基于量子热浴方法和高精度机器学习势的质子化水团簇红外光谱

T. Baird, [1] [2] [1 a)] R. Vuilleumier 和 S. Bonella,)

Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire (CECAM), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne Switzerland ,)PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université. CNRS,75005 Paris, France

（日期：2026年3月11日）

水团簇的光谱特征可提供有关其结构和动力学的重要信息，并有助于揭示各种不同条件下水溶液局部环境的性质。通过数值模拟准确捕捉这些特征并非易事，通常需要精密结合高水平电子结构方法和高成本的量子动力学技术。我们介绍了质子化水团簇（从单体到四聚体）的红外光谱分子动力学模拟结果，这些模拟结合了高精度机器学习势能面（PES）和偶极矩面（DMS），并采用量子热浴（QTB）方法，以较低成本在分子动力学模拟中纳入核量子效应（NQEs）。我们将结果与此前的理论和实验研究进行比较，并表明这种组合能够以显著更低的成本提供精度仍然足够高的替代方案，优于更传统的计算方法。

arXiv:2603.09410v1 [physics.comp-ph] 10 Mar 2026

I. 引言

由于水在自然界中无处不在，并且在许多化学和生物过程中发挥着至关重要的作用，对水团簇的研究具有重要的理论和实践意义。水团簇的光谱性质不仅能够揭示这些团簇的结构和动力学，还包含有助于理解不同环境下体相水行为的特征。此外，对小型水团簇开展系统研究，还能提供有关质子转移的信息；这一过程在化学和物理学中至关重要。最后，水团簇的红外（IR）光谱对其内部氢键网络高度敏感，因此，红外光谱学是探测构成这些团簇的水分子之间分子间相互作用的有力工具[1,2]。

准确模拟这些分子间相互作用，对于捕捉产生光谱特征的各种分子运动至关重要。因此，在计算研究中，需要高精度的势能面和力场，才能可靠地进行光谱计算。同样，偶极矩估算的准确性对于忠实再现谱峰位置和相对强度也至关重要。为此，必须采用复杂且计算成本高昂的电子结构方法，准确确定体系的电荷密度和偶极矩。由于第一性原理计算的计算成本高昂，人们投入了大量精力，为不同体系开发复杂的解析势能模型和偶极矩面[3–8]。近年来，机器学习技术已成为一种强有力的替代方案，可基于精确的电子结构计算构建多体势，尤其适用于从团簇到体相的水体系[9–18]。

要准确再现水团簇红外光谱的关键特征，纳入核量子效应（NQEs）也至关重要[19]。这些特征包括相较于经典预测的特征性峰红移，以及组合带的出现。人们采用了多种数值策略来考虑核量子效应。值得注意的是，研究人员使用多构型含时哈特里方法（MCTDH）求解核薛定谔方程，从而计算光谱[20–22]。然而，这些模拟未考虑温度效应，因此有人提出了其他方法，包括基于半经典方法[23,24] 或路径积分分子动力学（PIMD）[25,26] 的方法。尽管这些方法确实提供了有价值的见解，但它们也存在局限：半经典方法结合了经典动力学与量子概率分布采样，而在深度量子区域，计算成本可能很高；此外，若不进行专门修正，它们可能无法再现低温下峰强度的正确变化趋势等现象[24]。

本文采用最新的机器学习相互作用表征和偶极矩面，并结合 D. Marx[27,28] 团队近期开发的方法，重新研究有限温度下质子化水团簇的光谱。我们将所得谱与经典分子动力学模拟的结果以及以往的数值和实验研究进行比较，以评估该方法的准确性，并考察核量子效应对水团簇光谱性质的影响。

a)电子邮件：sara.bonella@epfl.ch

II. 方法

A. 量子热浴动力学

量子热浴通过将核的经典动力学耦合到一个具有噪声功率谱密度的热库来模拟量子效应，该噪声功率谱密度能够模拟量子涨落。实际操作中，这需要对广义朗之万动力学进行数值求解：

$$m_I \frac{\mathrm{d}^2\mathbf{R}_I}{\mathrm{d}t^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E(\mathbf{R}_I) - m_I\gamma\frac{\mathrm{d}\mathbf{R}_I}{\mathrm{d}t} + \boldsymbol{F}_I(t) \qquad (1)$$

在上述方程中，$\mathbf{R}_I$ 是离子 I 的笛卡尔坐标，m_I 是该离子的质量。γ 是恒温器的摩擦系数，
$\boldsymbol{F}_I = [F_I^x\ F_I^y\ F_I^z]$ 表示作用于离子I的三维随机力，其对应的有色噪声谱为：

$$C_{F_J^\alpha F_K^\beta}(\omega) = 2m_K\gamma\theta(\omega,T)\delta_{JK}\delta^{\alpha\beta} \qquad \alpha,\beta \in x,y,z \qquad (2)$$

其中，$C_{F_J^\alpha F_K^\beta}(\omega)$表示作用于离子 J 的力的 α分量与作用于离子 K 的力的β分量之间的自相关函数。函数

$$\theta(\omega,T) = \frac{\hbar\omega}{2\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)} \qquad (3)$$

是温度为 T 时谐振子的量子力学功率谱密度。QTB 演化仅对谐振体系严格成立，其合理性可基于对一般量子体系密度矩阵路径积分表示的近似加以解释；该量子体系与量子谐振子热浴线性耦合[30]。在这一合理性所适用的范围内，QTB 已在多种应用中表现出较高的准确性[29,31,32]。尤其值得注意的是，该方法在振动光谱模拟方面表现良好[33]。量子热浴（QTB）一个有充分文献记载的局限性，也是其他半经典方法所共有的问题，是其易发生零点能泄漏（ZPEL）[34]。当高频振动模中的能量——最初按照 QTB 所编码的量子热统计进行分配——由于驱动系统趋向能量均分的经典时间演化而级联至低频模时，就会产生这一问题。一种用于缓解 ZPEL 的有效方法是自适应量子热浴（adQTB）[35]。adQTB 通过[35]中提出的诊断函数实时监测 ZPEL：

$$\Delta_{\mathrm{FDT},i}(\omega) = \mathrm{Re}[C_{vF,i}(\omega)] - m_i\gamma_i(\omega)C_{vv,i}(\omega) \qquad (4)$$

其中，$C_{vF,i}(\omega)$ 和 $C_{vv,i}(\omega)$分别表示第 i 个笛卡尔坐标下速度与随机力之间的交叉相关，以及速度自相关。上述函数偏离零值，表明 ZPEL 导致量子涨落耗散定理遭到违反。随后可通过以下方式减轻这些偏差

动态调整摩擦系数 γ，使其随频率变化，即 $\gamma = \gamma(\omega)$，以尽可能减小所有模式和自由度下 $\Delta_{\mathrm{FDT},i}(\omega)$ 的幅值[35]。

本研究采用的 QTB 数值实现细节见附录 A。值得注意的是，下一节所述计算未显示出明显的 ZPEL，涨落-耗散关系（式（4））得到了很好满足；对于所考察的所有系统，使用 QTB 和自适应量子热浴得到的红外谱也高度一致。因此，以下仅报告采用标准 QTB 获得的结果。

B. 神经网络势能面/偶极矩面与红外谱的计算

为快速、准确地表征水团簇中的相互作用和偶极面，我们采用了专门设计的机器学习力场和偶极矩。我们将神经网络势（NNP）库[27,28]（基于 RubNNet4MD[36]构建）集成到 Tinker-HP 分子动力学软件包[37]中。Tinker-HP 引擎原本就具备丰富的经典和量子分子动力学模拟功能，尤其支持 QTB 和自适应 QTB（adQTB），因此我们的任务仅限于对接 NNP 库。

神经网络势库基于 Behler和Parrinello 提出的神经网络架构[38]，并使用一套全面的水团簇构型数据集进行训练；这些构型（范围从 H_2O 到 $H_9O_4^+$）由从头算分子动力学（AIMD）和路径积分从头算分子动力学生成。这些团簇的能量是在精度与耦合簇 CCSD(T) 理论相当的水平上计算得到的。神经网络势库能够为这些体系提供准确且可迁移的能量和力，并已应用于多项研究，成功预测水团簇的静态和动态性质[27]。此外，该库还包含一个偶极矩面（DMS），它以分子构型数据集训练而成，偶极矩则是在耦合簇精度下计算的。使用神经网络可大幅降低直接进行这些高水平量子化学计算所需的巨大计算成本。因此，神经网络势-偶极矩面方法能够高效且准确地确定电荷分布和偶极矩，这对红外（IR）光谱计算至关重要[28,39]。

以下报告的所有计算中，红外光谱均由（Kubo变换后的）偶极导数自相关函数获得。具体而言，在每个模拟步骤中，将离子构型输入偶极矩表面（DMS），以预测系统的总偶极矩。随后通过有限差分计算偶极矩的时间导数，并进一步求得偶极导数自相关函数的傅里叶变换，$C_{\dot{\mu}\dot{\mu}}(\omega)$。对于量子热浴（QTB）模拟，

