

# Application of Quasi-Stationary eRC Models for the Calculation of Non-Equilibrium Radiation of Shock Waves at Velocity about 10 km/s

Sergey T. Surzhikov

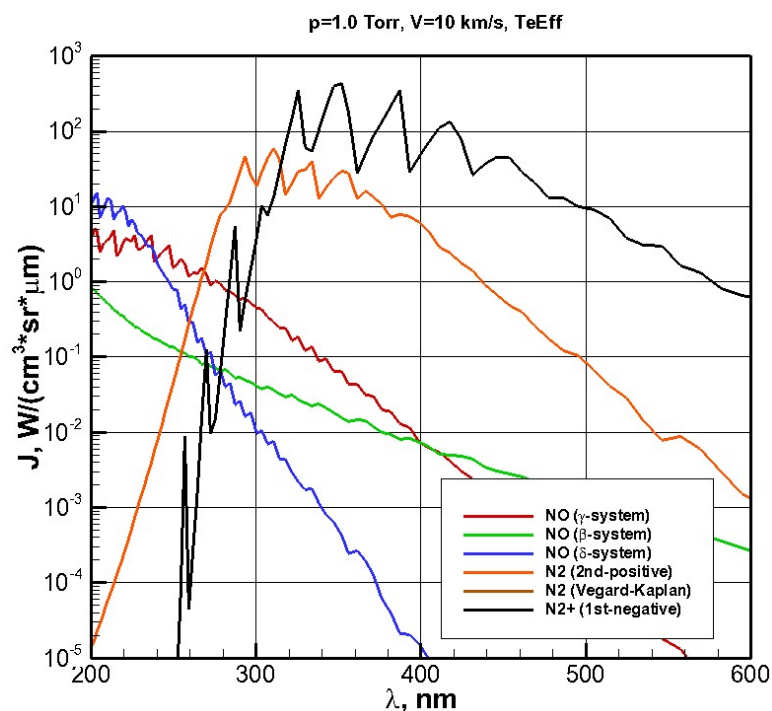
*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119526, Russia*

surg@ipmnet.ru

## Abstract

A computational electron-radiation-collision (eRC) model of physicochemical processes and radiation processes in strong shock waves in air at velocities of about 10 km/s is presented. The author's calculation model of the rates of electronic excitation of diatomic molecules in collisions with electrons and the lifetimes of excited states, based on the use of ab-initio data for the Einstein coefficients, is used. The electron temperature is predicted by solving the electron energy conservation equation. The calculated data are compared with experimental data for a shock wave in air at a speed of 10.8 km/s.

Keywords: shock waves at velocities of about 10 km/s, nonequilibrium radiation of strong shock waves, relaxation physicochemical kinetics behind the front of strong shock waves, radiative-collision models, experimental data on nonequilibrium radiation, models of excitation of electronic states of diatomic molecules upon collision with electrons.



Spectral intensity of radiation in separate electronic-vibrational bands at a shock wave velocity of 10 km/s and a pressure 1.0 Torr

УДК 537.525

# Применение квазистационарных eRC-моделей для расчета неравновесного излучения ударных волн при скорости порядка 10 км/с

С. Т. Суржиков

*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН,  
Россия, Москва, 119526, пр-т Вернадского, д. 101, корп. 1*

e-mail: surg@ipmnet.ru

## Аннотация

Представлена расчетная электронно-радиационно-столкновительная (eRC) модель физико-химических процессов и радиационных процессов в сильных ударных волнах в воздухе при скоростях порядка 10 км/с. Используется авторская расчетная модель скоростей электронного возбуждения двухатомных молекул при столкновениях с электронами и времени жизни возбужденных состояний, основанная на использовании *ab-initio* данных для коэффициентов Эйнштейна. Электронная температура предсказывается путем решения уравнения сохранения энергии электронов. Расчетные данные сравниваются с экспериментальными данными для ударной волны в воздухе при скорости 10.8 км/с.

Ключевые слова: ударные волны при скоростях порядка 10 км/с, неравновесное излучение сильных ударных волн, релаксационная физико-химическая кинетика за фронтом сильных ударных волн, радиационно-столкновительные модели, экспериментальные данные по неравновесному излучению, модели возбуждения электронных состояний двухатомных молекул при столкновении с электронами.

## 1. Введение

Задача о неравновесном излучении сильных ударных волн включает в себя необходимость проведения высокотехнологических экспериментов по регистрации коротко-протекающих физико-химических релаксационных процессов за фронтом ударных волн и создание расчетно-теоретических моделей, интерпретирующих полученные экспериментальные данные. Проведение указанных экспериментальных исследований требует высокого профессионализма групп экспериментаторов и оснащения экспериментальных установок совершенным оборудованием. До настоящего времени достоверные опытные данные получают лишь несколько исследовательских групп в мире. Реализация расчетно-теоретических моделей подразумевает решение газодинамической задачи о распространении фронта ударной волны, решение системы уравнений химической и физической кинетики химических превращений, диссоциации, ионизации газа за фронтом ударной волны, возбуждения внутренних степеней свободы молекулярных компонент набегающего газа, возбуждения электронных степеней свободы атомов и молекул, испускание теплового излучения при свободно-свободных, связанно-свободных и связанно-связанных квантовых переходах в возбужденных частицах. На этом этапе решения задачи возникает необходимость корректного предсказания заселенности возбужденных квантовых состояний атомов и молекул, что является принципиально коллективным (самосогласованным) процессом, протекающим на характерных временах нано- и пикосекунды. На временных интервалах в миллисекунды релаксационный процесс фактически завершается.

Базовые основы упомянутых научных направлений изложены в монографиях, широко используемых специалистами в области физической механики высокотемпературных газодинамических явлений [1–16], которая носит ярко выраженный междисциплинарный характер. Собственно, задача об излучении сильных ударных волн является лишь малой составной частью той совокупности связанных между собой задач, которые необходимо решить. Отдельный подкласс составляют задачи о неравновесном излучении, в которых приходится отказываться от сильно упрощающих предположений о термализации элементарных физико-химических процессов и распределений по внутренним энергетическим состояниям (внутренним степеням свободы частиц).

Для правильного решения этой задач широко используются радиационно-столкновительные (RC) модели, которые включают весьма большую систему кинетических уравнений (десятки и сотни), определяющих кинетику заселения и дезактивации квантовых состояний атомов и молекул. Вид указанной системы уравнений был определен В. Паули (т.н. system of master equations) [17]. В случае принципиальной важности кинетических процессов с участием электронов (например, при очень высоких скоростях ударных волн,  $10 \div 15$  км/с и выше, или при наличии внешних электрических или магнитных полей) такие модели получили название электронно-радиационно-столкновительные (eRC) [18].

Основу eRC-модели составляет система дифференциальных кинетических феноменологических уравнений, коэффициентами которой являются вероятности квантовых переходов (силы осцилляторов, коэффициенты Эйнштейна ровибронных переходов и т.п.). Однако, хорошо известно, что достоверность описания начальной фазы возбуждения атомных и молекулярных компонент, прошедших фронт ударной волны, с использованием системы кинетических феноменологических уравнений вызывает сомнение у многих исследователей. Причиной этого является то, что с одной стороны, теоретические оценки показывают, что для термализации поступательных и внутренних степеней свободы требуется сильно различающиеся числа столкновений [2, 19]. С другой стороны, используемые в eRC-моделях константы скоростей квантовых переходов являются либо результатами *ab-initio* квантовых расчетов, либо полуэмпирическими константами. И в том, и в другом случае, достоверность используемых констант скоростей процессов требует трудоемкого подтверждения. К тому же нельзя забывать, что фронт ударной волны – это математическая абстракция. На самом деле – это также достаточно протяженная зона изменения газодинамических параметров (по крайней мере, на временных интервалах, указанных выше). Тем не менее, как часто бывает в моделях физической механики, квазиклассические модели элементарных процессов демонстрируют весьма хорошие результаты. Поэтому разрабатываемая кинетическая модель содержит как результаты *ab-initio* квантово-механических расчетов (коэффициенты Эйнштейна электронно-колебательных переходов), так и константы скоростей элементарных процессов, определяемых с использованием квазиклассической теории.

Создание самосогласованных электронно-радиационно-столкновительных (eRC) моделей имеет важное значение не только для решения прикладных задач аэрофизики больших скоростей, но и в целом для фундаментальной физической газовой динамики, физики низкотемпературной плазмы и астрофизики [1, 20, 21]. Как уже отмечалось, в указанных моделях совместно решаются ключевые задачи целого ряда самостоятельных научных направлений: газовая динамика, физическая и химическая кинетика частично ионизованных газов и низкотемпературной плазмы, прикладная квантовая механика расчета вероятностей квантовых переходов между возбужденными квантовыми состояниями, теория переноса селективного теплового излучения, компьютерная физика.

Решение самосогласованных задач требует оптимального их сочетания в условиях совместного решения нелинейных задач исключительно высокой вычислительной трудоемкости. Уместно привести удачный пример развития теории физики ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, продемонстрированный в монографии Зельдовича и Райзера [1], где детальное изложение классической теории ударных волн сочетается с не менее

детальным описанием современных (времени выхода указанной монографии) методов физической и химической кинетики, квантовой механики и теории переноса теплового излучения. Прошедшие половина века выдвинули требование развития указанной концепции в части использования методов компьютерной физики и достижений последних лет в указанных направлениях. Например, использование современных компьютерных технологий позволяет применять в расчетах матрицы вероятностей ровибронных (электронно-колебательных) переходов в двухатомных молекулах, полученных при решении системы уравнений квантовой химии [22]. При этом оказывается, что для расчета фотоионизационных процессов весьма удобно (и оправдано) использовать такую разновидность точных квантово-механических методов (например, модели Хартри – Фока, Хартри – Фока – Слейтера [7]), как приближенный полуэмпирический метод квантового дефекта [23, 24]. А при решении нестационарных высокотемпературных задач оказывается более целесообразным использовать упрощенные квазиклассические соотношения [1].

Хорошо известной проблемой компьютерной физики последних десятилетий является решение жестких систем большого числа кинетических дифференциальных уравнений [25]. Однако – это проблема вычислительной математики. Но еще существует не менее важная проблема выбора номенклатуры решаемых дифференциальных уравнений, что означает необходимость решения задач химической и физической кинетики: определение номенклатуры учитываемых химических компонент и набора учитываемых квантовых уровней энергии у каждой частицы [26, 27].

Применительно к физической кинетике высокотемпературных газовых течений именно электронно-радиационно-столкновительные модели могут представлять собой оптимальный компромисс между поуровневыми моделями (учет наиболее полного числа квантовых уровней) и приближенными квазиклассическими моделями. Очевидным критерием адекватности такого выбора является удовлетворительное описание экспериментальных данных. Выбор в качестве базовых экспериментальных данных по неравновесному излучению сильных ударных волн обусловлен тем, что развитая в последние годы экспериментальная техника регистрации спектрального теплового излучения сильных ударных волн открывает большие возможности по валидации теоретических моделей и компьютерных кодов по химической и физической кинетике, а также по достоверности расчета спектральных оптических свойств неравновесных газовых смесей.

В данной, обзорной части работы, дается анализ экспериментальных данных и расчетных работ, предшествующих развитию обсуждаемой здесь eRC-модели. В исторической ретроспективе рассмотрено развитие экспериментальных и расчетно-теоретических достижений. Формируется матрица экспериментальных данных, с использованием которых рекомендуется валидировать разрабатываемые компьютерные коды.

Эксперименты по неравновесному излучению сильных ударных волн являются в настоящее время наиболее информативными по закономерностям протекания процессов физической и химической кинетики за фронтом ударной волны, движущейся с настолько высокой скоростью, что за фронтом ударной волны развивается полная совокупность релаксационных процессов возбуждения внутренних степеней свободы молекулярных газов, возбуждения электронных степеней свободы атомов и молекул, испускания излучения в широком диапазоне длин волн от инфракрасного до вакуумного ультрафиолета. При этом представляет большой интерес не только состав спектрального излучения горячей области за фронтом ударной волны в диапазоне длин волн  $\sim 0.1 \div 10$  мкм, но и зависимость от времени (прохождения ударной волны около детектора излучения) в узких спектральных диапазонах, что дает неоценимую информацию о кинетических процессах заселения и дезактивации отдельных квантовых состояний атомов и молекул.

Ударно-волновые эксперименты по изучению физико-химических процессов начались более 60-ти лет назад и фактически ознаменовали собой появление нового научного направ-

ления – физической газовой динамики ударных волн. Главной мотивацией подобных экспериментальных исследований является необходимость получения информации по фундаментальной физической механике газов и плазмы, которая используется в практической космонавтике, а также для астрофизических исследования вселенной. Первый этап развития данного научного направления ознаменовался появлением фундаментальных монографий и ряда подробных экспериментальных исследований [1–8, 28–35], которые во много определили облик этого научного направления. В работах [14, 36–39] были сформулированы и исследованы компьютерные модели, которые позволили рассчитывать распределение газодинамических параметров за фронтом ударных волн, релаксационные процессы установления термического равновесия за фронтом ударных волн и, что принципиально важно, начиная с работ [37–39], начались исследоваться компьютерные модели спектрального неравновесного излучения, в которых использовались результаты *ab-initio* квантово-химических расчетов вероятностей электронно-колебательных переходов в двухатомных молекулах (коэффициентов Эйнштейна), а также квантово-механических расчетов спектральных оптических свойств в непрерывном и атомном спектре. С этого времени начали также создаваться компьютерные базы данных спектральных оптических свойств, что существенно изменило облик применявшихся в исследованиях компьютерных методов [14, 40–43].

С появлением в начале этого столетия новых электронно-оптических средств измерения излучательных способностей быстропротекающих процессов в ударных волнах, начался новый этап экспериментальных, и последовавших за ними, расчетно-теоретических исследований [37, 38, 44–51]. На базе исследований нескольких модификаций радиационно-столкновительных моделей в работе [18] были сформулированы принципы формирования электронно-радиационно-столкновительных моделей, с использованием которых были выполнены расчеты радиационной газовой динамики возвращаемого на Землю сверхорбитального космического аппарата Stardust. Указанный этап исследований нашел обобщение в монографиях [52–54].

Активное обсуждение в последние годы грядущих космических программ полета на Луну, Марс, Венеру и исследовательских миссий к планетам гигантам в США, Китае, России, Европейском космическом агентстве послужило стимулом к очередному этапу аэрофизических исследований. Результатом работы несколько специально организованных научных сессий на международных аэрокосмических конференциях под эгидой Американского института по аэронавтике и астронавтике (AIAA) явилась серия публикаций новых экспериментальных данных по сверхорбитальному входу в плотные слои атмосферы Земли, а также планет гигантов, вплоть до скоростей входа 45 км/с [55–65].

Рассмотрим более подробно результаты расчетно-теоретических и экспериментальных исследований, положенных в основу данной работы.

К первым наиболее полным теоретическим работам высокотемпературных гидродинамических явлений за фронтом сильных ударных волн можно отнести [1, 2, 12–14].

В монографиях [1, 2] дан общий обзор проблемы, собраны экспериментальные данные, представлены физические оценки параметров физико-химических процессов и даны постановки ряда расчетно-теоретических задач. В монографии [2] дано подробное описание физики релаксационных процессов.

В работе [36] представлена достаточно полная постановка и компьютерная реализация задачи о физико-химической кинетике воздуха за фронтом сильной ударной волны при скоростях  $9 \div 14$  км/с. Важным элементом этой работы является формулировка базы данных физической и химической кинетики. Для компьютерного моделирования состояния газа за фронтом ударной волны (ФУВ) учитывались следующие кинетические процессы: возбуждение колебаний молекул азота и кислорода в ходе поступательного-колебательного энергообмена (VT), колебательно-колебательный энергообмен (VV), неравновесная диссоциация молекул. Полагалось, что образовавшиеся в результате диссоциации молекулярного азота и кислорода

молекулы NO образуются в электронном и колебательном равновесном состоянии. Отмечается значительная роль диссоциации колебательно возбужденного молекулярного азота с атомами кислорода, что также приводит к образованию молекул NO. Энергия активации этой реакции значительно ниже, чем реакции диссоциации молекулы азота. Также относительно невелика энергия активации взаимодействия молекул кислорода с атомами азота. Делается важное предположение, что практически все реакции исключая неравновесную диссоциацию  $N_2$  и  $O_2$  протекают в равновесных колебательных распределениях. При относительно низких температурах преобладающей реакцией образования заряженных частиц считается реакция ассоциативной ионизации. При больших скоростях ударных волн важной становится столкновительная ионизация атомов и молекул электронами. Учитываются реакции перезарядки и ионно-молекулярные реакции. Константы скоростей обратных реакций рассчитываются с использованием констант равновесия. Важным элементом разработанной модели является учет колебательной релаксации молекул  $N_2$  и  $O_2$ . В результате численного исследования изучены закономерности распределения поступательной, колебательных и электронной температур, а также мольных долей за фронтом ударной волны. Электронная температура полагалась равной среднезвешенной колебательной температуре. Авторы [36] не решали задачу об излучении фронта ударной волны.

В работах [1, 14] представлен большой объем информации по радиационным свойствам нагретых газов, в том числе за фронтом ударной волны. В этих работах показано, что решение задач физической газовой динамики сильных (излучающих) ударных волн требует подробного описания процессов физической и химической кинетики, прикладной квантовой механики и квантовой статистики атомов и молекул. Для этого необходимо использовать весь объем знаний, накопленных в соответствующих научных направлениях [4–6, 8–10, 20], а также фактографическую информацию по уровням энергии квантовых состояний атомов и молекул [26, 27].

Значительным продвижением в развитии прикладной атомной и молекулярной спектроскопии и решения задач радиационного переноса явился выход в свет двух монографий [40, 41], в которых были изложены методы расчета спектральных оптических свойств нагретых газов и дана подробная информация по спектральным коэффициентам поглощения атомов и молекул, а также по спектральным оптическим свойствам воздуха и смесей  $CO_2-N_2$ , при высоких температурах в широком диапазоне изменения плотностей газовых смесей. Указанные работы сыграли большую роль в развитии физической газовой динамики.

Однако, по мере развития компьютерной техники, стала очевидной возможность и необходимость создания вычислительных моделей спектральных оптических свойств, реализуемых одновременно с решением задач физико-химической кинетики в газовых потоках. Такие модели были независимо созданы в США [14, 66] и в России [43, 67–69]. Созданию авторских компьютерных кодов предшествовала работа по развитию квазиклассических методов расчета спектральных и групповых оптических свойств [67], формированию баз данных вероятностей электронно-колебательных квантовых переходов в двухатомных молекулах [70–75], формированию базы данных атомных линий [42], представляющих практический интерес для решения задач физической механики. Подробное описание созданных авторских компьютерных кодов дано в [43, 66].

