

专题: 极端条件原子分子动力学

基于神经网络和动力学模拟方法研究高温
 N_2-O_2 态-态碰撞振动激发和解离过程*郭昌敏¹⁾ 张红²⁾ 程新路^{1)†}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (四川大学物理学院, 成都 610065)

(2025 年 4 月 23 日收到; 2025 年 5 月 23 日收到修改稿)

散射截面和反应速率系数是阐明分子气体态-态碰撞传能机制的重要参数, 也是进行非平衡气体动力学建模的重要依据. 本文采用动力学模拟中的准经典轨迹方法 (QCT) 计算了 90 个不同初始振动态组合的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程, 详细讨论了各个振动激发、解离反应通道的贡献和演变趋势. 研究发现: O_2 和 N_2 在振动-振动能量交换 (VV) 通道的贡献比较接近, 振动-平动跃迁 (VT) 通道主要以 O_2 为主; 总解离截面主要来自 O_2 单解离通道, 交换解离其次, N_2 单解离和双解离通道的贡献相对较小. 基于 QCT 数据集, 训练了性能良好的神经网络模型 (相关系数 R 值达到 0.99), 可用于预测 $N_2 + O_2$ 态-态碰撞的总解离截面. 和仅采用动力学模拟方法相比, 计算成本降低了约 91.94%. 在 5000—30000 K 高温范围内, 给出了 VV/VT 速率系数的解析表达式.

关键词: 态-态反应速率系数, 振动激发, 碰撞解离, 神经网络模型

PACS: 34.50.-s, 34.50.Ez, 34.80.Ht

DOI: 10.7498/aps.74.20250533

CSTR: 32037.14.aps.74.20250533

1 引言

高超声速飞行器周围的流场温度可达 20000 K 以上, 流场气体各组分之间互相碰撞发生振动激发、解离、电离等一系列复杂动力学和化学反应过程, 对飞行器的受力和热性能均产生重要影响^[1-4]. 高温环境下, 气体组分的诸多弛豫过程、化学反应的相互耦合使得整个流体处于强烈的热化学非平衡状态, 为动力学建模带来巨大挑战. 其中, 能量的振动自由度会显著影响分子相互作用及其产生的物理性质, 在非弹性碰撞传能、解离和交换等反应过程中起主要作用^[5-7]. 因此, 开展高温非平衡流场气体的态-态碰撞传能研究十分必要, 其研究结

果对于高温流场的诊断以及推动飞行器技术领域不断进步具有重要意义.

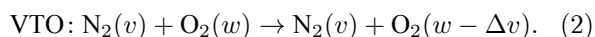
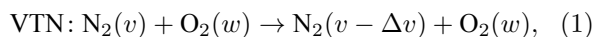
由于地面实验的操作困难和成本问题, 动力学模拟在高温气体动力学研究领域起着至关重要的作用. 其中, 态-态方法 (state-to-state method, STS) 基于原子、分子层面研究各组分气体不同能态间的碰撞、反应规律, 克服了传统模型经验性假设的局限性, 已经被广泛应用于等离子体、大气燃烧和非平衡气体数值模拟研究中^[8,9]. 态-态模型中, 求解各组分气体能级数密度的方程组需要列出所有振-转能级跃迁和解离/交换反应过程的速率系数, 因此该模型的准确性强烈依赖于态-态反应速率系数的准确性和完善性. 近年来, 国内外学者一直致力于通过先进的光谱技术和量子力学模拟^[10-13], 以

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0508503) 资助的课题.

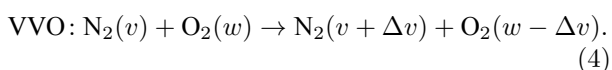
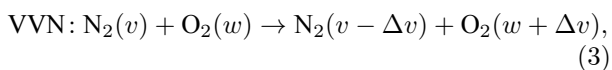
† 通信作者. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

更高的精度揭示高温非平衡气体碰撞的振动传能机制, 尤其是地球大气层的主要成分氮、氧体系的态-态碰撞过程^[14-17]. 相比同种分子气体之间的碰撞 (例如 $\text{N}_2\text{-N}_2$, $\text{O}_2\text{-O}_2$), $\text{N}_2\text{-O}_2$ 的基本碰撞过程要复杂很多, 包含以下 6 种主要的振动激发和解离反应通道 ($\Delta v > 0$):

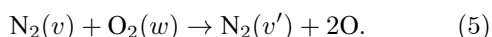
1) 非弹性振动-平动 (VT) 跃迁: 包含 N_2 分子的振动退激发 (VTN) 和 O_2 分子的振动退激发 (VTO) 两种情形:



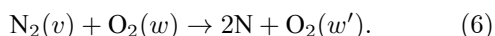
2) 非弹性振动-振动 (VV) 跃迁: 包含振动能量从 N_2 分子传递到 O_2 分子 (VVN) 和振动能量从 O_2 分子传递到 N_2 分子 (VVO) 两种情形:



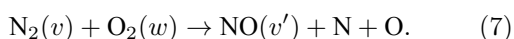
3) 单个 O_2 解离反应:



4) 单个 N_2 解离反应:



5) 产生一个 NO 分子的交换-解离反应:



6) 双解离反应:



这里 v 和 w 分别为 N_2 和 O_2 的初始振动量子数, 标注上标符号的 (如 v' , w') 表示碰撞后产物分子的振动能级. 在非弹性碰撞 VV/VT 过程中, 如 (1) 式—(4) 式所示, Δv 表示碰撞前后分子跃迁的振动量子数, $\Delta v = 1$ 时一般称作单量子跃迁 (single-quantum transition), $\Delta v = 2, 3$ 时一般称作多量子跃迁 (multi-quantum transition).

根据 N_2O_2 体系的电子基态从头算势能面^[18] 可知, N_2 分子约有 9181 个振-转态 ($v_{\max} = 54$), O_2 分子约有 2950 个振-转态 ($w_{\max} = 36$), 因此 $\text{N}_2(v, j)\text{-O}_2(w, n)$ 碰撞需要考虑约 3×10^8 个不同的态-态过程, 采用动力学模拟逐一计算是难以实现的. 以往的研究结果大多局限于两个相同激发态

($v = w$) 或一个基态与一个激发态组合 ($v = 0$ 或 $w = 0$) 的碰撞过程^[19-22], 关于一般形式 ($v \neq w \neq 0$) 碰撞过程中振动激发和解离反应传能机制的研究较为匮乏. 以 VV 跃迁为例, 较早的量子计算^[23] 和半经典计算^[24] 聚焦于 (1, 0|0, 1) 和 (0, v |1, $v - 1$) 这两个单量子跃迁过程; 近期的研究中也仅讨论了相同的跃迁过程或给出更高温度范围 8000—20000 K 的结果^[21,25,20].

随着人工智能的快速发展, 机器学习技术已被用于高温气体碰撞传能研究工作中. 基于准经典轨迹方法 (quasi-classical trajectory, QCT) 获得的有限数据集, 通过训练神经网络预测模型 (neural network model, NN) 来填补未计算区域的数据空白, 保证精确度的同时, 可以大大提高传统动力学方法的计算效率. 例如, Koner 等^[26] 利用 NN 模型预测了 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}(^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{O}(^3\text{P})$ 过程的态-态交换反应截面, 相关系数 R 值可达到 0.99; Chen 等^[27] 利用高斯过程回归模型有效预测了 $\text{CO}(v) + \text{CO}(v)$ 碰撞的振动非弹性 VV 跃迁截面. Hong 等^[28] 采用 NN 模型获得了 $\text{N}_2(v) + \text{H}_2(0) \rightarrow \text{N}_2(v - \Delta v) + \text{H}_2(0)$ ($\Delta v = 1, 2, 3$) 过程完整的 VT 速率系数数据集; Gu 等^[29] 和 Huang 等^[30] 以及 Guo 等^[31] 采用训练的 NN 模型分别预测了 $\text{N}_2 + \text{N}$ 、 $\text{O}_2 + \text{N}$ 体系的指定态碰撞解离截面^[29,30] 和 $\text{N}_2(v_1) + \text{N}_2(v_2)$ 体系的非弹性 VV/VT 反应截面^[31], 相关系数 R 值均达到 0.99. 相比于原子-分子碰撞体系, NN 模型在分子-分子碰撞体系中的应用还相对较少. 这是因为, 不同初始振动能级参与的态-态碰撞过程中, 非弹性 VV/VT 跃迁和解离/交换反应的传能机制及相互之间的耦合作用可能是不同的. 因此, 不同反应过程的 NN 预测模型构建可能依赖于不同的动力学输入特征和训练数据集, 这需要系统地研究每个反应通道的贡献以及动力学参量随不同能量自由度的演变趋势.

本文采用 QCT 计算与 NN 模型相结合的方法, 系统地研究 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 碰撞的非弹性振动-振动 VV 跃迁、振动-平动 VT 跃迁和各种解离反应过程. 结构如下: 第 2 节介绍了 QCT 计算细节和神经网络模型; 第 3 节依次讨论了非弹性 VV/VT 反应截面和反应速率系数、各个解离通道的反应截面以及预测指定态碰撞总解离截面的神经网络模型; 第 4 节进行总结.