该自相关函数通过以下方式进行Kubo变换：

$$\tilde{C}_{\dot{\mu}\dot{\mu}}(\omega) = \frac{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}{\hbar\omega} C_{\dot{\mu}\dot{\mu}}(\omega) \tag{5}$$

随后使用比尔-朗伯定律计算红外光谱：

$$n(\omega)\alpha(\omega) = \frac{\pi\beta}{3cV\varepsilon_0} \tilde{C}_{\dot{\mu}\dot{\mu}}(\omega) \tag{6}$$

其中， $n(\omega)$ 为折射率， $\alpha(\omega)$ 为吸收系数， c 为光速， V 为模拟盒体积， ε_0 为真空介电常数。

在本研究中，最终的红外光谱通过对从轨迹片段中得到的谱进行平均而获得，这些片段覆盖 0–15,000 c m^{-1} 的频率范围（从远红外到近红外区域，包括泛音范围）。为减轻环状伪影，每个片段均使用宽度为 750 cm^{-1} 的汉宁窗函数进行平滑处理；同时，为考虑平衡过程，舍弃初始轨迹片段（约对应 25 ps 的模拟时间）。最后，除非另有说明，最终计算得到的光谱本身还会通过滑动窗口过程进行平滑，窗口大小设为 50 cm^{-1}。选择这一窗口大小，是为了在降低谱噪声的同时，避免损失精细光谱特征的分辨率。

由于文献中的理论红外光谱通常是在去除质心运动后计算的，我们在模拟中实现了消除质心运动的功能，以便与现有研究直接比较。在我们的经典分子动力学模拟中，这一处理按常规做法，在每个时间步从原子速度中减去质心运动的平动和转动贡献。然而，对于量子热浴，由于需要保持依赖于所有自由度的量子涨落耗散关系，该步骤更为精细。我们算法的细节见附录 B。

III. 结果

我们对一系列尺寸逐渐增大的体系进行了模拟，具体包括：H_2O、H_3O^+、$H(H_2O)_2^+$、$H(H_2O)_3^+$、$H(H_2O)_4^+$ (艾根)、$H(H_2O)_4^+$ (环状、顺式和反式-Zundel)。以下各节将展示其中部分体系（H_2O、$H(H_2O)_2^+$、$H(H_2O)_3^+$ 和 $H(H_2O)_4^+$ (艾根)）计算得到的红外光谱，并分析观测到的主要光谱特征。其余团簇的分析见附录 C。附录 D 还报告了计算这 8 个团簇的红外光谱所需的计算时间。

所有情况下，模拟均在气相和 NVT系综中进行，并考虑了不同温度，以便与已有的实验和理论结果进行比较。模拟总时长为 1 ns（舍弃最初 25 ps 作为平衡阶段），时间步设为 dt=0.1 fs，每 10 fs 记录一次性质。研究发现，较小的时间步有助于提高所考察的较高频率范围内光谱特征的分辨率。能够以较低成本获得如此长的轨迹，显著提升了光谱分辨率和统计质量。在经典模拟中，通过朗之万动力学控制温度，并使用 BAOAB恒温器[40], 进行积分，摩擦系数为 2 ps^{-1}。选择这一摩擦系数，可在增强遍历性的同时尽量减小对体系动力学的阻尼效应，从而保持红外光谱的分辨率。所有图中的光谱均经过归一化，使图中最高峰的值为 1。

A. 水单体（H_2O）

为验证我们已正确将神经网络势库与用于进行量子和经典分子动力学模拟的引擎耦合，并对这一方法组合的准确性进行初步评估，我们首先对气相中的单个中性水分子进行了模拟。我们以 Benson 等人[41]和 Ple 等人[33], 报道的理论红外光谱作为参考结果，二者均采用多种近似与精确的量子动力学和采样方法，计算了 300 K 下单个气相水分子的红外光谱。具体而言，他们报告了通过以下方法计算的谱：经典分子动力学、恒温环聚合物分子动力学（TRPMD）[26], 、质心分子动力学（CMD）[42], 、准质心分子动力学（QCMD）[25], 、多种线性化半经典初值表示（LSC-IVR）方法[23], 以及离散变量表示（DVR）[43]。他们以后者作为精确参考结果。此外，Ple 等人还报告了通过量子热浴和自适应量子热浴模拟计算的水单体谱，我们将以此检验我们自己的结果，不过需要指出，我们模拟中使用的偶极矩面和力场与他们研究中所采用的不同。

为了与参考结果进行比较，我们不去除体系质心的运动（既不去除平动，也不去除转动）。因此，我们观察到，计算谱中的所有峰都会额外出现一个子峰，该子峰源于与整体旋转的组合。

经典模拟和量子热浴模拟的结果如图1所示。从图中可以看出，我们的量子热浴结果大部分与精确参考结果以及参考文献41（见该文图1）和参考文献33（见该文图4的理论结果非常吻合，

其中红外光谱中各峰的位置和相对强度均得到了准确预测。

首先，在0–4000 cm^{-1}的频率范围内，我们观察到量子热浴正确地捕捉到了位于 $\sim$3700 cm^{-1} 处的峰（对应于水分子伸缩振动）相对于经典预测的红移。这是将核量子效应纳入红外光谱计算所带来的一个众所周知的结果。此外，该峰的位置与精确（DVR）参考结果吻合良好。在量子热浴方法中，该峰有所展宽，对称与反对称贡献未能完全分辨，这与参考文献41中TRPMD和LSC-IVR的结果非常相似。

我们还注意到，在QTB 光谱中约2000 cm^{-1} 处存在弯曲–天平动组合带，这是低频天平动模式与位于约1600 cm^{-1}处的OH弯曲模式耦合的结果。该谱带在经典光谱中并不存在，而其出现在QTB 光谱中，则是计算中纳入核量子效应以及所采用偶极矩面的准确性共同作用的结果，凸显了这些因素对于准确预测水的红外光谱的重要性。

此外，我们观察到，在 $\omega < 4500$ cm^{-1} 区域，各峰的相对大小也与 DVR 结果吻合良好。

再看近红外区域（$\omega > 4700$ cm^{-1}），其中有两个组合带，分别位于 $\sim$5300 cm^{-1} 和$\sim$7300 cm^{-1}；我们再次观察到，与经典光谱相比，量子热浴光谱中的频率位移方向正确，均向低频移动。Benson 等人此前指出，环聚合物方法严重低估了这些峰的强度，其结果的准确度不比经典结果好，而经典结果大幅低估了精确光谱中观察到的相对强度。此外，作者发现，LSC-IVR 方法得到的相对强度与精确结果吻合得好得多。基于这些观察，他们得出结论：环聚合物方法在近红外区域的失效不应归因于缺乏实时相干性，因为 LSC-IVR 同样忽略了这些相干性。

对于量子热浴，我们实际上发现，我们预测的相对强度与精确参考非常吻合，与弯曲和伸缩谱带相比，仅非常轻微地高估了5300 cm^{-1} 和7300 cm^{-1} 峰。这一观察与另一项采用（自适应）QTB计算气相水[33]红外光谱的独立研究所做的观察一致。在该工作中，作者提出，（自适应）QTB结果在近红外区域与精确参考更为一致，其原因在于量子热浴对底层维格纳分布的采样比环聚合物方法更为忠实，从而凸显了适当考虑核相空间分布中的关联以及相干性在量子动力学中。
需要注意的是，尽管仍然低估了相对强度，但在这一区域，我们的经典预测明显比文献[41]中报告的结果更接近精确结果。这种差异的一种可能解释是，两项研究所使用的偶极矩面和/或势能面不同。

总体而言，在所考察的整个频率范围内，我们的量子热浴结果与 H_2O 的精确参考谱吻合得非常好，峰位和峰宽都得到了准确预测。

B. 质子化水二聚体/曾德尔阳离子 ($H(H_2O)_2^+$)

作为复杂性进一步提升的一步，我们在 300 K 下对气相质子化水二聚体 $H(H_2O)_2^+$ 进行了模拟。为评估模拟的准确性，我们将结果与 Huang 等人在文献 44 中的结果进行比较。在该研究中，作者使用多组态含时 Hartree 方法、经典分子动力学、环聚合物分子动力学、正则模分析 (NMA) 和 MULTIMODE (MM) 方法，对曾德尔阳离子进行了一系列模拟[45]。与单体模拟不同，为尽可能贴合该参考研究的条件，我们去除了系统质心 (COM) 的转动和平动。

为评估我们方法的有效性，我们先考察图 2 左侧面板所示的 0-4000 cm^{-1} 频率范围内的各项主要光谱特征，随后简要关注图 2 最右侧面板所示的 5000-8000 cm^{-1} 泛音区域。

首先值得注意的是约 1100-1200 cm^{-1}处的峰。正如 Huang 等人所指出的，该峰此前被归因于非对称质子伸缩模式。与谐振结果相比，参考量子计算结果中的这一模式明显蓝移。我们得到的该模式经典分子动力学结果与 Huang 等人的结果吻合良好，峰值约为 1100 cm^{-1}；而 QTB 光谱则呈现出与该参考研究中的环聚合物分子动力学结果相似的蓝移，峰值约为 1200 cm^{-1}。与 Huang 等人的环聚合物分子动力学结果类似，QTB 光谱没有出现多组态含时 Hartree 方法光谱中约 900-1000 cm^{-1} 处的类双峰结构（见文献 44 图 2 下方面板）。值得注意的是，零温多组态含时 Hartree 结果[21] 在 1200 cm^{-1}附近区域没有强度，在 1000 cm^{-1} 附近有一个双峰，并在 1400 cm^{-1} 和 1900 cm^{-1}附近出现峰。

