arXiv:2603.09247v1 [cond-mat.mtrl-sci] 10 Mar 2026

水冰中一级质子有序转变的从头算模拟

Qi Zhang, [1] Sicong Wan, [2] 和 Lei Wang[1], *[1]中国科学院北京凝聚态物理国家研究所和物理研究所，北京 *100190*，中国[2]中国人民大学物理学院，北京 *100872*，中国（日期：2026年3月11日）

水冰中的质子有序是局域约束系统中一种典型的有序-无序转变。冰规则要求每个氧原子附近恰好有两个氢原子，从而将无序限制在一个数量呈指数级增长、但相关性很强的氢键构型流形中。在这一受约束空间内，毫电子伏尺度的能量差驱动体系从无序的冰 Ih 转变为有序的冰XI，而不同构型之间则由电子伏尺度的势垒隔开。这些势垒阻碍了实验中的平衡化；在模拟中，以所需的能量精度对这一空间进行高效采样，长期以来一直是一项挑战。我们通过结合机器学习原子间势、保持冰规则的环更新以及原子坐标的连续更新来解决这一问题，从而实现具有从头算 精度的平衡采样，并捕捉构型熵效应。在包含多达 360 个水分子的系统中，每个温度点保留超过 10^6 个样本，模拟揭示了 83 K 下清晰的一级相变特征：负的 Binder 累积量、双峰势能分布，以及晶格长宽比的骤变。估算表明，核量子效应会使转变温度降低约 20 K，使预测值更接近 72 K 的实验值。

在最常见的固态水形式——冰 Ih 中，氧原子构成六方晶格，而氢原子则保持无序，但受到冰规则的强烈关联：每个氧原子附近必须有两个较近的氢原子和另外两个较远的氢原子 [1]。Pauling 最早估算出，N 个水分子的冰规则构型数约按 1。5^N [2–6], 的比例增长 [7], , 这意味着低温下存在有限的剩余构型熵。因此，冰 Ih 是局域约束导致宏观简并的典型例子。违反冰规则的构型对应高能缺陷态，因此受到强烈抑制。静电相互作用仅以每个分子数毫电子伏的幅度解除允许构型间的简并 [7], , 但不同氢键构型之间存在电子伏特量级的势垒，使质子重排受到动力学阻碍 [8, 9]。在自然条件下，无序冰 Ih 转变为有序冰 XI 可能需要10^4–10^5 年 [10–12]。KOH 掺杂会引入离子缺陷，将转变所需时间缩短至数天，并在约 72–73 K 时显现一级量热信号 [12–15], 但观测到的构型熵损失对掺杂剂类型和冷却时间尺度均十分敏感。

与磁性自旋冰 [16–18], 不同，后者遵循相同的冰规则，但实际上仅由离散的伊辛变量描述；水冰则将连续的原子坐标与离散的氢键网络耦合在一起。分辨相互竞争的质子有序态还要求很高的能量精度，这对第一性原理模拟构成挑战。正如补充信息（SI）中所总结的，这些挑战使以往研究未能完全解析该转变 [19–25]。经验势，例如四点可转移分子间势（TIP4P）及其变体 [26, 27] , 虽然高效，但给出的能量排序并不一致 [20, 28, 29]。它们也无法再现密度泛函理论（DFT）计算和实验 [20, 28–32]中观测到的铁电$Cmc2_1$ 基态。图-不变量模型改进了对不同氢键拓扑的排序，但忽略了原子振动和晶胞涨落，从而引入了不可控的偏差 [21, 22]。采用即时密度泛函理论能量评估的蒙特卡洛采样代价高得令人却步，从而限制了系统尺寸和采样深度 [23]。尽管机器学习原子间势（MLIPs）能够以高精度实现大规模采样，但现有MLIPs仍难以正确排序氢键构型并稳定真正的基态 [24, 25]。

要准确描述水冰 Ih 与 XI 之间的相变，需要（i）分辨竞争性氢键构型之间每个分子仅相差数毫电子伏的能量差；（ii）平等地采样构型和振动自由度。在本研究中，我们使用涵盖广泛氢键构型的 DFT 数据集训练机器学习势（MLIP），以保留势能的从头算 精度。随后，我们设计了一种蒙特卡洛采样方案，将保留冰规则的离散环更新 [20, 33] 与用于原子坐标更新的 Metropolis 调整朗之万算法（MALA） [34] 相结合，从而实现氢键构型的遍历采样，同时捕捉原子振动和晶格形变。在此方法中，构型熵通过直接采样获得，而非采用单独的近似方法处理。结合对 MLIP 推理的进一步性能优化，这些进展使得对水冰中的质子有序开展大规模、高统计精度的模拟成为可能，并可对冰 Ih 到 XI 的转变进行受控的有限尺寸分析。

势能面

不同氢键构型之间的能量差仅为每个分子几个毫电子伏，因此，选择交换-相关泛函对于确定质子有序至关重要。扩散蒙特卡罗基准测试 [35]表明，强约束且恰当归一化的（SCAN） [36]泛函及其正则化变体 r^{2}SCAN [37] 系统

性地优于 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE） [38]，并且在多个冰相的冰的能量学方面，表现可与广泛使用的色散校正方法相媲美 [39] 。诸如 PBE0 [40] off等混合泛函也能达到相当的能量精度，但计算成本会增加一到两个数量级。因此，本研究采用 r^{2}SCAN，因为它比 SCAN 数值稳定性更高。为兼顾精度与效率，我们采用一种高阶等变消息传递神经网络，即 MACE 模型 [41, 42]。等变性和消息传递对于捕捉竞争性氢键拓扑之间这些细微的能量差异都至关重要。我们使用超过 40,000 个 DFT-r^{2}SCAN 构型训练该模型，涵盖广泛的氢键拓扑。该模型在测试集上的能量均方根误差（RMSE）为 0.26 毫电子伏/H_2O，力的均方根误差为 2.9 毫电子伏/埃。更多详情见方法部分和补充信息 [43]。

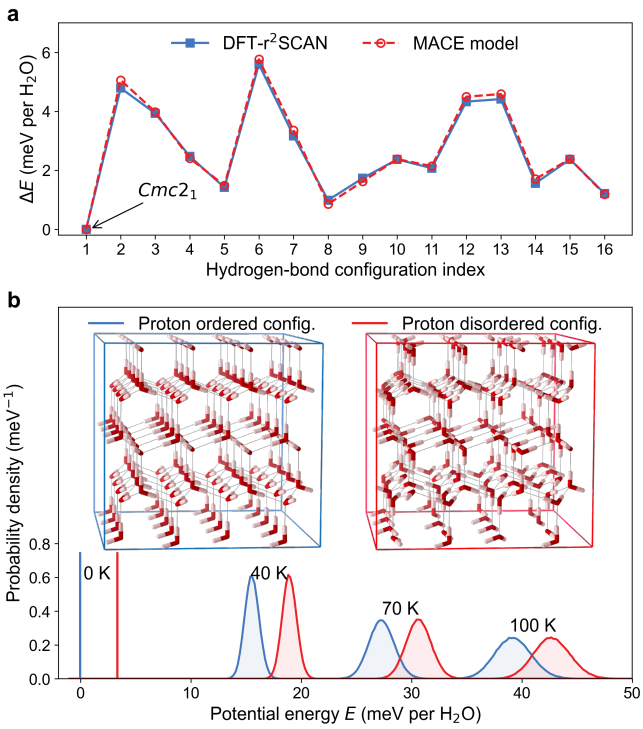


图1：**氢键构型的相对势能**。**a**，含N = 8 个水分子的晶胞中全部16种对称性不等价氢键构型的势能，采用密度泛函理论-r^{2}SCAN和MACE势计算。能量以$Cmc2_1$ 构型为参考，$\Delta E = E_i - E_1$。**b**，N = 128 晶胞在不同温度下的势能分布，比较质子有序的$Cmc2_1$ 构型与随机质子无序构型。原子结构使用VESTA软件 [44] 可视化，氧为红色，氢原子为淡粉色。

为评估 MACE 模型在冰规则流形中的能量精度，我们考虑具有N = 8个分子的相同晶胞，如参考文献 [28]所示，并计算 114 个冰规则态中的全部 16 种对称性不等价的氢键构型。如图1**a**所示，MACE 与 r^{2}SCAN 参考结果高度吻合，绝对误差仅为 0.1–0.毫电子伏/H_2O。该模型正确地将铁电$Cmc2_1$ 结构识别为能量最低态，并重现了全部 16 种构型的能量排序。值得注意的是，此处展示的构型以及来自N = 8 晶胞的其他任何构型均未纳入训练集，这表明模型能够稳健地泛化至未见过的结构。相比之下，常用的经验力场 [20]和一些非等变机器学习势 [24, 25]可能无法重现这些毫电子伏尺度的能量劈裂，或无法识别正确的基态。

为了量化原子振动自由度的影响，我们使用基于MALA的蒙特卡罗方案对有限温度原子涨落进行采样 [34]。在此过程中，氧原子和氢原子都会发生位移，而氢键拓扑保持不变。如图1**b**所示，我们考虑一个N = 128 超胞，并将完全质子有序的铁电$Cmc2_1$ 构型与随机生成的质子无序构型进行比较。两条竖线标示相应结构的零温弛豫能量，二者相差3.40毫电子伏/H_2O。热涨落会提高平均能量并展宽能量分布。在40 K的低温下，两种分布开始出现轻微重叠。随着温度升高，重叠增大，因为分布显著变宽，尽管平均能量间隔在100 K时略增至3.52毫电子伏/H_2O。这表明，若仅依赖零温弛豫能量，在预测Ih到XI transition时可能导致不可控的误差 [21, 22], ，因为有限温度振动会重整化氢键构型之间的有效能量竞争。

复合蒙特卡洛采样

计算研究质子有序化转变的一个核心挑战在于，不同氢键构型之间的转变需要跨越电子伏特量级的能垒，远高于相关温度下的热能。因此，标准分子动力学模拟中的连续坐标空间移动无法连接不同的氢键拓扑，动力学会陷入动力学困陷，停留在单一氢键构型内。任何试图局部重定向单个水分子的尝试都会违反冰规则约束，即每个氧必须有两个近邻氢原子和两个远邻氢原子，从而产生高能缺陷。

为实现对冰规则构型的高效采样，我们结合离散与连续自由度的蒙特卡罗更新，同时保持细致平衡和遍历性。环移动通过随机游走短环提议 [20, 33]更新离散的氢键拓扑。这些提议在氢键网络上构造闭合环，并在保持冰规则的同时反转化学键方向。特别是，绕行环穿越周期性边界，从而连接拓扑上不同的扇区，并促成构型之间的转变，且

使具有不同的极化幅度的构型之间能够发生转变。我们通过对包含 $N = 16$个分子的系统进行穷举枚举，验证了这一方法，确认短环更新能够访问全部 2,970 种冰规则构型。因此，原则上，该移动集在冰规则流形内是遍历的。连续自由度在固定拓扑下通过 MALA 和晶胞移动进行采样。MALA 使用力引导提议更新原子坐标 [34],, 其中的力通过对 MACE势进行自动微分而高效计算得。晶胞移动更新晶格参数，以采样体积涨落 [45]。完整的算法细节见补充信息 [43]。

我们在零压力下的等温等压系综中，对包含$T = 20$–200 K 的温度范围进行蒙特卡洛采样，超胞中含有$N = 64$–360 个水分子。对于最大的系统尺寸，每个温度点都进行了超过10^8 次蒙特卡罗提议，稀疏抽样后保留了近 2×10^6 个构型。为维持这一采样吞吐量，我们优化了 MACE 计算中的图构建，使整体模拟流程提速近一个数量级 [43]。即便进行了这些优化，完整的模拟仍耗费了约 3×10^4个图形处理单元（GPU）小时。环移动属于非局域更新，可同时移动多个氢原子，从而使氢键构型发生大幅集体变化，因此接受率较低。在 100 K 时，环移动接受率为 1.6%；在 75 K 时降至 0.01% 以下，并随温度进一步降低而继续下降数个数量级 [43]。相比之下，经过步长调节后，MALA 和晶胞移动等连续更新的接受率保持在 40% 至 70% 之间。