2 理论计算方法

2.1 准经典轨迹方法

准经典轨迹方法 (QCT)^[32,33] 是在 Born-Oppenheimer 近似条件下, 采用量子力学方法描述分子的初末振-转状态, 利用经典力学方法处理分子的碰撞轨迹, 通过求解哈密顿运动方程得到势能面上各原子核的运动轨迹, 根据大量轨迹模拟的统计分析结果, 计算得到反应体系的一系列动力学信息. 本文的所有轨迹计算均采用 VENUS96 化学反应动力学程序^[34] 完成. 每条轨迹的初始化空间相位角和分子核间距由 Monte-Carlo 近似统计平均方法随机采样确定, 碰撞参数 b 采用表达式 $b = \xi^{1/2} b_{\max}$ 采样确定, 其中 ξ 为 0—1 之间的随机数, $b_{\max}$ 为最大碰撞参数. 运行批量轨迹进行收敛性测试发现, 将 $b_{\max}$ 设置为 6 Å 足以对所有反应过程进行有效研究. 产物分子的振动能级使用 Einstein-Brillouin-Keller (EBK) 半经典近似^[35] 确定, 结果四舍五入为整数. 初始平动能量为 E_t 的态-态碰撞过程中, 反应事件 i 发生的概率由以下公式进行计算:

$$P_i(E_t) \approx N_i / N_{\text{total}}, \quad (9)$$

其中反应事件 $i \in \{\text{VTN}, \text{VTO}, \text{VVN}, \text{VVO}, \text{O}_2 \text{ 单解离}, \text{N}_2 \text{ 单解离}, \text{交换解离}, \text{双解离}\}$; N_i 指反应事件 i 发生的轨迹数; N_{total} 指模拟运行的总轨迹数. 反应事件 i 的散射截面 σ 表示为

$$\sigma_i(E_t) \approx \pi b_{\max}^2 (N_i / N_{\text{total}}). \quad (10)$$

由于蒙特卡罗抽样导致反应截面的统计误差表示为

$$\Delta \sigma_i(E_t) = \sigma_i(E_t) \sqrt{\frac{N_{\text{total}} - N_i}{N_{\text{total}} N_i}}. \quad (11)$$

在平动温度 T 下的反应速率系数表示为

$$k_i(T) = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_i(E_t) \times \exp \left(-\frac{E_t}{k_B T} \right) E_t dE_t, \quad (12)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, μ 为体系的约化质量, T 是与相对平动能量 E_t 对应的平动温度 (单位为 K). 在所有的 QCT 计算中, 两个初始转动能级设置为基态, 即: $\text{N}_2(v, j=0) + \text{O}_2(w, m=0)$. 分子质心之间的初始和最终距离都设置为 15 Å. 为了保证

能量和角动量守恒, 经过一系列试验, 时间步长设定为 0.05 fs. 反应截面对应的初始平动能范围为 0.2—10 eV, 反应速率系数对应的初始平动温度范围为 5000—30000 K. 每次模拟运行 10^5 条轨迹, 累计运行约 10^8 条轨迹.

本文的研究采用 Truhlar 等构建的高精度 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 电子基态从头算势能面^[18] (potential energy surface, PES). 该 PES 是基于多组态完全活性空间二阶微扰理论、增强相关一致极化三重 zeta 基组计算以及外部相关性修正获得能量数据点, 然后采用置换不变多项式拟合多体相互作用得到的. 除了非弹性碰撞过程, 该 PES 还可以描述 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 碰撞过程中所有可能的解离和重组通道, 多次被用于研究高能振-转能量传递和碰撞诱导解离过程^[19,36-38,14]. 为了验证该 PES 的准确性, 首先计算了 VT 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ 和 VV 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ 的速率系数结果与先前的研究^[25,39] 进行对比, 如图 1 所示. 由图 1 可以发现, 在 3000 K 以上的温度范围内 VV 和 VT 跃迁结果都与先前的理论结果符合较好, 尤其是与 Garcia 等^[25] 采用半经典方法在经验势能面上获得的结果 (紫色符号) 基本一致. 以上结果一方面表明采用的 PES 能够准确地描述高温区域的长程和短程相互作用, 可用于高温碰撞传能过程的研究; 另一方面也验证了本文动力学计算的可靠性.

2.2 神经网络模型

神经网络是机器学习中一种常见的运算模型, 通过模拟人脑神经网络, 由大量的神经元节点 (隐藏层) 相互连接而成, 可以准确学习输入层和输出层之间的复杂相关关系. 基于 QCT 计算的解离截面数据集, 我们采用反向传播神经网络^[40] (back propagation, BP) 对 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 碰撞体系的解离过程进行了有效预测, 模型包含 1 个输入层、1 个输出层和 4 个隐藏层. 态-态碰撞诱导的解离过程由 5 个输入特征进行描述: 1) 相对平动能 E_t ; 2) 初始振动态 v 和 w ; 3) 初始态的振-转能量 $E_{\text{int}1}$ 和 $E_{\text{int}2}$. 输出层是指定振动态的总解离截面 σ , 隐藏层神经元数量为 (40, 10, 4, 4). 训练之前, 输入层和输出层需要先进行归一化转换:

$$x_{\text{rescaled}} = a + \frac{(b-a)(x-x_{\min})}{x_{\max}-x_{\min}}, \quad (13)$$

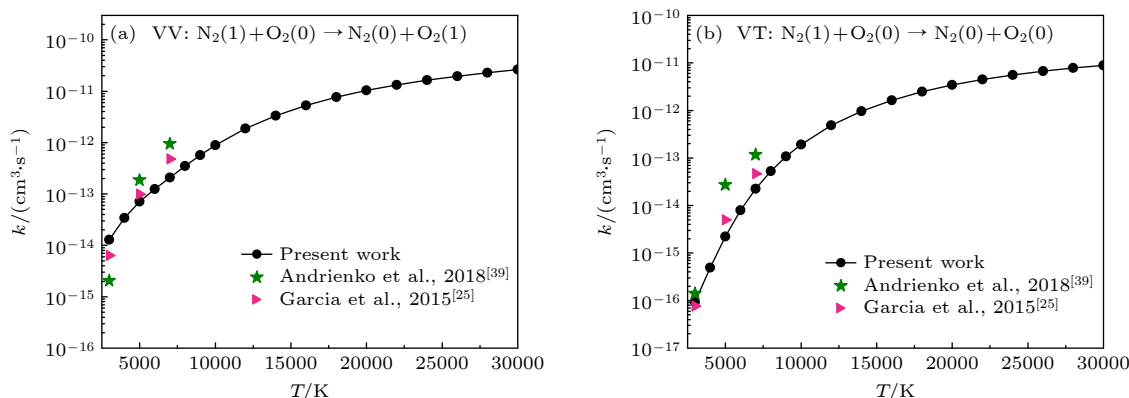


图1 VV 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ (a) 和 VT 过程 $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ (b) 的速率系数作为平动温度的函数: 我们的计算结果 (黑色实线) 与已报道的理论数据^[25,39] 对比

Fig. 1. Rate coefficients for the VV process $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ (a) and VT process $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ (b) as a function of translational temperature: comparison between our calculated results (in solid black line) and reported theoretical data^[25,39].

表1 QCT 数据集包含的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程
Table 1. $N_2(v) + O_2(w)$ collision processes contained in the QCT dataset.

Group	$N_2(v)$	$O_2(w)$	E_t (eV)
1	{0, 5, 10, 21, 30}	{0, 1, 3, 7, 10, 15, 21, 25, 30}	{0.2, 0.6, 1, 2,
2	{0, 1, 3, 7, 10, 15, 21, 25, 30, 35}	{0, 5, 10, 21, 30}	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10}

其中 a 和 b 设置为 -1 和 1 , x 和 x_{rescaled} 分别为输入变量和归一化变量, x_{max} 和 x_{min} 分别是变量的最大值和最小值. 选取正切 sigmod 函数 $\text{sig}(x) = (1 + e^{-x})^{-1}$ 作为激活函数. 选取均方误差 (mean squared error, MSE) 作为损失函数:

$$\ell = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y'_i)^2, \quad (14)$$

其中 n 为样本数, Y 为 QCT 值, Y'_i 为 NN 预测值. 使用 Levenberg-Marquardt 算法来优化权重和偏差矩阵的值^[41]. 为保证训练结果的准确性和效率, 设置均方误差为 10^{-6} , 最大迭代次数为 10^3 . 训练之前, 需要准备一系列 QCT 数据作为神经网络的训练集 (80%) 和测试集 (20%). 为了保证数据集具有代表性和覆盖性, 分别对两批初始振动量子数组合进行了 QCT 计算, 如表 1 所列. 不考虑重复的情况下, 两批次共包含 90 个 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程, 约占指定态组合过程总数的 8.06% 左右 ($v_{\text{max}} = 35$, $w_{\text{max}} = 30$). 经过计算, 获得的数据集由 1104 个 $\{E_t, v, w, E_{\text{int1}}, E_{\text{int2}}, \sigma\}$ 数据点组成.

3 结果与讨论

3.1 非弹性 VV/VT 反应截面和速率系数

$N_2(v)$ 和 $O_2(w)$ 的振动-转动能级分布和解离

能阈值不同, 振动跃迁过程的性质理论上也会有所不同. 因此, 对于任意初始振-转态组合的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞, 应分别讨论 N_2 分子和 O_2 分子的振动能量传递过程, 包含 VVN, VVO, VTN 和 VTO, 如 (1) 式—(4) 式所示.

图 2 给出了 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VVN 和 VVO 单量子跃迁截面随初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图. 为了更加直观地对比 VVN 和 VVO 的贡献大小, 同一组碰撞过程的截面等值线图采用相同的刻度尺. 由图 2 可以发现, 三个碰撞过程中 VVN 和 VVO 反应截面随平动能量和初始能级的变化趋势都非常相似, VVO 的贡献略大一些. $N_2(v) + O_2(10)$ 碰撞中, 指定平动能量下 VVN 和 VVO 跃迁截面都随着碰撞伙伴初始振动态 (v) 的增加而不断增加, 然后趋于稳定. 对于给定 $N_2(v)$, 随着平动能量的增加, VVN 和 VVO 跃迁截面均有先增加后下降的趋势. $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 碰撞中, VV 截面对于伙伴分子的初始振动态 (v) 有复杂的依赖性, 尤其是低能碰撞区域. 例如在 $N_2(v) + O_2(21)$ 碰撞中的低能碰撞区域 ($E_t < 1$ eV), VVN 和 VVO 均在 $v = 5$ 和 $v = 20$ 附近取得两个极大值, 在 $v = 15$ 和 $v = 30$ 附近取得两个极小值.