质子转移峰的蓝移可以用非对称质子伸缩方向上的势能近乎呈四次形式来解释[46]。经典动力学仅探测势阱底部，此处谐振频率较低；而量子动力学还会探测排斥势壁。至于与多组态含时 Hartree 方法结果的比较，有趣的是，根据光谱权重对多组态含时 Hartree 方法各峰的位置求平均

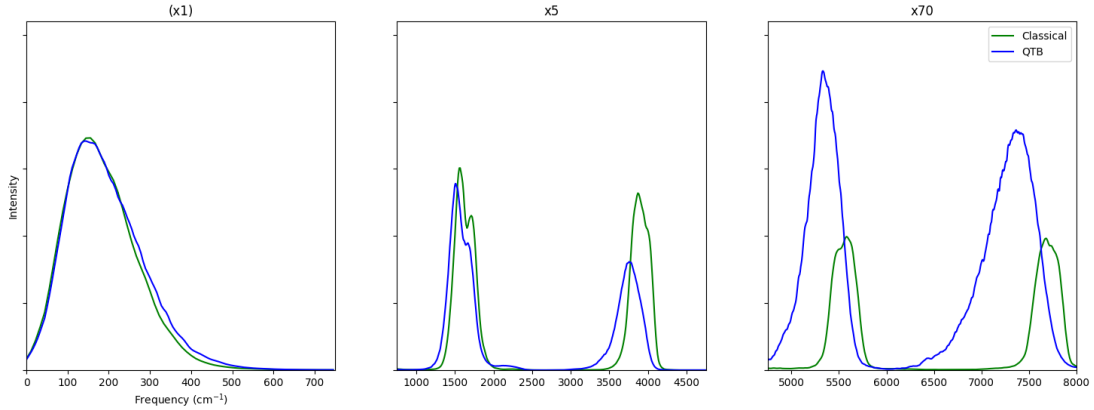


图 1：气相中单个水分子在 300 K 时的红外光谱。经典结果以绿色显示，通过量子热浴获得的光谱以蓝色显示。y 轴的刻度与[41]相同。

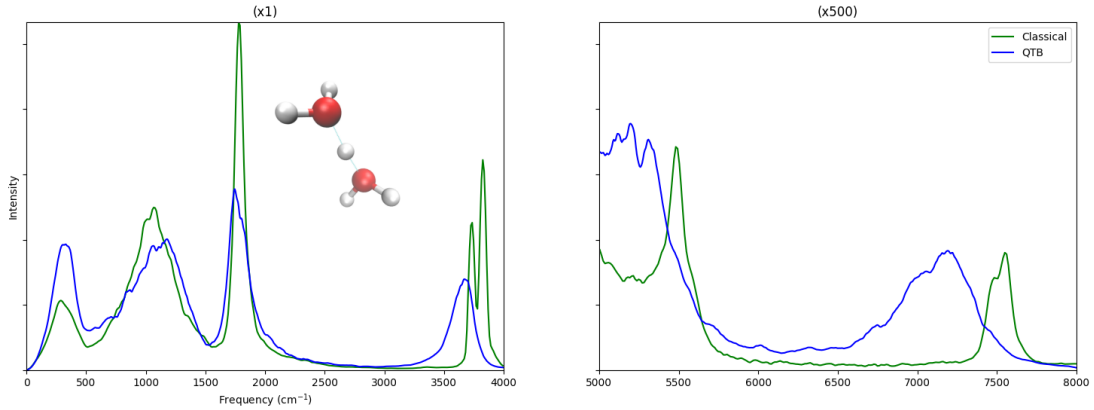


图 2：气相中质子化水二聚体在 300 K 时的红外光谱。我们的结果以计算所得谱中的最高峰为基准进行缩放，因此 y 轴采用任意单位，最大值为 1。经典结果以绿色显示，通过量子热浴获得的光谱以蓝色显示。

由[21]，报道的结果，我们发现所得加权平均峰位与我们在量子热浴光谱中观察到的吻合良好；此前在环聚合物分子动力学光谱中也观察到了这一结果[44]。因此，量子热浴光谱中的宽峰特征可能源于热效应，这些热效应使多组态含时 Hartree 方法光谱中观察到的各个峰合并。此外，我们还发现，各峰的相对强度（无论是峰与峰之间，还是不同方法之间）与 Huang等人报道的结果相当一致。量子热浴光谱中略低于 500 cm^{-1} 的最低频峰（对应摇摆、摇动和扭转振动模式）相较于经典光谱略强；与经典和环聚合物分子动力学参考结果之间观察到的相对强度相比，这种差异更为明显。而对于约 1100–1200 c m^{-1} 处的峰，情况则恰好相反。

在 ∼1700 cm^{-1} 处观测到的峰（可归因于水弯曲振动[47]）与我们的经典和 QTB 结果中的峰，与 Huang 等人分别得到的经典分子动力学和环聚合物分子动力学结果高度一致——结果高度一致。QTB 光谱中的峰相对于经典分子动力学结果仅发生了非常轻微的红移，这与环聚合物分子动力学参考结果一致。此外，Vendrell 等人在另一项工作中报告的 $H(H_2O)_2^+$ 的多组态含时 Hartree 方法光谱[47]，表明，在该频率处存在双峰结构；然而，在 QTB 结果以及 Huang 等人的经典或环聚合物分子动力学结果中，同样未观察到这一结构。这可能再次归因于热效应和核量子效应引起的展宽。事实上，当我们将温度降至 20 K 时，在经典光谱中观察到了这一双峰特征的出现（同时还出现了许多不太显著但清晰可辨的峰——见图 3）。然而，QTB 光谱中的峰展宽即使在如此低的温度下仍然存在，这是零点运动的结果；零点运动被 QTB 捕捉到，使系统即使在 20 K 的低物理温度下也具有显著的“有效温度”。

最后，我们将注意力转向频率区域

该区域对应 O-H 伸缩振动（约 3000- 4000 cm^{-1}）。我们观察到，QTB 光谱在约 3700 cm^{-1} 处的峰相较于经典（及谐振）预测发生了红移；经典（及谐振）预测假设存在双峰结构，峰位于 ~3730 cm^{-1}和 ~3825 cm^{-1}。这与参考文献中 RPMD 结果的表现一致，后者也呈现出类似的红移。然而，与 RPMD 和经典结果（以及多组态含时 Hartree 方法和谐振计算）呈现该区域的类双峰结构不同，QTB 结果显示出单个宽峰。这可能同样是由于 QTB 恒温器对光谱产生了展宽效应。

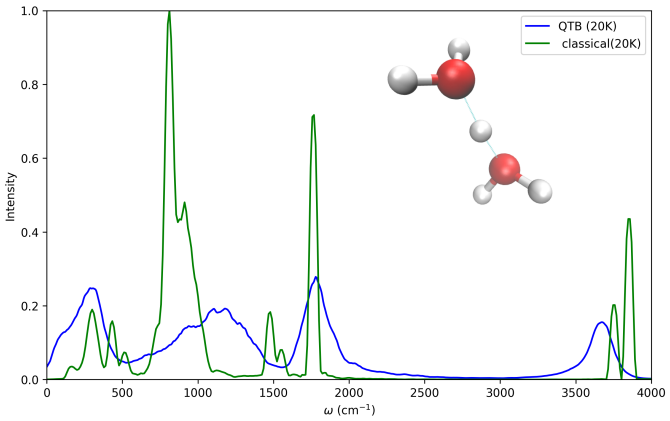


图 3：20 K 气相中质子化水二聚体的红外光谱。考察这一较低温度，是为了探究当热效应减弱时，在 $H(H_2O)_2^+$ 的多组态含时 Hartree 方法光谱中约 1700 cm^{-1} 处观察到的双峰结构，是否也会出现在经典和量子热浴光谱中。经典结果以绿色显示，量子热浴得到的光谱以蓝色显示。

在结束我们对质子化水二聚体光谱的分析之前，我们将注意力转向红外光谱的泛频区，该区域展示于图2的右侧面板。首先，我们观察到，我们的经典分子动力学与量子热浴结果均正确捕捉到约7500 cm^{-1} (7200 cm^{-1})和5500 cm^{-1} (5300 cm^{-1})处的泛频峰，这些峰此前已在McDonald等人[48]，的实验工作中报道，其位置也可依据能量较低的基频位置从理论上加以预测。这些泛频中的第一个归因于O-H 伸缩振动模式频率的两倍，而第二个归因于O-H 伸缩振动模式与水弯曲振动模式的组合。O-H 伸缩振动模式与不对称质子伸缩振动模式的组合则不那么清晰（在经典光谱中仅隐约可辨，在QTB 光谱中更不明显），这很可能是因为该泛频在一定程度上被并入了O-H 伸缩振动模式与水弯曲振动模式的宽组合带之中。我们看到双峰结构，