В работе [71] продемонстрировано использование сопряженной компьютерной методики расчета физико-химической кинетики и оптических свойств двухатомных молекул за фронтом сильной ударной волны в воздухе применительно к ударно-волновым экспериментам типа [28]. Здесь была сформулирована одномерная модель Эйлера прохождения газа через фронт ударной волны, включающая соотношения, выражающие закон сохранения массы, импульса и энергии. До фронта ударной волны газ считался невозмущенным (прекурсорным излучением и дрейфом/диффузией электронов пренебрегалось). При переходе через фронт ударной волны температура поступательных степеней свободы молекул  $N_2$  и  $O_2$  возрастает до десятков тысяч градусов, поскольку для термализации поступательных степеней свободы доста-

точно нескольких десятков столкновений [1, 2, 15, 19]. Несомненно, эта начальная фаза релаксационного процесса за фронтом ударной волны является чрезвычайно интересной и не до конца изученной, хотя бы по той причине, что в используемых моделях подразумевается быстрое установление максвелловского распределения частиц по скоростям, что в ряде случаев ставится под сомнение [76]. Важно то, что используемые оценки и допущения оказываются справедливыми не во всех реальных случаях.

В зоне резкого возрастания температуры поступательных степеней свободы существует пространственная зона, в которой двухатомные молекулы в набегающем потоке газа существуют при экстремально высоких поступательных температурах.

В соответствие с установленной иерархией элементарных процессов во фронте ударной волны [1, 2, 19] в результате столкновений начинают возбуждаться вращательные состояния молекул. Для этого требуется также несколько десятков столкновений. Значительно позже возбуждаются колебательные состояния. Для этого требуется порядка  $10^4$  столкновений. Таким образом, если принять по определению, что фронт ударной волны соответствует очень узкой пространственной зоне (соизмеримой с длиной свободного пробега частиц), где термализуются поступательные степени свободы двухатомных молекул  $N_2$  и  $O_2$ , то за фронтом ударной волны, вплоть до установления термического и химического равновесия, находится достаточно протяженная релаксационная зона, в которой возбуждаются внутренние степени свободы молекул, происходит их диссоциация, а при высоких скоростях ударных волн и ионизация. Наличие большого числа возбужденных частиц и интенсивные процессы их взаимодействия приводит к большому числу элементарных процессов с участием квантов энергии электромагнитного излучения. Регистрируемое тепловое излучение релаксационной зоны за фронтом ударной волны и является предметом изучения физики неравновесного излучения сильных ударных волн и данной работы.

Кроме перечисленных выше процессов в расчетной модели [71] были учтены процессы неравновесной диссоциации, связанные с конечным временем возбуждения колебаний молекул, нагрев электронов при их столкновениях с атомами и молекулами и ионами, нагрева электронов в реакциях ассоциативной ионизации и диссоциативной рекомбинации, а также нагрев электронов при резонансных взаимодействиях с молекулами в возбужденных колебательных состояниях.

Наиболее важным результатом работы [71] была практическая реализация перехода от традиционной (в то время) схемы расчета спектральных оптических свойств двухатомных молекул и молекулярных ионов [40, 41], состоящей в последовательном использовании сил электронных переходов [77] и факторов Франка – Кондона [78] для расчета усредненных по вращательной структуре сечений оптического поглощения к использованию матриц предварительно рассчитанных с использованием *ab-initio* квантово-химических моделей вероятностей ровибронных переходов (коэффициентов Эйнштейна).

Для того, чтобы воспользоваться *ab-initio* коэффициентами Эйнштейна была создана специализированная база данных [73–75] и проведена серия методических численных исследований по определению оптимальных для рассматриваемых задач спектральных диапазонов, в пределах которых целесообразно усреднять вращательную структуру молекулярного спектра [79]. Многочисленные последующие исследования задач радиационной газовой динамики показали высокую достоверность созданной таким образом базы данных.

В работе [68] было выполнено исследование вклада различных каналов энергообмена в нагрев электронного газа. Для исходных данных, отвечающих траекторным точкам  $V_\infty = 8$  км/с и 12 км/с на высоте 70 км изучались потери энергии и нагрев электронов вдоль релаксационной зоны в процессах ударной ионизации, ассоциативной ионизации, электрон-ионных и электрон-нейтральных столкновений, резонансного взаимодействия электронов с колебательно-возбужденными молекулами. В этой работе также рассматривалось влияние лазерного излучения на длине волны 10.6 мкм на кинетические процессы за фронтом ударной волны.

В работах [37, 38] было продемонстрировано решение полностью самосогласованной задачи определения спектральной излучательной способности неравновесной релаксационной зоны сильной ударной волны. Разработанная модель была валидирована сравнением с экспериментальными данными [29, 80] для смесей газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Представлены результаты верификационных расчетов сравнением с данными [81], где решена задача излучения сжатого слоя в окрестности критической линии тока спускаемого космического аппарата.

В работе [37] обсуждались условия постановки ударно-волновых экспериментов по измерению неравновесного излучения в смесях  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar, включая временное поведение излучения в электронных полосах фиолетовой системы полос CN, красной системы CN, полос Свана  $\text{C}_2$ . Показано хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по спектральному излучению ударной волны в диапазоне  $\Delta\lambda = 0.325 \div 0.9$  мкм. Заметим, что использованная модель сохранения энергии электронного газа была теоретически обоснована в работах [34, 82–84].

В работах [85, 86] изучены двух температурные модели неравновесной диссоциации двухатомных молекул. Дан анализ некоторым кинетическим моделям неравновесной диссоциации.

Обратим внимание на то, что в рассмотренном обзоре особое внимание уделяется работам, содержащим конкретную информацию по кинетическим моделям, которая использовалась в дальнейшем при создании авторских компьютерных кодов расчета неравновесного излучения сильных ударных волн. При этом следует иметь в виду, что преобладающие кинетические процессы сильно зависят от скорости ударной волны и давления в невозмущенном газе. И в эксперименте, и в расчете, остается большое число неисследованных режимов.

В работе [87] представлены аналогичные результаты по валидации и верификации, а также результаты прогностических расчетов неравновесного излучения для ударно-волновых экспериментов, планировавшихся в Европейском космическом агентстве (т.н. «Test Case – 2»).

Детальное исследование физико-химической кинетики за фронтом сильной ударной волны в воздухе для условий входа в плотные слои атмосферы экспериментального спускаемого аппарата Fire-II в нескольких траекторных точках по мере входа в плотные слои атмосферы выполнено в работе [39] (одна из исследованных точек – скорость ударной волны  $U = 11$  км/с, давление газа до ударной волны в невозмущенном газе  $p_0 = 20.8$  эрг/см<sup>3</sup>, температура в невозмущенном газе  $T_\infty = 195$  К). Здесь изучены распределения концентраций частично ионизованного воздуха, поступательной, колебательных и электронной температуры, вклады различных каналов энергообмена в нагрев электронного газа вдоль релаксационной зоны. Получены интегральные и парциальные (для отдельных электронных полос) спектральные распределения неравновесного излучения в диапазоне  $\Delta\lambda = 0.1 \div 1$  мкм.

Развитая и тестируемая компьютерная модель использовалась в [48] для верификационных расчетов неравновесного излучения ударных волн при скоростях  $5 \div 9$  км/с в атмосфере  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ . В этой работе представлена приближенная теория расчета сечений возбуждения электронных состояний двухатомных молекул при их столкновении с электронами. Теория основана на использовании приближенной теории Бете – Борна [88, 89] и сформированной ранее матрицы коэффициентов Эйнштейна ровибронных переходов [73–75]. Выполненное исследование показало хорошее соответствие по сечениям возбуждения другим расчетным данным (в том числе – результатам *ab-initio* расчетов). Представлены также расчетные соотношения для определения времен радиационной деактивации возбужденных состояний. В расчетах релаксационной кинетики сильных ударных волн приняты в учет 28 компонент смеси газов  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ -Ar ( $\text{C}_2$ , CN, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , NO, Ar, N, O,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $e^-$ ,  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma)$ ,  $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$ ,  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi)$ ,  $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ ,  $\text{CO}(\text{B}^1\Sigma)$ ,  $\text{CO}(\text{b}^3\Sigma)$ ,  $\text{CO}(\text{a}^3\Pi)$ ,  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma)$ ,  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi)$ ,  $\text{NO}(\text{A}^2\Sigma)$ ) и 25 компонент для смеси  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2$ -Ar (H, C, N, Ar,  $e^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , CN, NH, HCN,  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CN}^+$ ,  $\text{C}_2(\text{d}^3\Pi)$ ,  $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma)$ ,  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma)$ ,  $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$ ). В [48] представлена полная кинетическая схема, проверенная в расчетах.



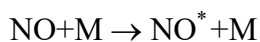
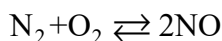
Следуя концепции электронно-радиационно-столкновительных моделей (eRC) в качестве эффективных компонент газовой смеси учитывались отдельные электронно-возбужденные состояния. Расчеты выполнены для условий ударно-волновых экспериментов в смесях  $\text{CH}_4(2\%)\text{-N}_2(98\%)$  и  $\text{CH}_4(8.6\%)\text{-N}_2(91.4\%)$  при скорости  $U = 5$  км/с и давлении  $p_0 = 0.1 \div 1$  Торр. В работе выполнено исследование разных кинетических моделей (37 и 146 реакций). Новым элементом по сравнению с предшествующими расчетами автора явился анализ временной зависимости излучения в отдельных полосах за фронтом ударной волны. Выполненное сравнение с результатами работ [90, 91] показали удовлетворительное количественное соответствие.

В работе [92] выполнено сравнение серии экспериментальных и расчетных данных по неравновесному излучению в смеси  $\text{CO}_2(70\%)\text{-N}_2(30\%)$  при давлении  $p_0 = 0.3$  Торр в диапазоне скоростей  $U = 6.3 \div 6.8$  км/с и  $U = 5.2 \div 5.8$  км/с, а также для смеси газов  $\text{N}_2(80\%)\text{-O}_2(20\%)$  при давлении  $p_\infty = 1$  Торр в диапазоне скоростей  $U = 5.56$  км/с. Среди представленных данных большой интерес представляет интегрированный обзор экспериментальных данных по излучению ударных волн в воздухе и смесях  $\text{N}_2(80\%)\text{-O}_2(20\%)$  (fig. 15 [92]).

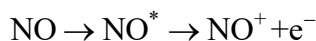
В работе [93] подведен итог по апробированию и отладке радиационно-столкновительных моделей излучения сильных ударных волн и дано обобщение на решение задачи об излучении сжатого слоя вблизи сверхорбитального космического аппарата Stardust. Значительное развитие eRC-моделей продемонстрировано в [18]. При моделировании радиационной газовой динамики возвращаемого на Землю космического аппарата Stardust со скоростью 12.6 км/с индивидуально учтено 6 электронных уровней молекулы  $\text{N}_2$ , 3 электронных уровня  $\text{NO}$  и 3 электронных уровня  $\text{N}_2^+$ . Для каждого из этих уровней дана формулировка кинетического уравнения. Система полученных уравнений решалась с использованием квазистационарной модели (QSS) [14]. Учтены элементарные процессы возбуждения электронных состояний при столкновении с электронами, возбуждение при столкновении с тяжелыми частицами, ассоциативное возбуждение, спонтанная эмиссия фотонов.

В работе [50] поставлена задача более детального исследования излучения в электронных полосах  $\text{NO}$  в спектральном диапазоне  $\Delta\lambda = 190 \div 220$  нм при  $U = 10$  км/с и 6.58 км/с. Получены временные зависимости спектральной интенсивности излучения при  $\lambda = 213$  нм в диапазоне скоростей  $U = 4.76 \div 7.69$  км/с. Выполнено расчетное исследование для условий  $p_0 = 1$  Торр,  $U = 4.76$  км/с, 5.03 км/с, 5.88 км/с и 6.76 км/с.

Исходной мотивацией проведения данного исследования была задача нахождения наименьших скоростей ударных волн, при которых за фронтом волны устойчиво регистрируется электронная концентрация не ниже  $\sim 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Разработанная кинетическая модель позволяет решить такую задачу. Однако принципиальным моментом ее решения является выбор кинетической схемы. В работе [50] для анализа была выбрана традиционная кинетическая схема, в которой предпочтение отдается реакции ассоциативной ионизации, хотя отмечалось, что в трех стадийной кинетической модели вида ( $M$  – любая частица, принимающая участие в реакции)



имеется хорошо известная в литературе неопределенность в значения констант скоростей «брутто» реакции



Авторы [50] проверили в эксперименте и подтвердили расчетом наличие даже при относительно низких скоростях ударных волн заметного испускания воздуха во фронте ударной волны в ультрафиолетовом диапазоне  $\Delta\lambda = 200 \div 300$  нм. Излучательная способность в этом

диапазоне длин волн определяется как раз испусканием излучения электронно-возбужденными квантовыми состояниями молекулы NO (системы полос  $\gamma, \beta, \delta$ ). В работе [50] приведены расчетные распределения концентраций электронов и ионов  $\text{NO}^+$ , а также заселенности электронно-возбужденных состояний молекулы NO.

Аналогичный вопрос обсуждался также в работе [94]. К вопросу об ионизации газа за фронтом ударной волны необходимо добавить, что это, в некотором смысле, самостоятельное научное направление в исследовании сильных ударных волн, которое посвящено изучению закономерностей ионизационных процессов. Помимо научного интереса изучения сложной совокупности кинетических процессов, приводящих к ионизации, эта задача имеет важное прикладное значение, поскольку в практической космонавтике хорошо известна проблема потери радиосвязи с возвращаемыми космическими аппаратами, обусловленная как раз ионизацией сжатого слоя.

Результаты экспериментальных исследований ионизации воздуха за фронтом ударной волны в диапазоне скоростей  $9 \div 15$  км/с приведены в работах [95, 96]. Сравнение с указанными экспериментальными данными является одним из необходимых этапов валидации авторских компьютерных кодов по аэрофизике. В частности, анализ летных данных экспериментального спускаемого аппарата Fire-II [97] показал хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Обращается внимание на сильное различие равновесных и неравновесных состояний компонент ионизированной смеси для этих условий.

В работах [98, 99] обсуждаются еще две важные проблемы, связанные с неравновесным излучением и ионизацией. Это задача ионизации газа перед фронтом ударной волны при скоростях  $6 \div 8$  км/с и задача разрешения вязкой структуры фронта ударной волны. Рассмотрена также задача неравновесной ионизации за сильной ударной волной в смеси газов  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  [100].

Практическое применение разработанных и реализованных автором кинетических моделей к решению подобных задач об ионизации газа за фронтом ударной волны нашло отражение в интерпретации летных экспериментов по входу космического аппарата Schiaparelli в плотные слои атмосферы Марса [101]. В работах [102–104] обсуждалась особенность ионизационных процессов вблизи поверхности протяженных поверхностей.

К представленному обзору по формированию авторской компьютерной модели и расчетного кода следует добавить, что в них нашли отражение фактографические данные работ [26, 27, 42, 43, 67, 105–114] и концепция систематизации кинетических моделей [115–117].

Важным элементом развития eRC-моделей данной работы, является решение нестационарного уравнения сохранения энергии электронного газа, сопряженного с системой кинетических уравнений поуровневой кинетики заселения электронно-возбужденных атомов и молекул (подчеркнем, что в условиях сильной неравновесности, наблюдаемой за фронтом сильных ударных волн, даже при очень больших температурах поступательного движения частиц газа, измеряемых десятками тысяч градусов Кельвина, газовая смесь содержит большое количество вращательно, колебательно и электронно-возбужденных молекул). Предполагается дальнейшее развитие и исследование квазистационарных и нестационарных eRC-моделей.

Для тестирования разработанных eRC-моделей выбраны ударно-волновые экспериментальные данные [118] по неравновесному излучению воздуха за фронтом сильных ударных волн при скоростях  $9 \div 11$  км/с в спектральном диапазоне  $0.2 \div 0.6$  мкм и по временной зависимости излучательной способности отдельных электронно-колебательных полос двухатомных молекул ( $\text{N}_2$ , NO,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2$ ) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Особое внимание уделяется испусканию излучения в электронных полосах молекулы NO ( $A^2\Sigma-X^2\Pi$ ,  $V^2\Pi-X^2\Pi$ ,  $C^2\Pi-X^2\Pi$ ), поскольку указанные электронные состояния несут важную информацию о скорости диссоциации молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  с последующим образованием возбужденных молекул NO и о кинетике заселения электронно-возбужденных состояний.

## 2. Модель физико-химических и радиационных процессов за фронтом ударных волн

В этой модели ударной волны рассматривается как газодинамический разрыв, и изучаются релаксационные процессы за этим фронтом. Простая газодинамическая модель позволяет исследовать физико-химическую кинетику за фронтами ударных волн в широкой области параметров. Эта модель содержит несколько разделов: газодинамическую часть, блоки химической и физической кинетики, раздел радиационных процессов.

Предполагается, что максвелловское распределение молекул по скоростям и больцмановское распределение молекул на нижних колебательных уровнях не будет существенно нарушено, поэтому можно ввести колебательную температуру молекул. Электронные состояния атомов, молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$  предполагаются частично неравновесными. Это означает, что выделены отдельные низколежащие электронные состояния, для каждого из которых формулируется кинетическое уравнение для определения заселенностей этих состояний. Остальные электронно-возбужденные состояния распределены по больцмановскому распределению с электронной температурой.

Предполагается, что значения давления, плотности, поступательной температуры тяжелых частиц и скорости газа изменяются сразу скачком при прохождении фронта ударной волны, но начальные концентрации частиц, температура электронов и колебательная температура молекул остаются такими же, как до фронта ударной волны. Таковы начальные данные на фронте, от которых начинается релаксационная зона установления термического и термодинамического равновесия в смеси газов, состоящей из 25 компонентов смеси  $N_2$ - $O_2$  ( $N$ ,  $O$ ,  $e^-$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $N_2(A^3\Sigma)$ ,  $N_2(B^3\Pi)$ ,  $N_2(C^3\Pi)$ ,  $N_2(D^3\Pi)$ ,  $N_2(b^1\Pi)$ ,  $N_2(b^1\Sigma)$ ,  $NO(A^2\Sigma)$ ,  $NO(B^2\Pi)$ ,  $NO(C^2\Pi)$ ,  $NO(D^2\Sigma)$ ,  $N_2^+(A^2\Pi)$ ,  $N_2^+(B^2\Sigma)$ ,  $N_2^+(C^2\Sigma)$ ,  $O_2(B^3\Sigma)$ ).