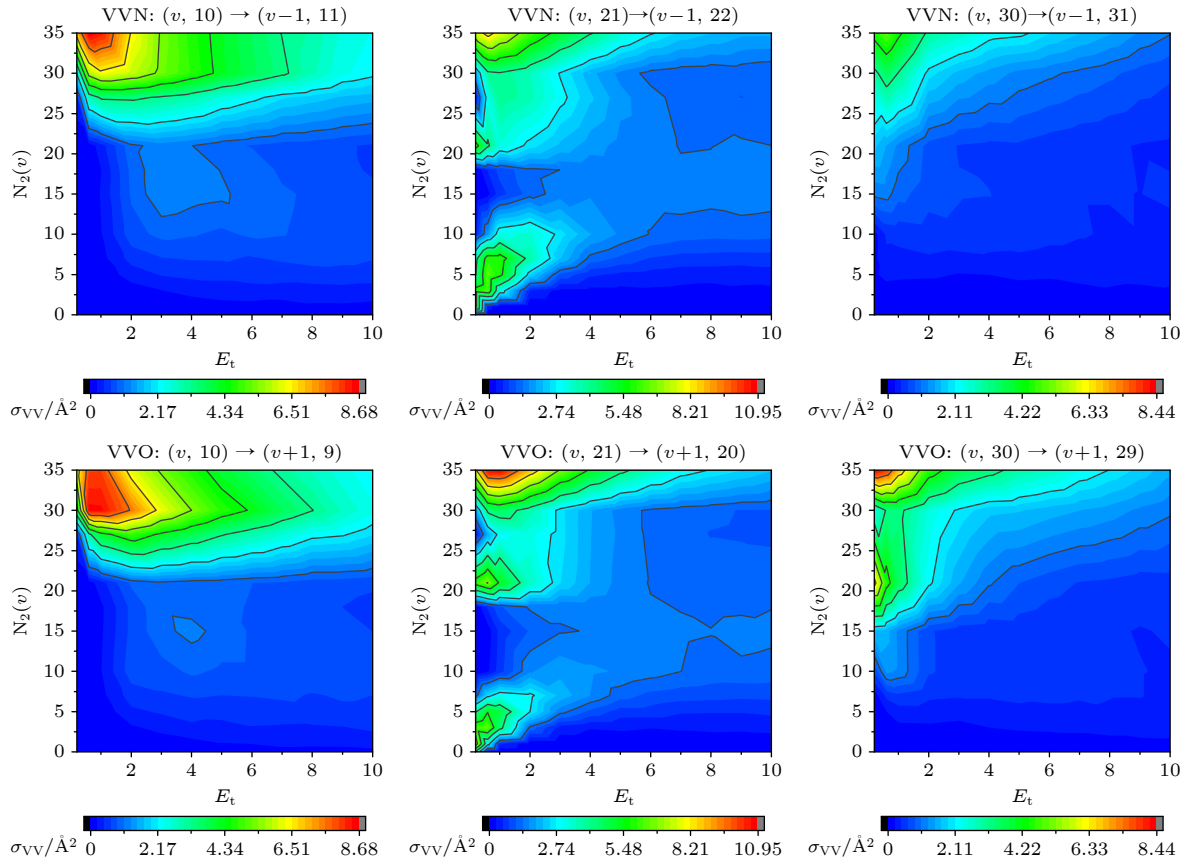


图2 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VVN 和 VVO 单量子跃迁截面随初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 2. Contour map of VVN and VVO single-quantum transition cross sections with the initial energy level (v) and initial translational energy (E_t) of $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ and $N_2(v) + O_2(30)$ processes.

图3给出了 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VTN 和 VTO 单量子跃迁截面随初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图。为了更加直观地对比 VTN 和 VTO 的贡献大小, 同一组碰撞过程的截面等值线图采用相同的刻度尺。三个碰撞过程中 VTO 的贡献都远大于 VTN 的贡献, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VTN 的贡献基本可以忽略不计。这是因为 O_2 在相邻振动能级之间的能量间距比 N_2 小, 从而更快发生振动激发。与 VVO 跃迁相比, VTO 跃迁对平动能的敏感性更高: 随着平动能的增加, $VTO_{(w=10)}$ 逐渐增加, $VTO_{(w=21)}$ 逐渐减小, $VTO_{(w=30)}$ 先减小然后增加。初始振动态处于低激发态的 O_2 与低能态 N_2 ($0 \leq v \leq 20$) 碰撞时, VVO 截面值明显小于 VTO; 与高能态 N_2 ($20 < v \leq 35$) 碰撞时 VVO 反应截面明显大于 VTO 跃迁。然而, 处于高激发态的 $O_2(30)$ 与 N_2 ($0 < v \leq 30$) 碰撞时, 在整个平动能范围内 ($0 < E_t \leq$

10 eV), VTO 跃迁的贡献显著大于 VVO 跃迁。这一现象是由于两个分子的解离能量阈值和能级分布不同, 不同激发态之间的碰撞过程中 VV 跃迁事件可能会受到不同反应通道的抑制, 例如交换、解离通道或者具有更小能量差的非对称多量子共振过程。

从 VV 和 VT 截面的等值线图发现, O_2 与不同 $N_2(v)$ 分子碰撞过程中, 单量子 VV 和 VT 跃迁的贡献是不同的。图4显示了6组 $N_2 + O_2$ 碰撞中单量子、多量子 VVO 和 VTO 反应速率系数在 5000—30000 K 范围内的温度依赖性。对于振动激发态 $O_2(w=10, 30)$, 分别考虑三组碰撞伙伴: (a), (b) 振动基态 N_2 分子 ($v=0$); (c), (d) 中间的振动激发态 N_2 分子 ($v=15$); (e), (f) 高振动激发态 N_2 分子 ($v=35$)。随着温度的增加, $O_2(w)-N_2(v=0)$ 和 $O_2(w)-N_2(v=15)$ 碰撞中单量子和多量子 VVO 和 VTO 都逐渐增加; $O_2(w)-N_2(v=35)$ 碰撞中, VTO 速率系数逐渐增大, VVO 跃迁受温度

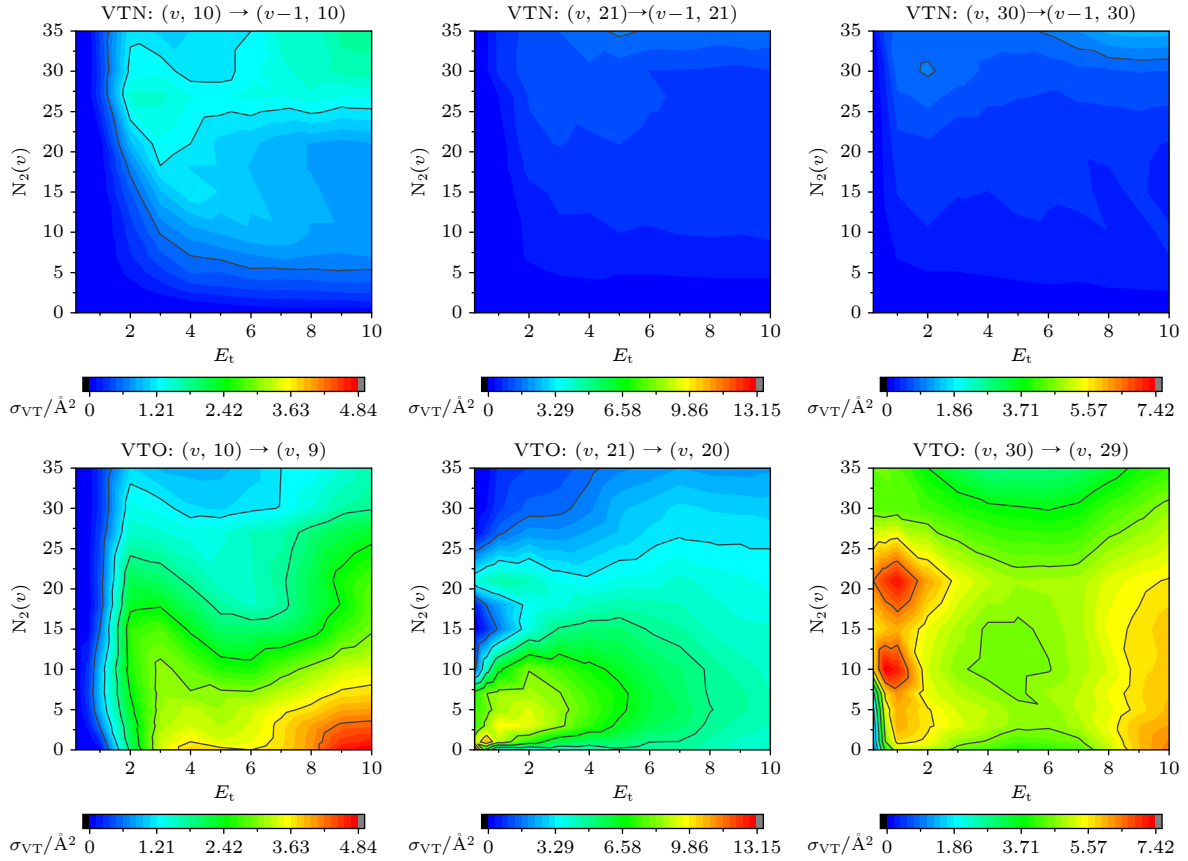


图3 $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ 和 $N_2(v) + O_2(30)$ 过程中 VTN 和 VTO 单量子跃迁截面随 N_2 初始能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 3. Contour map of VTN and VTO single-quantum transition cross sections with the initial energy level (v) and initial translational energy (E_t) of $N_2(v) + O_2(10)$, $N_2(v) + O_2(21)$ and $N_2(v) + O_2(30)$ processes.