经典分子动力学关于O-H伸缩的结果在其泛频中得以保留。此外，量子热浴正确预测了这些泛频峰相对于经典分子动力学结果的红移。

总而言之，量子热浴能够准确预测曾德尔阳离子的主要光谱特征。在所考察的频率范围内，峰位和相对强度与环聚合物分子动力学参考结果吻合良好。量子热浴未能捕捉到 O-H 伸缩区域的双峰结构，这显然是恒温器的展宽效应导致这些子峰合并所致；但除此之外，我们发现，甚至在光谱泛音区域中出现的较高频光谱特征，其预测位置也与结果吻合良好。

C. 质子化水三聚体($H(H_2O)_3^+$)

对于该团簇，为了与 Yu 等人[19]对质子化水三聚体所做的详尽光谱分析进行比较，我们主要报告较低温度 100 K 下的结果。在该研究中，作者进行了一系列环聚合物分子动力学、经典分子动力学、双谐波以及量子 VSCF/VCI[49] 计算，旨在将 $H(H_2O)_3^+$ 的观测谱特征与此前的实验结果进行比较。为求完整，随后我们还在图 5 中展示了 300 K 下的模拟结果。为了实现令人满意的温度控制，经典分子动力学模拟中使用了 20 ps^{-1} 的摩擦系数；为抵消其对谱造成的展宽效应，我们采用了 Rossi 等人首次提出的去卷积方法[50,51]。

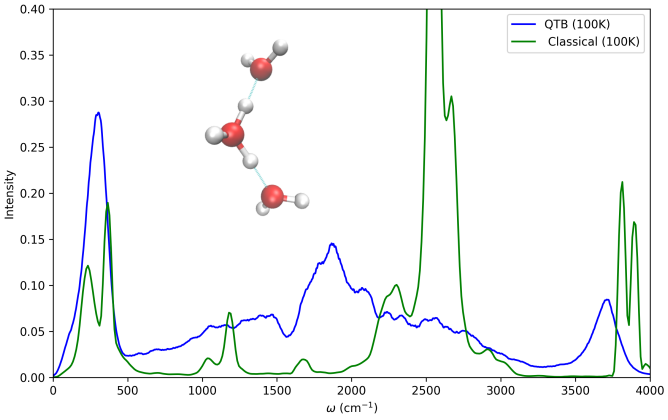


图 4：气相中质子化水三聚体的红外光谱。所有模拟均在 100 K 下进行。经典结果以绿色显示，量子热浴（QTB）得到的光谱以蓝色显示。

尽管通过经典分子动力学考虑了较低的 20 K 温度，但参考文献仅报告了较高的 100 K 温度下的环聚合物分子动力学模拟。这是因为，

在较低温度下进行环聚合物分子动力学模拟时，为达到收敛需要使用更多核副本，计算成本相当高。因此，这里很好地展示了量子热浴的实用性：即使在极低温度下，也能纳入核量子效应，而此时环聚合物分子动力学的高昂成本会阻碍其应用。事实上，我们顺利地在降低至 20 K 的温度下对三聚体进行了量子热浴模拟。然而，鉴于所得光谱与 100 K 下的光谱差异可以忽略，我们选择仅展示后者。

我们首先考虑图 4 所示经典分子动力学光谱中约 2600 cm^{-1} 处的主要（双重）峰。众所周知，该谱带源于与团簇中连接在水合氢离子核心上的质子相关的伸缩振动模式，其中较低频率的峰对应不对称伸缩振动，较高频率的峰对应对称伸缩振动模式[52]。我们在 100 K 下得到的经典结果与相同温度下的参考经典红外光谱吻合良好；由于温度较低，各峰的位置与双谐波结果非常接近。不过，与参考结果相比，我们的经典分子动力学结果呈现出明显更为突出的峰。这可能是因为我们对量子热浴结果采用了去卷积处理，并为保持一致性，也将其应用于经典结果。量子热浴同样再现了该峰，但峰形明显变宽。相对于经典分子动力学和谐波预测结果，该峰发生了红移，这与 Yu 等人[19]的环聚合物分子动力学结果一致。事实上，这一下移更接近振动自洽场/振动组态相互作用和实验参考结果中观察到的下移（见[19]图 2(e–f)），使该峰更接近 $\sim$1900 cm^{-1}的实验值。这表明，将量子热浴与这一高精度神经网络势能面和神经网络偶极矩表面相结合取得了显著成功。鉴于我们得到的经典分子动力学结果与 Yu 等人的结果高度一致，这说明，相比于势能面和偶极矩表面的具体细节，更可能是量子热浴的使用促成了这种更优的一致性。

值得注意的是，与 TRPMD[19],的情况相同，QTB 光谱在 1500–2500 cm^{-1} 的频率范围内展宽显著，因此无法再现实验结果中存在、且 VSCF/VCI 能够准确捕捉的精细光谱特征。无论是采用去卷积，还是将自适应量子热浴与降低摩擦系数结合使用（结果未展示），都不足以分辨这些精细特征。最后，我们注意到，参考研究中在 240 cm^{-1} 和 350 cm^{-1} 处观察到的两个特征在 QTB 结果中似乎合并了，这很可能是恒温器引起的展宽所致。

图 5 展示了在升高至 300 K 的温度下计算得到的 $H(H_2O)_3^+$ 的谱。这些谱本质上是 100 K 下谱的展宽版本，其中经典情形中的展宽最为明显。

图 5 右侧面板展示了质子化水三聚体红外光谱泛频区的局部放大图。我们在 QTB 光谱中观察到约为 5300 cm^{-1} 和 7300 cm^{-1} 的泛频，在经典分子动力学光谱中观察到约为 5500 cm^{-1} 和 7600 cm^{-1} 的泛频。这些谱带的位置符合预期，分别是水合氢离子伸缩带（$\sim$1900 cm^{-1}）与水伸缩带（$\sim$3700 cm^{-1}）之和，以及水伸缩模式频率的两倍；量子结果所具有的典型红移也被 QTB 正确再现。

综上这些观察结果，我们发现 QTB 能够很好地再现质子化水三聚体的主要光谱特征。QTB 预测的该团簇红外光谱中最显著谱带的位置，总体上与实验参考结果以及采用高度复杂且计算成本高昂的方法得出的既有理论结果吻合良好。对于其中一个主要谱带，即由质子伸缩模式产生的、位于 $\sim$2600 cm^{-1} 处的双峰，我们甚至发现，相较于经典参考结果，QTB 对该谱带红移的估计似乎比此前采用环聚合物分子动力学得到的结果更准确。与二聚体体系中的观察结果类似，我们再次发现，参考 VSCF/VCI 结果中存在的许多较弱且更精细的特征，在 QTB 光谱中因热展宽以及这些谱带彼此合并而缺失。

D. 质子化水四聚体($H(H_2O)_4^+$)，采用 Eigen 构象。

为进一步检验我们计算方法的能力，我们模拟了处于 Eigen 构象的气相质子化水四聚体在三种不同温度下的情况：20 K、100 K 和 300 K。进行较低温度的模拟，是为了能够与相关实验和理论研究进行比较。理论结果仍取自 Yu 等人[6,19] 发表的一系列论文；他们采用环聚合物分子动力学、经典分子动力学、双谐振方法以及振动自洽场/振动组态相互作用方法，计算了 $H(H_2O)_4^+$ 质子化 Eigen 异构体的红外光谱；实验结果（Yu 等人也将其用作参考）则取自 Esser 等人[53] 和 Wolke 等人[54]的研究。与质子化水三聚体的情况一样，参考 TRPMD 结果仅限于较高的 100 K 温度，因为 RPMD 在较低温度下计算开销过大。另一方面，参考实验结果是在 $T \approx 20K$ 下获得的。由于我们主要关注量子热浴结果与参考 TRPMD 结果的比较，因此这里只展示 100 K 下的量子热浴和经典分子动力学模拟结果。计算得到的谱见图 6。与水三聚体的情况一样，我们发现 20 K 下的谱与 100 K 下的谱并无明显差异，