Заметим, что выделенные электронные состояния определяют интенсивность высвечивания нагретого до высоких температур воздуха в электронно-колебательных полосах, фиксируемых в эксперименте:

- $N_2(A^3\Sigma - X^1\Sigma)$  – полоса Вегарда – Каплана в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 1000 \div 75000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 10 \div 0.1333 \text{ мкм}$ );
- $N_2(B^3\Pi - X^1\Sigma)$  – 1-я положительная система полос в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 1000 \div 25000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 10 \div 0.4 \text{ мкм}$ );
- $N_2(C^3\Pi - D^3\Pi)$  – 2-я положительная система полос в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 10000 \div 40000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 1 \div 0.25 \text{ мкм}$ );
- $N_2(D^3\Pi - B^3\Pi)$  – 4-я положительная система полос в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 28500 \div 50000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 0.35 \div 0.2 \text{ мкм}$ );
- $NO(A^2\Sigma - X^2\Pi)$  –  $\gamma$ -система полос в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 16000 \div 62000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 0.625 \div 0.16 \text{ мкм}$ );
- $NO(B^2\Pi - X^2\Pi)$  –  $\beta$ -система полос в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 16000 \div 60000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 0.625 \div 0.167 \text{ мкм}$ );
- $NO(C^2\Pi - X^2\Pi)$  –  $\delta$ -система полос в диапазоне волновых чисел  $\Delta\omega = 20000 \div 65000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 0.5 \div 0.154 \text{ мкм}$ );
- $N_2^+(B^2\Sigma - X^2\Sigma)$  – 1-я отрицательная система полос  $\Delta\omega = 7000 \div 40000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 1.43 \div 0.25 \text{ мкм}$ );
- $N_2^+(C^2\Sigma - X^2\Sigma)$  – 2-я отрицательная система полос  $\Delta\omega = 27000 \div 95000 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 0.37 \div 0.105 \text{ мкм}$ ).

Здесь и далее для измерения длины волны излучения используются волновые числа  $\omega$  в  $\text{см}^{-1}$  и длина волны  $\lambda$  в мкм (или в нм). Связь между ними устанавливается следующим соотношением  $\omega_{\text{см}^{-1}} = 10000/\lambda_{\text{мкм}}$ . Использование волновых чисел часто оказывается удобным, поскольку энергии квантовых уровней атомов и двухатомных молекул измеряются в этих величинах [26, 27].

Кроме этого, вводится по определению понятие колебательной моды – отдельно рассматриваемой внутренней степени свободы колебательного движения двухатомных молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$ . Далее для энергии, запасенной в каждой колебательной моде формулируется кинетическое уравнение, и с использованием сделанных выше допущений вводится понятие колебательной температуры моды. Введение понятия колебательных мод имеет особенное значение для трех- и более атомных молекул, когда у одной молекулы можно учитывать несколько колебательных мод (например, для молекулы  $CO_2$  в расчетах учитываются 3 моды: деформационная, симметричная и анти-симметричная).

Уравнения для определения газодинамических параметров за ФУВ имеют следующий вид:

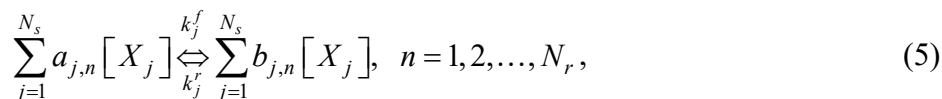
$$\frac{d}{dx}(\rho u) = 0, \quad \frac{d}{dx}(p + \rho u^2) = 0, \quad \frac{d}{dx}\left(h + \frac{u^2}{2}\right) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{3}{2}T_e n_e u\right) + T_e n_e \frac{du}{dx} = Q_{ei} + Q_{ea} + Q_{ai} + Q_{ion} + Q_{ev}, \quad (2)$$

$$\frac{de_{v,m}}{dt} = \dot{e}_{v,m} = Q_{vT}^m + Q_{vv}^m + Q_{cv}^m, \quad m = 1, 2, \quad N_v = 3, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dX_i}{dt} &= \sum_{n=1}^{N_r} \left[ (b_{i,n} - a_{i,n}) k_n^f \prod_{j=1}^{N_s} X_j^{a_{j,n}} + (a_{i,n} - b_{i,n}) k_n^r \prod_{j=1}^{N_s} X_j^{b_{j,n}} \right] = \\ &= \sum_{n=1}^{N_r} [(b_{i,n} - a_{i,n})(S_n^f - S_n^r)], \quad i = 1, 2, \dots, N_s, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $t, x$  – время и эйлера координата вдоль направления движения газа за ФУВ;  $\rho, u, p$  – плотность, скорость и давление смеси газов;  $h, T, T_e$  – энтальпия, температура поступательных степеней свободы смеси газов и электронов;  $N_s$  – число компонент смеси газов;  $N_v$  – число колебательных мод;  $n_e, X_i, a_{i,n}, b_{i,n}$  – концентрация электронов, объемная молярная концентрация  $i$ -го химического компонента, стехиометрические коэффициенты реагентов в  $n$ -й химической реакции, записанной в символической форме



$[X_j]$  – химические символы реагентов и продуктов реакций;  $p = \frac{\rho R_0 T}{M_\Sigma} = nkT$ ;

$R_0 = 8.314 \times 10^7$  эрг/(моль·К) – универсальная газовая постоянная,

а средние для смеси газов функции рассчитываются по соотношениям

$$\begin{aligned} M_\Sigma &= \sum_{i=1}^N M_i x_i = \left( \sum_{i=1}^N Y_i / M_i \right)^{-1}, \quad n = \sum_i n_i, \quad x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p}, \quad Y_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \\ h &= \left[ (T - T^0) \left( \frac{5}{2} + \sum_{i=1}^{L_2} x_i \right) + \sum_{m=1}^{N_v} x_{i(m)} \frac{\theta_m}{\exp(\theta_m / T_{v,m}) - 1} + \sum_{i=1}^{N_s} \Delta_f H_i^0 x_i \right] \frac{R_0}{M_\Sigma}, \end{aligned}$$

где  $T_{v,m}$  – колебательная температура в  $m$ -й моде;  $\tau_{v,m,i}$  – время колебательной VT-релаксации для молекулы с колебательной модой  $m$  при столкновениях с  $i$ -ми частицами;  $L_2 = 6$  – число двухатомных компонент;  $\theta_m$  – характеристические колебательные температуры для трех колебательных мод двухатомных молекул (см. их значения в табл. 1);  $\Delta_f H_i^0$  – тепловой эффект образования  $i$ -й компоненты при стандартной температуре  $T^0$ .

Таблица 1

**Характеристическая колебательная температура  $\theta_v$  и энергия диссоциации  $D_m$  молекулы  $i$ , для которой учитывается  $m$ -я колебательная мода**

Молекула	Условный номер колебательной моды, $m$	$D_m$ , К	$\theta_v = \theta_m$ , К
N <sub>2</sub>	1	113200.	3396.
O <sub>2</sub>	2	59380.	2230.
NO	3	75500.	2690.

В правой части уравнения сохранения энергии электронного газа (2) присутствуют источникные слагаемые, определяющие баланс энергии электронов:  $Q_{ei}$ ,  $Q_{ea}$ ,  $Q_{ai}$ ,  $Q_{ion}$ ,  $Q_{ev}$ . Эти слагаемые описывают энергетический обмен в элементарных процессах в частично ионизованном газе, соответственно при столкновении электронов с ионами и с нейтралами, при ассоциативной и ударной ионизация, а также при резонансных взаимодействиях с колебаниями молекул (в К/см<sup>3</sup>·с) [34, 82–84]:

$$Q_{ei} = 1.21 \times 10^{20} X_e X_i \frac{T - T_e}{T_e^{3/2}} \ln \Lambda,$$

$$Q_{ea} = 3.378 \times 10^{10} X_e X_a \sqrt{T_e} (T - T_e) \left[ 1 - \left( 1 + \frac{T_e}{T_a^*} \right)^{-1} \right], \quad a = \text{N, O},$$

$$Q_{ai} = T \sum_{q=1}^3 \alpha_q k_q^f X_{a_q} X_{b_q} - T_e \sum_{q=1}^3 \beta_q k_q^r X_e X_{(a_q b_q)^+},$$

$$Q_{ion} = -\gamma_i T k_{N,e}^f X_N X_e - \delta_i T k_{O,e}^f X_O X_e + \gamma_r T k_{N_2^+,r}^f X_{N_2^+} X_e^2 + \delta_r T k_{O_2^+,r}^f X_{O_2^+} X_e^2,$$

$$Q_{ev} = 2 \times 10^{-16} n_e n_{N_2} \omega_e P_{1,0} \cdot \left[ \frac{E_e}{(1 - E_e)^2} - \frac{E_V}{(1 - E_V)^2} \right],$$

$$\omega_e = 2358.57 \text{ cm}^{-1}, \quad P_{1,0} = 0.45 \times 10^{-10} \exp\left(-\frac{10000}{T_e}\right),$$

$$E_e = \exp\left(-\frac{1.44 \omega_e}{T_e}\right), \quad E_V = \exp\left(-\frac{1.44 \omega_e}{T_v}\right),$$

где  $\ln \Lambda = 7.47 + 1.5 \lg(T) - 0.5 \lg(n_e)$  – кулоновский логарифм;  $T_e$  – температура электронов;  $T_N^* = 31000$  К,  $T_O^* = 12000$  К;  $q$  – признак реакции ассоциативной ионизации ( $q=1$ :  $\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + e$ ;  $q=2$ :  $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2^+ + e$ ;  $q=3$ :  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^+ + e$ );  $\alpha_q, \beta_q$  – коэффициенты преобразования энергии в реакциях ассоциативной ионизации (эти значения изменялись при проведении вычислительных экспериментов в интервале  $0.05 \div 0.1$ );  $k_q^f, k_q^r$  – коэффициенты скорости реакции ассоциации и диссоциации;  $k_{N,e}, k_{O,e}, k_{N_2^+,r}, k_{O_2^+,r}$  – константы ударной ионизации электронами и ионно-ионной диссоциативной рекомбинации; коэффициенты  $\gamma_i, \gamma_r$  и  $\delta_i, \delta_r$  позволяют учитывать эффективность ионизационных и рекомбинационных процессов (эти коэффициенты оцениваются величиной  $0.1 \div 1$ ; их влияние обычно оценивается при проведении численных экспериментов).

В правой части системы уравнений сохранения энергии в колебательных модах (3) присутствуют источниковые слагаемые, обусловленные энергообменом между колебательными и поступательными степенями свободы (VT-релаксация), между колебательными степенями свободы (VV-релаксация или, т.н. межмодовый энергообмен) и в результате протекания химических реакций (VC-релаксация);  $e_{v,m}, \dot{e}_{v,m}$  – удельная энергия и источник колебательной энергии в  $m$ -й моде;  $k_n^f, k_n^r$  – константы скоростей прямых и обратных химических реакций (символически эти скорости обозначены в каноническом виде системы химических реакций (5));  $N_r$  – число химических реакций.

В начале каждого вычислительного шага вдоль оси  $x$  молярно-объемные концентрации рассчитываются с использованием уравнений химической кинетики (4). Модели химической кинетики, определяющей состав смеси газов, и физической кинетики, определяющей заселенность электронно-возбужденных состояний двухатомных молекул, сформирована в [18].

Коэффициенты скоростей прямой и обратной химических реакций, а также константы равновесных химических реакций используются в обобщенной форме Аррениуса:

$$k_i^f = A_i^f T^{B_i^f} e^{-\frac{T_i^f}{T}}, \quad k_i^r = A_i^r T^{B_i^r} e^{-\frac{T_i^r}{T}}, \quad K_i = \frac{k_i^f}{k_i^r}, \quad K = A_{eq} T^{B_{eq}} e^{-\frac{T_{eq}}{T}}$$

Значения  $A_i^r$  и  $B_i^r$  ( $T_i^r = 0$ ) для реакций ассоциативной ионизации заимствованы из [14], а для реакций ионизации электронным ударом – из [97]. Затем значения  $A_i^f$ ,  $B_i^f$  и  $T_i^f$  рассчитываются с использованием констант равновесия  $K_i$ . Хотя только одной из частиц, участвующих в прямой или обратной реакции, является электрон, значение  $T_e$  используется вместо  $T$  для расчета соответствующего коэффициента скорости реакции.

Источниковые слагаемые в уравнениях сохранения колебательной энергии (3) имеют вид

$$Q_{vib} = -\sum_{m=1}^{N_v} (Q_{vT}^m + Q_{vv}^m + Q_{cv}^m), \quad Q_{vT}^m = \frac{e_{v,m}^0 - e_{v,m}}{\tau_{v,m}}, \quad \tau_{v,m} = \left( \sum_{i=1}^{N_s} \frac{x_i}{\tau_{v,m,i}} \right)^{-1},$$

$$e_{v,m} = \frac{R_0 \theta_m}{M_{i(m)} [\exp(\theta_m / T_{v,m}) - 1]}, \quad e_{v,m}^0 = \frac{R_0 \theta_m}{M_{i(m)} [\exp(\theta_m / T) - 1]},$$

$$Q_{vv}^m = k_{v,m,n} \left[ e_{v,n} (e_{v,m} + 1) \exp\left(\frac{\theta_n}{T} - \frac{\theta_m}{T}\right) - e_{v,m} (e_{v,n} + 1) \right],$$

$$Q_{cv}^m = -\left[ \frac{1}{X_{i(m)}} \sum_{n=1}^{N_r} (b_{i,n} - a_{i,n}) S_{i,n}^f \right] (e_{v,m}^*(T, T_{v,m}) - e_{v,m}) + \left[ \frac{1}{X_{i(m)}} \sum_{n=1}^{N_r} (b_{i,n} - a_{i,n}) S_{i,n}^r \right] (e_{v,m}^*(T, T) - e_{v,m})$$

В соответствии с адиабатической теорией характерное время столкновений частиц  $\tau_c$  должно заметно превышать характерный период колебаний молекул  $\tau_V$ . Однако, в работе [2] показано, что при высоких температурах ( $T > 10000$  К) это условие не выполняется, поскольку время между столкновениями становится настолько малым, что  $\tau_c / \tau_V \sim 1$ . Отклонение от условий адиабатической теории приводит к неверному занижению времени колебательной релаксации. Это явилось причиной введения Парком [14] ограничения снизу на время VT релаксации. Поэтому время VT-релаксации рассчитывалось по рекомендациям Милликена и Вайта [119] с поправкой Парка, ограничивающей величину снизу

$$\tau = \tau_{VT} + \frac{1}{N_t \sigma_V \sqrt{8kT/(\pi M_m)}}, \quad \sigma_V = \sigma'_V (50000/T)^2,$$

$$p \tau_{VT} = \exp \left[ A_{VT} (T^{-1/3} - B_{VT}) - 18.42 \right],$$

$$A_{VT} = 0.00116\mu^{0.5}\theta_V^{1.333}, \quad B_{VT} = 0.015\mu^{0.25},$$

где  $\sigma'_V = 10^{-17}$  см<sup>2</sup>;  $\mu$  – приведенная масса;  $M_m$  – масса молекулы;  $k$  – постоянная Больцмана.

В [120] использовались аппроксимации функций  $\tau_{VT}$ .

Константа реакции межмодового обмена колебательной энергией  $k_{v,m,n}$  рассчитывалась по [36, 39]. Здесь индексы вида  $i(m)$  обозначают  $i$ -ю компоненту, обладающую колебательной модой  $m$ .

Для расчета изменения колебательной энергии в результате химических реакций использовались рекомендации работы [121], где предполагается, что в модели преимущественной диссоциации с возбужденных колебательных уровней, средняя энергия колебаний, теряемой при диссоциации равна

$$e_{v,m}^*(T, T_{v,m}) = e_{v,m}(T_F),$$

а приобретенная при рекомбинации

$$e_{v,m}^*(T, T) = e_{v,m}(-U),$$

где  $U = D_m/3$  – энергия диссоциации (см. значения энергий диссоциации в табл. 1).

Коэффициенты скорости диссоциации молекул, для которых учитывалась колебательная энергия в  $m$ -й моде, модифицировались в соответствии с моделью Мерроуна – Тринора [121]

$$k(T_{v,m}, T) = k_d^{(f,r),0}(T) Z(T_{v,m}, T),$$

$$Z(T, T_v) = \frac{Q(T)Q(T_F)}{Q(T_v)Q(-U)}, \quad Q(T_\alpha) = \frac{1 - \exp(-D_m/T_\alpha)}{1 - \exp(-\theta/T_\alpha)},$$

$$T_\alpha = \{T, T_v, T_F, -U\}; \quad T_F^{-1} = (T_v - T - U)^{-1}, \quad T_v < T,$$

где  $k_d^{(f,r),0}$  – равновесный коэффициент скорости диссоциации.

Расчеты неравновесной спектральной излучательной способности (в Вт/(см<sup>3</sup>·ср)) нагретого воздуха за фронтом ударной волны проводились по следующей зависимости:

$$\varepsilon_{J',J''} = 2.303 \times 10^{-23} N_{J'} \omega_{J'J''}^4 \frac{S_{v'v''}}{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S+1)} \frac{S_{J',J''}}{(2J'+1)},$$

где  $S_{v'v''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S+1)|R_{v'v''}|^2$ ,  $R_{v'v''}$  – сила и матричный элемент вибронного (электронно-колебательного) перехода, см<sup>-1</sup>;  $S_{J',J''}, \omega_{J'J''}$  – сила и волновое число вращательной линии;  $N_{J'}$  – заселенность верхнего энергетического уровня;  $\Lambda, S, J, v$  – квантовые числа проекции орбитального и спинового момента электронов на межъядерную ось, вращательного и колебательного состояний; один и два штриха фиксируют соответственно верхнее и нижнее квантовые состояния;  $\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}$  – дельта-символ Кронекера. Квадрат матричного элемента вибронного перехода представлялся в виде

$$|R_{v'v''}|^2 = \frac{3h}{64\pi^4 a_0^2 e^2} \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'}}{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}} \frac{1}{\omega_{v'v''}^3} A_{v'v''},$$

где  $A_{v'v''}$  – коэффициент Эйнштейна вибронного перехода.

И, наконец, спектральная излучательная способность в узких спектральных полосах ( $\sim \Delta\omega \sim 20$  см<sup>-1</sup>) рассчитывалась по формуле

$$I_{rad, \Delta\omega} = \sum_{v'} \sum_{J'} \varepsilon_{JJ'} ,$$

где суммирование проводится по всем колебательным полосам данного электронного перехода и вращательным линиям этих полос, попавшим в выделенный спектральный диапазон, в котором происходит регистрация излучения в эксперименте.

Ниже будут рассмотрены две серии расчетных и экспериментальных данных [118] по неравновесному излучению релаксационной зоны сильной ударной волны. В первом случае анализируется так называемый «панорамный спектр» излучения релаксационной зоны. Рассматривается широкий спектральный диапазон от вакуумной ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра  $\Delta\lambda = 0.2 \div 0.6$  мкм ( $\Delta\omega = 50000 \div 16667$  см<sup>-1</sup>), в котором спектральное распределение интенсивности излучения рассчитывается интегрированием по выбранному отрезку времени (или, фактически, что одно и то же - по расстоянию от фронта ударной волны вдоль релаксационной зоны) интенсивности излучения на каждой длине волны (на самом деле – в каждом узком спектральном диапазоне, например  $\Delta\lambda = (1 \div 10) \times 10^{-3}$  мкм). Эти данные позволяют получить информацию о вкладе каждой отдельной электронно-колебательной полосы в суммарный поток теплового излучения от релаксационной зоны. Заметим, что панорамные спектры от очень узкой неравновесной зоны и протяженной зоны, включающей как неравновесный, так и равновесный слой, могут очень сильно различаться.

