

Model of Nonequilibrium Emissivity of Diatomic Molecules Averaged over the Rotational Structure

Sergey T. Surzhikov

*Ishlinskyi Institute for Problems in Mechanics Russian Academy of Sciences (IPMech RAS),
Moscow, 119526, Russia*

surg@ipmnet.ru

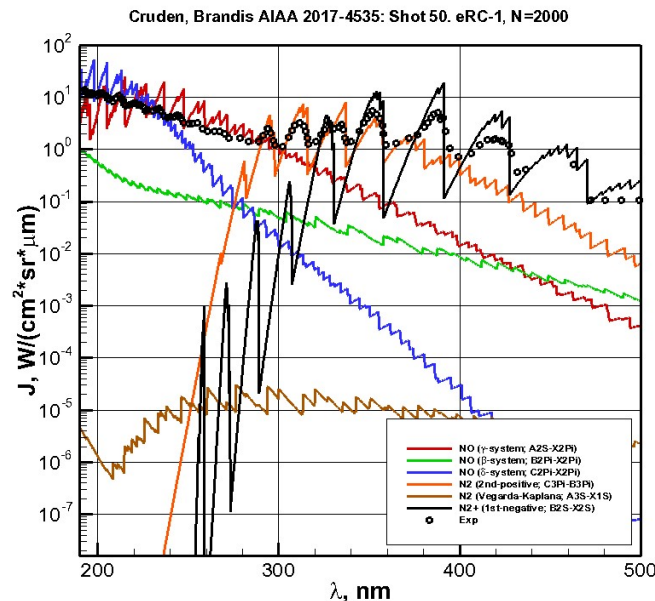
Abstract

The derivation of the calculated relations of the model of the emissivity of the electronic vibrational bands of diatomic molecules averaged over the rotational structure is presented. The model is based on the use of an ab-initio expression for the integral radiation emission coefficient of the rotational line of an electron-vibrational-rotational quantum transition and the results of ab-initio calculations of the Einstein coefficients of rovibronic quantum transitions of spontaneous emission.

Calculation formulas are obtained for the averaged emissivity coefficients of heteronuclear molecules. Their validity is shown for homonuclear molecules, including states of different symmetries, in the spectra of which alternating intensities of the emission of rotational lines are observed.

Using the obtained relations, spectra of nonequilibrium radiation from the shock wave relaxation zone were obtained in shock wave experiments in air at a speed of 7.3 km/s and a pressure of 0.7 Torr in a low-pressure chamber. A comparison with experimental data has been made.

Key words: nonequilibrium radiation of strong shock waves, spectral emissivity of diatomic molecules, emissivity averaged over the rotational structure of electronic-vibrational-rotational transitions.



Spectral intensity of radiation in individual electronic vibrational bands at $U=7.3$ km/s and pressure in the LPC $p_0=0.7$ Torr. Discrete points show experimental data

УДК 533.92:533.6.01

Модель усредненной по вращательной структуре неравновесной излучательной способности двухатомных молекул

С.Т. Суржиков

*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук
Россия, Москва, 119526, проспект Вернадского, д. 101-1*

surg@ipmnet.ru

Аннотация

Представлен вывод расчетных соотношений модели усредненной по вращательной структуре излучательной способности электронно-колебательных полос двухатомных молекул. Модель основана на использовании *ab-initio* выражения для интегрального коэффициента испускания излучения вращательной линии электронно-колебательно-вращательного квантового перехода и результатов *ab-initio* расчетов коэффициентов Эйнштейна ровибронных квантовых переходов спонтанного излучения.

Расчетные формулы получены для усредненных коэффициентов излучения гетероядерных молекул. Показана их справедливость для гомоядерных молекул, в том числе для состояний разной симметрии, в спектрах которых наблюдается чередование интенсивностей излучения вращательных линий.

С использованием полученных соотношений получены спектры неравновесного излучения релаксационной зоны ударной волны в ударно-волновых экспериментах в воздухе при скорости 7.3 км/с и давлении 0.7 Торр в камере низкого давления. Выполнено сравнение с экспериментальными данными.