一阶相变的特征

为量化质子有序，我们采用总偶极矩 $\boldsymbol{M}$ 作为序参量，并计算 Binder 累积量 B [46] 以表征其涨落（见方法）。我们采用归一化定义，使 B在$B \to 1$ 有序相中，而在 $B \to 0$无序相中。对于连续相变，不同系统尺寸对应的曲线会在转变温度附近相交；而一级相变会产生负向凹陷，且凹陷随系统尺寸增大而加深 [46, 47]。在图 2**a**中，B在高、低温下均呈现出预期的极限行为。对于$N = 64$，负向极小值较浅且宽；随着系统尺寸增大，凹陷显著加深、变窄，在$N = 360$时尤为明显。这种尺寸依赖性清楚地表明发生了一级相变，这与转变附近的两相共存以及由此产生的极化强度 P的多峰分布相符。因此，我们将有限尺寸转变温度T_c 定义为B达到最小值时的温度。插图展示了热力学极限外推结果，得到的转变温度为 83 K。

我们使用极化密度大小P来表征铁电有序，其定义为按体积归一化的偶极矩（见方法）。我们将P 用作结构代理以表征分子取向，但其绝对值不能直接与实验或密度泛函理论相比较，因为它由原子坐标计算得到，并忽略了电子极化和高阶多极矩。如图2**b**所示，饱和值约为0.16 Cm^{-2}，在低温下对所有系统尺寸均如此，且相应构型与铁电$Cmc2_1$ 结构一致，该结构已在实验和密度泛函理论中报道 [20, 28–32]。升温时，极化逐渐减小，随后在约 80 K处急剧下降。该下降随系统尺寸增大而变陡，与该转变的一级特征一致。在高温下，P仅弱依赖于温度，并随系统尺寸减小，这与在热力学极限下趋近各向同性非极性态相一致。因此，高温残余极化应归因于有限尺寸效应，而非真正的长程有序。

我们通过正交各向异性比 $\langle b/a \rangle$ 来监测晶格对相变的响应，如图2c所示。晶格呈现出与铁电有序相关的微小但系统性的各向异性畸变。因此，$\langle b/a \rangle$ 在有序相冰 XI中约为 1.741；升温时，该值逐渐趋近于质子无序 I$_h$ 冰所预期的理想六方值$\sqrt{3}$ 。这一趋势与高分辨率中子粉末衍射实验的结果一致：实验发现，冰XI的 b/a 比值高于冰 Ih [48, 49]。值得注意的是，$\langle b/a \rangle$ 在 85 K 附近出现明显的阶跃，且随着系统尺寸 N 增大，表观跃变略微向较高温度偏移。因此，这种突变及其系统性的有限尺寸演化构成了有序–无序转变的结构特征。为厘清各向异性变化的起因，我们考察了各个晶格参数。从冰XI升温转变为冰 Ih 的狭窄转变区域内，b 收缩，而 a 和 c 延长（见补充信息 [43]）。各向异性比 $\langle c/a \rangle$ [43] 也呈现出类似的行为。

势能 E 主要由晶格振动主导，其中谐项贡献 $9\ 2k_BT$ 每个分子，并且在所研究的温度范围内变化数十毫电子伏 [43]。图2**d** 显示减去这一谐基线后的数值，其中保留了非谐振动贡献以及不同氢键构型之间的差异。对于 $N = 360$，系统在 75 K 以下主要处于$Cmc2_1$ 构型，非谐贡献约为 1 毫电子伏/H_2O，并随温度逐渐升高。在 80 K 左右，势能出现尺寸相关的跃变，且随尺寸增大而变得更加尖锐，达到 3 毫电子伏/H_2O，这与相变过程中的氢键重排一致。尽管势能升高，这一温度范围内可访问的氢键构型数量迅速增加，表明构型熵有所增加，从而补偿能量代价并有利于无序相。跃变随系统尺寸增大而系统性地变得更加尖锐，表明在热力学极限下存在不连续性，为一级相变提供了进一步证据。对于所有系统尺寸，能量曲线的交叉温度均集中在 82–83 K 左右，与……一致

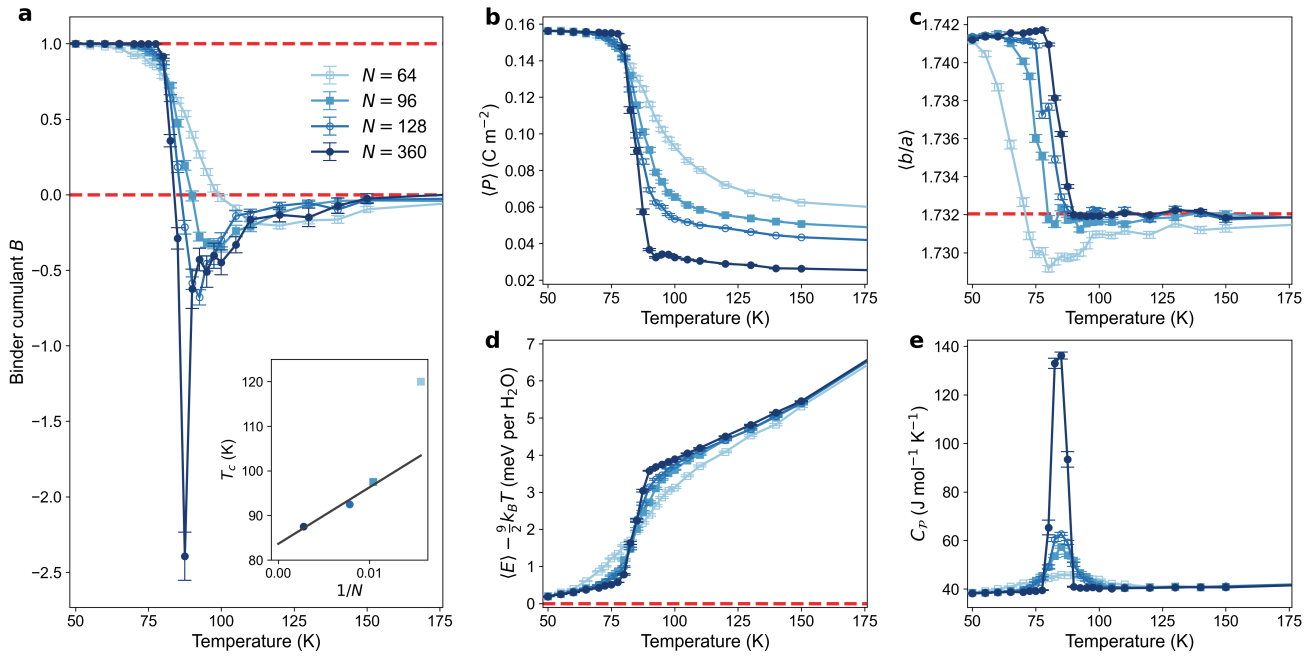


图 2：**质子有序转变的热力学和结构结果。a**，不同系统尺寸B 下总偶极矩大小M 的 Binder 累积量N （H_2O 分子数）。插图显示每个N 对应B达到最小值时的温度，并将其外推至热力学极限。**b**，极化密度大小 $\langle P\rangle$。**c**，晶胞的正交晶格各向异性比 $\langle b/a\rangle$ 。虚线标示理想六方密排值 $\sqrt{3}$。**d**，每分子势能 $\langle E\rangle$，扣除经典谐振贡献$_9$ $2k_BT$ （虚线），从而分离出非谐和氢键构型贡献。**e**，由焓涨落估算的摩尔热容C_P，不包括动能贡献，但包括振动和氢键构型贡献。

结合 Binder 累积量估计。

我们通过焓涨落计算摩尔热容C_P，不包括动能贡献（见方法）。如图2**e**所示，热容包含晶格振动和氢键构型涨落的贡献。在我们的经典模拟中，晶格振动贡献了近乎不随温度变化的背景，约为 40 J mol^{-1} K^{-1}。这一较大的振动背景使有序–无序信号难以检测，因此需要进行大量采样。对于较小的系统（N = 64和 96），热容仅在相变附近呈现宽缓的隆起。随着系统尺寸增大，这一隆起逐渐变尖并演变为明显的峰。对于 N = 360，峰清晰、狭窄且界定明确，这是一级相变的特征。这样的窄峰与连续相变所特有的宽广临界反常形成鲜明对比。所有系统尺寸下，热容峰均出现在 85 K，表明转变温度基本已收敛至其热力学极限值。此外，我们对氢键构型熵的估算表明，相变几乎消除了全部 Pauling 残余熵，如补充信息 [43]所示。

能量双峰性与相共存

为更清晰地解析相共存，我们分析势能E 与极化密度 P 的联合分布。对于一个 N = 360 超胞，我们记录了 10^6个构型，温度分别为 65、85 和 105 K，如图 3a 所示。在 65 K 的冰 XI 相中，99.9% 的构型落在极化较高的簇中，数值约为 0.155 C m^{-2}；其余 0.1% 则形成一个罕见的低极化簇，数值约为 0.145 C m^{-2}。我们从这两个簇中选取代表性构型，分别标记为 C$^{\triangle}$ 和 C$^{\triangledown}$。其中，C$^{\triangle}$ 对应铁电 $Cmc2_1$ 结构，而 C$^{\triangledown}$可通过一次跨越周期性边界的绕环更新从 C$^{\triangle}$ 得到（图 3b）。低极化簇完全落在高极化簇的能量范围内。如图 3c 所示，尽管极化存在差异，65 K 下的势能分布仍为单峰，表明两者有显著重叠。此外，该温度下环更新的接受率极低，约为 10^{-6} [43]。一条代表性轨迹（图 3d）显示，系统大部分时间处于 C$^{\triangle}$ 氢键构型中，而罕见的绕环更新会使系统短暂跃迁至 C$^{\triangledown}$，随后迅速返回。这些环更新在极化中清晰可见，但在势能中几乎没有体现。

在 85 K 时，能量分布向高能方向移动，并明显呈现双峰（图3**a**，**c**），表明一级相变附近存在相共存。在小型超胞（N = 64、96 和 128）中，这种双峰特征几乎无法分辨，凸显了采用大系统尺寸的必要性。在此状态下，大量