Во втором случае анализируется временная зависимость излучения в узком спектральном диапазоне 1-й отрицательной системы полос молекулы N<sub>2</sub><sup>+</sup>,  $\Delta\lambda = 4 \times 10^{-3}$  мкм ( $\Delta\omega = 262$  см<sup>-1</sup>) в окрестности длины волны  $\lambda = 0.391$  мкм ( $\omega = 25575$  см<sup>-1</sup>). Эти данные позволяют получить информацию по кинетике заселения электронно-возбужденного уровня молекулы N<sub>2</sub><sup>+</sup>.

### 3. Сечения возбуждения электронных состояний двухатомных молекул электронными столкновениями

Один из наиболее важных элементарных кинетических процессов, определяющих интенсивность излучения электронно-колебательных полос двухатомных молекул за фронтом сильно ударной волны – возбуждение электронных уровней молекул при их столкновении с электронами. В литературе имеются данные по сечениям этих элементарных процессов [122, 123]. Однако, как уже отмечалось выше, в данной работе вероятности электронно-колебательных переходов рассчитываются с использованием результатов *ab-initio* расчетов коэффициентов Эйнштейна. Поэтому было принято решение воспользоваться этими же данными для расчета сечений возбуждения электронных состояний двухатомных молекул при их столкновении с электронами. Рассмотрим вывод соотношений, положенных в основу этих расчетов.

Сечение возбуждения электронного уровня  $\vec{u} = \{u, v_u\}$  при столкновении молекулы, находящейся на электронном уровне  $l = \{l, v_l\}$  равно

$$\sigma(l, v_l; E_e | u, v_u) = \left| M_e(\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}) \right|^2 \varphi \left( \frac{E_e}{\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}} \right) q_{v_u, v_l}^{u, l}, \quad (6)$$

где  $E_e$  – энергия электронов;  $\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}$  – энергия электронно-колебательного перехода;  $\left| M_e(\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}) \right|^2$  – квадрат матричного элемента электронно-колебательного перехода (эта функция задает максимальное значение сечения);  $\varphi(E_e / \Delta E_{v_u, v_l}^{u, l})$  – профиль зависимости сечения от электронной энергии;  $q_{v_u, v_l}^{u, l}$  – фактор Франка – Кондона электронно-колебательного перехода;  $u, l$  – квантовые числа верхнего и нижнего состояний;  $v$  – колебательное квантовое число.



Формула (6) получена с использованием приближения Борна – Оппенгеймера и  $r$ -центроидного подхода [124, 125]. Теория Бете – Борна [126, 127] дает следующее значение квадрата матричного элемента для возбуждения устойчивых состояний

$$\left| M_e \left( \Delta E_{v_u, v_l}^{u, l} \right) \right|^2 = 1.48 \pi a_0^2 f_{l, u}^{(e)} \left( \frac{Ry}{\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}} \right)^2 \quad (7)$$

и для возбуждения неустойчивых уровней

$$\left| M_e \left( \Delta E_{v_u, v_l}^{u, l} \right) \right|^2 = 1.48 \pi a_0^2 \frac{d f_{l, u}^{(e)}(\Delta E)}{d(\Delta E)} \left( \frac{Ry}{\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}} \right)^2, \quad (8)$$

где  $Ry$  – энергия ионизации водорода;  $a_0$  – радиус Бора;  $f_{l, u}^{(e)}$  – сила осциллятора для поглощения ( $l \rightarrow u$ );  $\frac{d f_{l, u}^{(e)}(\Delta E)}{d(\Delta E)}$  – дифференциальная сила осциллятора, связанная с областью энергии  $\Delta E$ .

Зависимость сечения от электронной энергии и энергии квантового перехода в теории Бете – Борна имеет следующий вид:

$$\varphi \left( \frac{E_e}{\Delta E} \right) = 2.7 \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \ln \left( \frac{E_e}{\Delta E} \right) \quad (9)$$

Анализ различных экспериментальных данных показывает, что уравнение (6) вместе с (9) описывают разрешенные электронные переходы при любых значениях  $l$  и  $u$ . Существенно более сложными случаями являются оптически запрещенные переходы. Эти переходы сильно связаны с обменным взаимодействием, поэтому функция  $\varphi$  различна для разных видов электронных переходов.

Сила осциллятора  $f_{l, u}^{(e)}$  в уравнениях (7), (8) может быть предсказана на основе расчетов *ab-initio* или экспериментальных данных [128, 129]. Для этих же целей можно использовать и коэффициенты Эйнштейна. Известно, что квадрат матричных элементов электронно-колебательного перехода рассчитывается следующим образом:

$$\left( R_e^{v_u, v_l} \right)^2 = \left( \int_0^\infty \Psi_{v_u}(r) R_e(r) \Psi_{v_l}(r) dr \right)^2,$$

где  $\Psi_{v_u}$  и  $\Psi_{v_l}$  – колебательные волновые функции;  $R_e(r)$  – момент электронного перехода (усредненный электронный дипольный момент);  $r$  – межъядерное расстояние.

Коэффициент Эйнштейна  $A_{v_u, v_l}^{(e)}$  и сила осциллятора в поглощении  $f_{v_l, v_u}^{(e)}$  связаны с квадратом матричного элемента следующим образом [77]:

$$A_{v_u, v_l}^{(e)} = \frac{64 \pi^4 \nu^3 (2 - \delta_{0, \Lambda_u + \Lambda_l})}{3 h c^3 (2 - \delta_{0, \Lambda_u})} \left( R_e^{v_u, v_l} \right)^2 = 2.026 \times 10^{-6} \omega_{v_u, v_l}^3 \frac{2 - \delta_{0, \Lambda_u + \Lambda_l}}{2 - \delta_{0, \Lambda_u}} \left( R_e^{v_u, v_l} \right)^2,$$

$$f_{v_l, v_u}^{(e)} = \frac{8 \pi^2 m_e \nu (2 - \delta_{0, \Lambda_u + \Lambda_l})}{3 h e^2 (2 - \delta_{0, \Lambda_l})} \left( R_e^{v_u, v_l} \right)^2 = 3.0376 \times 10^{-6} \omega_{v_u, v_l} \frac{2 - \delta_{0, \Lambda_u + \Lambda_l}}{2 - \delta_{0, \Lambda_u}} \left( R_e^{v_u, v_l} \right)^2,$$

где  $R_e^{v_u, v_l}$  – момент электронно-колебательного перехода (в атомных единицах,  $ea_0$ );  $\omega_{v_u, v_l}$  – волновое число перехода ( $\text{см}^{-1}$ ).

Для вырожденных квантовых уровней

$$\sum (R_e^{v_u, v_l})^2 = (2 - \delta_{0, \Lambda_u + \Lambda_l}) (2S + 1) (R_e^{v_u, v_l})^2,$$

где  $S$  – спиновая мультиплетность;  $\Lambda$  – квантовое число проекции углового момента на ось молекулы ( $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  для состояний  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ).

Условие детального баланса позволяет найти соотношение между силами осцилляторов при излучении и поглощении

$$f_{u, l} = \frac{2 - \delta_{0, \Lambda_l}}{2 - \delta_{0, \Lambda_u}} f_{l, u}$$

Тогда сила осциллятора в излучении связана с коэффициентом Эйнштейна следующим образом:

$$f_{v_u, v_l} = 1.5 \frac{A_{v_u, v_l}}{\omega_{v_u, v_l}^2} \frac{2 - \delta_{0, \Lambda_u}}{2 - \delta_{0, \Lambda_l}}$$

и в результате получаем

$$\sigma(l, v_l; E_e | u, v_u) = 1.5 \pi a_0^2 \frac{A_{v_u, v_l}}{\omega_{v_u, v_l}^2} \left( \frac{R_y^\omega}{\omega_{v_u, v_l}} \right)^2 \varphi^*,$$

где

$$\varphi^* = 2.7 \frac{\omega_{v_u, v_l}}{8067 E_{e, [\text{eV}]}} \ln \left( \frac{8067 E_{e, [\text{eV}]}}{\omega_{v_u, v_l}} \right)$$

Сечение возбуждения данного электронно-колебательного состояния  $\vec{u} = \{u, v_u\}$  вычисляется суммированием по всем колебательным состояниям низшего электронного состояния

$$\sigma(l; E_e | u, l_u) = \sum_{v_l} \sigma(l, v_l; E_e | u, v_u) \frac{Q_R(l, v_l)}{Q_{VR}(l)} e^{-1.44(E_{v_l}/kT_v)},$$

где вращательная и колебательная статистические суммы определяются

$$Q_R(l, v_l) = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}(v_l)} (2J+1) e^{-\frac{E_J - E_{J, \min}}{kT_J}},$$

$$Q_{VR}(l) = \sum_{v=0}^{v_{\max}(l)} \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}(v)} (2J+1) e^{-\frac{E_v - E_{v=0}}{kT_v}} e^{-\frac{E_J - E_{J, \min}}{kT_J}},$$

и, наконец, можно рассчитать полное сечение возбуждения верхнего электронного состояния при столкновении молекул в нижних электронных состояниях с электронами

$$\sigma(l; E_e | u) = \sum_{v_l} Q_R(l, v_l) \frac{e^{-1.44(E_{v_l}/kT_v)}}{Q_{VR}(l)} \sum_{v_u} \sigma(l, v_l; E_e | u, v_u) Q_R(u, v_l) \frac{e^{-1.44(E_{v_u}/kT_v)}}{Q_{VR}(u)}$$

После расчета данного сечения можно определить константы скорости квантового перехода  $l, v_l \rightarrow u, v_u$ . Если  $f(E_e)$  – функции распределения электронов по энергиям, то

$$k_{ex}(l, v_l; f(E_e) | u, v_u) = \left| M_{e, v_u, v_l}^{u, l} \right|^2 q_{v_u, v_l}^{u, l} \frac{\int \varphi \left( \frac{E_e}{\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}} \right) E_e f(E_e) dE_e}{\int \sqrt{E_e} f(E_e) dE_e} \quad (10)$$

Для расчета константы скорости возбуждения электронно-колебательного уровня из электронного состояния  $l$  необходимо усреднение (10) по всем колебательным состояниям  $v_l$

$$k_{ex}(l; f(E_e)|u, v_u) = \sum_{v_l} x(l, v_l) k_{ex}(l, v_l; f(E_e)|u, v_u) = \sum_{v_l} x(l, v_l) |M_{e, v_u, v_l}^{u, l}|^2 q_{v_u, v_l}^{u, l} J_{v_u, v_l}^{u, l},$$

где

$$J_{v_u, v_l}^{u, l} = \frac{\int \varphi \left( \frac{E_e}{\Delta E_{v_u, v_l}^{u, l}} \right) E_e f(E_e) dE_e}{\int \sqrt{E_e} f(E_e) dE_e}$$

Константа скорости возбуждения электронного состояния  $u$  равна

$$k_{ex}(l; f(E_e)|u) = \sum_{v_u} k_{ex}(l; f(E_e)|u, v_u)$$

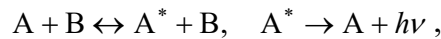
Для случая максвелловской функции распределения электронов можно получить

$$k_{ex}(l; E_e|u) = 6.69 \times 10^{-9} \frac{1}{T^{3/2}} \int_0^{\infty} \sigma(l; E|u) E e^{-(E/kT)} dE, \text{ см}^3/\text{с} \quad (11)$$

Расчет сечений возбуждения разрешенных квантовых переходов в результате столкновения молекул с электронами рассчитывается в излагаемой eRC-модели по (11). Для расчета сечений электронного возбуждения запрещенных квантовых переходов необходимо учитывать обменное взаимодействие. Сечения запрещенных переходов достигают своего максимума ближе к энергетическому порогу квантового перехода, обычно при  $E_e^{\max}/\Delta E = 1.25 \div 1.6$ . Наибольшие значения таких сечений близки к таковым для оптических разрешенных переходов.

#### 4. Радиационная дезактивация электронных состояний двухатомных молекул

Хорошо известно, что в газах и плазме существуют неравновесные состояния, когда скорость заполнения верхних уровней за счет столкновений становится меньше скорости дезактивации уровней за счет спонтанного излучения. Такую ситуацию можно описать следующей кинетической схемой:



где  $A^*$  – возбужденное состояние атома или молекулы.

Кинетическое уравнение для скорости процесса формулируется в следующем виде:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_f [A][B] - k_r [A^*][B] - \frac{[A^*]}{\tau_{rad}},$$

где  $\tau_{rad}$  – радиационное время жизни возбужденного состояния.

Из этого уравнения получим для  $[A^*]$

$$[A^*] = \frac{K(T)[A] - \frac{d[A^*]}{dt} \frac{1}{k_r [B]}}{1 + \frac{1}{\tau_{rad} k_r [B]}}$$

где  $K(T) = k_f/k_r$ .

В условиях равновесия

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0,$$

поэтому при высокой плотности и высокой частоте столкновений  $\tau_{rad}k_r[B] \gg 1$ , поэтому

$$[A^*] = [A] \cdot K(T)$$

Таким образом, в этом случае коэффициент излучения пропорционален плотности. В противном случае при малой плотности в стационарных условиях реализуется обратная ситуация  $\tau_{rad}k_r[B] \ll 1$ , поэтому

$$[A^*] = [A][B] \cdot k_f \tau_{rad}$$

В этом случае коэффициент излучения пропорционален плотности  $\rho^2$ .

Ниже приведены формулы для расчета  $\tau_{rad}$ . Время жизни возбужденного электронно-колебательного состояния определяется следующей формулой [77, 124]:

$$\frac{1}{\tau_{u,v_u;l,v_l}} = \frac{64\pi^4}{3h} g_u S_e(r_{v_u,v_l}) q_{v_u,v_l} \omega_{v_u,v_l}^3, \quad (12)$$

где  $g_u = \frac{1}{(2 - \delta_{0,\Lambda_u})(2S + 1)}$ ;  $S_e$  – сила электронного перехода в атомных единицах;

$$\frac{64\pi^4}{3h} = 2.03 \times 10^{-6}.$$

Известна связь между силой осциллятора в излучении и силой электронного перехода

$$f_{u,v_u;l,v_l} = 3.04 \times 10^{-6} g_u S(r_{v_u,v_l}) q_{v_u,v_l} \omega_{v_u,v_l}, \quad (13)$$

поэтому из (12) и (13)

$$\frac{1}{\tau_{u,v_u;l,v_l}} = 0.668 f_{u,v_u;l,v_l} \omega_{v_u,v_l}^2$$

или, принимая в учет, что  $f_{u,v_u;l,v_l} = 1.5 \frac{A_{u,v_u;l,v_l}}{\omega_{v_u,v_l}^2}$ ,

можно получить

$$\frac{1}{\tau_{u,v_u;l,v_l}} = A_{u,v_u;l,v_l}$$

Время жизни верхнего электронно-колебательного состояния определяется суммированием по колебательным состояниям нижнего электронного уровня

$$\frac{1}{\tau_{u,v_u;l}} = \sum_{v_l} A_{u,v_u;l,v_l} \quad (14)$$

Время жизни верхнего электронного уровня равно

$$\frac{1}{\tau_{u,l}} = \sum_{v_u} \sum_{v_l} A_{u,v_u;l,v_l} \quad (15)$$

Соотношения (14) и (15) учитывались в кинетической модели расчета излучения за фронтом ударной волны.

## 5. Результаты численного моделирования

Расчеты были выполнены для условий проведения ударно-волновых экспериментов по измерению интенсивности неравновесного излучения релаксационной зоны ударной волны в воздухе [118]. Эти эксперименты проводились на модифицированной двух-диафрагменной ударной трубе DDST-M Института механики МГУ им. М.В. Ломоносова в интервале скоростей ударной волны от  $U = 7.5$  до  $11.4$  км/с при давлении перед фронтом ударной волны (в камере низкого давления)  $p_0 = 0.25$  Торр. Исследован диапазон волн излучения  $\lambda = 190 \div 670$  нм, отвечающий ультрафиолетовой и видимой областям спектра, в которых основной вклад в излучение дают молекулярные полосы. В этой работе представлены опытные данные по интегральным по времени спектрограммам излучения, а также некоторые временные осциллограммы для наиболее типичных молекулярных линий спектра.

Главной целью проведения численного исследования являлась отработка изложенной расчетной модели на примере изучения релаксационной зоны ударной волны в воздухе при скоростях порядка  $U = 10$  км/с и давлениях в камере низкого давления (КНД) ударной трубы  $p_0 = 0.1 \div 1$  Торр, а также сравнения с некоторыми экспериментальными данными [118].

Представлены итоги предварительного сравнения расчетных и экспериментальных данных, которое позволяет судить об удовлетворительном их согласии. Однако для более детального и последовательного решения задачи о расчетном описании экспериментальных данных по неравновесному излучению релаксационной зоны за фронтом ударной волны необходимо ответить ряд вопросов по согласованию начальных условий и продолжительности времени регистрации для корректного описания времени, определяющего регистрацию (и расчет) именно неравновесной зоны за условным фронтом ударной волны. Учитывая то, что значительная доля неравновесного излучения сосредоточена в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра, где весьма вероятен эффект реабсорбции испускаемого излучения, в особенности на развивающихся вдоль внутренней поверхности ударной трубы относительно низкотемпературных пограничных слоях, для больших скоростей ударных волн необходима проверка наличия данного эффекта.

На рис. 1 показаны распределения поступательной, колебательных и электронной температур, а на рис. 2 – мольных долей компонент частично ионизованного воздуха за фронтом ударной волны в зависимости от времени (*a*) и расстояния (*б*). Распределения газодинамических функций вдоль оси  $x$  и в зависимости от времени приведены для наглядности анализируемых ниже данных.