变化影响不大. 这是因为解离反应通道通常会消耗高能态分子, 一定程度上会抑制高能态 VV 跃迁事件^[36,42]. 与基态分子 $N_2(v=0)$ 碰撞时, 单量子和多量子 VTO 通道的贡献远远大于 VVO, 随着 N_2 能级的增大, VTO 速率系数逐渐减小, VVO 速率系数逐渐增大. 如图 4(f), 在两个高激发态碰撞中单量子和多量子 VVO 和 VTO 速率系数结果都比较接近, 尤其是在高温 20000 K 以上. 总的来说, 对于指定 $N_2(v)$ 分子, 伙伴 $O_2(w)$ 的振动能级越高, 振动能量传递效率越高, 反之亦然成立. 不同于先前研究的 N_2-N_2 体系^[31], 由于异种分子的能级结构不同, N_2-O_2 碰撞过程中 VV 和 VT 跃迁随振-转能级的演变趋势比较复杂, 不能表述为与初始振动能级间距相关.

为了便于在动力学建模中的调用, VV 和 VT 速率系数可以拟合为 Arrhenius 形式:

$$k(T) = AT^n \exp(-B/T), \quad (15)$$

其中 A , n , B 为拟合参数; 平动温度 T 的范围为 5000—

30000 K. 部分过程的拟合参数见附录中表 A1, 均方误差 (MSE) 最小数量级为 10^{-27} .

3.2 各个解离通道的反应截面

N_2-O_2 碰撞过程中发生的解离反应包括: O_2 单解离、 N_2 单解离、生成一个 NO 分子的交换解离和双解离反应, 如 (5) 式—(8) 式所示, 总解离截面由以下公式计算获得

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{total-dissoc}} = & \sigma_{N_2\text{-dissoc}} + \sigma_{O_2\text{-dissoc}} + \sigma_{\text{exchange-dissoc}} \\ & + 2\sigma_{\text{double-dissoc}}. \end{aligned} \quad (16)$$

图 5 和图 6 分别展示了各个解离通道的反应截面随初始平动能 (E_t) 和 N_2 初始能级 (v)、 O_2 初始能级 (w) 的等值线图. 双解离通道因截面数值较小未在图中单独列出, 其贡献被包含在总解离截面中. 为了更加直观地观测到每个解离通道在总解离截面中的贡献, 同一组碰撞过程的截面等值线图采用相同的刻度尺. 由于 O_2 分子的解离能小于 N_2 分子 (5.21 eV vs. 9.90 eV), 在所有碰撞中 O_2 单

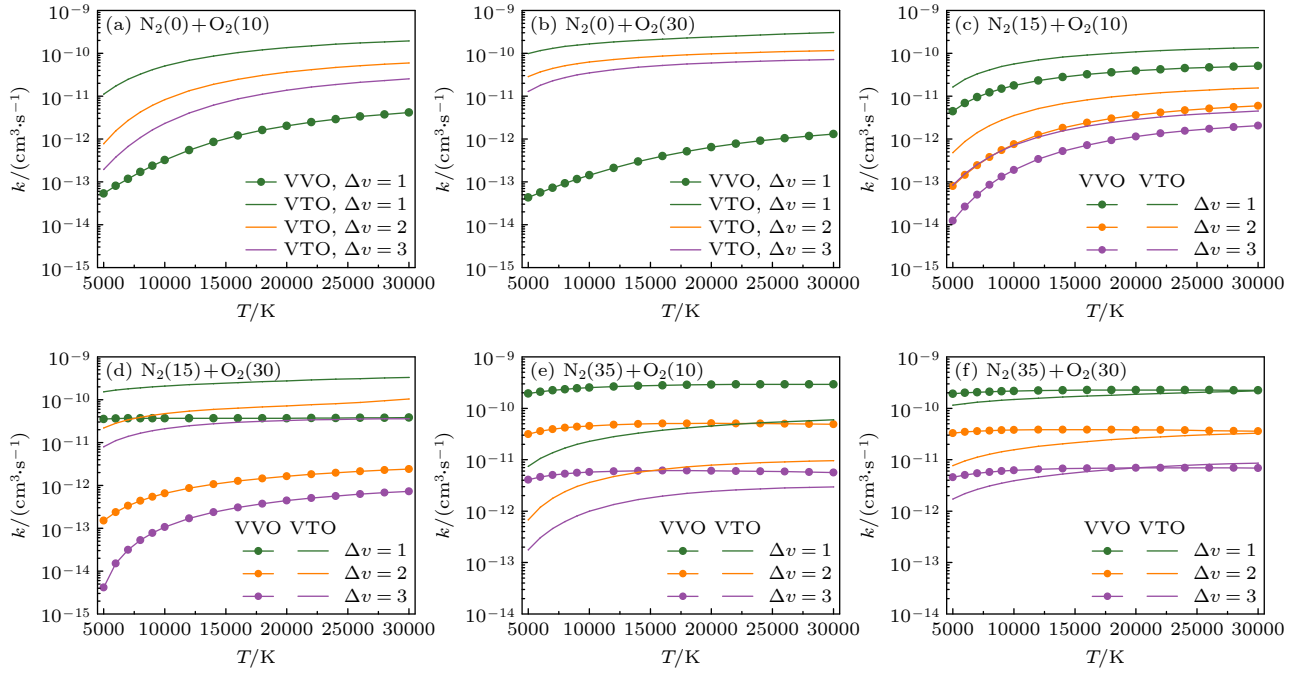

 图 4 不同 $N_2(v)$ - $O_2(w)$ 碰撞过程中单量子和多量子 VVO 和 VTO 速率系数的温度依赖性

Fig. 4. Temperature dependence of single- and multi-quantum VVO and VTO rate coefficients during different $N_2(v)$ - $O_2(w)$ collisions.

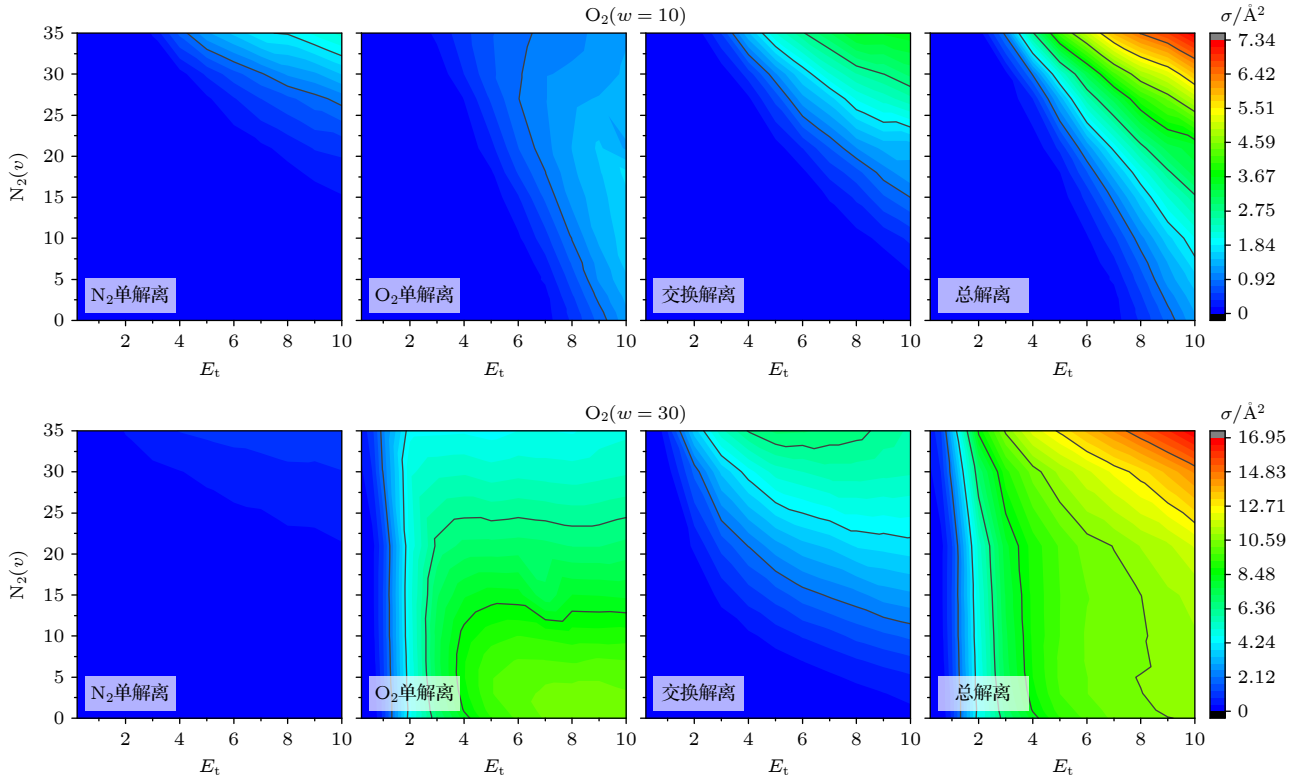

 图 5 各个解离通道的反应截面随 N_2 初始振动能级 (v) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 5. Contour map of reaction cross sections of each dissociation channel with N_2 initial vibrational energy level (v) and initial translational energy (E_t).