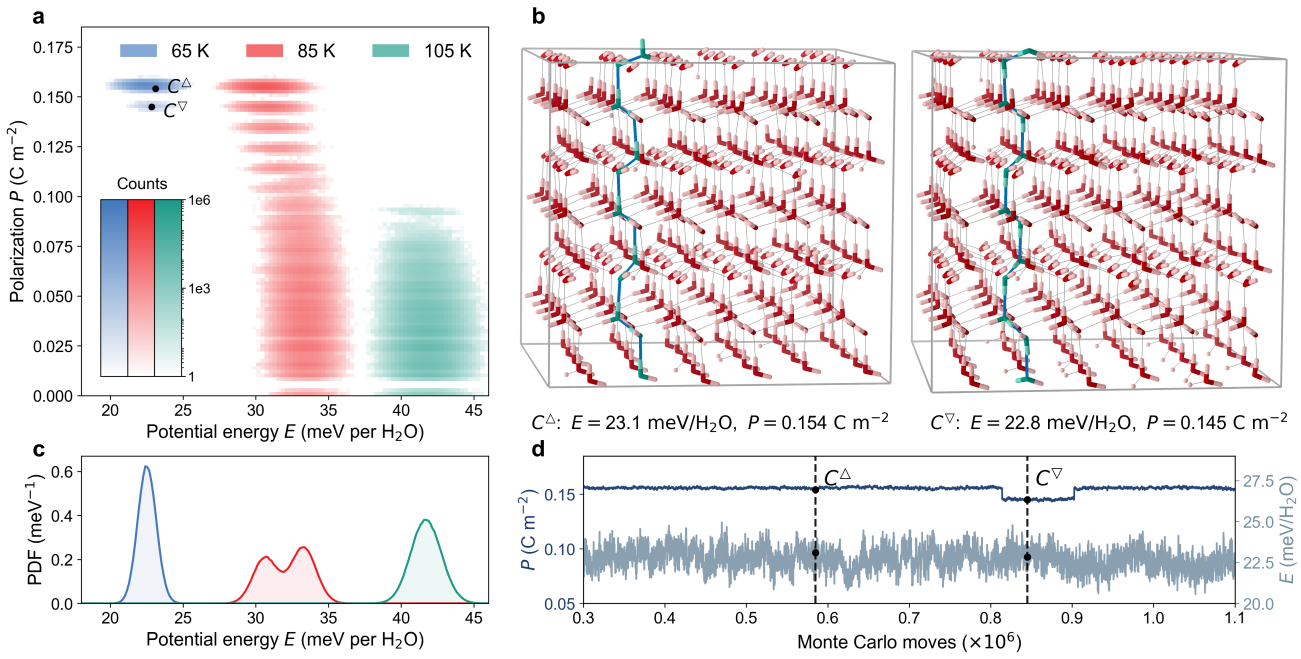


图 3：**具有代表性构型的势能和极化分布**。(a) 对于一个N = 360 超胞，基于 10^6 个蒙特卡罗样本得到的极化强度P 与每分子势能E 的二维概率密度。黑色标记突出显示了两个选定的构型，分别标记为$C^{\triangle}$ 和C^{∇}。(b) 与标记点对应的结构快照。绕行环路中的氧（深青色）和氢原子（浅青色）以突出显示。环路更新会翻转沿环路排列的氢原子，使$C^{\triangle}$ 转变为C^{∇}。(c) 三种温度下势能E 的概率密度函数（PDF）。(d) 65 K 下极化强度P （左轴）和势能E （右轴）的蒙特卡罗轨迹。虚线标示构型$C^{\triangle}$ 和C^{∇}。

低极化构型与低温下占主导地位的近铁电态同时出现，表明质子无序态开始形成。因此，有序和无序构型共存。在联合P-E 分布中，高极化构型对应质子有序态，而低极化构型则以无序态为主；尽管能量分布大幅重叠，其平均能量仍略高。到 105 K 时，能量分布向高能方向移动并展宽，重新呈现单峰形态。几乎所有样本都落在 P < 0。10 Cm^{-2} 区域，不同极化的构型能量广泛重叠。轨迹（见补充信息 [43]）显示，不同低极化氢键构型之间频繁切换，表明存在质子无序。最后请注意，在有限超胞中，由于每次绕环更新都会在周期性边界条件下使超胞偶极矩发生有限幅度的变化，因此P 只能取离散值。

讨论

总之，我们的结果标志着水冰质子有序转变的从头算 模拟取得了重大进展，表明在局部冰规则约束下，氢键构型如今已可在大型周期性超胞中进行处理。我们通过大规模蒙特卡罗采样实现了这一点：对于最多包含 360 个水分子的系统，每个温度下均获得数百万个经过稀疏化的样本，这得益于高精度等变机器学习势 [41, 42]。该模型正确识别出铁电基态 [30, 32]，并分辨出毫电子伏尺度的能量排序；此前的模拟对此常有不一致的报道 [20, 24, 25, 28, 29]。这一采样框架将非局域环路更新与 MALA 移动相结合，在严格遵循冰规则的同时，对离散的氢键构型、连续的原子坐标以及晶格自由度进行采样。我们发现，冰 Ih 与 XI transition 之间的质子有序转变属于一级相变，转变温度为$T_c \approx 83$ K。

采用当前方法得到的T_c 仍存在两个不确定性来源。首先，目前的经典蒙特卡洛模拟未纳入核量子效应。实验测量表明，H_2O 到 D_2O 的同位素取代会使T_c 升高约 4.8 K [12]。根据振动频率按质量平方根缩放进行简单的谐振估算，同位素位移约为 6 K，并表明核量子效应会使T_c 降低 10– 20 K [50]，具体取决于交换-关联泛函。对 MACE 模型应用同样的估算，得到一致的同位素位移，并表明核量子效应会使T_c 降低约 20 K。因此，我们预计，纳入核量子效应后，预测的T_c 将降低，趋近于实验值 72 K [12–15]。将采样扩展至路径积分蒙特卡洛会使计算成本增加几个数量级 [51, 52],，这超出了我们

目前能够承担的范围。其次，交换-关联泛函的残余误差仍是另一个重要的不确定性来源。不同的泛函会给出不同的水冰质量密度 [53] ，并可能使转变温度偏移约 10 K [23]。

方法

第一性原理计算

电子结构计算在密度泛函理论框架内进行，采用元广义梯度近似（元广义梯度近似）正则化恢复的强约束且适当归一化（r^{2}SCAN）交换-关联泛函 [37]。计算使用Vienna从头算模拟软件包（VASP，6.1版） [54] 以及投影缀加波赝势完成。采用800电子伏特的平面波截断、k点间距0.5埃$^{-1}$以及 10^{-6} 电子伏特的电子收敛判据，以确保收敛。我们构建了一个大型数据集，涵盖含16至128个H_2O分子的晶胞，以及温度从10至250 K的热构型，密度范围介于900至1000 kg/m^3。该数据集旨在探索广泛而多样的氢键构型。数据集共计44,879个构型，其中36,352个用于训练，4,039个用于验证，4,488个用于测试。其中，9,906个构型含有128个H_2O分子，以确保对大系统行为进行充分采样，并完整捕捉由不同水分子取向引起的能量变化。

机器学习势

基于密度泛函理论-r^{2}SCAN数据集，我们训练了一个基于多原子团簇展开（MACE） [41, 42]的等变机器学习势。该模型采用两个消息传递层，通道为 $128 \times 0e + 128 \times 1o$，相关阶数为3，球谐函数展开截断至3阶。径向截断取4.5埃，经过两个消息传递层后，每个原子的有效感受野为9埃。该模型具有6.5×10^5 个参数，并以float32精度实现，以加速推理。使用cuEquivariance [55] 软件包加速模型评估。训练采用加权能量-力损失，能量权重为10，力权重为100，在单块NVIDIA RTX 5090 GPU上约需8小时。在生产运行中，我们使用PyTorch [56] 构建近邻列表，并完全在GPU [43]上执行MACE推理。在单块NVIDIA RTX 4090 GPU上，对 $N = 360$ 超胞的单次推理调用，仅计算能量约需11毫秒，同时计算能量和力约需26毫秒，足以支持大规模蒙特卡洛模拟。

蒙特卡罗方案

采样在三种互补的蒙特卡罗更新之间交替进行：环更新 [20, 33], MALA 更新 [34],以及晶胞更新 [45]。模拟采用周期性超胞，其中包含 $N = 64$、96、128 和 360 个水分子，温度范围为 20–200 K，并在……采用更精细的 2.5 K 间隔。转变区域。对于$N = 64$、96 和 128，每个蒙特卡罗区块执行 20 次环更新，随后执行 25 次连续更新。每次连续更新随机选择为 MALA 更新（概率为 90%）或晶胞更新（概率为 10%），并在 25 次连续更新后记录一个构型。对于$N = 360$，每个区块的采样量增加至 100 次环更新和 30 次连续更新，以加强对氢键构型的探索。选择这些特定的采样间隔和概率是为了优化效率。在长轨迹极限下，平稳分布与这些选择无关，只取决于目标玻尔兹曼分布。在 NVIDIA RTX 5090 GPU 上，生成一个记录的$N = 360$样本约需 1.3 秒，并进行 130 次 MACE 模型评估。

基于偶极矩的序参量

为检测取向有序转变，我们根据总偶极矩$\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i$ 和极化强度$P = |\boldsymbol{M}|/\Omega$定义基于偶极矩的序参量，其中 Ω 为瞬时体积。使用 MACE 模型对原子坐标进行采样后，我们通过向每个构型 [57], 中的氧沿分子角平分线方向、在固定偏移处放置负电荷，并为其分配 TIP4P/Ice 点电荷，来估算单分子偶极矩 μ_i 。这种基于电荷的估算仅作为检测相变的便捷序参量，并不用于与实验中的绝对极化值进行定量比较。为表征转变级数，我们根据总偶极矩的大小 $M = |\boldsymbol{M}|$计算 Binder 累积量 [46, 47] ,

$$B = \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\frac{\langle M^4 \rangle}{\langle M^2 \rangle^2}, \tag{1}$$

其中，$\langle \cdot \rangle$ 表示对蒙特卡罗样本进行热平均。归一化系数针对三维矢量序参量进行了调整，与标准标量定义不同。在热力学极限下，有序相中$B = 1$，无序相中$B = 0$。

焓和热容

在蒙特卡罗采样中，氢键构型和原子坐标的更新不涉及显式动量，因此这里忽略动能贡献。我们模拟包含 N 个水分子的周期性超胞，并将每个分子视为3个不受约束的经典原子，因此共有9N 个自由度。势能E 包含较大的谐振动贡献$\frac{9}{2}Nk_BT$，此外还有非谐贡献和氢键有序贡献。这一振动项构成了较大的背景，在此背景下必须分辨质子有序态之间的微小能量差。在外压为 $\mathcal{P}$的等温等压系综中，我们定义 $\mathcal{H} = E + \mathcal{P}\Omega$，即不含动能项的焓，其中Ω为瞬时晶胞体积。我们根据焓涨落估算恒压热容（按每个分子计）——

<tions [45]:

$$C_{\mathcal{P}} = \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}{N k_{\mathrm{B}} T^2}. \tag{2}$$

为方便起见，我们设定 $\mathcal{P} = 0$，这样这些涨落完全由采样得到的势能决定。

数据可用性

DFT 数据、MACE 模型和蒙特卡罗结果可在 https://github.com/zhangqi94/watericeIh。

代码可用性

本工作的代码可公开获取于 https://github.com/zhangqi94/watericeIh。

致谢

作者感谢与 Juan Carrasquilla、Lode Pollet、Han Wang、Yuan Wan、Zhendong Cao 和 Wenjun Tang 的宝贵讨论。DFT 计算在怀柔材料基因组平台的超级计算系统上完成。本工作得到国家自然科学基金委员会（批准号：T2225018、12188101、T2121001）、北京自然科学基金交叉学科重点项目（编号：Z250005）、中国科学院战略性先导科技专项（批准号：XDB0500000）以及国家重点研发计划（批准号：2021YFA1400400）的资助。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

附加信息

补充信息在线版本包含补充信息。

---

* 电子邮箱：wanglei@iphy.ac.cn

[1] D. A. Keen 和 A. L. Goodwin，关联无序的晶体学，《自然》521, 303 (2015)。[2] L. Pauling，冰及其他原子排列具有一定随机性的晶体的结构与熵，《美国化学会志》57, 2680 (1935)。[3] L. G. MacDowell、E. Sanz、C. Vega 和 J. L. F. Abascal，部分有序冰相的组合熵与相图，《化学物理杂志》121, 10145 (2004)。[4] C. P. Herrero 和 R. Ram´ırez，基于热力学积分的冰构型熵，《化学物理快报》568, 70 (2013)。[5] B. A. Berg、C. Muguruma 和 Y. Okamoto，基于多正则系综模拟的普通冰剩余熵，《物理评论B》75, 092202 (2007)。[6] X.-Z. Xu、T.-Y. Lin 和 G.-M. Zhang，基于张量网络方法的六方冰与立方冰剩余熵等价性 (2025)，arXiv:2511.22477 [凝聚态物理：统计力学]。[7] G. A. Tribello 和 B. Slater，冰相中的质子有序能量学，《化学物理快报》425, 246 (2006)。

