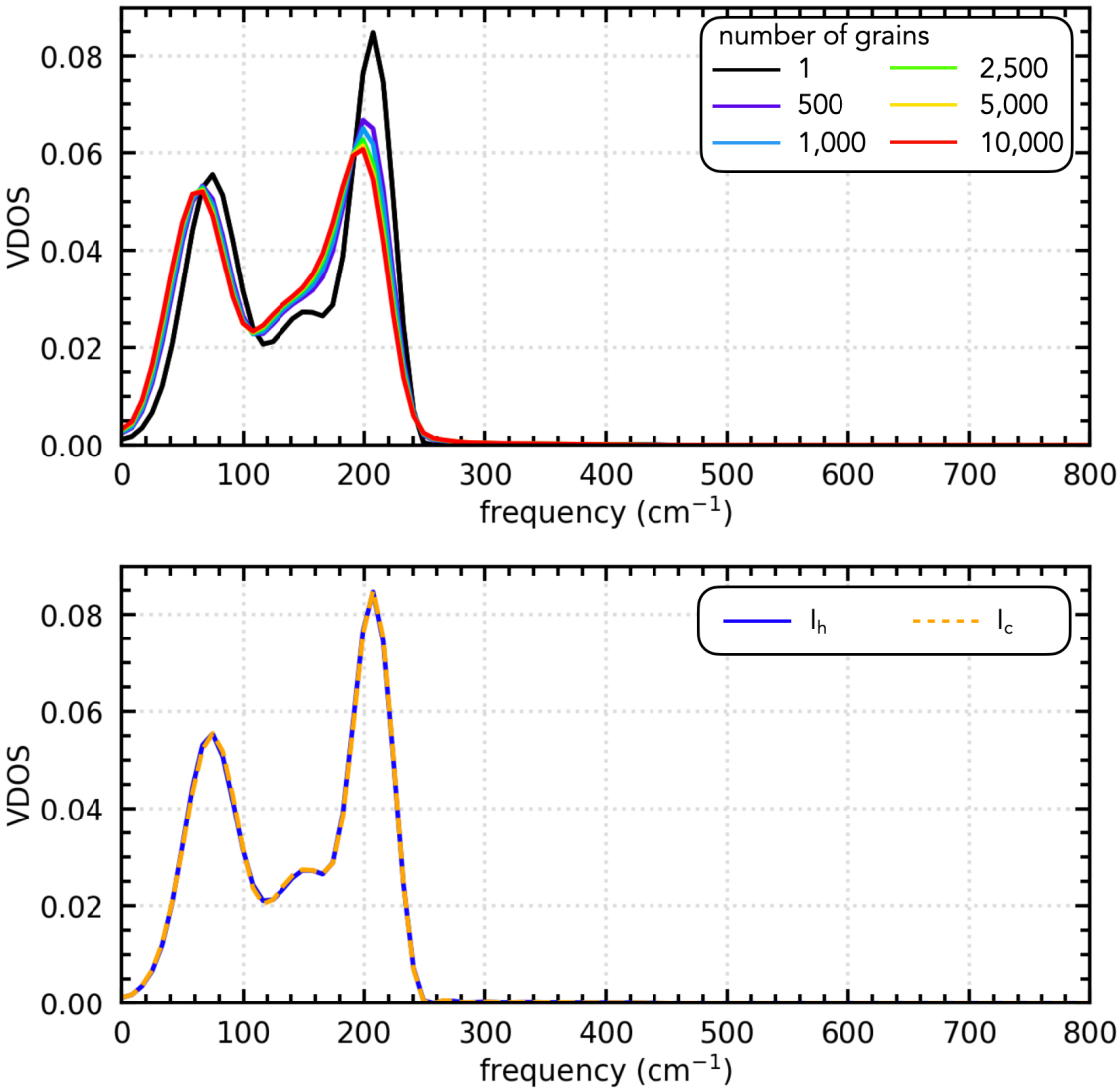
补充图 S4。使用 TIP4P/2005 水模型淬冷液态水。(a) 以不同冷却速率将水从 300 K 淬冷至 125 K 时系统的快照。(b)S淬火系统的 (Q)，以及实验结果（黑色虚线）。(c) TIP4P/2005 的 Pendry R 因子与冷却速率的关系。