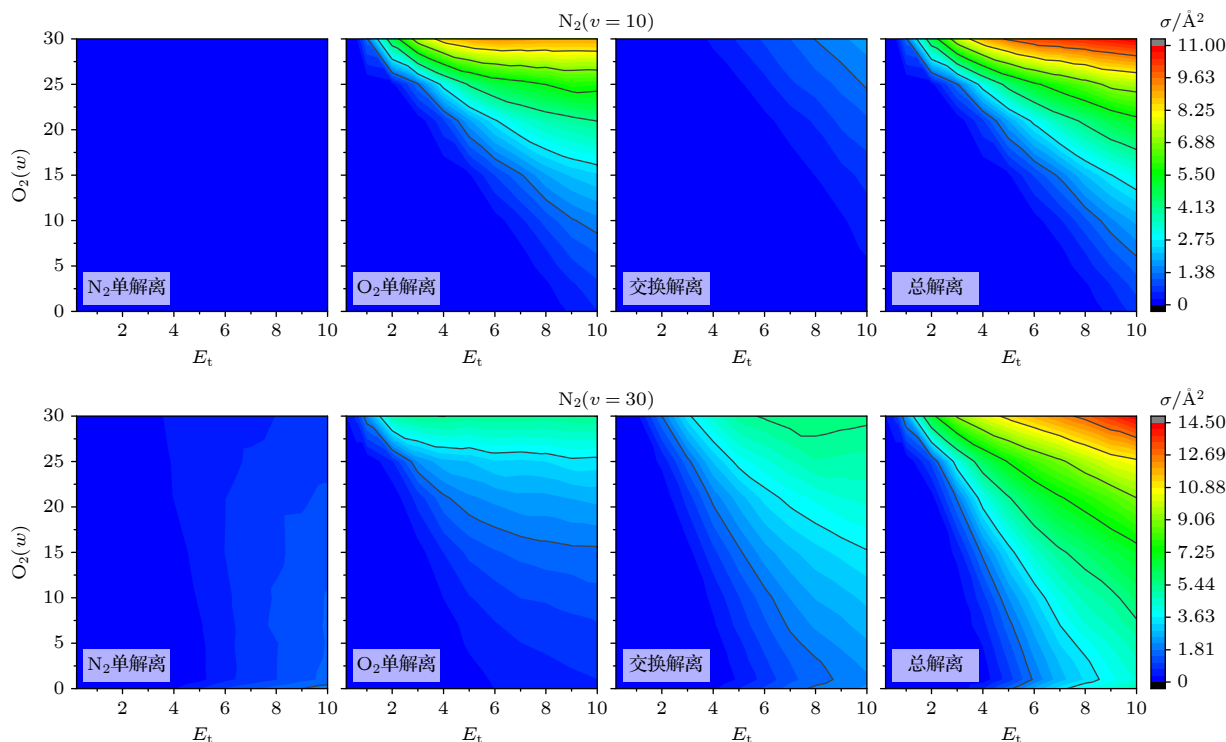


图 6 各个解离通道的反应截面随 O_2 初始振动能级 (w) 和初始平动能 (E_t) 的等值线图

Fig. 6. Contour map of reaction cross sections of each dissociation channel with O_2 initial vibrational energy level (w) and initial translational energy (E_t).

解离通道的贡献明显大于 N_2 单解离通道. 图 5 中, 随着 N_2 振动能级 (v) 的增加, O_2 单解离截面的变化较小; 图 6 中, 随着 O_2 振动能级 (w) 的增加, O_2 单解离截面增大. 这说明, N_2 - O_2 碰撞中的 O_2 单解离截面主要由 O_2 初始振动能级决定, 受伙伴分子 N_2 振动能级变化的影响较小. 此外, 单解离和交换解离反应所需的平动能阈值都会随着初始振动能级的增大而减小, 解离反应截面会随着平动能的增大而逐渐增大, 然后趋于稳定. 随着两个振动能级和平动能的增加, 当总能量达到交换解离和双解离反应的能量阈值之后, 单解离事件一定程度上会受到抑制, 其贡献可能小于交换解离通道. 总的来说, 不论单个解离通道的贡献如何变化, 总的解离反应截面始终随着振动能级和平动能的增加而不断增加, 直至趋于稳定.

3.3 NN-totaldiss 模型

研究发现, 随着平动能和初始振动能级的变化, 单解离和交换解离通道可能会受到促进或抑制, 总解离截面始终保持单调增加. 基于这种单调性质和 QCT 计算获得的总解离截面数据集, 我们构建了 NN-totaldiss 神经网络模型, 可以直接

预测 N_2 - O_2 指定态碰撞诱导的总解离反应截面. 解离事件的发生依赖于总能量是否达到所需的解离能阈值, 因此选取以下动力学参量作为描述指定态解离过程的输入特征: 初始平动能 E_t 、两个分子的初始振-转能量 ($E_{\text{int}1}$, $E_{\text{int}2}$) 以及初始振动能级 (v , w).

如图 7 所示, NN-totaldiss 模型训练集和测试集的相关系数 R 值均达到了 0.99, MSE 值约为 0.0145 和 0.0582, 绝大多数预测值和 QCT 计算值的相对误差都在 0.2 Å^2 内, 表明了 NN-totaldiss 模型的可靠性和准确性. 图 8 给出了利用 NN-totaldiss 模型预测的总解离截面随初始平动能 (E_t) 和 O_2 初始量子数 (w)、 N_2 初始量子数 (v) 变化的等值线图. 由图 8 可以发现, 随着平动能和两个初始量子数的变化, NN-totaldiss 模型的预测值与 QCT 结果在数值和趋势上都符合非常好. 这说明 NN-totaldiss 模型准确再现了总解离截面随着平动能和 N_2 , O_2 初始量子数变化的演变趋势. 由于模拟轨迹的数量限制和蒙特卡罗方法引起的采样误差, 在预测某些数值接近于 0 的截面时可能存在一些数值误差. 总体而言, NN-totaldiss 模型可用于预测 N_2 - O_2 体系态-态碰撞的总解离截面.

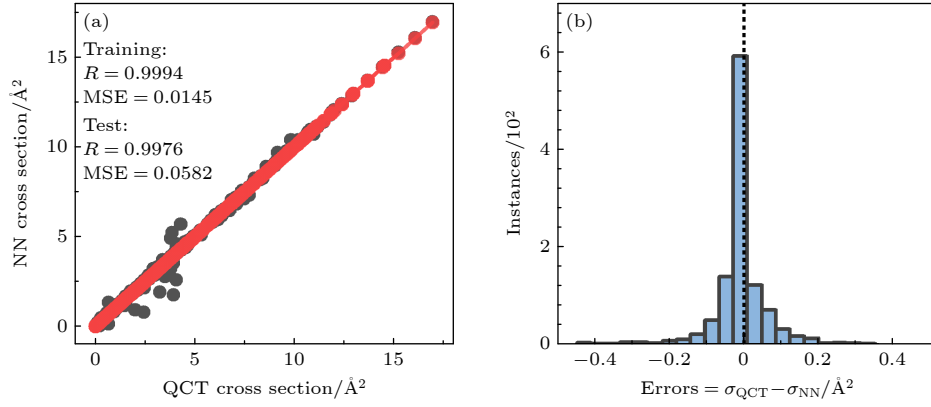


图 7 (a) NN-totdiss 模型预测值和 QCT 原始值对比; (b) NN 预测值与原始 QCT 数据之间的误差直方图, 虚线表示误差为零
Fig. 7. (a) Comparison of NN-totdiss predicted data and the raw QCT data; (b) error histogram between the predicted values and the raw QCT data. The black dash line indicates zero error.

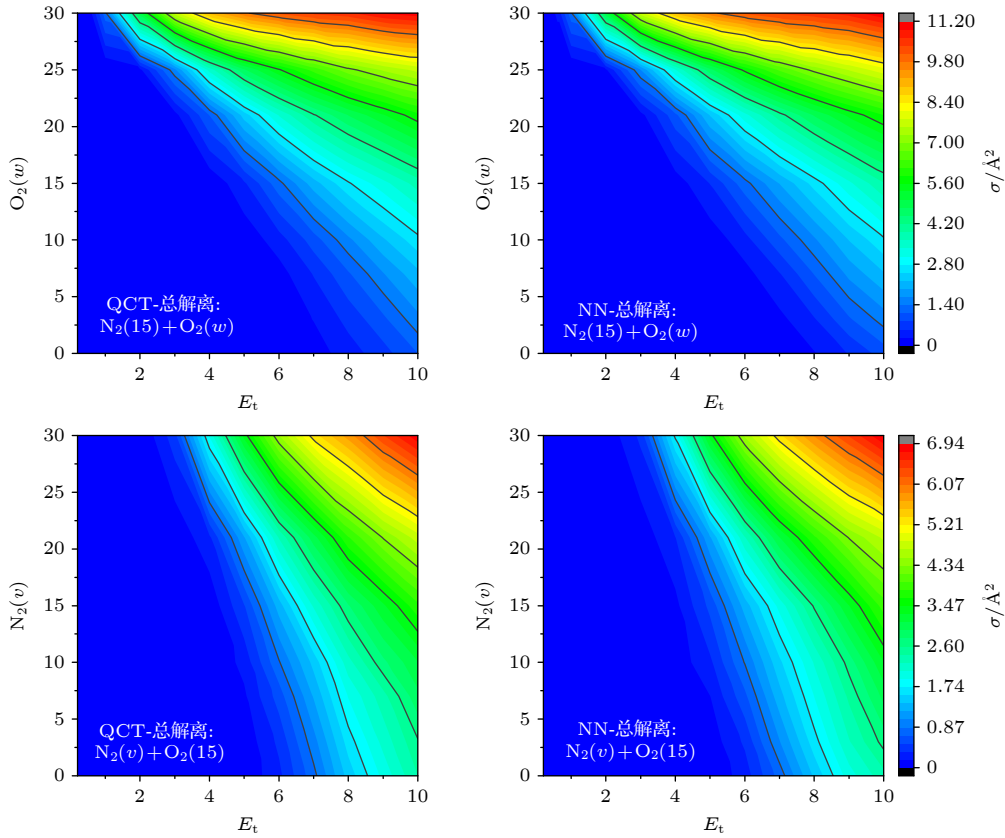


图 8 QCT 计算的 (左) 和 NN-totdiss 模型预测的 (右) 总解离截面随初始平动能 (E_t) 以及 O_2 和 N_2 初始振动能级的等值线图
Fig. 8. Contour map of QCT calculated (left) and NN-totdiss predicted (right) total dissociation cross sections with initial translational energy (E_t) and the initial vibrational levels of O_2 and N_2 .