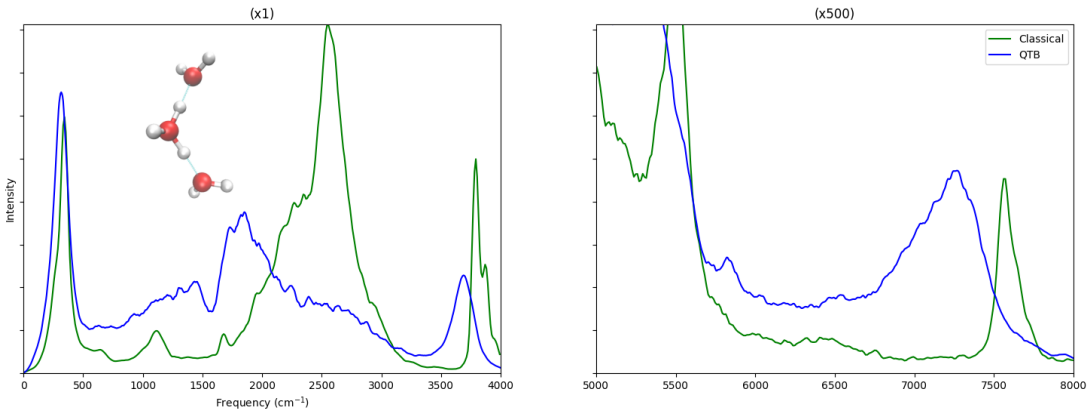


图 5：300 K 气相中质子化水三聚体的红外光谱。经典结果以绿色显示，量子热浴（QTB）得到的光谱以蓝色显示。

因此这里不予展示。

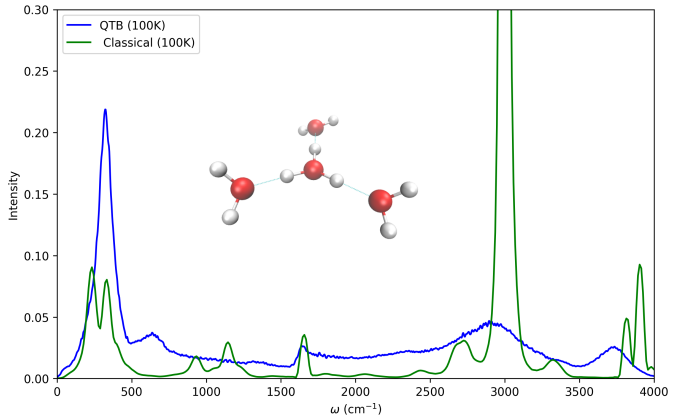


图 6：100 K 气相中质子化水四聚体的红外光谱。经典结果以绿色显示，量子热浴（QTB）得到的光谱以蓝色显示。

质子化水四聚体的光谱与前文讨论的质子化水三聚体光谱十分相似。四聚体红外光谱中最显著的特征是约 2650 cm^{-1} 处的峰（实验光谱中），该峰被归因于水合氢核心的[19]不对称伸缩振动。与 Yu等人[19], 报道的 TRPMD 结果一样，尽管 QTB 结果确实显示，相对于经典分子动力学和双谐波结果，该峰发生了红移，但这一位移幅度不足以使峰的位置与实验值（约 2650 cm^{-1}）相符。相反，QTB 预测的峰位约为 2880 cm^{-1}，对该振动模式的频率存在不可忽视的高估。

另一方面，我们注意到，约 3750 cm^{-1} 处对应于水分子伸缩振动的谱带与 Yu 等人 的 TRPMD 结果吻合良好，相较于经典分子动力学和双谐波结果红移了约 200 cm^{-1} ，并且与经典分子动力学和双谐波结果相比红移了约 200 cm^{-1}。与实验结果不同，QTB 结果中的该谱带并未分裂成两个 distinct 峰，而是显著展宽。这与所引文献作者在 TRPMD 情况下观察到的现象类似。同样，实验光谱中位于 1500–2500 cm^{-1} 之间的所有较低强度峰，以及 VSCF/VCI 所捕捉到的峰，在 QTB 光谱中由于这些谱带的展宽和合并而无法辨识，这也与 TRPMD 情况下观察到的行为相似。类似地，QTB 和经典分子动力学都无法很好地分辨光谱的远红外区，在 0–500 cm^{-1} 之间仅观察到一个宽峰。相比之下，参考实验结果和 QCMD 结果（见[19]中的图 7.(e) 和图 7.(g-h)）在该区域显示出多个清晰的峰。这些峰被归因于 $H(H_2O)_4^+$[53] 中侧向水分子的扭转和伸缩运动。

最后，为完整起见，我们在图 7 中展示了四聚体在 300 K 下的红外光谱，最右侧面板显示了泛频区。与质子化水三聚体的情形一样，这些光谱本质上是 100 K 下光谱的展宽版本；在经典情形下，展宽最为显著，因为如前所述，纳入核量子效应时，零点运动抵消了降温的影响。泛频出现在预期频率处，而量子热浴再次正确预测了这些峰相对于经典分子动力学结果的红移。

总结我们对Eigen阳离子的分析，我们发现量子热浴同样能够很好地捕捉这一较大水团簇的主要光谱特征。红外光谱中主要谱带的预测位置与实验数据以及先前的高水平理论研究总体吻合良好。与先前三聚体的情形一样，QTB 光谱

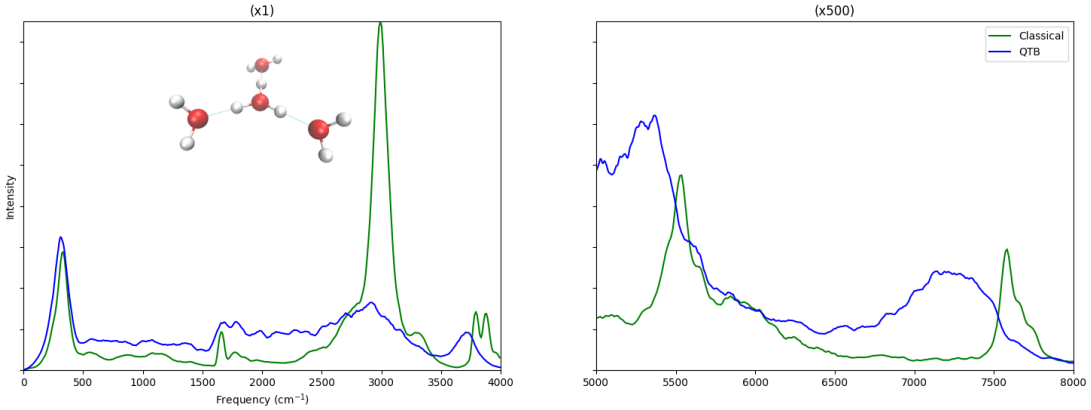


图 7：气相中质子化水四聚体在 300 K 下的红外光谱。经典结果以绿色显示，通过量子热浴获得的光谱以蓝色显示。

缺少振动自洽场/振动组态相互作用参考结果中所见的许多更精细、低强度的特征，这些特征反而似乎贡献于它们在参考谱中所出现的频率范围内的宽谱带。尽管如此，与经典参考的比较再次表明，量子热浴在计入核量子效应时成功再现了主要振动模式的特征性红移，这些红移在光谱的泛频区中也同样清晰可见。

IV. 结论

在本研究中，我们将计算成本低廉的 QTB 分子动力学与准确、高效的机器学习力场和偶极矩面相结合，计算了质子化水团簇的红外光谱。我们获得了尺寸和复杂度逐渐增加的团簇的光谱特征，并将其与现有理论和实验结果进行了比较。总体而言，我们的红外光谱与参考结果吻合良好。对于所研究的所有团簇，其主要光谱特征的位置和相对强度均得到了准确计算。研究表明，通过 QTB 纳入核量子效应对于捕捉峰相对于经典预测的典型红移至关重要。借助 QTB 纳入核量子效应，还可以准确描述各种组合带和泛频的位置与强度。QTB 的主要局限在于，与热浴的耦合会导致谱线展宽，从而使其无法呈现光谱中的部分精细结构。去卷积能够缓解这一问题，但有时仍不足以完全分辨精细光谱结构。至关重要的是，QTB 计算的成本与经典模拟基本相同，且远低于传统环聚合物分子动力学及其他方法的计算成本。

本文所呈现的结果展示了将 QTB 与高精度机器学习力场和偶极矩面相结合的潜力，并为采用类似方案开展未来计算铺平了道路。

致谢

我们感谢 Christoph Schran 和 Dominik Marx 协助提供本研究使用的 CCSD(T) 精度势能面（PES）和偶极矩面（DMS），二者均以高维神经网络框架表示。作者还感谢 Simon Huppert 和 Thomas Pl´e 就使用量子热浴进行红外光谱学研究提供有益讨论，并协助使用 Tinker HP 代码。本研究得到 NCCR MARVEL 的支持。NCCR MARVEL 是由瑞士国家科学基金会资助的国家研究能力中心（资助编号 205602）。

[1]Li, G.; Zhang, Y.-Y.; Li, Q.; Wang, C.; Yu, Y.; Zhang, B.; Hu, H.- S.; Zhang, W.; Dai, D.; Wu, G.; 其他 *Nature Communications* **2020** *11* 5449 , , . [2]Ohno, K.; Okimura, M.; Akai, N.; Katsumoto, Y. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005** *7* 3005 3014 , , – . [3] Wang, Y.; Huang, X.; Shepler, B. C.; Braams, B. J.; Bow- man, J. M. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*. [4]Cisneros, G. A.; Wikfeldt, K. T.; Ojam¨ae, L.; Lu, J.; Xu, Y.; Torabifard, H.; Bart´ok, A. P.; Cs´anyi, G.; Molinero, V.; Pae- sani, F. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 7501–7528. [5] Reddy, S. K.; Moberg, D. R.; Straight, S. C.; Paesani, F. *The Journal of Chemical Physics* **2017** *147* , . [6]Yu, Q.; Bowman, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2017** *139* 10984 10987 , , – . [7]Yu, Q.; Bowman, J. M. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *146*. [8]Schwan, R.; Qu, C.; Mani, D.; Pal, N.; van der Meer, L.; Redlich, B.; Leforestier, C.; Bowman, J. M.; Schwaab, G.; Havenith, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* 13119 13126 , – . [9] Morawietz, T.; Sharma, V.; Behler, J. *The Journal of Chemical Physics* **2012** *136* , .