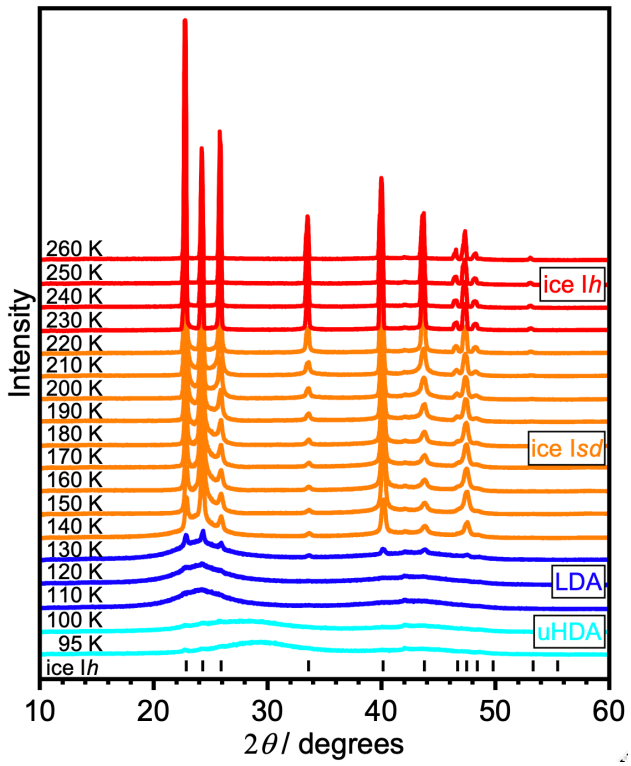
补充图 S5. 计算多晶体系中冰晶粒的近似平均直径（蓝色）和每个晶粒的近似原子数（橙色）。假设晶粒为球形，并将其累计体积等同于体系体积，以此计算直径。每个晶粒的原子数则通过从 0 K 下的冰 I_h 结构中截取一个直径相对应的球体来确定。



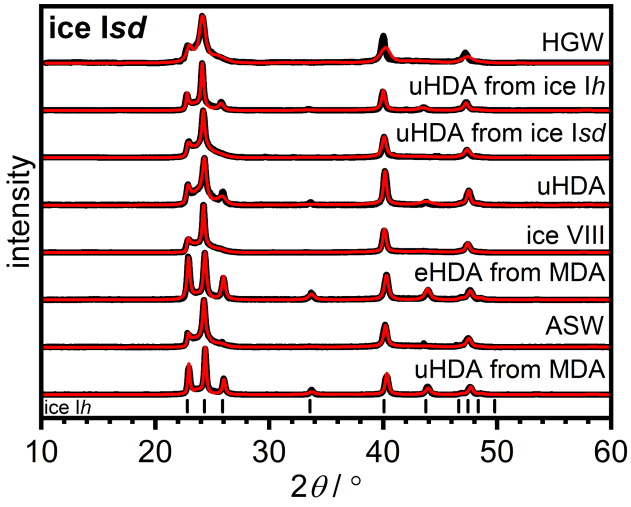
补充图 S6. 液态水、冰 I_h和模拟所得低密度非晶冰模型的原始环分布。需要指出的是，冰 I_h、冰 I_c 和冰 I_{sd} 完全由六元环组成。