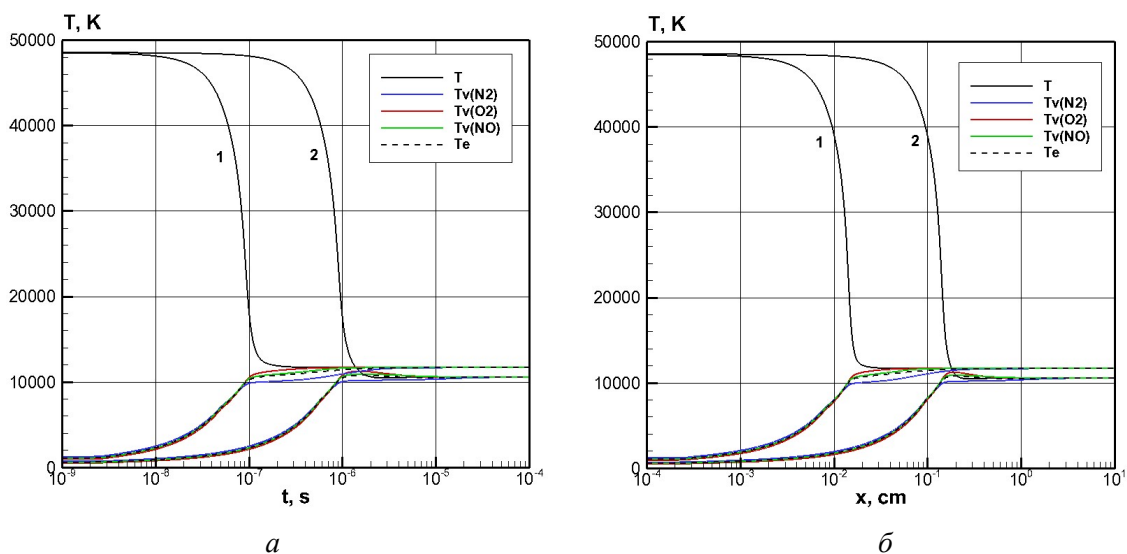


Рис. 1. Распределения поступательной, колебательных и электронной температур в релаксационной зоне ударной волны в зависимости от времени (*a*) и продольной координаты (*б*) при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и давлении КНД  $p_0 = 1$  Торр (1) и  $0.1$  Торр (2)

Из рис. 1 видно, что при увеличении давления  $p_0$  на порядок от 0.1 Торр до 1.0 Торр центральная область релаксационной зоны смещается в пространстве от  $x \sim 10^{-1}$  до  $x \sim 10^{-2}$  см, а во времени от  $t \sim 10^{-6}$  до  $t \sim 10^{-7}$  с. Исходя из данных рис. 1 можно утверждать, что неравновесная релаксационная зона при  $p_0 = 0.1$  Торр простирается от  $x_b \sim 10^{-2}$  до  $x_e \sim 3 \times 10^{-1}$  см, а во времени от  $t_b \sim 10^{-7}$  до  $t_e \sim 3 \times 10^{-6}$  с. При  $p_0 = 1$  Торр границы соответственно составляют:  $x_b \sim 10^{-3}$  до  $x_e \sim 3 \times 10^{-2}$  см и во времени от  $t_b \sim 10^{-8}$  до  $t_e \sim 3 \times 10^{-7}$  с. Очевидно, что с ростом давления размер зоны релаксации почти пропорционально уменьшается.

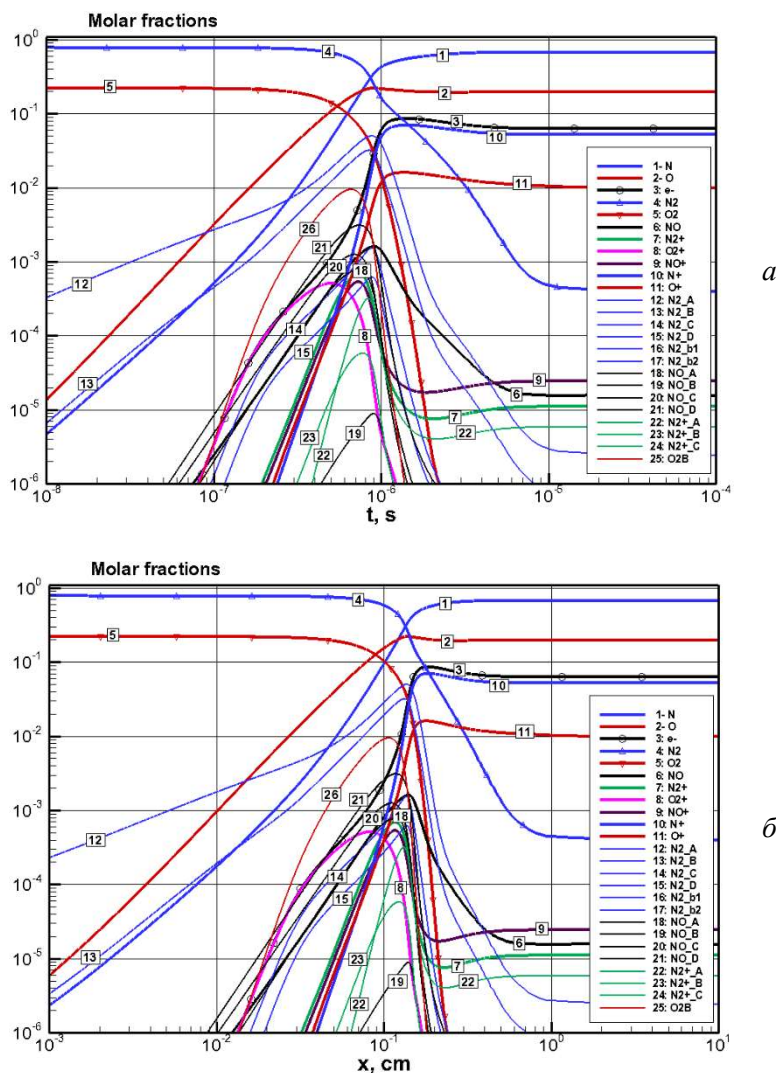


Рис. 2. Распределения мольных долей компонент частично ионизованного воздуха и отдельных электронно-возбужденных состояний молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2^+$ ,  $NO$  в релаксационной зоне ударной волны в зависимости от времени (а) и продольной координаты (б) при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и давлении  $p_0 = 0.1$  Торр. Электронно-возбужденные состояния молекул:

12 –  $N_2(A^3\Sigma)$ , 13 –  $N_2(B^3\Pi)$ , 14 –  $N_2(C^3\Pi)$ , 15 –  $N_2(D^3\Pi)$ , 16 –  $N_2(b^1\Pi)$ , 17 –  $N_2(b^1\Sigma)$ ;  
 18 –  $NO(A^2\Sigma)$ , 19 –  $NO(B^2\Pi)$ , 20 –  $NO(C^2\Pi)$ , 21 –  $NO(D^2\Sigma)$ ;  
 22 –  $N_2^+(A^2\Pi)$ , 23 –  $N_2^+(B^2\Sigma)$ , 24 –  $N_2^+(C^2\Sigma)$ ;  
 25 –  $O_2(B^3\Sigma)$

Распределения мольных долей и частиц в электронно-возбужденных состояниях частично ионизованного воздуха в релаксационной зоне при  $p_0 = 0.1$  Торр (рис. 2) свидетельствуют о том, что хотя основная зона химических реакций и реакций возбуждения и дезактивации электронных состояний коррелирует с областью резкого изменения температуры, что

вполне объяснимо с физической точки зрения, и все же размер релаксационной зоны оцениваемому по компонентному составу оказывается более широким. И это понятно: в начале прохождения процессов физической и химической кинетики энергии еще недостаточно для заметного изменения температуры, а в конце температурной релаксационной зоны еще не успевает установиться равновесие по химическим процессам.

Согласно рис. 2 при  $p_0 = 0.1$  Торр протяженность во времени релаксационной зоны составляет  $t_b \sim 10^{-7}$  с до  $t_e \sim 10^{-5}$  с, а в пространстве  $x_b \sim 10^{-2}$  см до  $x_e \sim 10^0$  см. При увеличении давления размер этой зоны значительно уменьшается (почти пропорционально).

Из рис. 2 хорошо видно, что концентрация молекулярного кислорода падает за несколько микросекунд, а концентрация молекулярного азота за время  $\sim 10$  мкс. В связи с этим отметим, что колебательная температура молекул  $N_2$  и  $O_2$ , достигающая к границам релаксационной зоны значений  $\sim 10000$  К хотя и является чрезмерно высокой для колебаний, но при этой температуре остается очень мало молекул. Протяженность релаксационных зон  $N_2$  и  $O_2$  однозначно коррелирует с их временами колебательной релаксации.

Относительно тонкими линиями на рис. 2 показаны молярные концентрации молекул в электронно-возбужденных состояниях. Видно, что ранее всех начинается кинетический процесс заселения двух нижних возбужденных состояний молекулярного азота (А и В). Естественно, что заселение возбужденных состояний окиси азота (А, В, С) начинается с возникновения этих молекул в основном состоянии в результате химических реакций. Хотя это и является допущением данной модели: молекулы NO образуются в основном состоянии в результате химических реакций. То же можно сказать о возбужденных состояниях молекулярного иона азота  $N_2^+$ . Примечательно, что на ранней стадии релаксационного процесса молярная концентрация электронов коррелирует с концентрацией молекулярных ионов кислорода  $O_2^+$ , затем – на небольшом временном интервале с ионами  $NO^+$  и, начиная с  $t \sim 0.8 \times 10^{-6}$  с видна однозначная корреляция с ионами азота  $N^+$ .

Для каждого расчетного случая сначала выполняются расчеты всех газодинамических функций с использованием разработанной модели физико-химической кинетики ударной волны. Полученные распределения поступательных и колебательных температур, заселенностей электронно-возбужденных состояний, а также заселенностей соответствующих частиц в основных состояниях использовались для предсказания спектральной излучательной способности в отдельных волновых числах полос в зависимости от времени и расстояния, а также для предсказания спектральной интенсивности излучения, интегрированной по временным интервалам.

На рис. 3–5 показана эволюция заселенностей основных и электронно-возбужденных состояний молекул  $N_2$ ,  $N_2^+$  и NO. При скорости  $U = 10$  км/с концентрации частиц рассчитаны для двух давлений  $p_0 = 0.1$  Торр и 1 Торр. При анализе особое внимание следует уделить электронным состояниям  $N_2(C^3\Pi)$ ,  $NO(A^2\Sigma)$  и  $NO(C^2\Pi)$ , а также  $N_2^+(B^2\Sigma)$ , которые отвечают за интенсивность 2-й положительной системы полос  $N_2$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  систем полос молекулы NO и 1-й отрицательной системы полос  $N_2^+$ . Из представленных результатов видно, что при увеличении давления  $p_0$  центральная часть релаксационной зоны сжимается и смещается в область более коротких времен. Именно эти ярко выраженные зоны повышенной концентрации возбужденных состояний и определяют абсолютную величину и протяженность импульса регистрируемого импульса неравновесного излучения.

На рис. 6 показана спектральная интенсивность излучения отдельных электронно-колебательных полос в спектральном диапазоне  $\Delta\lambda = 200 \div 600$  нм при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и давлении  $p_0 = 0.1$  и 1.0 Торр. Это так называемый панорамный спектр испускания релаксационной зоны для каждой отдельной полосы, усредненный по времени регистрации (в данном случае,  $\Delta t = 10$  мс). Итоговый спектр, регистрируемый в эксперименте получается суммированием приведенных интенсивностей на каждой длине волны.

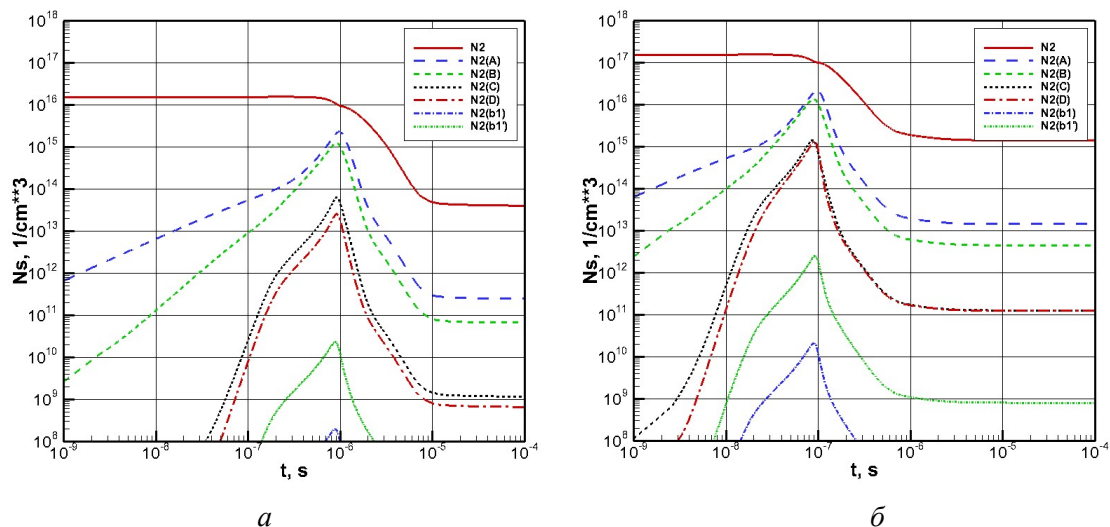


Рис. 3. Заселенность основного и возбужденных состояний молекулы  $N_2$  в релаксационной зоне при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и разных давлениях КНД  $p_0 = 0.1$  Торр (а) и 1 Торр (б)

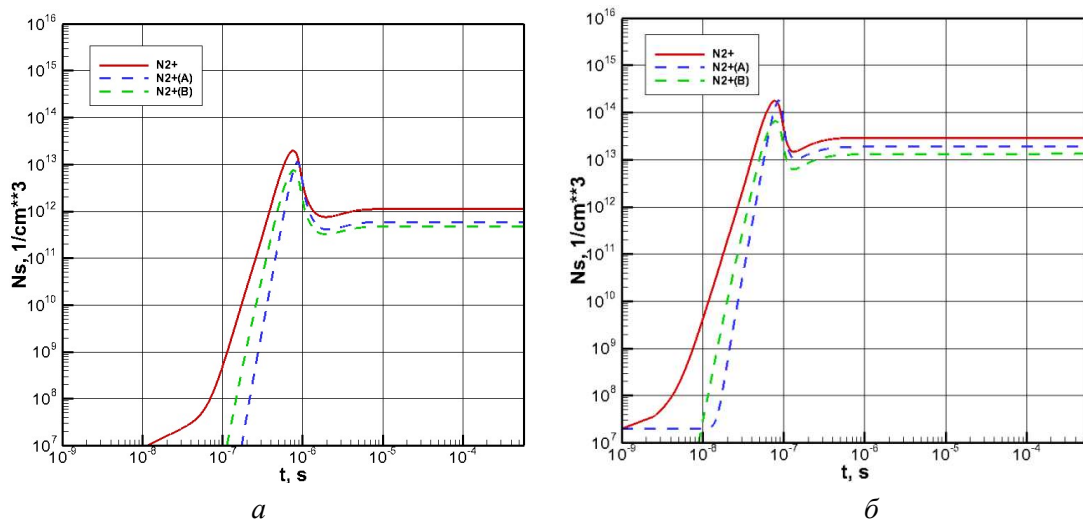


Рис. 4. Заселенность основного и возбужденных состояний молекулы  $N_2^+$  в релаксационной зоне при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и разных давлениях КНД  $p_0 = 0.1$  Торр (а) и 1 Торр (б)

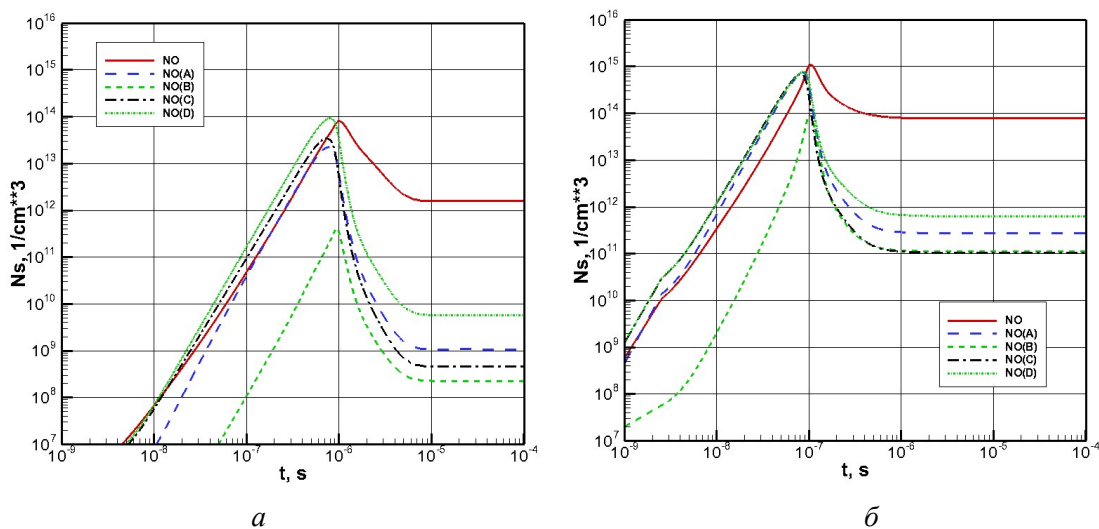


Рис. 5. Заселенность основного и возбужденных состояний молекулы  $NO$  в релаксационной зоне при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и разных давлениях КНД  $p_0 = 0.1$  Торр (а) и 1 Торр (б)



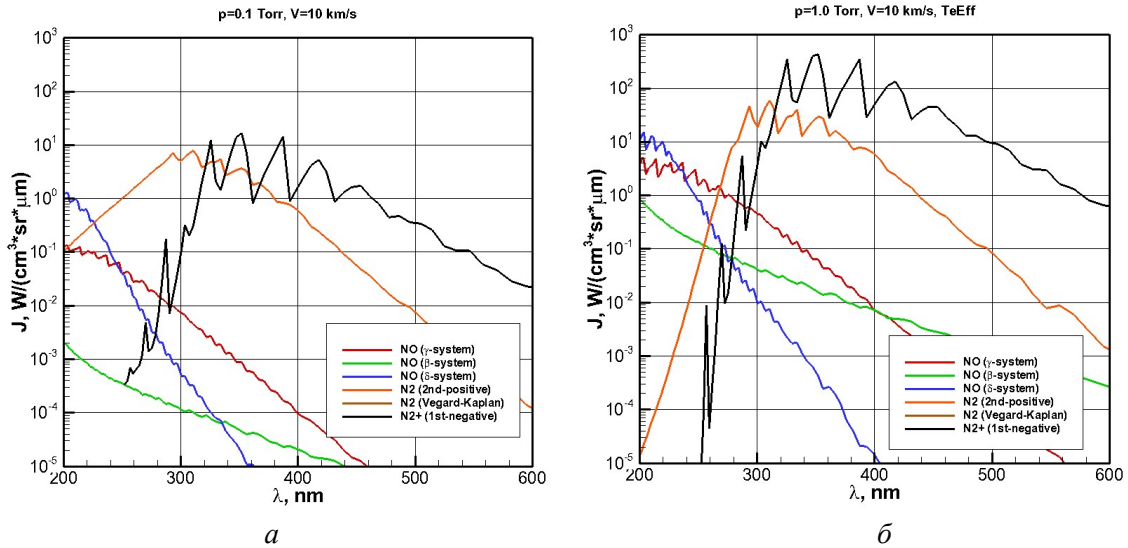


Рис. 6. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при скорости ударной волны  $U = 10$  км/с и давлениях КНД  $p_0 = 0.1$  Торр (а) и 1.0 Торр (б)

Из приведенных данных следует, что в данных условиях в суммарном спектре излучения преобладают 4 электронных полосы: 2-я положительная система полос  $N_2$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  системы полос молекулы NO и 1-я отрицательная система полос  $N_2^+$ . Важно, что из приведенных данных следует, что, выбирая некоторый узкий спектральный диапазон и получив изменение интенсивности по времени, не всегда можно получить временную зависимость излучения именно данной полосы (а значит – и кинетические характеристики заселения соответствующих энергетических уровней). В области  $\Delta\lambda = 200 \div 600$  нм электронные полосы могут перекрываться. Тем не менее, расчеты показывают, что в рассматриваемых условиях по временной зависимости можно изучать кинетику заселенностей квантовых состояний 1-й отрицательной системы полос  $N_2^+$ .