[10]Morawietz, T.; Behler, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013** *117* 7356 7366 , , – . [11]Natarajan, S. K.; Morawietz, T.; Behler, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015** *17* 8356 8371 , , – . [12]Jindal, A.; Schienbein, P.; Das, B.; Marx, D. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2025** *21* 5382 5388 , , – . [13] Morawietz, T.; Singraber, A.; Dellago, C.; Behler, J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2016** *113* 8368 8373 , , – . [14]Zhang, L.; Wang, H.; Car, R.; E, W. *Physical Review Letters* **2021** *126* 236001 , , . [15]Maxson, T.; Szilv´asi, T. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2024** *15* 3740 3747 , , – . [16] Montero de Hijes, P.; Dellago, C.; Jinnouchi, R.; Schmied- mayer, B.; Kresse, G. *The Journal of Chemical Physics* **2024**, 160 . [17]Omranpour, A.; Montero de Hijes, P.; Behler, J.; Dellago, C. *The Journal of Chemical Physics* **2024** *160* , . [18]Bore, S.; Paesani, F. *Nature Communications* **2023**, 14, 3349. [19]Yu, Q.; Bowman, J. M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2019** *123* 1399 1409 , , – . [20]Schr¨oder, M.; Gatti, F.; Lauvergnat, D.; Meyer, H.-D.; Ven- drell, O. *Nature Communications* **2022**, 13, 6170. [21]Vendrell, O.; Gatti, F.; Meyer, H.-D. *The Journal of Chemical Physics* **2007** *127* , . [22]Pel´aez, D.; Meyer, H.-D. *Chemical Physics* **2017**, 482, 100–105. [23]Liu, J.; Miller, W. H.; Paesani, F.; Zhang, W.; Case, D. A. *The Journal of Chemical Physics* **2009** *131* , . [24]Benson, R. L.; Althorpe, S. C. **2021** *155* *The Journal of Chemical Physics* , . [25] Trenins, G.; Willatt, M. J.; Althorpe, S. C. *The Journal of Chemical Physics* **2019** *151* , . [26]Rossi, M.; Ceriotti, M.; Manolopoulos, D. E. *The Journal of Chemical Physics* **2014** *140* , . [27]Schran, C.; Behler, J.; Marx, D. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019** *16* 88 99 , , – . [28]Beckmann, R.; Brieuc, F.; Schran, C.; Marx, D. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2022** *18* 5492 5501 , , – . [29]Dammak, H.; Chalopin, Y.; Laroche, M.; Hayoun, M.; Greffet, J.- J. *Physical Review Letters* **2009**, 103, 190601. [30]Schmid, A. *Journal of Low Temperature Physics* **1982**, 49, 609– 626.[31]Bronstein, Y.; Depondt, P.; Finocchi, F.; Saitta, A. M. *Physical Review B* **2014** *89* 214101 , , . [32]Mauger, N.; Pl´e, T.; Lagard`ere, L.; Bonella, S.; Mangaud, E.; Piquemal, J.-P.; Huppert, S. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021** *12* 8285 8291 , , – . [33]Pl´e, T.; Huppert, S.; Finocchi, F.; Depondt, P.; Bonella, S. , . [34]Brieuc, F.; Bronstein, Y.; Dammak, H.; Depondt, P.; Finoc- chi, F.; Hayoun, M. *The Journal of Chemical Physics* **2021** *155* *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016** *12* 5688 5697 , , – . [35]Mangaud, E.; Huppert, S.; Pl´e, T.; Depondt, P.; Bonella, S.; Finocchi, F. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019** *15* 2863 2880 , , – . [36]Brieuc, F.; Schran, C.; Forbert, H.; Marx, D. RubNNet4MD：用于分子动力学的软件包 RUB 神经网络（版本 1 `https://www.theochem.rub.de/go/rubnnet4md.html`）。 2020 , . [37]Lagard`ere, L.; Jolly, L.-H.; Lipparini, F.; Aviat, F.; Stamm, B.; Jing, Z. F.; Harger, M.; Torabifard, H.; Cisneros, G. A.; Schnieders, M. J.; 其他 *Chemical Science* **2018**, 9, 956–972. [38]Behler, J.; Parrinello, M. *Physical Review Letters* **2007**, 98, 146401.[39]Larsson, H. R.; Schr¨oder, M.; Beckmann, R.; Brieuc, F.; Schran, C.; Marx, D.; Vendrell, O. *Chemical Science* **2022**, 13, 11119 11125– . [40]Leimkuhler, B.; Matthews, C. *matics* **2015** *39* *Interdisciplinary Applied Mathe* , . [41]Benson, R. L.; Trenins, G.; Althorpe, S. C. *Faraday Discussions* **2020** *221* 350 366 , , – . [42]Witt, A.; Ivanov, S. D.; Shiga, M.; Forbert, H.; Marx, D. *The Journal of Chemical Physics* **2009** *130* , . [43]Tennyson, J.; Kostin, M. A.; Barletta, P.; Harris, G. J.; Polyan- sky, O. L.; Ramanlal, J.; Zobov, N. F. *munications* **2004** *163* 85 116 *Computer Physics Com* , , – . [44]Huang, X.; Habershon, S.; Bowman, J. M. *Chemical Physics Letters* **2008** 253 257 , 450, – . [45]Carter, S.; Handy, N. C. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 112 987 993, – . [46] Mouhat, F.; Peria, M.; Morresi, T.; Vuilleumier, R.; Saitta, A. M.; Casula, M. *Nature Communications* **2023**, 14, 6930.[47]Vendrell, O.; Gatti, F.; Meyer, H.-D. *arXiv* **2007**,[48] McDonald, D. C.; Wagner, J. P.; McCoy, A. B.; Duncan, M. A. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, 9, 5664–5671. [49]Roy, T. K.; Gerber, R. B. **2013** *15* 9468 9492 *Physical Chemistry Chemical Physics* , , – . [50]Rossi, M.; Kapil, V.; Ceriotti, M. *The Journal of Chemical Physics* **2018** *148* , . [51]Mauger, N.; Pl´e, T.; Lagard`ere, L.; Bonella, S.; Mangaud, E.; Piquemal, J.-P.; Huppert, S. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021** *12* 8285 8291 , , – . [52]Duong, C. H.; Gorlova, O.; Yang, N.; Kelleher, P. J.; John- son, M. A.; McCoy, A. B.; Yu, Q.; Bowman, J. M. *of Physical Chemistry Letters* **2017** *8* 3782 3789 *The Journal* , , – . [53]Esser, T. K.; Knorke, H.; Asmis, K. R.; Sch¨ollkopf, W.; Yu, Q.; Qu, C.; Bowman, J. M.; Kaledin, M. *Chemistry Letters* **2018** *9* 798 803 *The Journal of Physical* , , – . [54]Wolke, C. T.; Fournier, J. A.; Dzugan, L. C.; Fagiani, M. R.; Odbadrakh, T. T.; Knorke, H.; Jordan, K. D.; McCoy, A. B.; Asmis, K. R.; Johnson, M. A. *Science* **2016**, 354, 1131–1135. [55]Barrat, J.-L.; Rodney, D. *Journal of Statistical Physics* **2011**, 144 679 689, – . [56]Kulig, W.; Agmon, N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014** *118* 278 286 , , – . [57]Liu, D.-J.; Oka, T.; Sears, T. J. **1986** 1312 1316 *The Journal of Chemical Physics* , 84, – .