[8] M. de Koning、A. Antonelli、A. J. R. da Silva 和 A. Fazzio，《冰 Ih 中的取向缺陷：对电导率测量结果的解释》，《物理评论快报》96，075501（2006）。[9] L. Lin、J. A. Morrone 和 R. Car，《氢键中的关联隧穿》，《统计物理杂志》145，365（2011）。[10] H. Fukazawa、A. Hoshikawa、Y. Ishii、B. C. Chakoumakos 和 J. A. Fernandez-Baca，《宇宙中存在铁电冰》，《天体物理学杂志快报》652，L57（2006）。[11] K. Kobayashi 和 H. Yasuda，《电子束辐照下 Ic冰向冰XI的相变》，《化学物理快报》547，9（2012）。[12] F. Yen 和 Z. Chi，《水冰的质子有序动力学》，《物理化学化学物理》17，12458（2015）。[13] S. Kawada，《KOH 掺杂冰的介电色散与相变》，《日本物理学会杂志》32，1442（1972）。[14] Y. Tajima、T. Matsuo 和 H. Suga，《KOH 掺杂六方冰中的相变》，《自然》299，810（1982）。[15] Y. Tajima、T. Matsuo 和 H. Suga，《碱金属氢氧化物掺杂六方冰的相变量热研究》，《固体化学杂志》45，1135（1984）。[16] A. P. Ramirez、A. Hayashi、R. J. Cava、R. Siddharthan 和 B. S. Shastry，《“自旋冰”中的零点熵》，《自然》399，333（1999）。[17] B. C. den Hertog 和 M. J. P. Gingras，《伊辛烧绿石磁体中的偶极相互作用与自旋冰的起源》，《物理评论快报》84，3430（2000）。[18] R. G. Melko、B. C. den Hertog 和 M. J. P. Gingras，《偶极自旋冰中的低温长程有序》，《物理评论快报》87，067203（2001）。[19] G. T. Barkema 和 J. de Boer，《冰的低温统计模型性质》，《化学物理杂志》99，2059（1993）。[20] S. W. Rick 和 A. D. J. Haymet，《冰 Ih 中的介电常数及质子有序与无序：蒙特卡罗计算机模拟》，《化学物理杂志》118，9291（2003）。[21] S. J. Singer、J.-L. Kuo、T. K. Hirsch、C. Knight、L. Oja m¨ae 和 M. L. Klein，《氢键拓扑与冰 VII/VIII 和冰 Ih/XI 的质子有序相变》，《物理评论快报》94，135701（2005）。[22] C. Knight、S. J. Singer、J.-L. Kuo、T. K. Hirsch、L. Ojam¨ae 和 M. L. Klein，《氢键拓扑与冰 VII/VIII 和 Ih/XI 的质子有序相变》，《物理评论E》73，056113（2006）。[23] M. Sch¨onherr、B. Slater、J. Hutter 和 J. VandeVondele，《水冰的介电性质、冰 Ih/XI 相变及对密度泛函理论的评估》，《物理化学杂志B》118，590（2014）。[24] P. M. Piaggi 和 R. Car，《通过增强离子缺陷的形成，利用分子动力学模拟研究冰 Ih/XI 相变》，《分子物理》119，e1916634（2021）。[25] L. Zhang、H. Wang、R. Car 和 W. E，《Deep Potential 水模型的相图》，《物理评论快报》126，236001（2021）。[26] W. L. Jorgensen、J. Chandrasekhar、J. D. Madura、R. W. Impey 和 M. L. Klein，《用于模拟液态水的简单势函数比较》，《化学物理杂志》79，926（1983）。[27] S. W. Rick、S. J. Stuart 和 B. J. Berne，《动力学涨落电荷力场：在液态水中的应用》，《化学物理杂志》101，6141（1994）。[28] T. K. Hirsch 和 L. Ojam¨ae，《冰 Ih 的量子化学与力场研究：质子有序结构的计算及其晶格能预测》，《物理化学杂志B》108，15856（2004）。[29] Z. Raza、D. Alf`e、C. G. Salzmann、J. Klime˘s、A. Michaelides 和 B. Slater，《立方冰和六方冰中的质子有序：一种潜在的新冰相——XIc》，《物理化学化学物理》13，19788（2011）。

《物理化学化学物理》13，19788（2011）。[30] A. J. Leadbetter、R. C. Ward、J. W. Clark、P. A. Tucker、T. Matsuo 和 H. Suga，《冰的平衡低温结构》，《化学物理杂志》82，424（1985）。[31] R. Howe 和 R. W. Whitworth，《冰 XI 晶体结构的测定》，《化学物理杂志》90，4450（1989）。[32] S. M. Jackson、V. M. Nield、R. W. Whitworth、M. Oguro 和 C. C. Wilson，《冰 XI 结构的单晶中子衍射研究》，《物理化学杂志B》101，6142（1997）。[33] A. Rahman 和 F. H. Stillinger，《冰中的质子分布与 Kirkwood 相关因子》，《化学物理杂志》57，4009（1972）。[34] G. O. Roberts 和 R. L. Tweedie，《朗之万分布及其离散近似的指数收敛》，《伯努利》2，341（1996）。[35] F. Della Pia、A. Zen、D. Alf˙e 和 A. Michaelides，《DMC-ICE13：利用扩散蒙特卡罗和密度泛函理论研究冰的常压及高压多晶型》，《化学物理杂志》157，134701（2022）。[36] J. Sun、A. Ruzsinszky 和 J. P. Perdew，《强约束且适当规范化的半局域密度泛函》，《物理评论快报》115，036402（2015）。[37] J. W. Furness、A. D. Kaplan、J. Ning、J. P. Perdew 和 J. Sun，《准确且数值高效的 r 2SCAN 元广义梯度近似》，《物理化学快报杂志》11，8208（2020）。[38] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《简化的广义梯度近似》，《物理评论快报》77，3865（1996）。[39] S. Grimme，《采用长程色散校正构建的半经验 GGA 型密度泛函》，《计算化学杂志》27，1787（2006）。[40] C. Adamo 和 V. Barone，《迈向无需可调参数的可靠密度泛函方法：PBE0 模型》，《化学物理杂志》110，6158（1999）。[41] I. Batatia、D. P. Kov´acs、G. Simm、C. Ortner 和 G. Cs´anyi，《MACE：用于快速、准确力场的高阶等变消息传递神经网络》，载于《神经信息处理系统进展》第35卷（Curran Associates, Inc.，2022），第11423–11436页。[42] I. Batatia、S. Batzner、D. P. Kov´acs、A. Musaelian、G. N. C. Simm、R. Drautz、C. Ortner、B. Kozinsky 和 G. Cs´anyi，《E(3) 等变原子中心原子间势的设计空间》，《自然·机器智能》7，56（2025）。[43] 计算详情及其他结果请参阅补充信息。[44] K. Momma 和 F. Izumi，《VESTA 3：晶体、体积及形貌数据的三维可视化》，《应用晶体学杂志》44，1272（2011）。[45] D. Frenkel 和 B. Smit，《分子模拟入门：从算法到应用》，第3版（Academic Press，伦敦；加利福尼亚州圣迭戈，2023）。[46] K. Binder 和 D. P. Landau，《一阶相变的有限尺寸标度》，《物理评论B》30，1477（1984）。[47] M. S. S. Challa、D. P. Landau 和 K. Binder，《温度驱动一级相变中的有限尺寸效应》，《物理评论B》34，1841（1986）。[48] C. M. B. Line 和 R. W. Whitworth，《冰 XI 中 D2O 的高分辨率中子粉末衍射研究》，《化学物理杂志》104，10008（1996）。[49] C. M. B. Biggs 和 D. L. Oatley-Radcliffe，《提出一种合理的冰 XI 分子结构：结合 Rietveld 精修与密度泛函理论的研究》，《化学物理》579，112200（2024）。[50] B. Pamuk、P. B. Allen 和 M.-V. Fern´andez-Serra，《电子以及冰 XI/冰 Ih 相变中的核量子效应，《物理评论B》92，134105（2015）。[51] G. S. Fanourgakis、T. E. Markland 和 D. E. Manolopoulos，可极化力场的快速路径积分方法，《化学物理杂志》131，094102（2009）。[52] C. P. Herrero 和 R. Ram´ırez，冰 Ih 中的同位素效应：路径积分模拟，《化学物理杂志》134，094510（2011）。[53] J. S. Rego 和 M. de Koning，密度泛函理论预测冰 Ih 的弹性常数，《化学物理杂志》152，084502（2020）。[54] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller，采用平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案，《物理评论B》54，11169（1996）。[55] NVIDIA，cuEquivariance，GitHub 代码库（2024），网址：https://github.com/NVIDIA/cuEquivariance。[56] A. Paszke、S. Gross、F. Massa、A. Lerer、J. Bradbury、G. Chanan、T. Killeen、Z. Lin、N. Gimelshein、L. Antiga、A. Desmaison、A. K¨opf、E. Yang、Z. DeVito、M. Raison、A. Tejani、S. Chilamkurthy、B. Steiner、L. Fang、J. Bai 和 S. Chintala，PyTorch：一种命令式风格的高性能深度学习库，载于《神经信息处理系统进展》第32卷（NeurIPS 2019），第32卷（Curran Associates, Inc.，2019），第8024–8035页。[57] J. L. F. Abascal、E. Sanz、R. Garc´ıa Fern´andez 和 C. Vega，用于研究冰和非晶水的势模型：TIP4P/Ice，《化学物理杂志》122，234511（2005）。[58] A. D. Becke，具有正确渐近行为的密度泛函交换能近似，《物理评论A》38，3098（1988）。[59] C. Lee、W. Yang 和 R. G. Parr，将 Colle-Salvetti 相关能公式发展为电子密度泛函，《物理评论B》37，785（1988）。[60] C. R. Harris、K. J. Millman、S. J. van der Walt、R. Gommers、P. Virtanen、D. Cournapeau、E. Wieser、J. Taylor、S. Berg、N. J. Smith、R. Kern、M. Picus、S. Hoyer、M. H. van Kerkwijk、M. Brett、A. Haldane、J. F. del R´ıo、M. Wiebe、P. Peterson、P. G´erard-Marchant、K. Sheppard、T. Reddy、W. Weckesser、H. Abbasi、C. Gohlke 和 T. E. Oliphant，使用 NumPy 进行数组编程，《自然》585，357（2020）。[61] P. Grigorev、L. Fr´erot、F. Birks、A. Gola、J. Golebiowski、J. Grießer、J. L. H¨ormann、A. Klemenz、G. Moras、W. G. N¨ohring 等，matscipy：使用 Python 在原子尺度上开展材料科学研究，《开放源代码软件杂志》9，5668（2024）。[62] R. Feistel 和 W. Wagner，冰 Ih 的新状态方程，《物理化学参考数据杂志》35，1021（2006）。

补充信息：水冰中一级质子有序转变的从头算模拟

S1 既往研究与挑战

冰 Ih 向冰 XI 的转变已被实验研究数十年。KOH 掺杂会在水冰中引入缺陷并促进质子重排，使质子有序所需的时间从数年缩短至数天。对 KOH 掺杂样本进行的绝热量热法测量发现，在约 72 K 处存在热容异常，表明发生了一级相变 [14]。对纯样本进行的介电常数测量显示，升温和降温时的转变温度不同：Ih 向 XI 的转变始于 73K，而 XI 向 Ih 的转变始于 58。9 K。转变温度基本不受压力影响。此外，同位素实验发现，D_2O 冰的转变温度比 H。O 冰高 4_2。中子衍射 [12]实验确定了低温有序相的晶体结构，确认冰 XI 是一种具有铁电性的$Cmc2_1$ 结构 [30–32]。

Ih 到 XI transition 的计算研究面临若干挑战。首先，势能面（PES）必须达到每个氢原子毫电子伏的$_2$精度，才能正确排列相互竞争的氢键构型，并确定铁电$Cmc2_1$结构为基态，这一点已通过密度泛函理论（DFT）计算 [28, 29] 和实验 [30–32]得到验证。然而，仅有能量精度仍然不足。其次，必须对指数级庞大的冰规则约束构型空间进行充分采样，但不同氢键拓扑之间电子伏特尺度的势垒会造成严重的动力学瓶颈，使传统分子动力学陷入单一有序状态。同时，要同时纳入氢键构型采样和晶格振动仍然很困难，而既往方法在应对这些挑战的方式上各不相同。既往计算尝试 [14, 19–25] 总结见表S1。