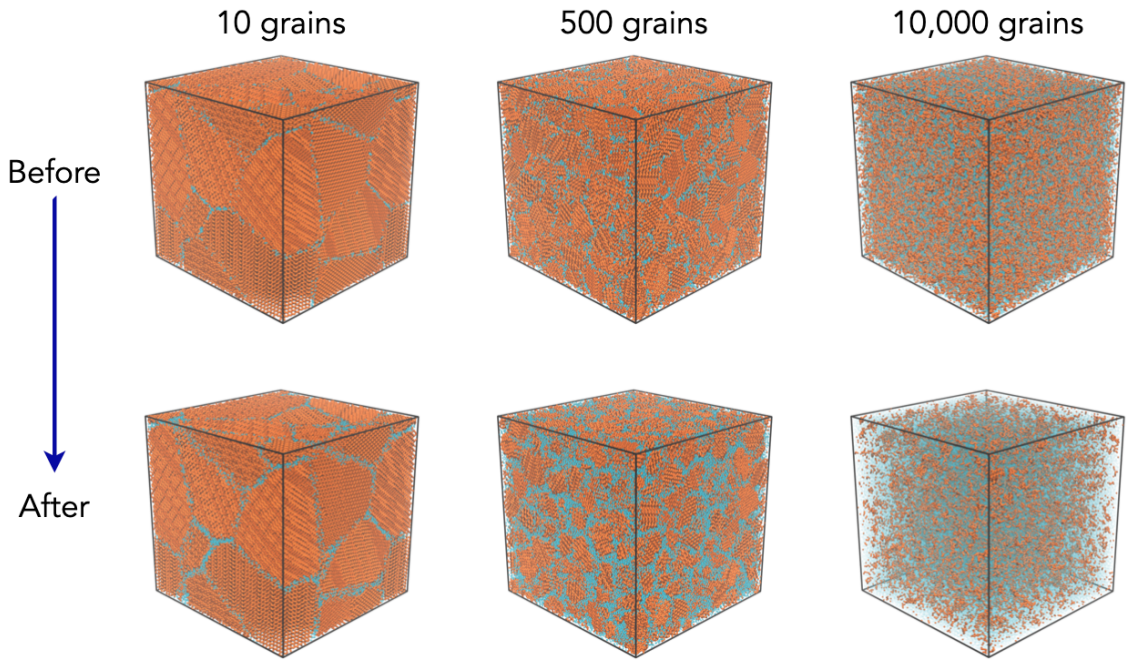
补充图 S7。体相和多晶计算体系的振动态密度（VDOS）比较。（上）在 38% 立方度下，冰的不同多晶度水平对应的 VDOS；一个晶粒指的是体相结构。（下）体相冰 I_h 和冰 I_c的 VDOS。



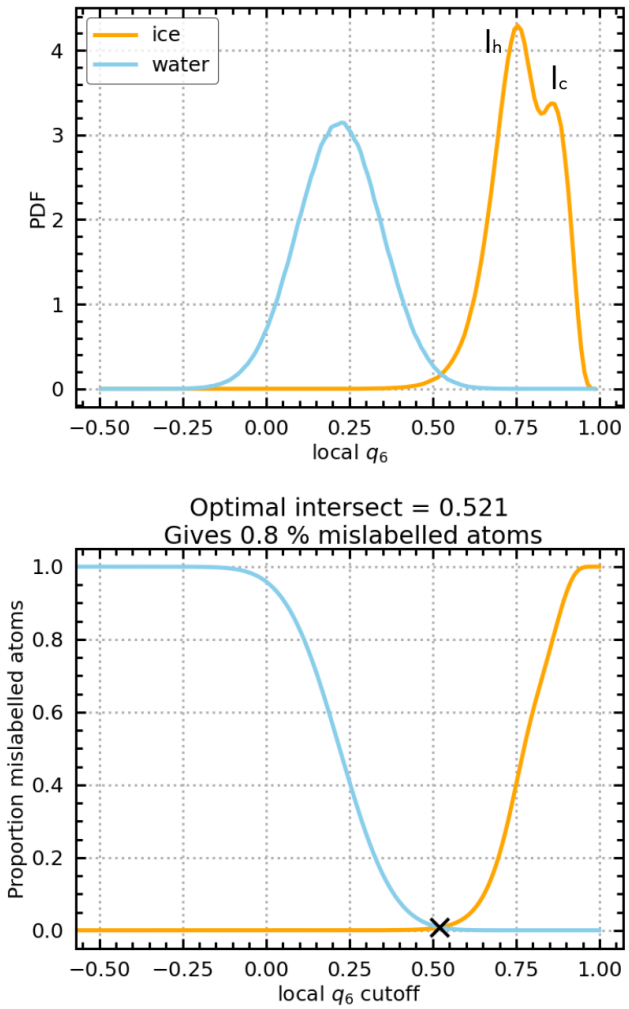
补充图 S8。实验中加热未退火高密度非晶冰（青色）时的完整演变过程：其在约 110 K 时转变为低密度非晶冰（蓝色），在约 140–150 K 时转变为冰 I_{sd}，最终在约 220–230 K 时转变为冰 I_h。