附录 A：实现 QTB 动力学

公式 (1)、公式 (2) 和公式 (3) 定义了一个广义朗之万动力学框架，可有效模拟与欧姆浴的相互作用——也就是说，该热浴的谱密度随频率线性变化。在实际实现中，必须在对运动方程 (1) 进行积分之前预先生成随机力。噪声通常按照参考文献[55]介绍的方法实时生成（OTF）。简而言之，首先从均值为零、方差为一的正态分布中抽样，生成一段包含 N_{seg} 个时间步的白噪声信号。随后，将该信号与由公式 (3) 所定义功率谱密度的平方根导出的核函数进行卷积，从而得到频率特性正确的有色噪声（详细方法见参考文献[35] ）。随机力计算完成后，会在整个区间内持续施加，之后再为下一个区间生成新的噪声样本。力通过标准的恒温方法纳入动力学。在本研究中，我们采用 BAOAB 积分器[40] 实现量子热浴（QTB），因为该积分器具有扎实的理论基础、易于实现，并且已证实与量子热涨落兼容。

如正文所述，通过公式 4 偏离零的程度监测 ZPEL。在辅助量子热浴方法（ad-QTB）计算中，未观察到该条件出现明显违反和/或可观测量发生变化。因此未报告这些结果。

附录B：在分子经典模拟和量子热浴模拟中移除质心运动

使用量子热浴时，若移除质心平移和旋转，就必须适当调整进入量子涨落耗散关系的谱的计算方式。为更好地理解其中的原因，请考虑以下情况。在移除质心速度的平移分量时，每个时间步都根据以下方程修正各个 N原子的速度：

$$\tilde{\mathbf{v}}_i(t) = \mathbf{v}_i(t) - \frac{m_i}{M}\sum_{j=1}^{N}\mathbf{v}_j(t) \tag{B1}$$

其中，$M = \sum_{i=1}^{N} m_i$ 为系统的总质量。量子热浴模拟中计算得到的涨落耗散关系两侧分别为

$$C_{vF,i}(\omega) \tag{B2}$$
$$m_i\gamma_i(\omega)C_{vv,i}(\omega) \tag{B3}$$

其中，$C_{vF,\ i}$ 为速度-随机力相关函数，而$C_{vv,\ i}$ 为原子 i 的速度自相关函数。如果移除了质心平移分量，则使用修正后的速度 $\tilde{\mathbf{v}}_i(t)$计算速度自相关函数$C_{vv,\ i}(\omega)$。为保证涨落耗散关系的计算一致，也有必要以类似方式调整随机力。具体修改如下：

$$\tilde{\mathbf{F}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - \frac{m_i}{M}\sum_{j=1}^{N}\mathbf{F}_j(t) \tag{B4}$$

相反，如果希望去除整体旋转，则每个时间步都按照下式修改各个原子的角速度：

$$\tilde{\mathbf{v}}_i(t) = \mathbf{v}_i(t) - \boldsymbol{\omega}_{COM}(t)\times\mathbf{r}_i(t) \tag{B5}$$

其中，$\boldsymbol{\omega}_{COM}(t)$ 是系统质心在时间 t时的角速度。$\boldsymbol{\omega}_{COM}$ 可简单计算为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\omega}_{COM}(t) = \mathbf{I}^{-1}(t)\Big[&\sum_{i=1}^{N} m_i\,\mathbf{r}_i(t)\times\mathbf{v}_i(t)\\ &-\big(\mathbf{r}_{COM}(t)\times\mathbf{P}_{COM}(t)\big)\Big]\end{aligned} \tag{B6}$$

其中，$\mathbf{I}$ ($I_{kl} = \sum_{i=1}^{N} m_i(|\mathbf{r}_i|^2\delta_{kl} - r_{i,k}r_{i,l})$，其中 $k,l = x,y,z$ 为原子位置的笛卡尔分量）是系统的转动惯量张量，$\mathbf{r}_{COM}$ 是质心的位置，$\mathbf{P}_{COM}$ 是系统的总线性动量。从方括号中的总和里减去的项，是系统总角动量中完全由质心的平动产生的部分。必须去除该项，才能分离出系统整体运动中纯粹的转动部分。

在 BAOAB 格式中，B 步和 A 步都会守恒角动量（前提是计算得到的物理力足够准确）。因此，在 O 步更新速度后去除整体角动量。为使涨落耗散关系的计算保持一致，还必须以类似方式调整随机力。

这可通过以下修改实现：

$$\tilde{\mathbf{F}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - m_i(\mathbf{r}_i(t)\times\dot{\boldsymbol{\omega}}_{COM}(t)) \tag{B7}$$

其中，$\dot{\boldsymbol{\omega}}_{COM}(t)$ 是系统质心在时间 t 的角加速度。$\dot{\boldsymbol{\omega}}_{COM}(t)$ 根据作用于系统的力矩 τ 计算，该力矩由随机力产生：

$$\dot{\boldsymbol{\omega}}_{COM}(t) = \mathbf{I}^{-1}(t)\tau(t) \tag{B8}$$

$$\begin{aligned}&= \mathbf{I}^{-1}(t)\sum_{i=1}^{N}\Big[\mathbf{r}_i(t)\times\mathbf{F}_i(t)\\ &\qquad - \mathbf{r}_{COM}(t)\times\mathbf{F}_{COM}(t)\Big]\end{aligned} \tag{B9}$$

同样，方括号内的总和中被减去的项，是系统所受力矩中纯粹由质心平动产生的部分。必须去除这一部分，才能分离出系统所受随机力纯粹产生的力矩。

对随机力的这种修正与对速度的修正完全一致，即设置 $\boldsymbol{\omega}_{COM}(t) = \dot{\boldsymbol{\omega}}_{COM}(t)\times dt$。实际上，由于 QTB随机力是以长度为 N_{seg} 的片段生成的，因此这些修正会在每个片段结束时进行，恰好在计算用于涨落耗散关系的相关函数之前。

附录 C：若干其他水团簇的红外光谱

本节展示水团簇 H_3O^+ 、$H(H_2O)_4^+$ （反式-Zundel）、$H(H_2O)_4^+$ （顺式-Zundel）和 $H(H_2O)_4^+$ （环状）的红外光谱。为简洁起见，这些内容未在正文中讨论。红外光谱采用第 II 节所述的相同方法计算。为便于与现有的零温度 VSCF/VCI 和双谐波理论结果以及低温实验和从头算分子动力学数据进行比较，所有谱均在 20 K 下展示。

理论结果以及低温实验和从头算分子动力学数据。

1. 水合氢离子/质子化水单体（H_3O^+）

水合氢离子的红外光谱如图 8 所示。我们将其与 Kulig 等人[56]的研究进行比较；他们报告了 H_3O^+ 的实验和理论红外光谱。他们的（经典）理论光谱是在 $T = 50$K 下，采用从头算分子动力学、BLYP 泛函、双-ζ 价极化（DZVP）基组和 Goedecker-Teter-Hutter 赝势计算得到的。

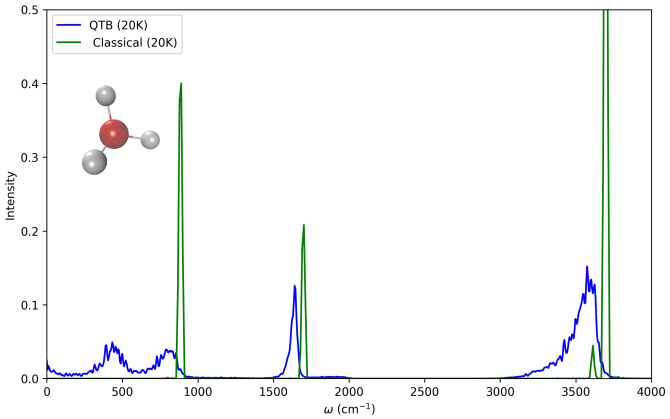


图 8：水合氢离子的红外光谱。经典结果以绿色显示，而通过量子热浴（QTB）得到的光谱以蓝色显示。

首先来看远红外区，我们注意到，QTB 结果（图 8）中清晰可见两个振动-反转带（($\nu_2(1^- \leftarrow 0^+)$ 和 $\nu_2(1^+ \leftarrow 0^+)$），其位置分别约为 820 cm^{-1}和 450 cm^{-1}。Kulig 等人 报告的实验结果，以及先前的实验和理论结果（见参考文献[57]），将这些谱带的中心位置确定在约 925 cm^{-1} 和 525 cm^{-1}。另一方面，Kulig 等人的从头算分子动力学结果未能预测出该区域内两个不同的谱带，而是显示出一个位于 813 cm^{-1} 的单一谱带（见参考文献[56]的补充信息图 S3）。这可能是由于他们忽略了核量子效应。事实上，鉴于 $\nu_2(1^- \leftarrow 0^+)$ 和 $\nu_2(1^+ \leftarrow 0^+)$ 模式源于水合氢离子的伞式反转运动，可以预期这些模式会受到核量子效应的显著影响，因为核量子效应即使在低温下也能促进隧穿。相反，要使这些模式在经典模拟中显现，温度必须足够高，以克服与反转运动相关的能垒。事实上，当温度升至 300 K 时，这些红外模式确实会出现在经典分子动力学光谱中。

实验预测，水合氢离子光谱中出现的下一个显著谱带位于约 1622 cm^{-1}处。我们的量子热浴结果预测位于 ~1640cm^{-1} 的谱带与这一实验值非常吻合。相反，我们发现，经典结果预测该谱带的中心更接近 ~1700 cm^{-1}，这表明核量子效应会使该谱带明显红移。实验结果中位于 ~3510 cm^{-1} 的谱带（对应于伸缩振动模式）也呈现出类似现象。我们的量子热浴结果预测该峰位于 ~3580 cm^{-1}，不过这一峰非常宽，范围从 ~3000cm $^{-1}$ 延伸至 ~3800 cm^{-1}，我们认为这是恒温器导致的展宽效应。另一方面，经典结果预测该区域的主峰位于 ~3700 cm^{-1}，这再次表明，纳入核量子效应对于准确预测该谱带的位置至关重要。