表 S1：**冰 Ih 到 XI 转变的既往研究总结**。“基态结构”表示势能面是否使铁电 $Cmc2_1$ 结构稳定。“冰规则构型”表示是否通过显式平衡采样处理遵循冰规则的氢键构型。“原子振动”表示是否纳入晶格振动引起的原子位移。“系统尺寸”列出了模拟晶胞中的水分子数量。

参考文献	势能面（模型）	基态结构	冰规则构型	原子振动	系统 size	相变温度
Tajima（1982） [14]	实验	$Cmc2_1$	-	-	∞	72 K
Barkema（1993） [19]	点电荷	✗	✓	✗	1400	36 K
Rick (2003) [20]	TIP4P	✗	✓	✓	360	10–50 开尔文
Rick (2003) [20]	TIP4P-FQ	✗	✓	✓	360	50–100 开尔文
Singer（2005） [21]	BLYP（图不变量）	✓	✓	✗	896	98 K
Sch¨onherr（2014） [23]	PBE-D2（密度泛函理论）	✓	✓	✓	96	90–100 开尔文
Sch¨onherr（2014） [23]	PBE0-D2（密度泛函理论）	✓	✓	✓	96	70–80 开尔文
Zhang（2021） [25]	SCAN（Deep Potential）	✗	✗	✓	128	66 K
本研究	**r^{2}SCAN（MACE）**	✓	✓	✓	**360**	**83 K**

经验水势，例如四点可转移分子间势（TIP4P）以及带涨落电荷的TIP4P（TIP4P-FQ） [26, 27] 计算成本较低。TIP4P是一种非极化固定电荷模型，而TIP4P-FQ通过涨落电荷纳入极化，但二者给出的氢键构型能量排序均与密度泛函理论（密度泛函理论）不一致 [28]。特别是，由于参数化以及对多体相互作用处理的局限，两种模型都无法捕捉相互竞争的质子排列之间毫电子伏量级的能量差。它们也无法将铁电$Cmc2_1$ 结构再现为基态，而是倾向于反铁电有序 [20]。不同经验势预测的转变温度差异很大，反映出它们无法正确描述质子有序的细微能量学。

图不变量方法 [21, 22] 通过使用密度泛函理论 Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) [58, 59] 能量进行校准，拟合出一个依赖于氢键构型的模型，从而改善了不同拓扑的能量排序。然而，该模型仅取决于拓扑，并将每种氢键构型映射为单一能量，因此无法区分同一拓扑下的不同原子构型，也忽略了振动贡献。作者承认这一局限性，并指出几何弛豫会引入系统性的能量差，但假设异构体之间的振动能相似，因此在计算中将其省略。由于振动会使不同氢键拓扑的能量分布展宽，并可能导致分布重叠，这种近似可能会在预测的转变温度中引入无法控制的误差。

预测的转变温度。

采用蒙特卡洛采样并即时进行密度泛函理论能量计算 [23] 会因需要处理更大的系统尺寸和更精细的温度分辨率而产生高昂的计算成本，因此模拟仅涵盖 96 个水分子，且转变区域的温度间隔为 10 K。为降低计算成本，该方法采用复合方案：使用经验力场生成完整的子马尔可夫链，只需进行一次密度泛函理论计算，即可接受或拒绝整条链。该研究使用介电常数来表征相变，但有限尺寸的限制使其无法观测到热力学极限下预期的发散；作者还指出，不能排除转变附近存在尺寸效应。此外，他们发现，采用 Grimme二代色散校正的 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE-D2） [38, 39]泛函得出的转变温度比杂化泛函 PBE0-D2 [39, 40]高约 20 K。

机器学习原子间势（MLIPs）以低得多的计算成本即可达到接近密度泛函理论的精度。参考文献 [24],中使用偏置势进行增强采样，以促进离子缺陷的形成，从而加速分子动力学中的质子重排；所用的机器学习势最初是为液态水研究而开发的。然而，Deep Potential 模型并未针对冰中的氢键有序化进行优化，训练集中也不包含质子转移构型，因此其势能面（PES）无法完美表征密度泛函理论能量。该研究没有直接模拟相变，而是根据高温模拟外推转变温度。由于缺乏 200 K 以下的数据，他们只能根据 200–300 K 的数据进行外推，得出转变温度约为 50 K 的粗略估值；依据 0 K 焓差得出的估值则为 67.5 K。

在文献 [25], 中，研究者训练了另一个 Deep Potential 模型来研究水的相图，但根据我们自己的测试，该模型无法稳定由密度泛函理论和实验确定的$Cmc2_1$ 基态。这很可能是因为该研究侧重于构建涵盖宽温度和压力范围的完整水相图，而非专门研究质子有序转变。对于 Ih 到 XI 的转变，自由能比较通过直接加上鲍林剩余熵 [2–6]，来处理无序 Ih 的构型熵。因此，该研究并未对构型空间进行显式采样，也忽略了剩余熵和无序程度可能随热力学状态发生的变化。作者还指出，该模型的精度可能不足以分辨质子有序模拟所需的毫电子伏尺度能量差。

S2 蒙特卡罗采样算法

MACE势的计算占据了主要计算成本，耗时超过总运行时间的 90%。我们使用 NumPy [60] 实现蒙特卡罗驱动程序，以尽可能减少额外开销地处理提案生成、接受判定和数据记录。正如正文所述，通过交替执行三种互补移动，确保遍历性，并对离散和连续自由度进行采样。Metropolis短环移动 [20, 33] 会重新排列离散的氢键拓扑。MALA移动 [34] 和晶胞长度更新 [45]则对连续自由度进行采样，在目标温度和压力下对原子坐标和晶胞长度进行热采样。每个提议的移动都会被接受或拒绝，以确保符合目标玻尔兹曼分布。氢键拓扑由二进制状态向量$\boldsymbol{S} \in \{0,1\}^{\otimes 2N}$编码，其中$N$ 为超胞中的水分子数。对于每一对最近邻氧原子（i，j），若质子更靠近i，则设$S_{ij}=0$；若更靠近j，则设$S_{ij}=1$。我们用$\boldsymbol{X}$表示原子坐标，并采用边长为$\boldsymbol{L}$的正交模拟晶胞。势能面由 MACE 模型定义，据此计算势能$E = V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{L})$和力$\boldsymbol{F} = -\nabla_X V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{L})$。

氢键拓扑的短环更新总结于算法1 中，并称为环路移动 [20, 33]。从随机选取的一对最近邻氧原子（i，j）出发，我们在氢键网络上生成一条有向随机游走。每一步中，从符合当前取向S_{ij}的两个候选氧原子中均匀随机选取下一个氧原子k 。具体而言，当$S_{ij}=0$时，所选邻居应使化学键j-k上的氢原子更靠近j；当$S_{ij}=1$时，则应使其更靠近k。游走在再次访问某个氧原子时终止，从而形成一个闭合环 $\mathcal{L}$。我们翻转 $\mathcal{L}$上的氢原子，以提出向（$\boldsymbol{S}'$，$\boldsymbol{X}'$）的移动，然后根据梅特ropolis准则决定接受或拒绝。环路更新保持冰规则，并使冰规则流形内的遍历采样成为可能。此外，在环翻转期间更新原子坐标时需要格外谨慎。将氢原子位置绕O-O键镜面反射会破坏分子内几何结构。这会使H-O-H键角偏离数十度，使能量升高数百毫电子伏，并导致接受率几乎降至零。按照参考文献 [20], , 我们改为将 $\mathcal{L}$ 上的每个水分子视为刚体，绕其偶极轴旋转。旋转角由翻转前后相邻分子的相对取向决定，因此每个水分子的O-H键长和H-O-H键角均保持不变。这样既能保持分子内几何结构，又允许发生氢键重排。

算法2 概述了用于原子坐标更新的 Metropolis 调整朗之万算法（MALA），我们将其称为MALA 移动 [34]。MALA 提议结合了与力成正比的漂移项和高斯噪声，使移动偏向低能构型，并且相较于纯扩散，能加快探索速度。由于漂移取决于当前的力，因此提议分布是不对称的，故需要基于

算法1 氢键构型的 Metropolis 短环更新

输入： 氢键状态 $\boldsymbol{S}$，原子坐标 $\boldsymbol{X}$，晶胞长度 $\boldsymbol{L}$，温度 T。 ▷ $\boldsymbol{S} \in \{0,1\}^{\otimes 2N}$，$\boldsymbol{X} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$，$\boldsymbol{L} \in \mathbb{R}^3$
输出： 氢键状态$\boldsymbol{S}$，原子坐标 $\boldsymbol{X}$，势能 E。
1：设定逆温度 $\beta = (k_B T)^{-1}$。
2：计算初始势能 $E = V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{L})$。 ▷ $E \in \mathbb{R}$
3：随机选择一对最近邻氧原子（i，j），并初始化游走记录 $\mathcal{P} = [i, j]$。
4：**重复**
5：**如果** $S_{ij} = 0$ **则**
6：随机选择k，从j 的两个邻居中选取，条件是化学键j–k 上的氢原子更靠近j。
7：**否则如果** $S_{ij} = 1$ **则**
8：随机选择 k 作为j 的两个邻居之一，前提是化学键 j–k 上的氢原子更靠近 k。
9：**结束 if**
10：将 $i \leftarrow j$和 $j \leftarrow k$设为。
11：将 j 追加到 walkrecord $\mathcal{P}$。
12：**直到**j 在 $\mathcal{P}$中再次访问先前的格点
13：将闭合环 $\mathcal{L}$ 标识为 $\mathcal{P}$ 在第一次和第二次访问格点 j之间的片段。
14：翻转沿 $\mathcal{L}$ 的氢原子，以获得（$\boldsymbol{S}'$，$\boldsymbol{X}'$），并计算试探势能 $E' = V_{\mathrm{MACE}}$（$\boldsymbol{X}'$，$\boldsymbol{L}$）。 ▷ $E' \in \mathbb{R}$
15：均匀地随机抽取 $u \sim \mathcal{U}(0,1)$。 ▷ $u \in (0,1)$
16：**如果** $\ln u < -\beta(E' - E)$ **则**
17：接受此移动，并设置 $(\boldsymbol{S}, \boldsymbol{X}, E) \leftarrow (\boldsymbol{S}', \boldsymbol{X}', E')$。
18：**结束如果**