为了便于在动力学建模中调用, 获得的总解离截面数据按以下解析表达式^[43]进行拟合:

$$\sigma_{\text{total-dissoc}} = 10^{a/E_t^2 + b/E_t + c}, \quad (17)$$

其中 a , b , c 为拟合参数; 初始平动能 E_t 范围为 0.2—10 eV. 部分过程的拟合参数见附录中表 A2, 均方根误差 (RMSE) 最小数量级为 10^{-4} .

4 结 论

本文采用准经典轨迹计算和神经网络模型相结合的方式对 N_2 - O_2 态-态碰撞传能过程进行了详细的动力学研究. 首先采用 QCT 计算了 90 个不同初始振动态组合的 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞过程, 系统地讨论了非弹性 VV/VT 跃迁、 N_2/O_2 单解离、

交换解离和双解离通道的贡献主次和反应截面变化趋势,并在 5000—30000 K 温度范围内讨论了单量子和多量子 VV/VT 反应速率系数的温度依赖性. 研究发现: 1) 两个分子发生近共振 VV 跃迁时退激发的概率相差较小, O_2 发生 VT 跃迁的概率要明显大于 N_2 ; 2) O_2 单解离通道是解离反应的主要通道, N_2 - O_2 交换解离通道其次, N_2 单解离和双解离的贡献相对较小; 3) 随着振动能量和平动能量的增加, 总解离截面呈单调增加趋势. 基于 QCT 计算的总解离截面数据集, 训练了性能良好的 NN-totaldiss 模型 (相关系数 $R \approx 0.99$), 可以

准确地预测指定态 $N_2(v) + O_2(w)$ 碰撞诱导的总解离截面. 相比传统的 QCT 计算, 神经网络模型的结合使得计算成本降低了约 91.94%. 这一研究, 不仅为其他分子-分子体系的碰撞传能过程研究提供了新思路, 也为非热平衡动力学模型的合理优化提供了参考.

附录A VV/VT 反应速率系数的 Arrhenius 拟合参数表和总解离截面的拟合参数表

表 A1 VV/VT 反应速率系数 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$) 的 Arrhenius 拟合参数表 (A , n , B). MSE 是均方误差 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), 温度范围为 5000—30000 K

Table A1. Arrhenius fitting parameters (A , n , B) for VV/VT reaction rate coefficient (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$). MSE is the mean square error (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), and the temperature range is 5000–30000 K.

$N_2(v) + O_2(w) \rightarrow N_2(v') + O_2(w')$	A	n	B	MSE
(0, 10) $\rightarrow$ (1, 9)	4.10×10^{-10}	-2.91×10^{-1}	4.81×10^4	4.27×10^{-26}
(0, 10) $\rightarrow$ (0, 9)	2.44×10^{-10}	4.28×10^{-2}	2.01×10^4	7.67×10^{-22}
(0, 10) $\rightarrow$ (0, 8)	3.33×10^{-10}	-6.70×10^{-2}	3.10×10^4	3.04×10^{-23}
(0, 10) $\rightarrow$ (0, 7)	3.95×10^{-10}	-1.39×10^{-1}	3.96×10^4	2.66×10^{-24}
(0, 21) $\rightarrow$ (1, 20)	4.24×10^{-10}	-4.58×10^{-1}	-4.53×10^3	4.21×10^{-23}
(0, 21) $\rightarrow$ (0, 20)	3.50×10^{-10}	2.04×10^{-1}	2.78×10^3	7.96×10^{-21}
(0, 21) $\rightarrow$ (0, 19)	2.51×10^{-10}	-3.01×10^{-2}	1.94×10^4	2.32×10^{-22}
(0, 21) $\rightarrow$ (0, 18)	2.87×10^{-10}	-7.43×10^{-2}	2.46×10^4	5.62×10^{-23}
(0, 30) $\rightarrow$ (1, 29)	3.01×10^{-10}	-3.75×10^{-1}	4.79×10^4	6.99×10^{-27}
(0, 30) $\rightarrow$ (0, 29)	1.39×10^{-10}	9.46×10^{-2}	7.06×10^3	6.44×10^{-21}
(0, 30) $\rightarrow$ (0, 28)	1.49×10^{-10}	2.78×10^{-3}	9.00×10^3	9.18×10^{-22}
(0, 30) $\rightarrow$ (0, 27)	1.74×10^{-10}	-5.01×10^{-2}	1.14×10^4	2.99×10^{-22}
(15, 10) $\rightarrow$ (16, 9)	2.31×10^{-10}	-9.11×10^{-2}	1.73×10^4	8.85×10^{-23}
(15, 10) $\rightarrow$ (17, 8)	3.46×10^{-10}	-2.77×10^{-1}	3.64×10^4	2.77×10^{-25}
(15, 10) $\rightarrow$ (18, 7)	3.94×10^{-10}	-3.69×10^{-1}	4.36×10^4	1.97×10^{-26}
(15, 10) $\rightarrow$ (15, 9)	1.97×10^{-10}	5.51×10^{-3}	1.30×10^4	8.14×10^{-22}
(15, 10) $\rightarrow$ (15, 8)	2.78×10^{-10}	-1.96×10^{-1}	2.58×10^4	4.40×10^{-24}
(15, 10) $\rightarrow$ (15, 7)	3.17×10^{-10}	-3.04×10^{-1}	3.38×10^4	2.16×10^{-25}
(15, 21) $\rightarrow$ (16, 20)	1.79×10^{-10}	-2.61×10^{-2}	1.56×10^4	2.42×10^{-22}
(15, 21) $\rightarrow$ (17, 19)	2.69×10^{-10}	-3.02×10^{-1}	2.64×10^4	5.21×10^{-25}
(15, 21) $\rightarrow$ (18, 18)	3.12×10^{-10}	-3.82×10^{-1}	3.60×10^4	3.42×10^{-26}
(15, 21) $\rightarrow$ (15, 20)	1.96×10^{-10}	7.64×10^{-2}	1.35×10^4	2.82×10^{-21}
(15, 21) $\rightarrow$ (15, 19)	2.46×10^{-10}	-1.03×10^{-1}	2.19×10^4	3.80×10^{-23}
(15, 21) $\rightarrow$ (15, 18)	2.07×10^{-10}	-1.88×10^{-1}	2.49×10^4	3.33×10^{-24}
(15, 30) $\rightarrow$ (16, 29)	9.24×10^{-11}	-8.39×10^{-2}	1.39×10^3	3.39×10^{-22}
(15, 30) $\rightarrow$ (17, 28)	2.05×10^{-10}	-3.47×10^{-1}	2.70×10^4	1.23×10^{-25}
(15, 30) $\rightarrow$ (18, 27)	3.20×10^{-10}	-4.66×10^{-1}	3.90×10^4	4.67×10^{-27}
(15, 30) $\rightarrow$ (15, 29)	1.17×10^{-10}	1.13×10^{-1}	4.53×10^3	1.04×10^{-20}
(15, 30) $\rightarrow$ (15, 28)	1.57×10^{-10}	-1.67×10^{-2}	1.10×10^4	5.05×10^{-22}
(15, 30) $\rightarrow$ (15, 27)	5.12×10^{-10}	-2.19×10^{-1}	1.17×10^4	1.06×10^{-22}
(35, 10) $\rightarrow$ (36, 9)	5.68×10^{-10}	-5.32×10^{-2}	3.17×10^3	1.51×10^{-20}

表 A1 (续) VV/VT 反应速率系数 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$) 的 Arrhenius 拟合参数表 (A, n, B). MSE 是均方误差 (单位: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), 温度范围为 5000—30000 K

Table A1 (continued). Arrhenius fitting parameters (A, n, B) for VV/VT reaction rate coefficient (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$). MSE is the mean square error (unit: $k/(\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1})$), and the temperature range is 5000–30000 K.