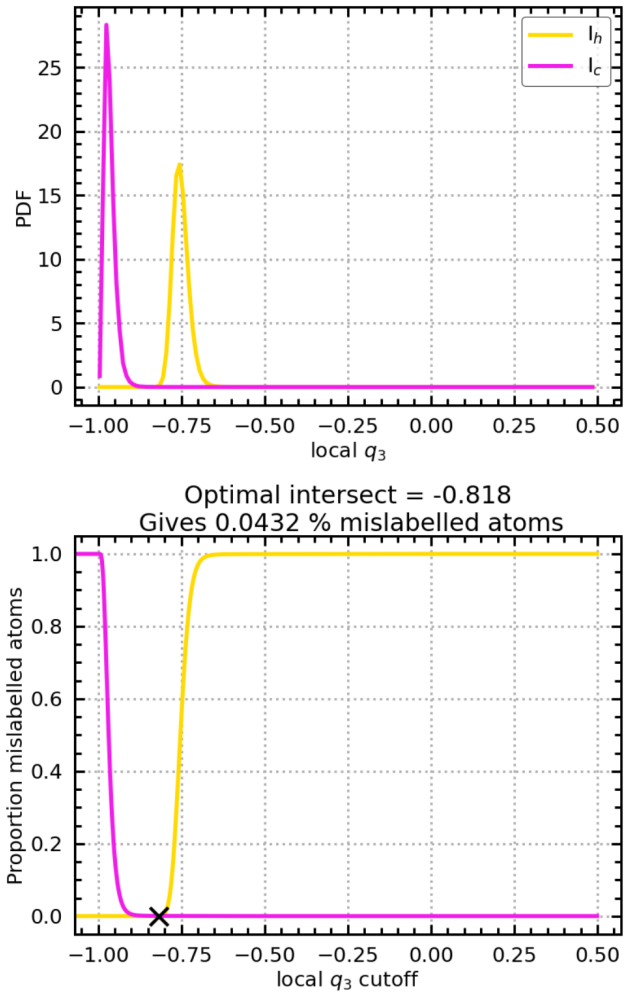
补充图 S9. 从 LDA 转变后立即获得的实验冰 I_{sd} X射线衍射图谱（黑色）及其对应的 MCDIFFaX 拟合结果（红色）。