算法2 原子坐标的 Metropolis 调整的朗之万更新

输入： 原子坐标$\boldsymbol{X}$、晶胞长度$\boldsymbol{L}$、温度T、步长 σ_H。 ▷ $\boldsymbol{X} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$，$\boldsymbol{L} \in \mathbb{R}^3$
输出： 原子坐标 $\boldsymbol{X}$、势能 E、力 $\boldsymbol{F}$。
1：设置逆温度 $\beta = (k_B T)^{-1}$.
2：设置氢原子和 $\sigma_i = 0.25\sigma_H$ 氧原子的单原子步长 $\sigma_i = \sigma_H$ 。
3：计算势能 $E = V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{L})$ 和力 $\boldsymbol{F} = -\nabla_X V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{L})$。 ▷ $E \in \mathbb{R}$，$\boldsymbol{F} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$
4：为所有原子 i 抽取相互独立的标准高斯噪声向量 $\boldsymbol{\eta}_i \sim \mathcal{N}(\boldsymbol{0}, \boldsymbol{I}_3)$。 ▷ $\boldsymbol{\eta} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$
5：提出 $\boldsymbol{X}'_i = \mathrm{wrap}\big(\boldsymbol{X}_i + \tfrac{1}{2}\sigma_i^2 \beta \boldsymbol{F}_i + \sigma_i \boldsymbol{\eta}_i\big)$，并将坐标折回晶胞内。 ▷ $\boldsymbol{X}' \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$
6：计算试探势能 $E' = V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X}', \boldsymbol{L})$ 和力 $\boldsymbol{F}' = -\nabla_{X'} V_{\mathrm{MACE}}(\boldsymbol{X}', \boldsymbol{L})$。 ▷ $E' \in \mathbb{R}$，$\boldsymbol{F}' \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$
7：计算最小镜像位移 $\Delta\boldsymbol{X} = \mathrm{mic}(\boldsymbol{X}' - \boldsymbol{X})$。 ▷ $\Delta\boldsymbol{X} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$
8：计算正向对数提议密度 $\ln q_{\mathrm{fwd}} = -\frac{1}{2}\left[\sum_{i,\alpha}\left(\frac{\left(\Delta XI\ transition_{i\alpha} - \frac{1}{2}\sigma^2 \beta_{F i\alpha}\right)^2}{\sigma_i^2} + \ln(2\pi\sigma_i^2)\right)\right]$. ▷ $\ln q_{\mathrm{fwd}} \in \mathbb{R}$
9：计算后向对数提议密度 $\ln q_{\mathrm{bwd}} = -\frac{1}{2}\left[\sum_{i,\alpha}\left(\frac{\left(-\Delta XI\ transition_{i\alpha} - \frac{1}{2}\sigma_i^2 \beta_{F' i\alpha}\right)^2}{\sigma_i^2} + \ln(2\pi\sigma_i^2)\right)\right]$. ▷ $\ln q_{\mathrm{bwd}} \in \mathbb{R}$
10：均匀随机抽取 $u \sim \mathcal{U}(0,1)$。 ▷ $u \in (0,1)$
11：**如果** $\ln u < (\ln q_{\mathrm{bwd}} - \ln q_{\mathrm{fwd}}) - \beta(E' - E)$ **则**
12：接受此移动，并设置 $(\boldsymbol{X}, E, \boldsymbol{F}) \leftarrow (\boldsymbol{X}', E', \boldsymbol{F}')$。
13：**结束 if**

正向和反向提议密度。我们使用物种依赖步宽移动所有原子，步宽选取为近似按 $\sigma \propto m^{-1/2}$ 缩放，其中 $\sigma_O = 0.25\sigma_H$。采用该比值是因为氧质量大得多，因此试探位移更小，这与较轻原子会产生更大热位移的物理预期一致。这种缩放确保对氧和氢的热分布进行一致采样，同时避免较重氧原子的试探位移过大。我们还将 $\sigma_H \propto \sqrt{T}$ 设为与热运动的温度依赖性相匹配。

为对等温等压系综进行采样，算法3使用 Metropolis-Hastings 步更新正交晶胞长度 $\mathrm{L} = (\mathrm{L}_a, \mathrm{L}_b, \mathrm{L}_c)$，我们将其称为单元移动 [45]。由于模拟晶胞被限制为保持正交，因此只改变三个晶胞长度，不对剪切自由度进行采样。我们提出如下形式的对数空间更新：$\mathrm{L}'_\alpha = \mathrm{L}_\alpha \exp(\sigma_{\mathrm{cell}}\xi_\alpha)$，其中 ξ_α 取自标准高斯分布，并对原子坐标进行仿射缩放，使其分数坐标保持不变。相应的 Metropolis-Hastings 接受概率取决于焓变以及与体积缩放相关的雅可比因子，其指数 $(3\mathrm{N} + 1)$ 包含两项贡献。3N 项来自 3N 个原子坐标分量的仿射缩放，而额外的 +1 则来自对数空间体积变换 [45] 的雅可比。与 MALA 坐标更新一样，我们选择 $\sigma_{\mathrm{cell}} \propto \sqrt{\mathrm{T}/\Omega^{1/3}}$，以反映晶胞涨落的热尺度，同时使不同系统尺寸下的提议大小保持相当。

算法4 概述了在固定温度T 和压力 $\mathcal{P}$下的复合采样方案。每个采样周期包

算法3 通过对数空间提议和 Metropolis–Hastings 接受准则更新晶胞长度

输入： 原子坐标 $\boldsymbol{X}$、晶胞长度 $\boldsymbol{L}$、温度 T、压力 $\mathcal{P}$、步长 σ_{cell}。 ▷ $\boldsymbol{X} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$，$\boldsymbol{L} \in \mathbb{R}^3$

输出： 原子坐标 $\boldsymbol{X}$、晶胞长度 $\boldsymbol{L}$、势能 E。

1：设置逆温度 $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$。

2：计算初始势能 $E = V_{\text{MACE}}(\boldsymbol{X},\boldsymbol{L})$ 和晶胞体积 $\Omega = L_a L_b L_c$。 ▷ $E \in \mathbb{R}$, $\Omega \in \mathbb{R}$

3：生成一个标准高斯噪声向量 $\boldsymbol{\xi} \sim \mathcal{N}(\boldsymbol{0}, \boldsymbol{I}_3)$。 ▷ $\boldsymbol{\xi} \in \mathbb{R}^3$

4：对于 $\alpha \in \{a、b、c\}$，提出 $L'_\alpha = L_\alpha \exp(\sigma_{\text{cell}}\xi_\alpha)$，并将所有原子 i 的坐标缩放为 $X'_{i\alpha} = X_{i\alpha}L'_\alpha/L_\alpha$。 ▷ $\boldsymbol{L}' \in \mathbb{R}^3$，$\boldsymbol{X}' \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$

5：计算势能 $E' = V_{\text{MACE}}(\boldsymbol{X}', \boldsymbol{L}')$ 以及提议的晶胞体积 $\Omega' = L'_a L'_b L'_c$。 ▷ 能量′ $\in \mathbb{R}$, $\Omega' \in \mathbb{R}$

6：从区间 (0,1) 中均匀随机抽取 $u \sim \mathcal{U}$。 ▷ $u \in (0, 1)$

7：**如果** $\ln u < -\beta\,[E' - E + \mathcal{P}(\Omega' - \Omega) - (3N+1)k_{\text{B}}T\ln(\Omega'/\Omega)]$ **则**

8：接受此移动，并将 $(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{L}, E) \leftarrow (\boldsymbol{X}', \boldsymbol{L}', E')$。

9：**结束如果**

算法 4 复合蒙特卡罗采样算法

输入： 氢键状态 $\boldsymbol{S}$、原子坐标 $\boldsymbol{X}$、晶胞长度 $\boldsymbol{L}$、温度 T、压力 $\mathcal{P}$、更新次数 N_{discrete} 和 $N_{\text{continuous}}$，MALA 更新的概率 p_{mala}，采样周期数 N_{cycle}。 ▷ $\boldsymbol{S} \in \{0,1\}^{\otimes 2N}$，$\boldsymbol{X} \in \mathbb{R}^{3N\times 3}$，$\boldsymbol{L} \in \mathbb{R}^3$

输出： $(\boldsymbol{S}、\boldsymbol{X}、\boldsymbol{L})$ 的采样轨迹和可观测量。

1：**对于** $c = 1$到 $N_{\text{周期}}$ **do**

2：**对于**$m = 1$到 $N_{\text{离散}}$ **do**

3：$(\boldsymbol{S}, \boldsymbol{X}, E) \leftarrow$ 循环移动$(\boldsymbol{S}, \boldsymbol{X}, \boldsymbol{L}, T)$ (算法 1)。

4：**结束循环**

5：**对于** $n = 1$到 $N_{\text{连续}}$ **do**

6：生成一个均匀随机数 $w \sim \mathcal{U}(0,1)$。 ▷ $w \in (0, 1)$

7：**如果** $w < p_{\text{mala}}$，**则**

8：$(\boldsymbol{X}, E) \leftarrow$ MALA移动$(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{L}, T)$（算法 2）。

9：**否则**

10：$(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{L}, E) \leftarrow$ 单元移动$(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{L}, T, \mathcal{P})$（算法 3）。

11：**结束条件判断**

12：**结束循环**

13：记录样本（$\boldsymbol{S}$、$\boldsymbol{X}$、$\boldsymbol{L}$），并评估可观测量（能量、偶极矩）。

14：**结束循环**

含N_{discrete} 次环移动，用于更新离散的氢键拓扑；随后进行$N_{\text{continuous}}$ 次移动，对连续自由度进行采样。对于每次连续移动，算法根据概率p_{mala} 和 $1 - p_{\text{mala}}$，分别选择 MALA 坐标更新或晶胞长度更新。连续更新后，记录一个构型，并计算相关可观测量，包括势能、偶极矩和晶胞体积。重复此周期N_{cycle} 次即可生成一条记录的轨迹。初始热化阶段将被舍弃，仅保留热化后样本用于分析。为提高吞吐量，将多个相互独立的马尔可夫链以并行方式运行，并使用彼此独立的随机种子，随后汇总各链产生的样本。在连续更新后记录样本可提高采样效率，因为环移动接受率通常低于 2%，即使在高温下也是如此，远低于 MALA 和晶胞更新的 40%–70% 接受率。这样可以避免存储环移动提议被拒绝时重复出现的构型，并确保每个记录的样本都包含更新后的坐标和晶胞参数。在长轨迹极限下，平稳分布与N_{discrete}、$N_{\text{continuous}}$和p_{mala}的具体取值无关；这些参数只影响采样效率，不影响采样系综。

S3 图构建性能优化

在多原子团簇展开（MACE）框架中， [41, 42], 每次能量和力计算都需要构建一个原子图，其中的边连接截断半径 范围内的成对原子 r_{max}。该输入图由邻居对索引 边索引 以及相应的周期镜像平移向量 `shifts`指定。在原始 MACE 实现中，该图由中央处理器（CPU）使用 `matscipy` [61]提供的邻居列表例程构建。在我们的蒙特卡洛模拟中，非局域环移动会同时翻转多个氢原子，并改变许多原子之间的邻居关系，而坐标更新则会修改原子位置。因此，每次评估时都必须重新构建邻居图，而不能像传统分子动力学模拟中通常那样在多个步骤间重复使用。对于较大的超胞，CPU 端图构建可能比图形处理器（GPU）推理耗时数倍，因而成为主要瓶颈。为消除这项开销，我们在 PyTorch [56] 中实现了一个完全运行于 GPU 上的邻居列表生成器。遵循 MACE 代码仓库中`eval configs.py` 脚本的逻辑，我们开发了一个精简的推理函数，将基于 GPU 的邻居列表构建集成其中。

算法 5 周期性边界条件下的向量化邻居列表构建

输入： 原子笛卡尔坐标 $\boldsymbol{X} = \{\boldsymbol{x}_i\}$、晶胞矩阵 $\boldsymbol{A}$、截断距离 $r_{\max}$。 ▷ $\boldsymbol{X} \in \mathbb{R}^{N_{\text{atom}}\times 3}$，$\boldsymbol{A} \in \mathbb{R}^{3\times 3}$

输出： 边列表、边索引、平移向量位移。

1：通过广播构建所有成对位移向量 $\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{x}_j - \boldsymbol{x}_i$。 ▷ $\boldsymbol{r}_{ij} \in \mathbb{R}^{N_{\text{atom}}\times N_{\text{原子}}\times 3}$

2：通过向量化矩阵乘法变换为分数坐标 $\boldsymbol{u}_{ij} = \boldsymbol{r}_{ij}\boldsymbol{A}^{-1}$。 ▷ $\boldsymbol{u}_{ij} \in \mathbb{R}^{N_{\text{atom}}\times N_{\text{原子}}\times 3}$

3：应用最小镜像约定：$\boldsymbol{n}_{ij} = \text{round}(\boldsymbol{u}_{ij})$，以及 $\boldsymbol{u}^{\text{MIC}}_{ij} = \boldsymbol{u}_{ij} - \boldsymbol{n}_{ij}$。 ▷ $\boldsymbol{n}_{ij} \in \mathbb{Z}^{N_{\text{atom}}\times N_{\text{原子}}\times 3}$

4：变换回笛卡尔坐标 $\boldsymbol{r}^{\text{MIC}}_{ij} = \boldsymbol{u}^{\text{MIC}}_{ij}\boldsymbol{A}$，并通过向量化运算计算 $d^2_{ij} = \|\boldsymbol{r}^{\text{MIC}}_{ij}\|^2$。 ▷ $d^2_{ij} \in \mathbb{R}^{N_{\text{atom}}\times N_{\text{原子}}}$