Суммарные панорамные спектры для условий экспериментов [118] показаны на рис. 7. В первом случае при постоянном давлении  $p_0 = 0.25$  Торр изменялась скорость ударной волны  $U = 9.1, 10$  и  $10.8$  м/с. Хорошо видно, что спектр сильно изменяется в диапазоне длин волн  $\Delta\lambda = 200 \div 300$  нм. Здесь преобладает 2-я положительная система полос  $N_2$ .

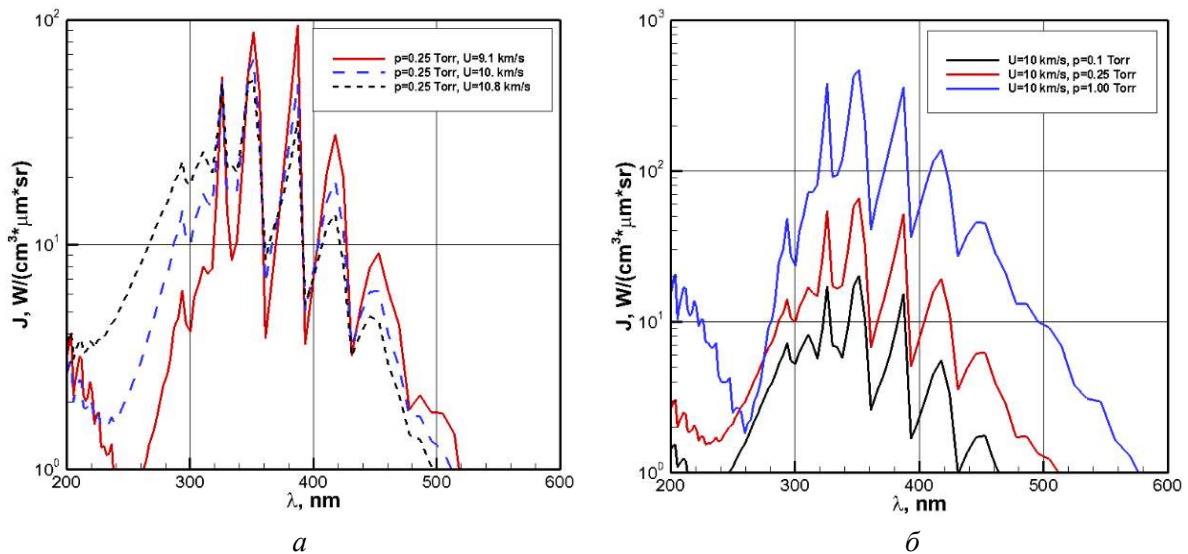


Рис. 7. Спектральная интенсивность излучения (а) при увеличении скорости ударной волны  $U = 9.1$  км/с, 10 км/с и 10.8 км/с для постоянного давления в КНД  $p_0 = 0.25$  Торр и (б) при увеличении давления в КНД  $p_0 = 0.1$  Торр, 0.25 Торр и 1.0 Торр для постоянной скорости ударной волны  $U = 10$  км/с

При увеличении давления в диапазоне  $p_0 = 0.1 \div 1$  Торр при постоянной скорости  $U = 10$  км/с наблюдается почти пропорциональное возрастание интенсивности во всем спектральном диапазоне. Однако, еще раз подчеркнем, что панорамные спектры сильно зависят от времени расчета (регистрации) усредненного по времени излучения.

На заключительном этапе выполненного численного исследования проводилось предварительное сравнение расчетных и опытных [106] данных. На рис. 8 показаны результаты такого сравнения для панорамного спектра, а на рис. 9 показаны результаты сравнения временной зависимости спектральной интенсивности излучения на длине волны  $\lambda = 391$  нм ( $\omega = 25575$  см<sup>-1</sup>) в спектральном диапазоне  $\Delta\lambda = 4$  нм ( $\Delta\omega = 262$  см<sup>-1</sup>).

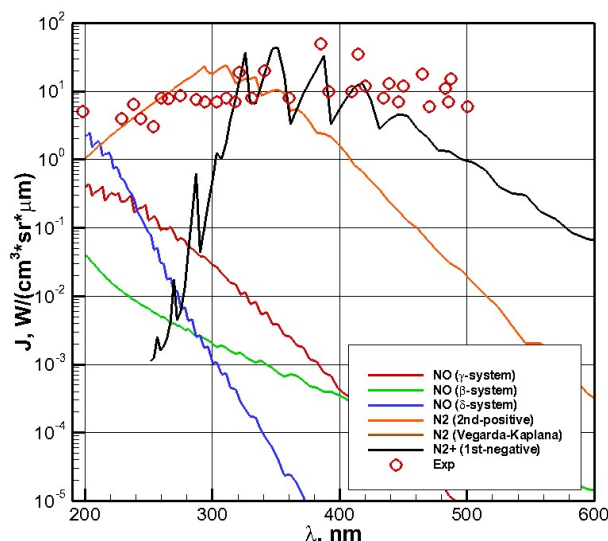


Рис. 8. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при скорости ударной волны  $U = 10.8$  км/с при давлении в КНД  $p_0 = 0.25$  Торр. Дискретные точки – эксперимент [106]

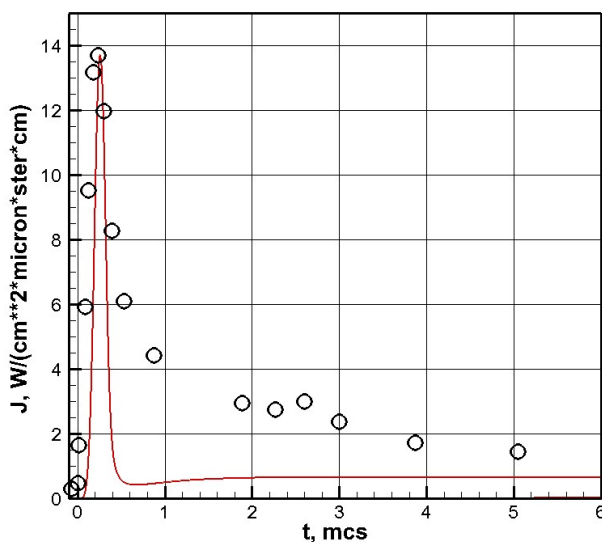


Рис. 9. Изменение интенсивности излучения полосы на длине волны  $\lambda = 391$  нм в спектральном диапазоне  $\Delta\lambda = 4$  нм по мере прохождения фронта ударной волны у регистрирующей камеры. Скорость ударной волны  $U = 10.8$  км/с при давлении в КНД  $p_0 = 0.25$  Торр. Сплошная кривая – расчет, дискретные точки – эксперимент [106]

Несмотря на то, что приведенные данные говорят об удовлетворительном качественном и даже количественном совпадении, отметим необходимость проведения более детальных исследований по согласованию условий проведения экспериментов и расчетов. Еще более глубокие исследования необходимы для извлечения из совокупности экспериментальных и расчетных данных информации по скоростям элементарных кинетических процессов.

## 6. Заключение

Расчетная модель физико-химических процессов и неравновесной спектральной излучательной способности сильных ударных волн в воздухе при скорости  $9.1 \div 10.8$  км/с апробирована при сравнении с экспериментальными данными [118]. Особенность модели состоит в том, что скорости возбуждения электронных состояний двухатомных молекул при столкновениях с электронами и их времена жизни предсказывались по данным *ab-initio* расчетов коэффициентов Эйнштейна для ровибронных переходов. Электронная температура в расчетах предсказывалась путем решения уравнения сохранения энергии электронов.

Показано удовлетворительное соответствие результатов расчета экспериментальным данным [118]. Однако следует подчеркнуть необходимость дальнейшего развития таких моделей для корректного предсказания временного поведения спектральной интенсивности отдельных полос. В план дальнейших шагов по отработке eRC-моделей входит детальный анализ экспериментальных данных [130–133].

## Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-11-00062).

## Литература

1. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука. 1966. 686 с
2. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Изд-во «Наука» Глав.ред.Физ.-Мат. Литературы. 1965. 484 с.
3. Кузнецов Н.М. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М.: Машиностроение. 1965.
4. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: УРСС. 2001. 894 с.
5. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.: ГИФМЛ. 1959. 524 с.
6. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М., Л.: ГИФМЛ. 1963. 640 с.
7. Хартри Д. Расчеты атомных структур. М.: Изд-во иностранной литературы. 1960. 271 с.
8. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. М.: Мир. 1974. 208 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука. 1974. 752 с.
10. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука. 1976. 664 с.
11. Кларк Дж., Макчесни М. Динамика реальных газов. М.: Мир. 1967. 566 с.
12. Бонд Дж., Уотсон К., Уэлч Дж. Физическая теория газовой динамики. Издательство: М.: Мир. 1968. 556 с.
13. Агафонов В.П., Вертушкин В.К., Гладков А.А. и др. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М.: Машиностроение. 1972. 344 с.
14. Park C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics. Wiley-Inter-science Publication. J.Wiley & Sons. New York. 1990.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука. 1965. 224 с.
16. Bertin J.J. Hypersonic Aerothermodynamics. AIAA Educational Series. AIAA, Inc., Washington, DC. 1994. 608 p.
17. Pauli W. In "Festschrift zum 60. Geburtstag A.Sommerfeld" (Hirzel, Leipzig). 1928. P. 30.

18. Surzhikov S., Shang J. eRC Model for Prediction of Molecular Bands Radiation for Stardust Entry Conditions// AIAA 2014-2490. 2014. 42 p.
19. Лосев С.А., Осипов А.И., Исследование неравновесных явлений в ударных волнах// УФН.1961. Т.LXXIV. Вып.3. С.395-434.
20. Грим Г. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат. 1969. 452 с.
21. Амбарцумян В.А., Мустель Э.Р., Северный А.Б. Теоретическая астрофизика. М.: Гостехиздат. 1952. 635 с.
22. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ. 2001. 519 с.
23. Bates D.R., Damgaard A. The calculation of absolute strengths of spectral lines // Phil. Trans. Roy. Soc. 1949. V. 242. pp. 101-111.
24. Peach G.A. Continuous absorption coefficients for non-hydrogenic atoms // Memoirs of the Royal Astronomical Society. 1970. Vol. 73. Part.1. Pp. 1-123. also: Peach G.A. Revised General Formula for the Calculation of Atomic Photo-ionization Cross Sections // Mem. Roy. Astr. Soc. 1967. V. 71. Pp. 13-27.
25. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М., Наука, 1984, 280 с.
26. Moore C.E. Atomic energy levels. NBS Circular 467. Washington D.C. Vol. 1. 1949; Vol. 2. 1952; Vol. 3. 1958.
27. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т. 1, 2. М.: Мир. 1984.
28. Keck C.K., Camm J.C., Kivel B. and Wentink T. Jr. Radiation from Hot Air Part II. Shock Tube Study of Absolute Intensities// Annals of Physics. 1959. Vol. 7. pp. 1-38.
29. Thomas G.M. and Menard W.A. Experimental Measurements of Nonequilibrium and Equilibrium Radiation from Planetary Atmospheres// AIAA Journal. Vol. 4. No. 2. 1966. pp. 227-237.
30. Куксенко Б.В., Лосев С.А. Возбуждение колебаний и распад двухатомных молекул при атом-молекулярных столкновениях в газе высокой температуры// Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 1. С. 69-72.
31. Лосев С.А., Генералов Н.А. К исследованию явлений возбуждения колебаний и распада молекул кислорода при высоких температурах//Докл. АН СССР, 1961, Т. 141, № 5. С. 1072-1075.
32. Collins, D.J., Livingston, F.R., Babineaux, T.L. and Morgan, N.R. Hypervelocity Shock Tube. JPL Technical Report No. 32-620, 1964.
33. Wilson J. Ionization rate of air behind high-speed shock waves//Phys. Fluids. 1965. Vol.9. No.10.
34. Железняк М.В., Мнацакян А.Х., Якубов И.Т. Релаксация и неравновесное излучение за ударными волнами в воздухе// МЖГ. 1970. № 4. С. 161-174.
35. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А. Особенности процессов ионизации и излучения за сильными ударными волнами в воздухе// ПМТФ. 1987. № 6. С. 23-28.
36. Лосев С.А., Макаров В.Н., Погосбекян М.Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе// МЖГ. 1995. № 2. С. 169-182.
37. Залогин Г.Н., Козлов П.В., Кузнецова Л.А., Лосев С.А., Макаров В.Н., Романенко Ю.В., Суржи-ков С.Т. Излучение смеси CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar в ударных волнах: эксперимент и теория// ЖТФ. 2001. Т. 46. № 6. С. 10-16.
38. Kudryavtsev N.N., Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T. Kinetics and nonequilibrium radiation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> shock waves// AIAA 2001-2728. 19 p.
39. Surzhikov S.T., Sharikov I., Capitelli M., Colonna G. Kinetic Models of Non-Equilibrium Radiation of Strong Air Shock Waves// AIAA 2006-0586. 2006. 11 p.
40. Авилова И.В., Биберман Л.М., Воробьев В.С. и др. Оптические свойства горячего воздуха. М.: Наука. 1970. 320 с.
41. Каменщиков В.А., Пластинин Ю.А., Николаев В.М. и др. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение. 1971. 440 с.
42. Surzhikov S.T. Database of Atomic Lines for Radiative Gas Dynamics//AIAA Paper 2002-2898. 2002. 48 p.

43. Суржиков С.Т. Оптические свойства газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2004. 575 с.
44. Cruden B.A., Prabhu D., Martinez R., Le H., Bose D., Grinstead J.H. Absolute Radiation Measurement in Venus and Mars Entry Conditions// AIAA 2010-4508. 2010.
45. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D.K. and Bose D. Validation of High-Speed Earth Atmospheric Entry Radiative Heating from 9.5 to 15.5 km/s// AIAA 2012-2865. 2012.
46. Brandis A.M., Cruden B.A., Prabhu D., Bose D., McGilvray M. and Morgan R.G. Analysis of Air Radiation Measurements Obtained in EAST and X2 Shocktube Facilities// AIAA 2010-4510. 2010.
47. Takayanagi H. and Fujita K. Absolute Radiation Measurements behind Strong Shock Wave in Carbon Dioxide Flow for Mars Aerocapture Missions// AIAA 2012-2744. 2012.
48. Surzhikov S.T. Spectral Emissivity of Shock Waves in Martian and Titan Atmospheres// AIAA 2010-4527. 32 p.
49. Дикалюк А.С., Суржиков С.Т. Расчетное исследование модели неравновесного излучения за фронтом ударных волн в марсианской атмосфере// МЖГ. 2013. № 1. С.141–160.
50. Kozlov P.V., Surzhikov S.T. Nonequilibrium radiation NO in shocked air// AIAA 2017-0157. 16 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-0157>
51. Surzhikov S.T. Comparison of Two Hybrid CR-Models for Prediction of Nonequilibrium Radiation from Strong Shock Waves// AIAA 2015-2513. 2015. 41 p.
52. Colonna G., D'Angola A. (eds.) Plasma modeling. Methods and applications. IOP Plasma Physics Series. IOP Publishing, Bristol, UK. 2016.
53. Суржиков С.Т. Компьютерная аэрофизика спускаемых космических аппаратов. Двухмерные модели. М.: Физматлит. 2018. 543 с.
54. Shang J.S., Surzhikov S.T. Plasma Dynamics for Aerospace Engineering. Cambridge University Press. 2018. 387 p.
55. Brandis A. M., Cruden B. A. Shock Tube Radiation Measurements in Nitrogen// AIAA 2018-3447. 2018. 37 p. DOI: 10.2514/6.2018-3437
56. Cruden B.A., Brandis A.V., MacDonald M.E. Characterization of CO Thermochemistry in Incident Shockwave// AIAA 2018-3768. 2018. 22 p. <https://doi.org/10.2514/6.2018-3768>
57. MacDonald M.E., Brandis A.V., Cruden B.A. Temperature and CO Number Density Measurements in Shocked CO and CO<sub>2</sub> via Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy// AIAA 2018-4067. 2018. 23 p. DOI: 10.2514/6.2018-4067
58. Cruden B.A., Brandis A.M., Johnston C.O. Development of a Radiative Heating Margin Policy for Lunar Return Missions// AIAA 2017-1370. 2017. <https://doi.org/10.2514/6.2017-1370>
59. Shurma M.P., Muffano A., Panesi M., Brandis A.V., Cruden B.A. One-dimensional modeling methodology for shock tubes: Application to the EAST facility//AIAA 2018-4181. 2018. 12 p. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4181>
60. Cruden B.A., Bogdanoff D.W. Shock Radiation Tests for Saturn and Uranus Entry Probes// Journal of Spacecraft and Rockets. 2017. Vol. 54. No. 6. Pp. 1246–1257. <https://doi.org/10.2514/1.A33891>
61. Brandis A.M., Cruden B. A. Titan Atmospheric Entry Radiative Heating// AIAA 2017-4534. 2017. 27 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-4534>
62. Brandis A.M., Cruden B. A. Benchmark Shock Tube Experiments of Radiative Heating Relevant to Earth Re-entry// AIAA-2017-1145. 2017. 50 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-1145>
63. Brandis A. M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D.K. Equilibrium Radiative Heating from 9.5 to 15.5 km/s for Earth Atmospheric Entry// Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 2016. <https://doi.org/10.2514/1.T4878>
64. Brandis A. M., Cruden B.A., Olejniczak J., Grinstead J., Kirk L., Lillard L., Tanno H., Komuro T. Measurement of Ultraviolet Radiative Heating Augmentation in HIEST Reflected Shock Tunnel// AIAA 2015-2512. 2015. 13 p. <https://doi.org/10.2514/6.2015-2512>