Ключевые слова: неравновесное излучение сильных ударных волн, спектральная излучательная способность двухатомных молекул, излучательная способность усредненная по вращательной структуре электронно-колебательно-вращательных переходов.

1. Введение

Усредненные по вращательной структуре спектральные оптические характеристики двух- и многоатомных молекул широко используются в задачах физической механики газовых и плазменных потоков. Это, в первую очередь, обусловлено тем, что на типичных спектральных участках $\Delta\omega \sim 1000 \div 10000 \text{ см}^{-1}$, которые изучаются в натуральных и лабораторных экспериментах присутствуют сотни и тысячи вращательных линий. Задача учета вращательной структуры спектра относятся, как правило, к классу задач оптики и спектроскопии высокого разрешения, астрохимии и лазерной физики.

Созданные базы данных спектральных оптических свойств [1–3], нашедшие широкое применение в задачах физической механики и физико-химической кинетики газовых и плазменных потоков основаны именно на моделях усреднения спектров молекул по вращательной структуре.

В недавно выполненной серии экспериментальных работ по неравновесному излучению сильных ударных волн в воздухе при скоростях $\sim 7 \div 10 \text{ км/с}$ [4–7] представлены два типа опытных данных: спектральное распределение неравновесного излучения в диапазоне длин волн $\lambda = 190 \div 490 \text{ нм}$ ($\omega = 52632 \div 20408 \text{ см}^{-1}$) и $\lambda = 200 \div 700 \text{ нм}$ ($\omega = 50000 \div 14286 \text{ см}^{-1}$)

релаксационной зоны ударных волн в широком временном интервале вплоть до установления химического и термического равновесия и распределение интенсивности излучения отдельных полос ($\lambda = 345 \pm 25$ нм, $\lambda = 213 \pm 2$ нм, $\lambda = 391 \pm 2$ нм, $\lambda = 420 \pm 2$ нм) по времени прохождения релаксационной зоны мимо регистрирующей аппаратуры.

Первая и вторая группа экспериментальных данных содержат информацию по спектральной интенсивности усредненного по вращательной структуре излучения. Например, в работе [4] приведены распределения по времени интенсивности излучения $J_{\Delta\omega}$ в Вт/(см²ср) в относительно небольшом спектральном диапазоне $\lambda = 320 \div 370$ нм ($\omega = 31250 \div 27027$ см⁻¹). Очевидно, что при ширине данного диапазона $\Delta\omega = 4223$ см⁻¹ в него попадает несколько тысяч вращательных линий, принадлежащих, к тому же, и разным колебательным полосам. Первая группа опытных данных представлена в [4] для диапазона волновых чисел $\Delta\omega = 34224$ см⁻¹.

Очевидно, что в задачах отмеченного типа нет необходимости учитывать вращательную структуру спектра, что, к тому же, сопряжено не только с большими экспериментальными трудностями, но и с необходимостью привлечения теоретических моделей корректного учета уширения спектральных линий, в особенности в частично ионизованных газовых потоках.

В экспериментах обсуждаемого класса как правило с хорошей точностью выполняются условия оптически тонкой среды, поэтому простое суммирование интегральных интенсивностей излучения спектральных линий позволяет с хорошей точностью интерпретировать экспериментальные данные. Однако оказывается, что модели усреднения спектра вращательных линий на относительно узких спектральных диапазонах позволяют выполнить во много раз более экономичные расчеты практически без потери точности. Изложению такой модели посвящена данная работа.

Отметим, что при создании баз данных спектральных оптических свойств [1–3] использовались модели усредненных по вращательной структуре коэффициентов поглощения. Концептуально излагаемая в данной работе модель близка к [1–3], однако здесь при выводе расчетных соотношений обращается особое внимание на ряд специфических особенностей расчета излучательных способностей, а также подробно рассмотрен способ учета расчетных данных *ab-initio* коэффициентов Эйнштейна ровибронных квантовых переходов.