5：使用布尔掩码选出所有满足 i、j 之间距离 $d^2_{ij} < r^2_{\max}$ 且 $i \neq j$ 的配对。 ▷ N_{edge} 对

6：将所有选中的索引对组装成边索引 $= \{(i, j)\}$。 ▷ 边索引 $\in \mathbb{N}^{N_{\text{edge}}\times 2}$

7：计算所有选中边的平移向量 $\text{shifts}_{(i,j)} = -\boldsymbol{n}_{ij}\boldsymbol{A}$。 ▷ 位移 $\in \mathbb{R}^{N_{\text{edge}}\times 3}$

算法 5 介绍了我们用于构建 MACE 输入图的基于 GPU 的邻居列表构建方法。我们用 N_{atom} 表示原子数，用 N_{edge} 表示边数。边由截断半径 $r_{\max}$确定，因此 N_{edge} 会随瞬时原子坐标 $\boldsymbol{X}$而变化。我们遵循 `matscipy` [61] 的逻辑，同时通过向量化张量运算实现关键步骤，以利用 GPU 并行。具体而言，该实现使用广播计算成对距离，使用向量化矩阵乘法进行坐标变换，并使用掩码运算进行边选择。这消除了 CPU 端图构建，并减少了推理期间的 CPU-GPU 数据传输和同步。我们在一个包含 360 个水分子的超胞上对该实现进行基准测试，使用 Intel i9-14900K CPU 和 NVIDIA RTX 4090 GPU。基于 GPU 的邻居列表构建将单次势能评估的平均耗时从 75 毫秒降至 11 毫秒，相当于提速 7×倍。该实现也适用于任何具有周期性边界条件的系统。

S4 机器学习势能基准测试

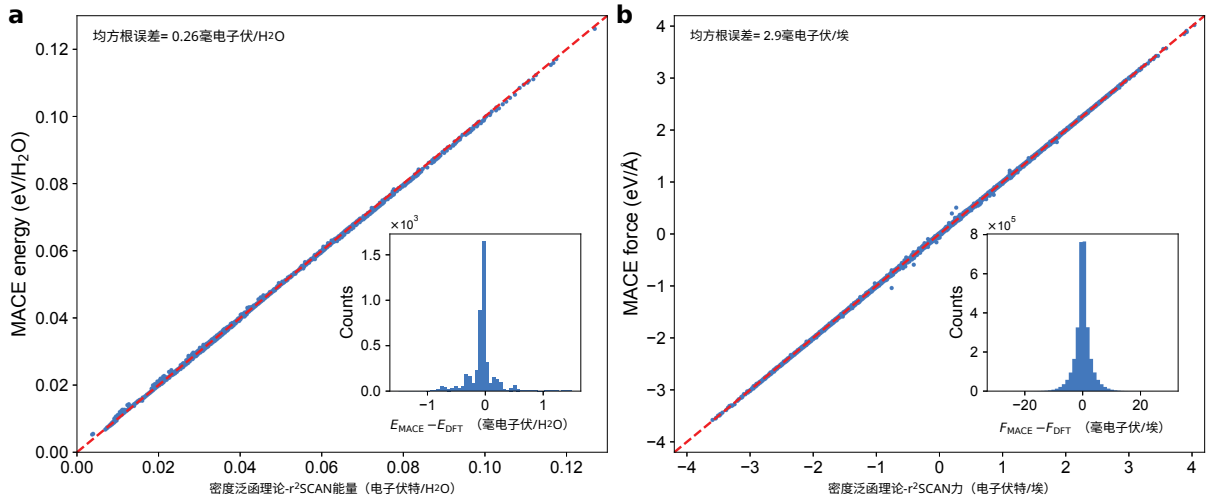


图 S1：**MACE 模型与 DFT-r²SCAN 的比较。** 测试集上的结果：**(a)** 每个水分子的能量和 **(b)** 力。圆点表示测试集中的单个数据点，红色虚线表示完全吻合。插图展示了预测误差的分布。

如图 S1所示，MACE 模型与采用正则化恢复的强约束且适当归一化（r²SCAN）泛函进行的 DFT 计算 [37] 在包含 4,488 种构型的测试集上表现出高度一致性；这些构型涵盖了 16–128 个 H_2O 超胞。能量和力的均方根误差分别为 0.26 毫电子伏/H_2O 和 2.9 毫电子伏/埃。数据点紧密分布在对角线附近，插图中的误差分布较窄且近似对称，表明不存在系统偏差。这种精度使模型能够可靠地重现不同质子排列之间毫电子伏尺度的能量差异。差异。

S5 采样统计与接受率

在我们的复合采样方案中，每完成一轮环更新、MALA 和晶胞更新后，便记录一个构型。为进行热化，我们舍弃了最初记录的 2,000 个构型，并将剩余样本合并于多个

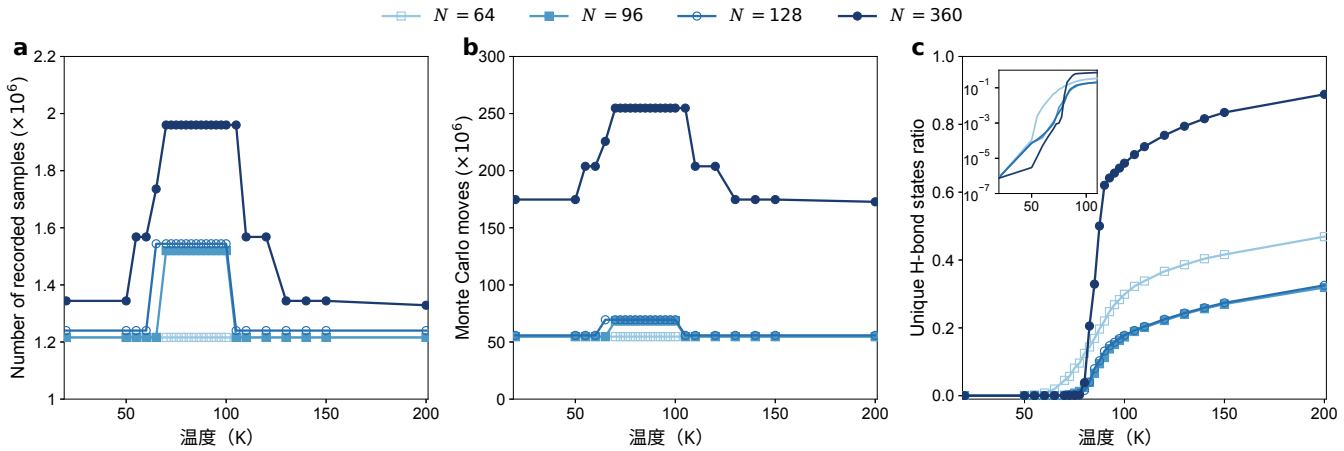


图 S2：**蒙特卡洛模拟的采样统计**。**a**，记录的热化后样本数量随温度的变化。**b**，蒙特卡洛移动提议总数。**c**，访问过的独特氢键构型数量与记录样本总数之比。插图以对数刻度显示相同的量。

相互独立的马尔可夫链中。对于每种系统尺寸和温度，获得的热化后样本均超过 10^6（图 S2**a**），蒙特卡洛移动提议也超过 10^8（图 S2**b**）。总体而言，整个模拟计划耗费约 3×10^4 GPU小时，此处以 NVIDIA RTX 5090 GPU小时为单位。为表征构型探索，我们统计了每种温度和系统尺寸下访问过的独特氢键构型数量，并将其除以记录的样本总数。图 S2**c**中所示的比值提供了一种简单的构型多样性度量。该比值随冷却显著降低，表明模拟在低温下越来越频繁地重新访问相同的氢键构型，较大的超胞尤其如此。然而，即使在 50–70 K，系统仍探索了数百至数千种不同的氢键构型；这与预期一致：在低温区，构型多样性受到显著抑制，但并未完全消失。

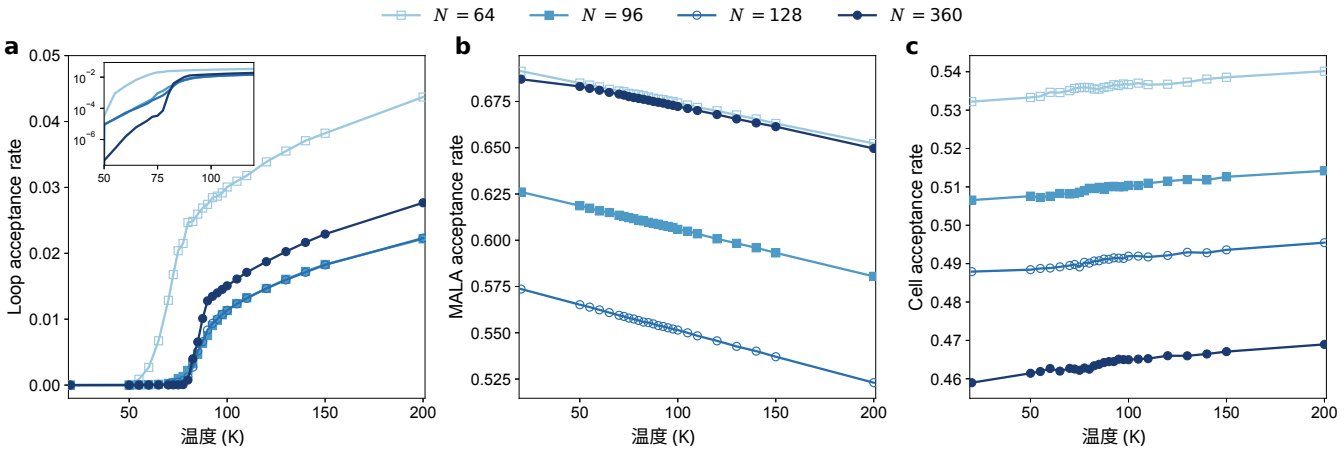


图 S3：**蒙特卡洛更新的接受率**。**a**，氢键构型的短环更新。插图采用对数刻度。**b**，原子坐标的 Metropolis调整朗之万算法更新。**c**，正交模拟晶胞的晶胞长度更新。

如图 S3所示，环更新、MALA 和晶胞更新的接受率表现出截然不同的温度依赖性。在针对每个系统尺寸和温度调节步长后，MALA 和晶胞接受率保持相对稳定，而环移动接受率在降温时急剧下降。对于含有 96、128 和 360 个水分子的系统，该接受率降至 0.01%（80 K），而含有 64 个分子的最小系统则保持显著更高的接受率。这种对 $N = 64$ 晶胞更高的接受率与不存在明显一级相变行为相一致，因为势能、热容和 Binder 累积量在正文的转变区域中均连续变化。对于更大的系统，低温下的强烈抑制反映了物理冻结为单一质子有序构型，从而抑制了拓扑