65. Cruden B.A., Brandis A.V. Measurement of radiative nonequilibrium for Air Shocks Between 7 and 9 km/s//*Journal Thermophysics and Heat Transfer*. November 2019. <https://doi.org/10.2514/1.T5735>
66. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Нагнибеда Е.А., Гордиец Б.Ф. Кинетика химических реакций в термически неравновесном газе//*Матем. Моделирование*. 2003. Т. 15. № 6. С.72–82.
67. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T. Spectral Radiation of Shock Waves and Radiative Models of Diatomic Molecules// *AIAA Pap.* 97-2564. 1997. 10 p.
68. Surzhikov S.T., Tenishev V. Kinetics of Air Shock Waves in the Laser Radiation Field// *AIAA Paper* 99-3549. 1999. 11 p.
69. Whiting E. E., Park C., Liu Y., Arnold J. O., Paterson J. A. NEQAIR96, Nonequilibrium and Equilibrium Radiative Transport and Spectra Program: User's Manual// *NASA RP-1389*, Dec. 1996.
70. Суржиков С.Т. Вычислительный эксперимент в построении радиационных моделей механики излучающего газа. М.: Наука. 1992. 157 с.
71. Surzhikov S.T. Computational Radiation Models for Low-Temperature Plasma// *AIAA* 96-2313. 1996. 11 p.
72. Surzhikov S.T. Computing System for Mathematical Simulation of Selective Radiation Transfer // *AIAA* 2000-2369. 2000. 11 p.
73. Кузнецова Л.А., Суржиков С.Т. Информационно-вычислительный комплекс MSRT-RADEN. 1. Основная модель коэффициентов поглощения//*Математическое моделирование*. 1998. Т. 36. № 3. С.15–26.
74. Кузнецова Л.А., Суржиков С.Т. Информационно-вычислительный комплекс MSRT-RADEN. 2. Модели коэффициентов поглощения//*Математическое моделирование*. 1998. Т. 36. № 4. С.30–40.
75. Кузнецова Л.А., Суржиков С.Т. Информационно-вычислительный комплекс MSRT-RADEN. 3. База данных//*Математическое моделирование*. 1998. Т. 36. № 5. С. 15-26.
76. Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В. Поступательная неравновесность во фронте ударной волны в смеси аргона и гелия// *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. Вып. 22. С. 69–75.
77. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука. 1980. 320 с.
78. Кузьменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ. 1984. 342 с.
79. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T. Radiative heat transfer in narrow bands of rotational lines of diatomic molecules electronic spectra//*ASME HTD-Vol.* 357-1. 1998. pp. 41-49.
80. Kozlov P.V., Losev S.A., Romanenko Yu.V. The Experimental Study Emission Features of Heated Gas Mixtures CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Behind the Shock Wave Front//*Preprint No.* 33-97, Institute of Mechanics in Moscow State University, 1997.
81. Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V. Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries// *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 1994. Vol.8. No.1. pp.9–23.
82. Биберман Л.М., Мнацаканян А.Х., Якубов И.Т. Ионизационная релаксация за сильными ударными волнами в газах// *УФН*. 1970. Т. 102. Вып. 3. С. 431–462.
83. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика ударно-радиационной ионизации и рекомбинации// *УФН*. 1970. Т. 102. Вып. 3. С. 431–462.
84. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Низкотемпературная плазма с неравновесной ионизацией// *УФН*. 1979. Т.128. Вып.2. С. 233–271.
85. Losev S.A., Makarov V.N., Pogosbekyan M.Ju., Shatalov O.P., NikolskyV.S. Thermochemical Nonequilibrium Kinetic Models in Strong Shock Waves on Air// *AIAA* 94-1990. 1990. 13 p.
86. Losev S.A. Two-Temperature Chemical Kinetics in Gas Dynamics// *AIAA* 96-2026. 1996. 10 p.
87. Surzhikov S.T. Prediction of Nonequilibrium Radiation From CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Shock Waves// *Proc. of the 1st Intern. Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry*. 8-10 Oct., 2003. Lisbon, Portugal. ESA SP-533. Pp. 29–36.
88. Bethe H.A. *Intermediate Quantum Mechanics*. W.A. Benjamin, Inc. New York – Amsterdam. 1964.

89. Bethe H.A., Sapler E.E. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Springer-Verlag. Berlin – Gottingen – Heidelberg. 1957. 563 p.
90. Grinstead J.H., Wilder M.C., Wright M.J., Bogdanoff D.W., et al. Shock Radiation Measurements for Mars Aerocapture Radiative Heating Analysis// AIAA 07-0924. 2007.
91. Bose D., Wright M.J., Bogdanoff D.W., Raiche G.A., Allen G.A. Jr. Modeling and Experimental Assessment of CN Radiation Behind a Strong Shock Wave// JTHT. 2006. Vol.20. No. 2. Pp.220–230.
92. Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Shatalov O.P., Kozlov P.V., Romanenko Yu.V. Nonequilibrium Radiation behind the Strong Shock Waves in Martian and Titan Atmospheres: Numerical Rebuilding of Experimental Data// AIAA 2013-2505. 2013.
93. Surzhikov S.T. Radiative-Collisional Models of Non-Equilibrium Aerothermodynamics of Entry Probes//J. of Heat Transfer – ASME Tr.. March 2012. Vol. 134./031002-1. 11 p.
94. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Yu., Yegorov I.V., Plastinin Yu.A., Karabadzak G.F. Experimental and Numerical Study of Nonequilibrium Ultraviolet NO and N<sub>2</sub><sup>+</sup> Emission in Shock Layer//JTHT. 1998. Vol. 12. No. 2. Pp. 172–179.
95. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А., Чернышев В. М. Об измерении ионизации воздуха за сильными ударными волнами// ТВТ. 1983. Т. 21. № 3. С. 449–453.
96. Gorelov V.A., Kildusheva L.A., Kireev A.Yu. Ionization Particularities Behind Intensive Shock Waves in Air at Velocities of 8–15 km/s// AIAA 94-2051. 1994. 11 p.
97. Gorelov V.A., Kireev A.Yu., Shilenkov S., Surzhikov S.T. Prediction of Nonequilibrium Ionization and Emission at Superorbital Flight in Air//AIAA 04-2380. 2004. 11 p.
98. Горелов В. А., Киреев А. Ю., Шиленков С. В. Фотоионизация воздуха перед головной ударной волной около летательного аппарата при скорости полета 6-8 км/с//Ученые записки ЦАГИ. 2012. Т. XLIII. № 5. С. 15–26.
99. Киреев А.Ю., Юмашев В.Л. Численное моделирование вязкого неравновесного течения воздуха за сильной ударной волной//Ж. вычисл. матем. и матем.физ. 2000. Т. 40. № 10. С. 1563–1570.
100. Горелов В.А., Гладышев М.К., Киреев А.Ю., Шиленков С.В. Неравновесная ионизация за сильной ударной волной в атмосфере Марса//ПМТФ. 2000. Т. 41. № 6. С. 13–20.
101. Суржигов С.Т. Расчетный анализ ионизации сжатого слоя при входе космического аппарата SCHIAPARELLI в плотные слои атмосферы Марса // МЖГ, 2020, № 3, С. 80–92.
102. Суржигов С.Т. Аэрофизика обтекания затупленного клина конечных размеров//МЖГ. 2021. № 5. С. 89–10.
103. Суржигов С.Т. Теплообмен и ионизация при неравновесном обтекании затупленной пластины гиперзвуковым потоком//МЖГ. 2021. № 6. С. 109–124.
104. Суржигов С.Т. Неравновесное сверхзвуковое обтекание пластины под большим углом атаки//МЖГ. 2023. № 1.
105. Whiting E.E., Schadee A., Tatum J.B., Hougen J.T., Nicholls R.W. Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra// J.Mol.Spec., Vol. 80, p. 249, 1980.
106. Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю. Экспериментальное исследование излучательных характеристик ударно нагретого воздуха в ультрафиолетовой и видимой областях спектра //МЖГ. 2022. № 6.
107. Arnold J.O., Nicholls R.W. A shock tube determination of the CN ground state dissociation energy and the CN violet electronic transition moment//JQSRT. 1973. Vol. 13. Pp. 115–133.
108. Amiot C. The infrared emission spectrum of NO: Analysis of the v=3 sequence up to v=22// J. Mol. Spec., 1982, Vol. 94, p. 150.
109. Werner H.-J., Kalcher J., Reinsch E.-A. Accurate ab initio calculs of radiative transition probabilities between the A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>, B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, W<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>, B'<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub>, and C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> states of N<sub>2</sub>//J. Chem. Phys., 1984, Vol. 81, p. 2420.
110. Langhoff, S.R., Bauschlicher, C.W., and Partridge, H. Theoretical study of the N<sub>2</sub><sup>+</sup> Meinel system// J. Chem. Phys., 1987, Vol. 87, pp. 4716–4721.

111. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W. Theoretical study of the first and second negative systems of  $N_2^+$ // J. Chem. Phys., 1988, Vol. 88, pp. 329–336.
112. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Partridge H. Theoretical study of the NO-system// J. Chem. Phys., 1988, Vol. 89, pp. 4909–4917.
113. Langhoff S.R., Partridge H., Bauschlicher C.W., Komornicki A. Theoretical study of the NO  $\beta$ -system// J. Chem. Phys., 1991, Vol. 94, pp. 6638–6643.
114. Laher R.R., Gilmore F.R. Improve Fits for the Vibrational and Rotational Constants of Many Stages of Nitrogen and Oxygen// J. Phys. Chem. Ref. Data, 1991, Vol. 20. No. 4. Pp.685–712.
115. Gilmore F.R., Laher R.R., and Espy P.J. Franck-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems// J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992. Vol. 21. Pp. 1005–1107.
116. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник. В 3-х томах. Том I. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме// Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. – М.: Изд-во Моск. Ун-та. 1995. 350 с.
117. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник. В 3-х томах. Том II. Физико-химическая кинетика и термодинамика// Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. – М.: Научно-исследовательский центр механики. 2002. 368 с.
118. Жданов В.М., Галкин В.С., Гордеев О.А., Соколова И.А. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник. В 3-х томах. Том III. Модели процессов молекулярного переноса в физико-химической газодинамике// Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. – М.: Физматлит. 2012. 282 с.
119. Millikan R.C., White D.R. Systematic of Vibrational Relaxation//J. of Chemical Physics. 1963. Vol. 39. No. 12. Pp. 3209–3212.
120. Losev S.A., Kozlov P.V., Kuznetsova L.A., Makarov V.N., Romanenko Yu.V., Surzhikov S.T., Zalogin G.N. Radiation of mixture CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar in shock waves: Experiment and modelling. Proc. Of the 3<sup>rd</sup> European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles. 1998. ESTEC. Noordwijk. ESA SP-426. pp. 437–444.
121. Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels// Phys. of Fluids. Vol. 6. No. 9. 1963. Pp.1215–1221.
122. Cartwright D. Rate Coefficients and Inelastic Momentum Transfer Cross Sections for Electronic Excitation of N<sub>2</sub> by Electrons//J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49. No. 7. Pp. 3855–3862.
123. Teulet P., Sarrette J., Gomes A. Calculation of Electron Impact Inelastic Cross Sections and Rate Coefficients for Diatomic Molecules. Application to Air Molecules// JQSRT. 1999. Vol.62, pp. 549–569.
124. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structures. I. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd ed., Van Nostrand. Princeton. N.J. 1950.
125. Fraser R.A. A Method of Determining the Electronic Transition Moment for Diatomic Molecules//Canad. J. Phys. 1954. Vol. 32. pp. 515–521.
126. Bethe H.A. Intermediate Quantum Mechanics. W.A. Benjamin, Inc. New York – Amsterdam. 1964.
127. Bethe H.A., Salpeter E.E. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Springer-Verlag. Berlin – Gottingen –Heidelberg. 1957. 563 p.
128. Shadee A. The Relation between the Electronic Oscillator Strength and the Wavelength for Diatomic Molecules//JQSRT. 1967. Vol. 7. P. 169.
129. Shadee A. Unique Definitions for the Band Strength and the Electronic-Vibrational Dipole Moment of Diatomic Molecular Radiative Transitions//JQSRT. 1978. Vol. 19. P. 451.
130. Козлов П. В. Экспериментальное исследование радиационных свойств воздуха за фронтом ударной волны при скоростях до 10 км/с//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/624/>



131. Кусов А. Л., Козлов П. В., Быкова Н. Г., Забелинский И. Е., Герасимов Г. Я., Левашов В. Ю. Прямое статистическое моделирование излучения за фронтом ударной волны в кислороде // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2022. Т. 23, вып. 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2022-23-3/articles/1000/>. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.23.3.1000>
132. Кусов А. Л., Левашов В. Ю., Герасимов Г. Я., Козлов П. В., Быкова Н. Г., Забелинский И. Е. Метод прямого статистического моделирования Монте-Карло при исследовании излучения аргона за фронтом сильной ударной волны // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2020. Т. 21, вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2020-21-2/articles/915/>. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.21.2.915>
133. Козлов П. В., Романенко Ю. В. Исследование временных характеристик излучения ударно нагретого воздуха // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2014. Т. 15, вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-2/articles/221/>.

## References

1. Zeldovich Ya.B., Raizer Yu.P., *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press. New-York. 1966, 916 p.
2. Stupochenko Ye. V., Losev S. A., Osipov A. I., *Relaxation in Shock Waves*, Springer Berlin, Heidelberg. 1966, 394 p.
3. Kuznetsov N.M., *Thermodynamic functions and shock adiabates of air at high temperatures*, М.: Mashinostroenie, 1965. [in Russian]
4. Elyashevich M.A., *Atomic and molecular spectroscopy*, М.: URSS, 2001, 894 p. [in Russian]
5. Kondratiev V.N., *Structure of atoms and molecules*, М.: GIFML, 1959, 524 с. [in Russian]
6. Frish S.E., *Optical spectra of atoms*, М., L.: GIFML, 1963, 640 с. [in Russian]
7. Hartree D.R., *The Calculation of Atomic Structures*, New York: Wiley; London: Chapman and Hall, 1957.
8. Herzberg G., *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals: An Introduction to Molecular Spectroscopy*, Dover Publications, 2012.
9. Landau L.D., Lifshitz E.M., *Quantum mechanics. Non-relativistic theory*, М.: Science, 1974, 752 p. [in Russian]
10. Blokhintsev D.I., *Fundamentals of quantum mechanics*, М.: Science, 1976, 664 p. [in Russian]
11. Clark J., McChesney M., *Dynamics of real gases*, М.: Mir, 1967, 566 p. [in Russian]
12. Bond J., Watson K., Welch J., *Physical theory of gas dynamics*, М.: Mir, 1968, 556 p. [in Russian]
13. Agafonov V.P., Vertushkin V.K., Gladkov A.A., and etc., *Non-equilibrium physical and chemical processes in aerodynamics*, М.: Mashinostroenie, 1972, 344 p. [in Russian]
14. Park C., *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*, Wiley-Inter-science Publication. J.Wiley & Sons. New York, 1990.
15. Landau L.D., Lifshitz E.M., *Mechanics*, М.: Science, 1965, 224 p. [in Russian]
16. Bertin J.J., *Hypersonic Aerothermodynamics. AIAA Educational Series*, AIAA, Inc., Washington, DC. 1994, 608 p.
17. Pauli W., In "Festschrift zum 60. Geburtstag A.Sommerfeld" (Hirzel, Leipzig), 1928, p. 30.
18. Surzhikov S., Shang J., eRC Model for Prediction of Molecular Bands Radiation for Stardust Entry Conditions, AIAA 2014-2490, 2014, 42 p.
19. Losev S.A., Osipov A.I., Investigation of non-equilibrium phenomena in shock waves, *UFN*, 1961, vol. LXXIV, issue 3, pp. 395–434. [in Russian]
20. Griem H., *Principles of Plasma spectroscopy*, Cambridge Monographs on Plasma Physics, Series Number 2, 1969, 452 p.
21. Ambartsumyan V. A., Mustel E. R., Severny A. B., *Theoretical astrophysics*, Moscow: Gostekhizdat, 1952, 635 p. [in Russian]

22. Stepanov N.F., *Quantum mechanics and quantum chemistry*, M.: MSU, 2001, 519 p. [in Russian]
23. Bates D.R., Damgaard A., The calculation of absolute strengths of spectral lines, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1949, vol. 242, pp. 101–111.
24. Peach G.A., Continuous absorption coefficients for non-hydrogenic atoms, *Memoirs of the Royal Astronomical Society*, 1970, vol. 73, part. 1, pp. 1–123. Also: Peach G.A., Revised General Formula for the Calculation of Atomic Photo-ionization Cross Sections, *Mem. Roy. Astr. Soc.*, 1967, vol. 71, pp. 13–27.
25. Polak L.S., Goldenberg M.Ya., Levitsky A.A., *Computational methods in chemical kinetics*, M., Science, 1984, 280 p. [in Russian]
26. Moore C.E., *Atomic energy levels*, NBS Circular 467, Washington D.C., 1949, vol. 1; 1952, vol. 2; 1958, vol. 3.
27. Huber, K.P., Herzberg, G., *Constants of diatomic molecules. In: Molecular Spectra and Molecular Structure*, Springer, Boston, MA, 1979. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2)
28. Keck C.K., Camm J.C., Kivel B. and Wentink T. Jr., Radiation from Hot Air Part II. Shock Tube Study of Absolute Intensities, *Annals of Physics*, 1959, vol. 7, pp. 1–38.
29. Thomas G.M. and Menard W.A., Experimental Measurements of Nonequilibrium and Equilibrium Radiation from Planetary Atmospheres, *AIAA Journal*, 1966, vol. 4, no. 2, pp. 227–237.
30. Kuksenko B.V., Losev S.A., Excitation of vibrations and decay of diatomic molecules during atom-molecular collisions in a high-temperature gas, *Dokl. Academy of Sciences of the USSR*, 1969, vol. 185, no. 1, pp. 69–72. [in Russian]
31. Losev S.A., Generalov N.A., On the study of the phenomena of excitation of oscillations and the decay of oxygen molecules at high temperatures, *Dokl. Academy of Sciences of the USSR*, 1961, vol. 141, no. 5, pp. 1072–1075. [in Russian]
32. Collins, D.J., Livingston, F.R., Babineaux, T.L., and Morgan, N.R., *Hypervelocity Shock Tube*, JPL Technical Report No. 32–620, 1964.
33. Wilson J., Ionization rate of air behind high-speed shock waves, *Phys. Fluids*, 1965, vol. 9, no. 10.
34. Zhelesnyak, M.B., Mnatsakanyan, A.K. & Yakubov, I.T., Relaxation and nonequilibrium radiation behind shock waves in air, *Fluid Dyn.*, 1970, vol. 5, pp. 667–681. <https://doi.org/10.1007/BF01015043>
35. Gorelov V.A., Kildyushova L.A., Peculiarities of Ionization and Radiation Processes Behind Strong Shock Waves in Air, *PMTF*, 1987, no. 6, pp. 23–28. [in Russian]
36. Losev, S.A., Makarov, V.N., Pogosbekyan, M.Y., Model of the physico-chemical kinetics behind the front of a very intense shock wave in air, *Fluid Dyn.*, 1995, vol. 30, pp. 299–309. <https://doi.org/10.1007/BF02029844>
37. Zalogin G.N., Kozlov P.V., Kuznetsova L.A., Losev S.A., Makarov V.N., Romanenko Yu.V., Surzhikov S.T., Radiation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar mixture in shock waves: experiment and theory, *JTF*, 2001, vol. 46, no. 6, pp. 10–16. [in Russian]
38. Kudryavtsev N.N., Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T., Kinetics and nonequilibrium radiation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> shock waves, *AIAA 2001-2728*, 2001, 19 p.
39. Surzhikov S.T., Sharikov I., Capitelli M., Colonna G., Kinetic Models of Non-Equilibrium Radiation of Strong Air Shock Waves, *AIAA 2006-0586*, 2006, 11 p.
40. Avilova I.V., Biberman L.M., Vorobyov V.S., etc., *Optical properties of hot air*, M.: Science, 1970, 320 p. [in Russian]
41. Kamenshchikov V.A., Plastinin Yu.A., Nikolaev V.M., etc., *Radiation properties of gases at high temperatures*, M.: Mashinostroenie, 1971, 440 p. [in Russian]
42. Surzhikov S.T., Database of Atomic Lines for Radiative Gas Dynamics, *AIAA Paper 2002-2898*, 2002, 48 p.
43. Surzhikov S.T., *Optical properties of gases and plasma*, M.: MSTU, 2004, 575 p. [in Russian]
44. Cruden B.A., Prabhu D., Martinez R., Le H., Bose D., Grinstead J.H., Absolute Radiation Measurement in Venus and Mars Entry Conditions, *AIAA 2010-4508*, 2010.