$\text{N}_2(v) + \text{O}_2(w) \rightarrow \text{N}_2(v') + \text{O}_2(w')$	A	n	B	MSE
(35, 10) $\rightarrow$ (37, 8)	1.30×10^{-9}	-2.97×10^{-1}	6.01×10^3	4.83×10^{-22}
(35, 10) $\rightarrow$ (38, 7)	4.10×10^{-10}	-3.94×10^{-1}	6.35×10^3	7.64×10^{-24}
(35, 10) $\rightarrow$ (35, 9)	2.01×10^{-10}	-6.83×10^{-2}	1.58×10^4	1.33×10^{-22}
(35, 10) $\rightarrow$ (35, 8)	1.98×10^{-10}	-2.33×10^{-1}	1.85×10^4	3.73×10^{-24}
(35, 10) $\rightarrow$ (35, 7)	1.88×10^{-10}	-3.31×10^{-1}	2.17×10^4	3.19×10^{-25}
(35, 21) $\rightarrow$ (36, 20)	1.79×10^{-10}	-2.60×10^{-2}	1.56×10^4	2.42×10^{-22}
(35, 21) $\rightarrow$ (37, 19)	2.69×10^{-10}	-3.02×10^{-1}	2.64×10^4	5.21×10^{-25}
(35, 21) $\rightarrow$ (38, 18)	3.12×10^{-10}	-3.82×10^{-1}	3.60×10^4	3.4×10^{-26}
(35, 21) $\rightarrow$ (35, 20)	1.96×10^{-10}	7.64×10^{-2}	1.35×10^4	2.82×10^{-21}
(35, 21) $\rightarrow$ (35, 19)	2.46×10^{-10}	-1.03×10^{-1}	2.19×10^4	3.80×10^{-23}
(35, 21) $\rightarrow$ (35, 18)	2.07×10^{-10}	-1.88×10^{-1}	2.49×10^4	3.33×10^{-24}
(35, 30) $\rightarrow$ (36, 29)	5.99×10^{-10}	-8.87×10^{-2}	1.96×10^3	1.15×10^{-20}
(35, 30) $\rightarrow$ (37, 28)	4.54×10^{-10}	-2.35×10^{-1}	3.14×10^3	3.48×10^{-22}
(35, 30) $\rightarrow$ (38, 27)	9.69×10^{-11}	-2.38×10^{-1}	5.53×10^3	9.00×10^{-24}
(35, 30) $\rightarrow$ (35, 29)	6.49×10^{-11}	1.25×10^{-1}	3.21×10^3	5.24×10^{-21}
(35, 30) $\rightarrow$ (35, 28)	1.25×10^{-10}	-9.18×10^{-2}	1.26×10^4	6.00×10^{-23}
(35, 30) $\rightarrow$ (35, 27)	1.61×10^{-10}	-2.35×10^{-1}	1.59×10^4	3.84×10^{-24}

表 A2 总解离截面 (单位: $\text{\AA}^2$) 的拟合参数表 (a, b, c). 初始平动能 E_t 范围为 0.2—10 eV, RMSE 是均方根误差 (单位: $\text{\AA}^2$)
Table A2. Fitting parameters (a, b, c) of total dissociation cross-section (unit: $\text{\AA}^2$). The range of initial translational energy E_t is 0.2–10 eV, and RMSE is root mean square error (unit: $\text{\AA}^2$).

$\text{N}_2(v)$	$\text{O}_2(w)$	a	b	c	RMSE
0	1	1.98×10^1	-1.02×10^2	9.03×10^0	1.82×10^{-4}
0	3	1.13×10^1	-5.82×10^1	5.11×10^0	3.54×10^{-4}
0	5	8.29×10^0	-4.30×10^1	3.87×10^0	2.95×10^{-3}
0	7	6.43×10^0	-3.35×10^1	3.14×10^0	8.48×10^{-3}
0	10	-2.46×10^2	3.52×10^1	-9.70×10^{-1}	5.70×10^{-3}
0	15	-9.18×10^1	1.06×10^1	2.57×10^{-1}	8.02×10^{-3}
0	21	-2.04×10^1	2.24×10^{-1}	8.60×10^{-1}	3.37×10^{-2}
0	25	-5.67×10^0	-1.11×10^0	1.01×10^0	6.37×10^{-2}
0	30	-6.06×10^{-1}	-5.62×10^{-1}	1.10×10^0	1.30×10^{-1}
1	21	-2.03×10^1	3.57×10^{-1}	8.50×10^{-1}	2.33×10^{-2}
1	30	-7.54×10^{-1}	-4.60×10^{-1}	1.09×10^0	1.58×10^{-1}
3	15	-7.75×10^1	8.74×10^0	3.16×10^{-1}	1.44×10^{-2}
3	21	-2.10×10^1	1.02×10^0	7.94×10^{-1}	4.72×10^{-2}
3	30	-8.40×10^{-1}	-3.81×10^{-1}	1.09×10^0	1.73×10^{-1}
5	30	-8.07×10^{-1}	-3.74×10^{-1}	1.09×10^0	1.94×10^{-1}
5	0	8.27×10^0	-4.28×10^1	3.65×10^0	6.98×10^{-3}
5	1	8.21×10^0	-4.25×10^1	3.75×10^0	3.78×10^{-3}
5	3	7.21×10^0	-3.75×10^1	3.44×10^0	6.53×10^{-3}
5	7	-3.96×10^2	6.61×10^1	-2.62×10^0	1.60×10^{-3}
5	10	-2.83×10^2	4.83×10^1	-1.81×10^0	5.40×10^{-3}
5	15	-7.95×10^1	9.94×10^0	2.43×10^{-1}	2.80×10^{-2}

表 A2 (续) 总解离截面 (单位: $\text{\AA}^2$) 的拟合参数表 (a, b, c). 初始平动能 E_t 范围为 0.2—10 eV, RMSE 是均方根误差 (单位: $\text{\AA}^2$)
 Table A2 (continued). Fitting parameters (a, b, c) of total dissociation cross-section (unit: $\text{\AA}^2$). The range of initial translational energy E_t is 0.2–10 eV, and RMSE is root mean square error (unit: $\text{\AA}^2$).

$N_2(v)$	$O_2(w)$	a	b	c	RMSE
5	21	-1.95×10^1	8.26×10^{-1}	8.08×10^{-1}	3.42×10^{-2}
5	25	-6.46×10^0	-4.60×10^{-1}	9.66×10^{-1}	6.22×10^{-2}
7	15	-6.79×10^1	8.41×10^0	2.93×10^{-1}	2.57×10^{-2}
7	21	-1.85×10^1	6.82×10^{-1}	8.22×10^{-1}	3.75×10^{-2}
7	30	-7.52×10^1	-3.87×10^{-1}	1.09×10^0	2.02×10^{-1}
10	15	-6.21×10^1	7.99×10^0	3.14×10^{-1}	3.16×10^{-2}
10	21	-1.75×10^1	7.87×10^{-1}	8.16×10^{-1}	4.21×10^{-2}
10	30	-6.64×10^{-1}	-4.20×10^{-1}	1.09×10^0	2.00×10^{-1}
15	0	3.92×10^0	-2.04×10^1	2.03×10^0	1.68×10^{-2}
15	3	3.21×10^0	-1.68×10^1	1.83×10^0	4.68×10^{-2}
15	7	-1.97×10^2	3.56×10^1	-1.29×10^0	2.32×10^{-2}
15	10	-1.12×10^2	1.78×10^1	-2.20×10^{-1}	3.96×10^{-2}
15	15	-4.74×10^1	5.30×10^0	5.20×10^{-1}	3.20×10^{-2}
15	21	-1.20×10^1	-4.00×10^{-1}	9.19×10^{-1}	5.88×10^{-2}
15	25	-5.0×10^0	-5.65×10^{-1}	9.88×10^{-1}	3.51×10^{-2}
15	30	-6.92×10^{-1}	-3.97×10^{-1}	1.09×10^0	1.50×10^{-1}
18	21	-1.16×10^1	-2.55×10^{-1}	9.34×10^{-1}	5.33×10^{-2}
21	15	-3.44×10^1	4.04×10^0	6.22×10^{-1}	4.97×10^{-2}
21	0	-7.70×10^1	5.01×10^0	5.89×10^{-1}	1.06×10^{-2}
21	1	-7.61×10^1	5.57×10^0	5.54×10^{-1}	7.48×10^{-3}
21	3	-8.50×10^1	9.82×10^0	2.65×10^{-1}	1.68×10^{-2}
21	7	-6.54×10^1	7.75×10^0	3.69×10^{-1}	2.71×10^{-2}
21	10	-4.66×10^1	4.61×10^0	5.73×10^{-1}	1.65×10^{-2}
21	18	-1.81×10^1	8.87×10^{-1}	8.42×10^{-1}	6.70×10^{-2}
21	21	-1.09×10^1	8.07×10^{-2}	9.19×10^{-1}	5.56×10^{-2}
21	25	-3.91×10^0	-8.38×10^{-1}	1.04×10^0	6.94×10^{-2}
21	27	-2.07×10^0	-7.80×10^{-1}	1.07×10^0	6.97×10^{-2}
21	30	-4.61×10^{-1}	-5.58×10^{-1}	1.12×10^0	1.79×10^{-1}
27	21	-6.79×10^0	-4.70×10^{-1}	1.02×10^0	8.37×10^{-2}
30	15	-9.22×10^0	-3.68×10^{-1}	9.65×10^{-1}	1.25×10^{-1}
30	21	-4.34×10^0	-9.02×10^{-1}	1.08×10^0	1.40×10^{-1}
30	30	1.01×10^{-1}	-8.90×10^{-1}	1.23×10^0	3.85×10^{-1}
35	21	-2.49×10^0	-8.65×10^{-1}	1.13×10^0	1.79×10^{-1}
35	5	-1.15×10^1	5.75×10^{-1}	8.62×10^{-1}	5.73×10^{-2}
35	10	-8.09×10^0	-4.55×10^{-2}	9.44×10^{-1}	7.15×10^{-2}
35	30	1.06×10^{-1}	-8.47×10^{-1}	1.29×10^0	5.14×10^{-1}

参考文献

- [1] Wang Q Y, Cong K L, Liu L L, Lu H Z, Xu S J 2017 *Phys. Gases* **2** 46 (in Chinese) [王庆洋, 丛堃林, 刘丽丽, 陆宏志, 徐胜金 2017 *气体物理* **2** 46]
- [2] Lu D R, Chen Z Y, Guo X, Tian W S 2009 *Adv. Mech.* **39** 674 (in Chinese) [吕达仁, 陈泽宇, 郭霞, 田文寿 2009 *力学进展* **39** 674]
- [3] Dong W Z, Dling M S, Gao T S, Jiang T 2013 *Acta Aerodyn. Sin.* **31** 692 (in Chinese) [董维中, 丁明松, 高铁锁, 江涛 2013 *空气动力学学报* **31** 692]
- [4] Guo Y J, Zeng L, Zhang H Y, Dai G Y, Wang A L, Qiu B, Zhou S G, Liu X 2017 *Acta Aerodyn. Sin.* **35** 496 (in Chinese) [国义军, 曾磊, 张昊元, 代光月, 王安龄, 邱波, 周述光, 刘骁 2017 *空气动力学学报* **35** 496]
- [5] Cacciatore M 1996 *Mol. Phys. Hypersonic Flows* **482** 21
- [6] Pavlov A V 2011 *Geomag. Aeron.* **51** 143
- [7] Treanor C E 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 532