氢键网络的重排。

S6 其他结构和热力学结果

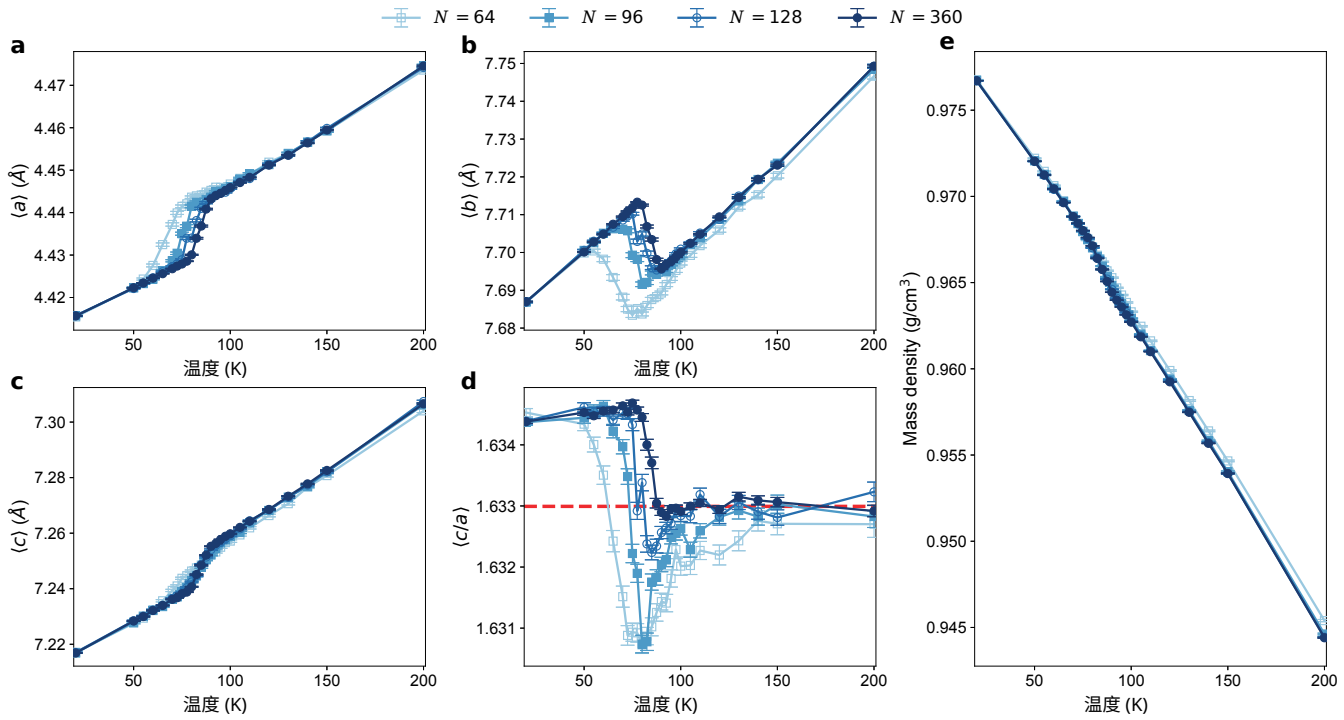


图 S4：**正交晶格参数和质量密度**。**a–c**，沿三个晶胞轴的正交晶胞长度 ⟨*a*⟩、⟨*b*⟩ 和 ⟨*c*⟩。**d**，晶格各向异性比 ⟨*c*/*a*⟩。虚线表示理想六方密排值 √8/3。**e**，质量密度随温度的变化。

如图 S4**a–c**所示，正交晶格参数在从无序 Ih 相冷却至有序 XI 相的过程中表现出常规的热收缩。晶胞长度 ⟨*a*⟩ 和 ⟨*c*⟩ 随冷却持续减小，并在 85 K 附近出现拐点，接近由正文中 Binder 累积量和能量交叉推断的转变温度。相比之下，⟨*b*⟩ 在相同温度附近表现出显著的反常增大，与参考文献 [49]一致。这些拐点的位置随系统尺寸增大而移向更高温度。这种尺寸依赖性偏移与转变附近有序和无序构型的共存相一致，此时系统对质子排列的多峰分布进行采样。

如图 S4d 所示，在高温无序冰 Ih 相中，晶格各向异性比 ⟨c/a⟩ 始终接近理想的六方密排值 √8/3，这与正文中讨论的 ⟨b/a⟩ ≈ √3 类似。在低温有序相中，⟨c/a⟩ 略微增大至 1.635。该比值还可能取决于所选的交换-相关泛函 [53]。对于系统尺寸 N = 64、96 和 128，⟨c/a⟩ 在转变附近呈现异常下降，但随着系统尺寸增大，这一特征会消失，并且在 N = 360 时不存在，表明这是一种有限尺寸效应。此外，⟨c/a⟩ 急剧上升时对应的温度会随着系统尺寸增大而向更高值移动；对于含有 360 个水分子的最大系统，该温度约为 85 K。

图中所示的质量密度 S4**e** 由晶格参数确定的晶胞体积计算得出。随着冷却，密度增大，这与热收缩一致；在转变温度附近还出现轻微拐点，且系统尺寸越大，拐点越明显。然而，绝对密度系统性地高于实验测量值 [62]。这种偏差可能既源于 r^{2}SCAN 所固有的平衡结构倾向，也源于忽略了已知会影响水冰密度的核量子效应 [52]。先前的基准测试表明，SCAN 会高估冰的密度，导致结构过于致密 [53]。作为一种密切相关的元广义梯度近似，r^{2}SCAN 预计也会表现出类似的倾向。

由于势能E 主要由晶格振动决定，我们减去经典谐振子贡献$_9$ $_2k_BT$，以突出与质子有序相关的小得多的能量变化。未扣除的能量显示在插图中

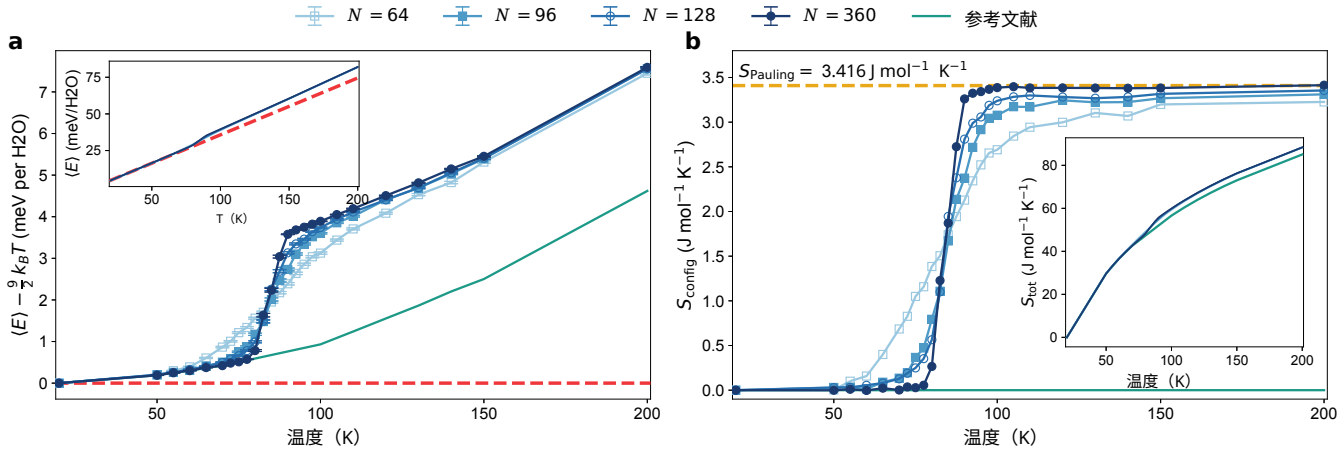


图 S5：**相变过程中的势能和熵**。**a**，每分子势能 ⟨*E*⟩ 扣除经典谐振子贡献 $\frac{9}{2}k_BT$（红色虚线）后，突显非谐贡献和氢键构型贡献。标注为“参考文献”的值定义了熵基线。插图显示未扣除贡献的势能。**b**，通过热力学积分得到的氢键构型熵 S_{config}。绿色线表示在面板**a** 中定义的参考值，并作为基线；橙色水平虚线表示 Pauling 残余熵。插图显示根据总势能计算得到的总熵 S_{tot}。

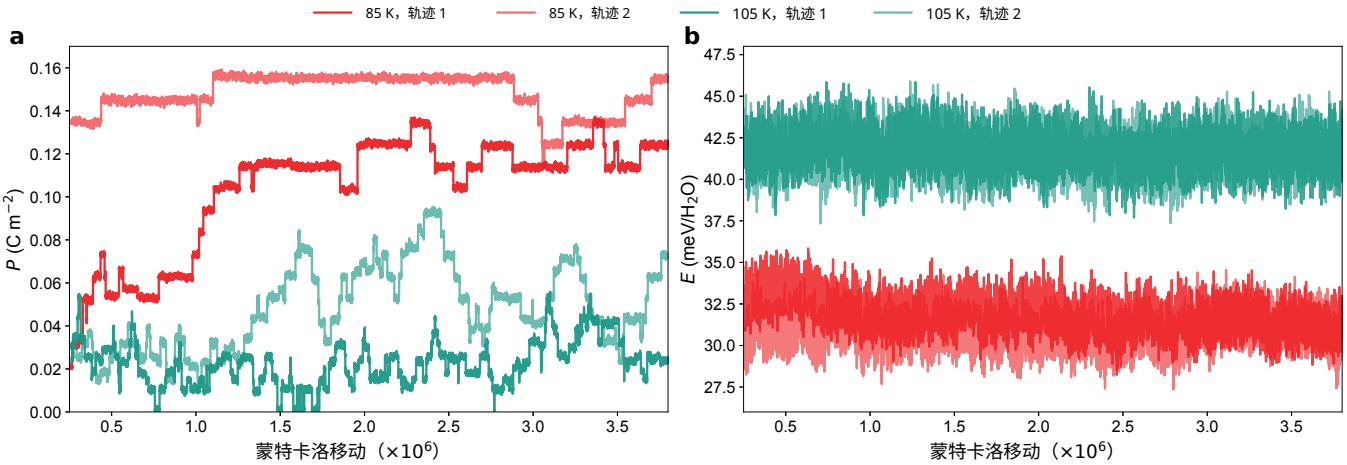


图 S6：**极化和势能的蒙特卡罗轨迹**。在每个温度（85 K 和 105 K）下，展示了一个由 360 个水分子组成的超胞的两段代表性轨迹片段，分别从两次独立运行中随机选取。**a**，极化密度大小*P*。**b**，每分子势能*E*。

图 S5**a**中。为估算氢键构型熵，我们构建了一条参考能量曲线。在 20 至 70 K 范围内，参考曲线直接取自 $N = 360$ 模拟数据。在 100 至 200 K 范围内，则将相同数据下移 2.95 毫电子伏/H_2O 得到。该能量偏移量通过 100 K 下的独立模拟确定：模拟采用含有 360 个水分子的有序冰 XI 晶胞，仅更新连续自由度，同时保持氢键构型不变。随后，将所得能量与相同温度下完全采样模拟得到的能量进行比较；后者包括环更新、MALA 和晶胞更新，从而确定相应的能量偏移量。

在图S5**b**中，插图展示了直接对总势能进行热力学积分得到的总熵，其中包括振动和氢键构型贡献。积分从 20 K 开始，采用$S_{\mathrm{tot}}(T) = E(T)/T - \int_T^\infty E(T')/T'^2\,dT'$ [4]。熵曲线在接近 80 K 时开始偏离参考曲线，这一差异被视为氢键构型贡献S_{config}。主图展示了减去参考曲线后的结果。对于尺寸最大的系统，质子有序化导致的构型熵损失接近 Pauling 残余熵 [2–6],，这表明该转变几乎消除了与质子无序相关的全部构型熵。需要强调的是，这应被视为一种估算，因为这种分离取决于参考曲线的构造方式，而且振动自由度与构型自由度并不能严格分离。

图S6 展示了一个N = 360 超胞在 85 K 和 105 K 下的两条独立蒙特卡罗轨迹。极化强度用作结构序参量，而势能则反映所采样构型的相对热力学稳定性。在图S6**a**中，极化强度呈现阶梯状变化，这是因为每次绕环更新都会在周期性边界条件下使超胞偶极矩发生有限增量，从而导致不同离散极化态之间的转变。各个平台附近的小幅波动源于原子热振动。在 85 K 时，接近转变温度，尽管两条轨迹的初始极化强度明显不同，但它们都偶尔会到达接近 0.12 C m^{-2} 的高极化态。在 105 K 时，两条轨迹都探索了范围广泛的质子无序构型集合，表明构型采样增强，且被困在单一极化平台上的情况减少。图S6**b** 展示了相应的每分子势能。在 85 K 时，极化强度较低的轨迹能量始终高于极化强度较高的轨迹；而在 105 K 时，两条能量曲线几乎无法区分。此外，对于较小的超胞，轨迹在不同极化平台之间切换得频繁得多，这意味着对于较大的系统，氢键构型采样变得更加困难，需要更长的轨迹或更多独立样本。