45. Brandis A.M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D.K. and Bose D., Validation of High-Speed Earth Atmospheric Entry Radiative Heating from 9.5 to 15.5 km/s, AIAA 2012-2865, 2012.
46. Brandis A.M., Cruden B.A., Prabhu D., Bose D., McGilvray M. and Morgan R.G., Analysis of Air Radiation Measurements Obtained in EAST and X2 Shock Tube Facilities, AIAA 2010-4510, 2010.
47. Takayanagi H. and Fujita K., Absolute Radiation Measurements behind Strong Shock Wave in Carbon Dioxide Flow for Mars Aerocapture Missions, AIAA 2012-2744, 2012.
48. Surzhikov S.T., Spectral Emissivity of Shock Waves in Martian and Titan Atmospheres, AIAA 2010-4527, 32 p.
49. Dikalyuk A. S., Surzhikov S. T., Numerical investigation of a model of nonequilibrium radiation behind a shock front in the Martian atmosphere, *Fluid Dyn.*, 2013, vol. 48, pp. 123–140. <https://doi.org/10.1134/S0015462813010134>
50. Kozlov P.V., Surzhikov S.T., Nonequilibrium radiation NO in shocked air, AIAA 2017-0157, 2017, 16 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-0157>
51. Surzhikov S.T., Comparison of Two Hybrid CR-Models for Prediction of Nonequilibrium Radiation from Strong Shock Waves, AIAA 2015-2513, 2015, 41 p.
52. Colonna G., D'Angola A. (eds.), *Plasma modeling. Methods and applications*, IOP Plasma Physics Series. IOP Publishing, Bristol, UK, 2016.
53. Surzhikov S.T., *Computer aerophysics of descent space vehicles. Two-dimensional models*, M.: Fizmatlit, 2018, 543 p. [in Russian]
54. Shang J.S., Surzhikov S.T., *Plasma Dynamics for Aerospace Engineering*, Cambridge University Press, 2018, 387 p.
55. Brandis A. M., Cruden B. A., Shock Tube Radiation Measurements in Nitrogen, AIAA 2018-3447, 2018, 37 p. DOI: 10.2514/6.2018-3437
56. Cruden B.A., Brandis A.V., MacDonald M.E., Characterization of CO Thermochemistry in Incident Shockwave, AIAA 2018-3768, 2018, 22 p. <https://doi.org/10.2514/6.2018-3768>
57. MacDonald M.E., Brandis A.V., Cruden B.A., Temperature and CO Number Density Measurements in Shocked CO and CO<sub>2</sub> via Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, AIAA 2018-4067, 2018, 23 p. DOI: 10.2514/6.2018-4067
58. Cruden B.A., Brandis A.M., Johnston C.O., Development of a Radiative Heating Margin Policy for Lunar Return Missions, AIAA 2017-1370, 2017. <https://doi.org/10.2514/6.2017-1370>
59. Shurma M.P., Muffano A., Panesi M., Brandis A.V., Cruden B.A., One-dimensional modeling methodology for shock tubes: Application to the EAST facility, AIAA 2018-4181, 2018, 12 p. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4181>
60. Cruden B.A., Bogdanoff D.W., Shock Radiation Tests for Saturn and Uranus Entry Probes, *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2017, vol.54, no.6, pp. 1246–1257. <https://doi.org/10.2514/1.A33891>
61. Brandis A.M., Cruden B. A., Titan Atmospheric Entry Radiative Heating, AIAA 2017-4534, 2017, 27 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-4534>
62. Brandis A.M., Cruden B.A., Benchmark Shock Tube Experiments of Radiative Heating Relevant to Earth Re-entry, AIAA-2017-1145, 2017, 50 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-1145>
63. Brandis A. M., Johnston C.O., Cruden B.A., Prabhu D.K., Equilibrium Radiative Heating from 9.5 to 15.5 km/s for Earth Atmospheric Entry, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2016, <https://doi.org/10.2514/1.T4878>
64. Brandis A.M., Cruden B.A., Olejniczak J., Grinstead J., Kirk L., Lillard L., Tanno H., Komuro T., Measurement of Ultraviolet Radiative Heating Augmentation in HIEST Reflected Shock Tunnel, AIAA 2015-2512, 2015, 13 p. <https://doi.org/10.2514/6.2015-2512>
65. Cruden B.A., Brandis A.V., Measurement of radiative nonequilibrium for Air Shocks Between 7 and 9 km/s, *Journal Thermophysics and Heat Transfer*, November 2019. <https://doi.org/10.2514/1.T5735>
66. Losev S.A., Sergievskaya A.L., Kovach E.A., Nagnibeda E.A., Gordiets B.F., Kinetics of chemical reactions in a thermally nonequilibrium gas, *Mat. Modeling*, 2003, vol. 15, no. 6, pp.72–82. [in Russian]

67. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T., Spectral Radiation of Shock Waves and Radiative Models of Diatomic Molecules, AIAA Pap. 97-2564, 1997, 10 p.
68. Surzhikov S.T., Tenishev V., Kinetics of Air Shock Waves in the Laser Radiation Field, AIAA Paper 99-3549, 1999, 11 p.
69. Whiting E. E., Park C., Liu Y., Arnold J. O., Paterson J. A., NEQAIR96, Nonequilibrium and Equilibrium Radiative Transport and Spectra Program: User's Manual, NASA RP-1389, Dec. 1996.
70. Surzhikov S.T., *Computational experiment in the construction of radiation models of radiating gas mechanics*, M.: Science, 1992, 157 p. [in Russian]
71. Surzhikov S.T., Computational Radiation Models for Low-Temperature Plasma, AIAA 96-2313, 1996, 11 p.
72. Surzhikov S.T., Computing System for Mathematical Simulation of Selective Radiation Transfer, AIAA 2000-2369, 2000, 11 p.
73. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T., Information-computing complex MSRT-RADEN. I. Basic model of absorption coefficients, *Mathematical modeling*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 15–26. [in Russian]
74. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T., Information-computing complex MSRT-RADEN. 2. Models of absorption coefficients, *Mathematical modeling*, 1998, vol. 36, no. 4., pp. 30–40. [in Russian]
75. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T., Information-computing complex MSRT-RADEN. 3. Database, *Mathematical modeling*, 1998, vol. 36, no. 5, pp. 15–26. [in Russian]
76. Kozlov P.V., Losev S.A., Romanenko Yu.V., Translational nonequilibrium in the front of a shock wave in a mixture of argon and helium, *Letters to ZhTF*, 2000, vol. 26, Issue 22, pp. 69–75. [in Russian]
77. Kuznetsova L.A., Kuzmenko N.E., Kuzyakov Yu.Ya., Plastinin Yu.A., *Probabilities of optical transitions of diatomic molecules*, M.: Science, 1980, 320 p. [in Russian]
78. Kuzmenko N.E., Kuznetsova L.A., Kuzyakov Yu.Ya., *Franck-Condon factors of diatomic molecules*, M.: Publishing House of Moscow State University, 1984, 342 p. [in Russian]
79. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T., Radiative heat transfer in narrow bands of rotational lines of diatomic molecules electronic spectra, *ASME HTD* 1998, vol. 357-1, pp. 41–49.
80. Kozlov P.V., Losev S.A., Romanenko Yu.V., *The Experimental Study Emission Features of Heated Gas Mixtures CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Behind the Shock Wave Front*, Preprint No. 33-97, Institute of Mechanics in Moscow State University, 1997. [in Russian]
81. Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V., Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1994, vol.8, no.1, pp.9–23.
82. Biberman L.M., Mnatsakanyan A.Kh., Yakubov I.T., Ionization relaxation behind strong shock waves in gases, *UFN*, 1970, vol. 102, issue 3, pp. 431–462. [in Russian]
83. Biberman L.M., Vorobyov V.S., Yakubov I.T., Kinetics of impact-radiation ionization and recombination, *UFN*, 1970, vol. 102, issue 3, pp. 431–462. [in Russian]
84. Biberman L.M., Vorobyov V.S., Yakubov I.T., Low-temperature plasma with non-equilibrium ionization, *UFN*, 1979, vol. 128, issue 2, pp. 233–271. [in Russian]
85. Losev S.A., Makarov V.N., Pogosbekyan M.Ju., Shatalov O.P., Nikolsky V.S. Thermochemical Nonequilibrium Kinetic Models in Strong Shock Waves on Air// AIAA 94-1990. 1990. 13 p.
86. Losev S.A., Two-Temperature Chemical Kinetics in Gas Dynamics, AIAA 96-2026, 1996, 10 p.
87. Surzhikov S.T., Prediction of Nonequilibrium Radiation From CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Shock Waves, *Proc. of the 1st Intern. Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry*, Oct. 2003, Lisbon, Portugal, ESA SP-533, pp. 29–36.
88. Bethe H.A., *Intermediate Quantum Mechanics*, W.A. Benjamin, Inc. New York – Amsterdam, 1964.
89. Bethe H.A., Sapleter E.E., *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer-Verlag. Berlin – Göttingen – Heidelberg, 1957, 563 p.
90. Grinstead J.H., Wilder M.C., Wright M.J., Bogdanoff D.W., et al., Shock Radiation Measurements for Mars Aerocapture Radiative Heating Analysis, AIAA 07-0924, 2007.

91. Bose D., Wright M.J., Bogdanoff D.W., Raiche G.A., Allen G.A. Jr., Modeling and Experimental Assessment of CN Radiation Behind a Strong Shock Wave, *JTHT*, 2006, vol. 20, no. 2, pp. 220–230.
92. Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Shatalov O.P., Kozlov P.V., Romanenko Yu.V., Nonequilibrium Radiation behind the Strong Shock Waves in Martian and Titan Atmospheres: Numerical Rebuilding of Experimental Data, AIAA 2013-2505, 2013.
93. Surzhikov S.T., Radiative-Collisional Models of Non-Equilibrium Aerothermodynamics of Entry Probes, *J. of Heat Transfer – ASME Tr.*, March 2012, vol. 134/031002-1, 11 p.
94. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Yu., Yegorov I.V., Plastinin Yu.A., Karabadzak G.F., Experimental and Numerical Study of Nonequilibrium Ultraviolet NO and N<sub>2</sub><sup>+</sup> Emission in Shock Layer, *JTHT*, 1998, vol. 12, no.2, pp. 172–179.
95. Gorelov V.A., Kildyushova L.A., Chernyshev V.M. On the measurement of air ionization behind strong shock waves, *TVT*, 1983, vol. 21, no. 3, pp. 449–453. [in Russian]
96. Gorelov V.A., Kildusheva L.A., Kireev A.Yu., Ionization Particularities Behind Intensive Shock Waves in Air at Velocities of 8–15 km/s, AIAA 94-2051, 1994, 11 p.
97. Gorelov V.A., Kireev A.Yu., Shilenkov S., Surzhikov S.T., Prediction of Nonequilibrium Ionization and Emission at Superorbital Flight in Air, AIAA 04-2380, 2004, 11 p.
98. Gorelov V.A., Kireev A.Yu., Shilenkov S.V., Photoionization of air in front of the bow shock near an aircraft at a flight speed of 6–8 km/s, *Scientific notes of TsAGI*, 2012, vol. XLIII, no. 5, pp. 15–26. [in Russian]
99. Kireev A.Yu., Yumashev V.L., Numerical modeling of a viscous nonequilibrium air flow behind a strong shock wave, *J. Comput. math. and math. phys.*, 2000, vol. 40, no. 10, pp. 1563–1570. [in Russian]
100. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Yu., Shilenkov S.V., Non-equilibrium ionization behind a strong shock wave in the Martian atmosphere, *PMTF*, 2000, vol. 41, no. 6, pp. 13–20. [in Russian]
101. Surzhikov, S.T. Numerical Analysis of Shock Layer Ionization during the Entry of the Schiaparelli Spacecraft into the Martian Atmosphere, *Fluid Dyn.*, 2020, vol. 55, pp. 364–376. <https://doi.org/10.1134/S001546282003012X>
102. Surzhikov S.T., Aerophysics of Flow Past a Blunt Wedge of Finite Dimensions, *Fluid Dyn.*, 2021, vol. 56, pp. 685–698. <https://doi.org/10.1134/S0015462821050128>.
103. Surzhikov, S.T. Heat Transfer and Ionization in Non-Equilibrium Hypersonic Flow Past a Blunt Plate. *Fluid Dyn.*, 2021, vol. 56, pp. 870–885. <https://doi.org/10.1134/S001546282106015X>
104. Surzhikov S.T., Non-equilibrium supersonic flow around a plate at a high angle of attack, *MZhG*, 2023, no. 1. [in Russian]
105. Whiting E.E., Schadee A., Tatum J.B., Hougen J.T., Nicholls R.W., Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra, *J. Mol. Spec.*, 1980, vol. 80, p. 249.
106. Kozlov P.V., Zabelinsky I.E., Bykova N.G., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu., Experimental study of the radiative characteristics of shock heated air in the ultraviolet and visible regions of the spectrum, *MZhG*, 2022, no. 6. [in Russian]
107. Arnold J.O., Nicholls R.W., A shock tube determination of the CN ground state dissociation energy and the CN violet electronic transition moment, *JQSRT*, 1973, vol. 13, pp. 115–133.
108. Amiot C., The infrared emission spectrum of NO: Analysis of the v=3 sequence up to v=22, *J. Mol. Spec.*, 1982, vol. 94, p. 150.
109. Werner H.-J., Kalcher J., Reinsch E.-A., Accurate ab initio calculs of radiative transition probabilities between the A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>, B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, W<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>, B'<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub>, and C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> states of N<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, p. 2420.
110. Langhoff S. R., Bauschlicher C. W., and Partridge H., Theoretical study of the N<sub>2</sub><sup>+</sup> Meinel system, *J. Chem. Phys.*, 1987, vol. 87, pp. 4716–4721.
111. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Theoretical study of the first and second negative systems of N<sub>2</sub><sup>+</sup>, *J. Chem. Phys.*, 1988, vol. 88, pp. 329–336.

112. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Partridge H., Theoretical study of the NO-system, *J. Chem. Phys.*, 1988, vol. 89, pp. 4909–4917.
113. Langhoff S.R., Partridge H., Bauschlicher C.W., Komornicki A., Theoretical study of the NO  $\beta$ -system, *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 94, pp. 6638–6643.
114. Laher R.R., Gilmore F.R., Improve Fits for the Vibrational and Rotational Constants of Many Stages of Nitrogen and Oxygen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1991, vol. 20, no. 4, pp. 685–712.
115. Gilmore F.R., Laher R.R., and Espy P.J., Franck-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, vol. 21, pp. 1005–1107.
116. *Physical and chemical processes in gas dynamics. Computerized directory. In 3 volumes. Volume I. Dynamics of physical and chemical processes in gas and plasma*, Ed. G.G. Cherny and S.A. Losev., M.: Publishing House of Moscow. University, 1995, 350 p.
117. *Physical and chemical processes in gas dynamics. Computerized directory. In 3 volumes. Volume II. Physico-chemical kinetics and thermodynamics*, Ed. G.G. Cherny and S.A. Losev., M.: Research Center for Mechanics, 2002, 368 p.
118. Zhdanov V.M., Galkin V.S., Gordeev O.A., Sokolova I.A., *Physical and chemical processes in gas dynamics. Computerized directory. In 3 volumes. Volume III. Models of Molecular Transport Processes in Physical and Chemical Gas Dynamics*, Ed. G.G. Cherny and S.A. Losev., M.: Fizmatlit, 2012, 282 p.
119. Millikan R.C., White D.R., Systematic of Vibrational Relaxation, *J. of Chemical Physics*, 1963, vol. 39, no. 12, pp. 3209–3212.
120. Losev S.A., Kozlov P.V., Kuznetsova L.A., Makarov V.N., Romanenko Yu.V., Surzhikov S.T., Zalugin G.N., Radiation of mixture CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar in shock waves: Experiment and modelling, *Proc. of the 3<sup>rd</sup> European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, 1998, ESTEC. Noordwijk. ESA SP-426. pp. 437–444.
121. Marrone P.V., Treanor C.E., Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels, *Phys. of Fluids*, 1963, vol. 6, no. 9, pp. 1215–1221.
122. Cartwright D., Rate Coefficients and Inelastic Momentum Transfer Cross Sections for Electronic Excitation of N<sub>2</sub> by Electrons, *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, no.7, pp. 3855–3862.
123. Teulet P., Sarrette J., Gomes A., Calculation of Electron Impact Inelastic Cross Sections and Rate Coefficients for Diatomic Molecules. Application to Air Molecules, *JQSRT*, 1999, vol. 62, pp. 549–569.
124. Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structures. I. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd ed.*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1950.
125. Fraser R.A., A Method of Determining the Electronic Transition Moment for Diatomic Molecules, *Canad. J. Phys.*, 1954, vol. 32, pp. 515–521.
126. Bethe H.A., *Intermediate Quantum Mechanics*, W.A. Benjamin, Inc. New York – Amsterdam, 1964.
127. Bethe H.A., Salpeter E.E., *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer-Verlag. Berlin – Gottingen – Heidelberg, 1957, 563 p.
128. Shadee A., The Relation between the Electronic Oscillator Strength and the Wavelength for Diatomic Molecules, *JQSRT*, 1967, vol. 7, p. 169.
129. Shadee A., Unique Definitions for the Band Strength and the Electronic-Vibrational Dipole Moment of Diatomic Molecular Radiative Transitions, *JQSRT*, 1978, vol. 19, p. 451.
130. Kozlov P. V., Experimental investigation of air radiation up to 10 km/s, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2016, vol. 17, no. 1. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2016-17-1/articles/624/>
131. Kusov A. L., Kozlov P. V., Bykova N. G., Zabelinskii I. E., Gerasimov G. Ya., Levashov V. Yu., Direct statistical simulation of oxygen radiation behind shock wave, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2022, vol. 23, no. 3. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2022-23-3/articles/1000/>. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.23.3.1000>

132. Kusov A. L., Levashov V. Yu., Gerasimov G. Ya., Kozlov P. V., Bykova N. G., Zabelinskii I. E., Direct statistical simulation of Monte Carlo in the study of argon radiation behind the front of a strong shock wave, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2020, vol. 21, no. 2. [in Russian].  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2020-21-2/articles/915/>. <http://doi.org/10.33257/PhChGD.21.2.915>
133. Kozlov P. V., Romanenko Yu. V., Study time characteristics emission of shock heated air, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2014, vol. 15, no. 2. [in Russian].  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-2/articles/221/>

Поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.