2. 顺式宗德尔离子和反式宗德尔离子构象中的 $H(H_2O)_4^+$

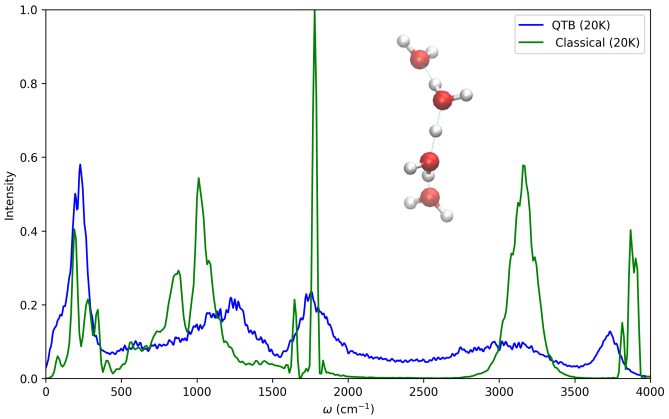


图 9：温度为 20 K 时 $H(H_2O)_4^+$ 的顺式-宗德尔离子构象的红外光谱。经典结果以绿色显示，而通过量子热浴获得的光谱以蓝色显示。

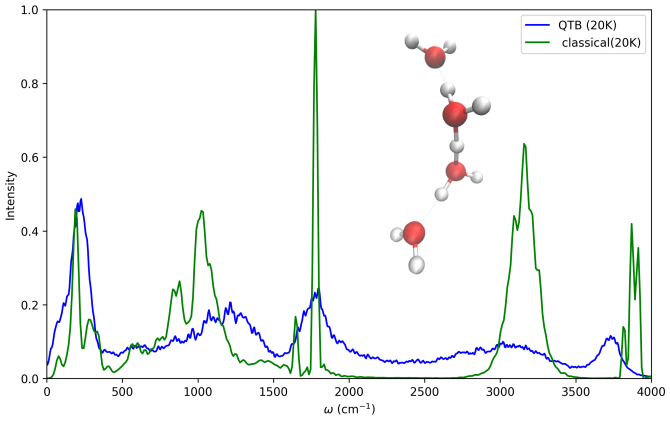


图 10：温度为 20 K 时 $H(H_2O)_4^+$ 的反式-Zundel 构象的红外光谱。经典结果以绿色显示，而通过量子热浴获得的光谱以蓝色显示。

文献中很少报道 $H(H_2O)_4^+$ 的顺式-和 反式-Zundel 构象的红外光谱。这显然是因为，与正文讨论的 Eigen 构象相比（见第 III D 节），$H(H_2O)_4^+$ 的这些构象在能量上较不稳定。然而，研究这些构象（以及下文将讨论的环状构象）对于厘清这些构象对 $H(H_2O)_4^+$ 总谱的贡献非常重要。正如 Kulig 等人所指出的，如果不考虑这些构象的贡献，就无法解释 $H(H_2O)_4^+$ 低频区的许多光谱特征。因此，我们在图 9 和图 10 中分别展示了 $H(H_2O)_4^+$ 的顺式-和 反式-Zundel 构象的计算谱。

不出所料，顺式-曾德尔和反式-曾德尔构象的光谱都呈现出许多与第 III B 节讨论的 $H_5O_2^+$ （曾德尔）离子光谱相同的特征。事实上，正如 Yu 等人在文献[6], 中所指出的，曾德尔异构体光谱中的主导谱带位于 1000 cm^{-1}，源于异构体中共享质子的伸缩运动。我们发现，经典结果也预测在~1000 cm^{-1}处有一条谱带。然而，我们的 QTB 光谱显示，该峰明显蓝移至 ~1250 cm^{-1}。这与我们此前对曾德尔离子的观察结果一致（见第 III B 节）。

3. $H(H_2O)_4^+$ （环状构象）

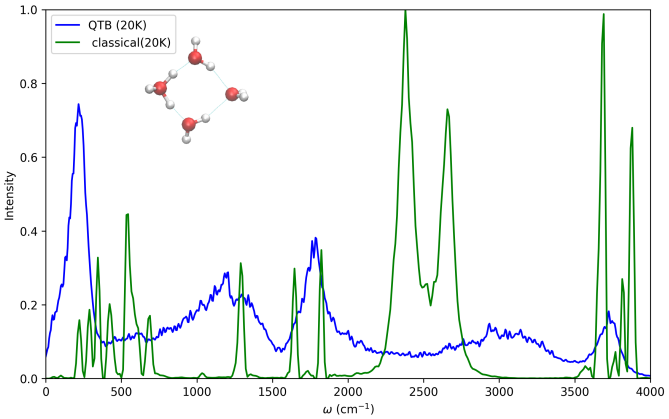


图 11：温度为 20 K 时 $H(H_2O)_4^+$ 环状构象的红外光谱。经典结果以绿色显示，而通过量子热浴获得的光谱以蓝色显示。

我们在图 11 中给出了 $H(H_2O)_4^+$ 环状构象的计算红外光谱。正如 Yu等人所指出的，环状构象可以视为一个与 $H_7O_3^+$ 团簇形成氢键结合的水分子，从而形成环状结构。因此，预计环状异构体的光谱中会呈现这两种物种的许多特征。事实确实如此，$H(H_2O)_4^+$ 的环状构象光谱在约 1450、1750、2000 和 3660 cm^{-1} 处呈现谱带，这些谱带与 $H_7O_3^+$的相应谱带一致。这些谱带分别归因于水分子弯曲振动、水合氢离子弯曲振动、水合氢离子伸缩振动和水合氢离子的 OH伸缩振动。除了这些谱带外，这些作者进行的振动自洽场/振动组态相互作用计算还预测，在连接上述谱带的频率范围内存在若干强度较弱的特征。观察 QTB 光谱（图 11 中的蓝色曲线）可知，这些特征似乎正是最终光谱中宽谱带的成因，其峰值中心约位于 1150 cm^{-1}、1750 cm^{-1}、3000 cm^{-1} 和 3750 cm^{-1}。由于 QTB 恒温器造成的谱线展宽，这些特征往往会合并成这些宽谱带。

附录 D：计时

作为展示QTB和adQTB方法计算效率的示例，我们在表I中给出了所研究的8种不同水团簇分别采用三种不同方法（经典分子动力学、QTB和adQTB）时每个分子动力学步的平均耗时，以及在标准高性能计算硬件上运行24小时实际时间所能达到的分子动力学轨迹总长度估计值

。adQTB的数据列出于此是为了完整起见，尽管如前文所述，本文所展示的谱并不需要使用该方法。模拟在Intel(R) Xeon(R) Platinum 8360Y CPU @ 2.40GHz的单个核心上进行。平均耗时基于整个1ns轨迹长度计算，所执行的步数为 10^7。系统规模的扩展大致呈线性关系；通常，QTB和adQTB每个分子动力学步所需的实际时间与经典分子动力学大致相同。因此，QTB是将核量子效应纳入更大分子系统的一种可行方法，有助于实现进行长时间模拟所需的计算，从而积累足够的统计数据，以准确分辨红外光谱。

表 I：采用三种不同方法（经典分子动力学、量子热浴和自适应量子热浴）计算所考虑的八种不同水团簇时，每个分子动力学步的平均耗时。最后一列表示在单核 Intel(R) Xeon(R) Platinum 8360Y CPU @ 2.40GHz 上，每天可模拟的分子动力学轨迹时长（纳秒）。

分子名称	方法	平均耗时 每步（秒）	每天纳秒数
H_2O	经典	0.000116	86.207
H_2O	QTB	0.000115	86.957
H_2O	自适应量子热浴	0.000107	93.458
H_3O^+	经典	0.000142	70.423
H_3O^+	QTB	0.000146	68.493
H_3O^+	自适应量子热浴	0.000143	69.930
$H(H_2O)_2^+$	经典	0.000317	31.549
$H(H_2O)_2^+$	QTB	0.000322	31.055
$H(H_2O)_2^+$	自适应量子热浴	0.000316	31.646
$H(H_2O)_3^+$	经典	0.000546	18.315
$H(H_2O)_3^+$	QTB	0.000568	17.609
$H(H_2O)_3^+$	自适应量子热浴	0.000549	18.221
$H(H_2O)_4^+$ (艾根)	经典	0.000962	10.398
$H(H_2O)_4^+$ (艾根)	QTB	0.000776	12.890
$H(H_2O)_4^+$ (艾根)	自适应量子热浴	0.000852	11.737
$H(H_2O)_4^+$(*trans*-zundel)	经典	0.000807	12.384
$H(H_2O)_4^+$(*trans*-祖德尔)	量子热浴	0.000848	11.789
$H(H_2O)_4^+$(*trans*-zundel)	自适应量子热浴	0.000850	11.765
$H(H_2O)_4^+$ (*cis*-尊德尔)	经典	0.002526	3.956
$H(H_2O)_4^+$ (*cis*-zundel)	QTB	0.002931	3.409
$H(H_2O)_4^+$ (*cis*-祖德尔)	自适应量子热浴	0.002941	3.400
$H(H_2O)_4^+$ (环状)	经典	0.000587	17.012
$H(H_2O)_4^+$ (环状)	QTB	0.000852	11.737
$H(H_2O)_4^+$ (环状)	自适应量子热浴	0.002258	4.428