2. Модель усредненной по вращательной структуре излучательной способности электронно-колебательных полос двухатомных молекул

По общепринятыми рекомендациями [8,9] вращательным уровнем двухатомной молекулы называется уровень, вырожденный только по магнитному квантовому числу. Для мультиплетных электронных состояний каждый колебательный уровень имеет $(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)$ вращательных уровней с одним и тем же значением J , где S – квантовое число суммарного спина электронов; Λ – квантовое число, отвечающее собственному значению оператора проекции орбитального момента электронов на межъядерную ось; δ – символ Кронекера ($\delta_{0\Lambda} = 1$, если $\Lambda = 0$; $\delta_{0\Lambda} = 0$, если $\Lambda \neq 0$). Переходу между двумя вращательными уровнями J' и J'' , определенными таким способом и принадлежащими различным электронно-колебательным термам, соответствует вращательная линия в электронном спектре. Ее интегральный коэффициент испускания излучения может быть записан как

$$\varepsilon_{J',J''} = \left(\frac{16\pi^3 c}{3} \right) \omega_{J',J''}^4 N_{J'} \left| \langle v' | R_e(r) | v'' \rangle \right|^2 \frac{S_{J',J''}}{2J' + 1}, \quad (1)$$

где $\omega_{J',J''}$ – волновое число центра линии; $\langle v' |$ и $|v'' \rangle$ – колебательные волновые функции верхнего и нижнего электронных состояний соответственно с квантовыми числами v' и v'' ;

$R_e(r)$ – момент электронного перехода, зависящий от межъядерного расстояния; $N_{J'}$ – заселенность вращательного уровня J' ; $S_{J',J''}$ – фактор Хенля – Лондона; $h = 6.625 \times 10^{-27}$ эрг·с – постоянная Планка; $c = 3 \times 10^{10}$ см/с – скорость света.

Следует подчеркнуть, что имеется однозначная связь между нормировкой факторов Хенля – Лондона и определением момента электронного перехода. В соответствии с рекомендациями [8,9] для спин-разрешенных переходов

$$\sum_{J''} S_{J',J''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S+1)(2J'+1) \quad (2)$$

В соотношении (2) суммирование факторов Хенля – Лондона выполняется для всех разрешенных переходов с $(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S+1)$ вращательных уровней с данным значением J' .

В более ранних методиках, чем используемой в данной работе, пренебрегались зависимостью момента электронного перехода от межъядерного расстояния. Для интегральных коэффициентов поглощения спин-разрешенных переходов использовались формулы [1,2]

$$\varepsilon_{J',J''} = \left(\frac{16\pi^3 c}{3} \right) \omega_{J',J''}^4 N_{J'} \frac{S_e}{K'} q_{v',v''} \frac{S_{J',J''}}{2J'+1} \quad (3)$$

где $q_{v',v''}$ – вероятность колебательного перехода (фактор Франка – Кондона); K' – параметр, определяемый нормировкой факторов Хенля – Лондона; S_e – сила электронного перехода, которая часто используется при расчете переноса излучения. С моментом электронного перехода она связана следующим соотношением:

$$S_e = gR_e^2, \quad g = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S+1) \quad (4)$$

Рассмотрим вращательную линию электронно-колебательно-вращательного спектра, образованную при квантовом переходе с возбужденного вращательного уровня J' на нижний вращательный уровень J'' , принадлежащий другому электронному терму. Выше было отмечено, что соотношение (1) сформулировано для случая полного разделения колебательного и электронного движения в молекуле, что является следствием адиабатического приближения [10] (или, так называемого, приближения Борна – Оппенгеймера). Для ряда электронно-колебательно-вращательных переходов это не всегда справедливо, в особенности при рассмотрении высоко возбужденных квантовых состояний. Однако, как отмечается в [8], и в этих случаях удастся разделить электронную и колебательную части силы перехода с использованием методики r -центроида [11–13], определяемую по формуле

$$r_{v',v''} = \frac{\int \psi_{r'} r \psi_{r''} dr}{\int \psi_{r'} \psi_{r''} dr}, \quad (5)$$