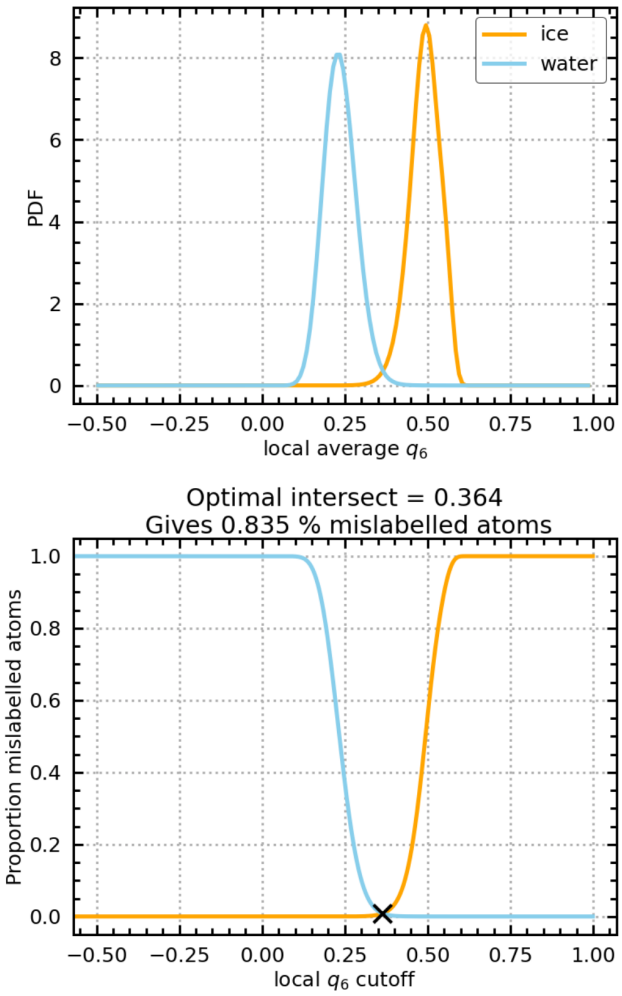
补充图 S10。计算多晶系统在退火前后的结构快照。



补充图 S11。使用 mW 水模型识别具有晶态和非晶态局部环境的分子的流程。（上）水和冰的局部 q_6 分布。冰的分布由体相冰 I_h 和冰 I_c 模拟中的局部 q_6 合并得到。（下）在晶态与非晶态环境之间选择不同局部 q_6 截断值时，错误标记原子的比例。



补充图 S12。识别 mW 水模型中具有立方和六方局部环境的分子的方法。（上）冰 I_h 和冰 I_c的局部 q_3 分布。（下）在冰 I_h 和冰 I_c环境之间，针对不同局部 q_6 截断值的错误标记的原子比例。



补充图 S13。用于识别 TIP4P/2005 水模型中具有晶态和非晶态局部环境的分子的方法。（上）水和冰的局部 q_6 分布。冰的分布来自合并体相冰 I_h 和冰 I_c 模拟中的局部 q_6 所得结果。（下）在晶态和非晶态环境之间选择不同局部 q_6 截止值时错误标记的原子比例。

表 S1. 实验中将低密度非晶冰样品转变为冰 I_{sd} 的相变。（∗）制备冰 I_h 和冰 I_{sd} 时，均先在压机中制备 II冰，随后将压力降至 100 N，再加热至超过向冰 I_h 或冰 I_{sd} 转变的温度，之后淬火并重新压缩为未退火高密度非晶冰。

母冰	加热过程中的中间冰相	加热后的最终产物
中密度非晶冰压缩成未退火高密度非晶冰	LDA	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
uHDA	LDA	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
冰 I_h 压缩成未退火高密度非晶冰*	LDA	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
冰 I_{sd} 压缩为未退火高密度非晶冰*	LDA	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
中密度非晶冰压缩为膨胀高密度非晶冰	LDA	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
VIII冰	LDA 与冰 IX	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
非晶固态水/低密度非晶冰	n/a	冰 I_{sd} 然后冰 I_h
超急冷玻璃态水/低密度非晶冰	n/a	冰 I_{sd} 然后冰 I_h

参考文献

[1]A. Haji-Akbari 和 P. G. Debenedetti，“直接计算水分子模型的冰均相成核率”，《美国国家科学院院刊》，第 112 卷，第 10582–10588 页，2015 年 8 月。[2]M. Fitzner、G. C. Sosso、S.J. Cox 和 A. Michaelides，“冰在过冷液态水中低迁移率区域形成”，《美国国家科学院院刊》，第 116 卷，第 2009–2014 页，2019 年 2 月。[3]J. J. Shephard、S. Klotz、M. Vickers 和 C. G. Salzmann，“低密度非晶冰的一种新结构弛豫路径”，《化学物理学杂志》，第 144 卷，第 20 期，第 204502 页，2016 年。[4]D. Mariedahl、F. Perakis、A. Sp¨ah、H. Pathak、K. H. Kim、G. Camisasca、D. Schlesinger、C. Benmore、L. G. M. Pettersson、A. Nilsson 等，“非晶冰的X射线散射与O–O对分布函数”，《物理化学杂志*B*》，第 122 卷，第 30 期，第 7616–7624 页，2018 年。[5]D. Mariedahl、F. Perakis、A. Sp¨ah、H. Pathak、K. H. Kim、C. Benmore、A. Nilsson 和 K. Amann-Winkel，“高密度非晶水向低密度非晶水转变的X射线研究”，《皇家学会哲学学报*A*辑》，第 377 卷，第 2146 期，第 20180164 页，2019 年。