- [8] Nagnibeda E, Papina K, Kunova O 2018 *AIP Conf. Proc.* **1** 060012
- [9] Laux C O, Pierrot L, Gessman R J 2012 *Chem. Phys.* **398** 46
- [10] Zhao X, Xu X, Xu H 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 231101
- [11] Hong Q, Bartolomei M, Pirani F, Sun Q, Coletti C 2025 *J. Chem. Phys.* **162** 114308
- [12] Feng D, Song Y, Wang Z, Yang L, Zhang Z, Yang Y 2025 *J. Chem. Phys.* **162** 114107
- [13] He D, Liu T, Li R, Hong Q, Li F, Sun Q, Si T, Luo X 2024 *J. Chem. Phys.* **161** 244302
- [14] Andrienko D, Boyd I D 2017 *55th AIAA Aerospace Sciences Meeting Grapevine Texas*, January 9-13, 2017 p2017-0659
- [15] Kurnosov A K, Napartovich A P, Shnyrev S L, Cacciatore M 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 045015
- [16] Esposito F, Garcia E, Laganà A 2017 *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 045005
- [17] Lino Da Silva M, Loureiro J, Guerra V 2012 *Chem. Phys. Lett.* **531** 28
- [18] Varga Z, Meana-Pañeda R, Song G, Paukku Y, Truhlar D G 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 024310
- [19] Garcia E, Verdasco J E, Laganà A 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 6445
- [20] Andrienko D A, Boyd I D 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 084309
- [21] Garcia E, Pirani F, Laganà A, Martí C 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 11206
- [22] Garcia E, Laganà A, Pirani F, Bartolomei M, Cacciatore M, Kurnosov A 2016 *J. Phys. Chem. A* **120** 5208
- [23] Billing G D, Jolicard G 1982 *Chem. Phys.* **65** 323
- [24] Billing G D 1994 *Chem. Phys.* **179** 463
- [25] Garcia E, Kurnosov A, Laganà A, Pirani F, Bartolomei M, Cacciatore M 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 1476
- [26] Koner D, Unke O T, Boe K, Bemish R J, Meuwly M 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 211101
- [27] Chen J, Li J, Bowman J M, Guo H 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 054310
- [28] Hong Q, Storch L, Bartolomei M, Pirani F, Sun Q, Coletti C 2023 *Eur. Phys. J. D* **77** 128
- [29] Gu K M, Zhang H, Cheng X L 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 244302
- [30] Huang X, Gu K M, Guo C M, Cheng X L 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 29475
- [31] Guo C M, Zhang H, Cheng X L 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 5435
- [32] Bernstein R B, Bederson B 1980 *Phys. Today* **33** 79
- [33] Fernández-Ramos A, Miller J A, Klippenstein S J, Truhlar D G 2006 *Chem. Rev.* **106** 4518
- [34] Hu X, Hase W L, Pirraglia T 1991 *J. Comput. Chem.* **12** 1014
- [35] Gutzwiller M C 1990 *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Berlin: Springer)
- [36] Chaudhry R S, Bender J D, Valentini P, Schwartzentruber T E, Candler G V 2016 *46th AIAA Thermophysics Conference Washington*, June 13–17, 2016 p4319
- [37] Mankodi T K, Bhandarkar U V, Myong R S 2020 *Phys. Fluids* **32** 036102
- [38] Andrienko D, Boyd I D 2017 *47th AIAA Thermophysics Conference Denver, Colorado*, June 5–9, 2017 p3163
- [39] Andrienko D, Boyd I D 2018 *J. Thermophys. Heat Transfer* **32** 904
- [40] Rumelhart D E, Hintont G E, Williams R J 1986 *Nature* **323** 533
- [41] Moré J J 1978 *Numerical Analysis* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag) p105
- [42] Chaudhry R S, Candler G V 2019 *AIAA Scitech Forum San Diego, California*, January 7–11, 2019 p2019-0789
- [43] Mankodi T K, Bhandarkar U V, Puranik B P 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 144305

SPECIAL TOPIC—Dynamics of atoms and molecules at extremes

Vibrational excitation and dissociation processes in high-temperature N₂-O₂ state-to-state collisions based on neural network and dynamic simulation^{*}

GUO Changmin¹⁾ ZHANG Hong²⁾ CHENG Xinlu^{1)†}

¹⁾ (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

²⁾ (College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 23 April 2025; revised manuscript received 23 May 2025)

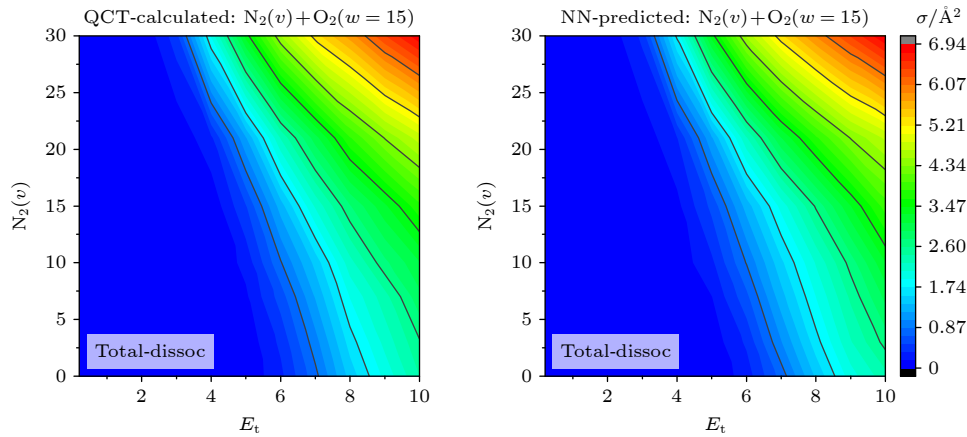
Abstract

The scattering cross-sections and reaction rate coefficients are crucial parameters for elucidating the energy transfer mechanism of state-to-state collisions between molecular gases and also serve as a fundamental basis for

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2024YFF0508503).

[†] Corresponding author. E-mail: chengxl@scu.edu.cn

modeling the non-equilibrium flow field. However, the database of kinetic processes related to nitrogen shock flows is still being developed. In this work, a detailed kinetic study of the $\text{N}_2 + \text{O}_2$ collision is carried out by combining the quasi-classical trajectory method (QCT) and neural network model (NN). Firstly, QCT is used to calculate 90 $\text{N}_2(v) + \text{O}_2(w)$ processes with various initial vibrational states (v, w) , and the contributions of all vibrational excitation and dissociation reaction channels are discussed. The following conclusions are drawn: 1) The contributions of the vibration-vibration (VV) energy exchange channel of O_2 and N_2 are similar, while the vibration-translational (VT) transition mainly occurs on O_2 ; 2) The total dissociation cross-section primarily results from the O_2 single-dissociation channel, followed by the exchange-dissociation channel, with relatively minor contributions from the N_2 single- and double-dissociation channels. Then, based on the QCT dataset, a high-performance NN model (R -value of 0.99) is trained to predict the total dissociation cross-section caused by $\text{N}_2(v) + \text{O}_2(w)$ collisions. Compared with the method that only uses QCT, the method that jointly uses OCT and NN model can achieve an approximately 91.94% reduction in computational cost. Finally, to facilitate use in kinetic modeling, Arrhenius-type fits for the VV/VT rate coefficients are provided over the temperature range of 5000–30000 K, and an exponential form related to the translational energy E_t is used to fit the total dissociation cross-section.



Keywords: state-to-state reaction rate coefficient, vibration relaxation, collision dissociation, neural network model

PACS: 34.50.-s, 34.50.Ez, 34.80.Ht

DOI: [10.7498/aps.74.20250533](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250533)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250533](https://arxiv.org/abs/32037.14)

基于神经网络和动力学模拟方法研究高温 N_2-O_2 态-态碰撞振动激发和解离过程

郭昌敏 张红 程新路

Vibrational excitation and dissociation processes in high-temperature N_2-O_2 state-to-state collisions based on neural network and dynamic simulation

GUO Changmin ZHANG Hong CHENG Xinlu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 153401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250533

CSTR: 32037.14.aps.74.20250533

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250533>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$F+CHD_3 \rightarrow HF+CD_3$ 反应 C—H 伸缩振动激发的量子动力学研究

Quantum dynamics study of C—H stretching vibrational excitation in the $F+CHD_3 \rightarrow HF+CD_3$ reaction

物理学报. 2024, 73(9): 098201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231832>

量子混合态的两种神经网络表示

Two types of neural network representations of quantum mixed states

物理学报. 2023, 72(11): 110301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221905>

基于MLP神经网络优化改进的BW模型

Improved BW model based on MLP neural network optimization

物理学报. 2025, 74(1): 012101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241201>

基于物理信息神经网络的绝热捷径动力学分析

Dynamic analysis of shortcut to adiabaticity based on physical information neural network

物理学报. 2025, 74(11): 114204 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250147>

基于BP神经网络模型时钟同步误差补偿算法

Clock synchronization error compensation algorithm based on BP neural network model

物理学报. 2021, 70(11): 114203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201641>

光谱诊断中神经网络快速分析模型及外推方法

Rapid analysis model and extrapolation method of neural network in spectral diagnostic

物理学报. 2025, 74(7): 078901 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241739>