где волновая функция ψ определяется в общем виде из нестационарного уравнения Шредингера [8, формула (2.19)] (для электрического дипольного перехода). Поэтому (1) можно переписать в виде

$$\varepsilon_{J',J''} = \left(\frac{16\pi^3 c}{3} \right) \omega_{J',J''}^4 N_{J'} \frac{S_e(r_{v',v''})}{K'} q_{v',v''} \frac{S_{J',J''}}{2J'+1} \quad (6)$$

В данной работе вместо силы электронного перехода $S_e(r_{v',v''})$ используются матричные элементы переходов в излучении с верхнего электронного состояния n на нижнее электронное состояние m , которые, в свою очередь, выражаются через коэффициенты Эйнштейна спонтанного испускания

$$|R_e^{n,m}|^2 = \frac{S_e(v',v'')}{(2-\delta_{0,\Lambda'}) (2S+1)}, \quad (7)$$

$$A_{n,m} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} G_m \nu^3 |R_e^{n,m}|^2 = \frac{64\pi^4}{3h} G_m \omega^3 |R_e^{n,m}|^2, \quad (8)$$

где $(2S+1)$ – мультиплетность верхнего электронного состояния (n), выражающая кратность вырождения при $S \neq 0$; частота ν и волновое число ω связаны скоростью света c ; G_m – коэффициент Мэлликена, определяющий число конечных волновых функций, принадлежащих одному энергетическому уровню, с которыми может комбинировать одна из волновых функций начального состояния.

Относительно выбора нормирующего коэффициента K' отметим, что в результате тщательного анализа различных способов нормировки факторов Хенля – Лондона в [8] рекомендована формула для спин-разрешенных переходов

$$K' = K'' = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}) (2S+1) \quad (9)$$

В случае спин-запрещенных переходов используется приближенный подход, анализируемый в [8].

Если S_e выразить в атомных единицах $(a_0 e)^2$, где $a_0 = 0.529 \times 10^{-8}$ см – борковский радиус, $e = 4.8 \times 10^{-10}$ – заряд электрона в единицах СГСЭ ($= \text{г}^{1/2} \text{см}^{3/2} \text{с}^{-1}$), т.е. $(a_0 e)^2 = 6.45 \times 10^{-36}$ СГСЭ ($= \text{г} \cdot \text{см}^5 \cdot \text{с}^{-2} = \text{эрг} \cdot \text{см}^3$), то $(16\pi^3 c/3)(a_0 e)^2 = 3.202 \times 10^{-23}$ эрг·см⁴·с⁻¹, поэтому

$$\varepsilon_{J',J''} = 3.2 \times 10^{-23} \omega_{J',J''}^4 N_{J'} \frac{S_e(v',v'')}{K'} q_{v',v''} \frac{S_{J',J''}}{2J'+1}, \quad \text{эрг}/(\text{см}^3 \text{ с ср}) \quad (10)$$

Заселенность вращательного уровня J'

$$N_{J'} = N \frac{g_I^{a,s} (2J'+1)}{Q_\Sigma Q_n} \exp \left[-\frac{hc}{kT_e} E_n - \frac{hc}{kT_v} E_{v'} - \frac{hc}{kT_r} E_{J'} \right], \quad (11)$$

где $E_n, E_{v'}, E_{J'}$ – энергия электронного, колебательного и вращательного состояний уровня J' ; $k = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана; T_e, T_v, T_r – электронная, колебательная и вращательная температуры, определяемые из решения задачи физико-химической кинетики за фронтом ударной волны; N – объемная концентрация молекул, находящихся на всех энергетических уровнях; Q_n – ядерная статистическая сумма; Q_Σ – полная внутренняя статистическая сумма.

Статистические суммы рассчитываются по следующим формулам:

$$Q_n = (2I_1 + 1)(2I_2 + 1) \sigma^{-1}, \quad (12)$$

$$Q_\Sigma = \sum_e Q_e \sum_v Q_v \sum_J Q_J, \quad (13)$$

$$Q_e = (2 - \delta_{0,\Lambda}) (2S+1) \exp \left(-\frac{hc}{kT} E_n \right), \quad (14)$$

$$Q_v = \exp \left(-\frac{hc}{kT} E_{v'} \right), \quad (15)$$

$$Q_J = (2J+1) \exp \left(-\frac{hc}{kT} E_{J'} \right), \quad (16)$$

где ν, J – колебательное и вращательное квантовые числа; I_1, I_2 – спины ядер; σ – число симметрии ($\sigma = 1$ – для гетероядерных молекул, $\sigma = 2$ – для гомоядерных молекул); $g_I^{a,s}$ – ядерный статистический вес; индекс «e» обозначает электронное состояние.

Для гетероядерных молекул

$$g_I^{a,s} = Q_n \tag{17}$$

Для гомоядерных молекул:

– для антисимметричного вращательного уровня

$$g_I^{a,s} = g_I^a = I(2I + 1); \tag{18}$$

– для симметричного вращательного уровня

$$g_I^{a,s} = g_I^s = (I + 1)(2I + 1) \tag{19}$$

Признаки симметрии и значения ядерных спинов для различных вращательных состояний приведены в работах [8, 14–16]. Эти величины приведены в таблицах 1 и 2 для некоторых элементов и состояний.

Таблица 1

Спины ядер

Элементы	H	He	C	N	O	Si	Ar
I	1/2	0	0	1	0	0	0

Таблица 2

Симметрия (a, s) и четность (+, –) вращательных состояний двухатомных молекул

Гомоядерные молекулы					Гетероядерные молекулы						
J	0	1	2	3	...	J	0	1	2	3	...
Σ_g^+	+	–	+	–		Σ^+	+	–	+	–	
Σ_u^+	+	–	+	–		Σ^-	–	+	–	+	
Π_g		+	–	–	+	+		+	–	+	
		s, a	a, s	s, a		Π		–	+	–	
Π_u		+	–	–	+			+	–	+	
		a, s	s, a	a, s				–	+	–	

Для расчета статистической суммы (14) используются приближенные выражения для энергии колебательного и вращательного уровня, характеризуемых квантовыми числами ν и J

$$E_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \tag{20}$$

$$E_J = B_\nu J(J + 1) - D_\nu J^2(J + 1)^2 + \dots, \tag{21}$$

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots, \tag{22}$$

$$D_\nu = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \dots, \tag{23}$$

где $\omega_e, \omega_e x_e, B_e, D_e, \alpha_e, \beta_e, \gamma_e$ – фундаментальные спектроскопические константы [15,17].

Проблема расчета статистических сумм рассматривалась во многих работах. В частности, применительно к проблеме расчета неравновесного излучения расчеты выполнены в [18].

При расчете статистических сумм предельное значение колебательных квантовых чисел для каждого электронного состояния оценивалось при сопоставлении колебательной энергии уровня с энергией диссоциации D_e , отвечающей данному электронному состоянию. Аналогично выполнялась оценка наибольших значений вращательных квантовых чисел, полагая, что предельная вращательная энергия ограничена величиной $E_{J,\text{lim}} = D_e - E_v$.

Вернемся к расчету излучательной способности. Подставим в (6) выражение для заселенности вращательного уровня J'

$$\varepsilon_{J',J''} = \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \omega_{J',J''}^4 N \frac{g_I^{a,s}}{Q_n Q_\Sigma} \exp\left(-hc \frac{E_n}{kT_e} - hc \frac{E_{v'}}{kT_{v'}} - hc \frac{E_{J'}}{kT_r}\right) \frac{S_e(v',v'')}{K'} S_{J',J''} \quad (24)$$

Найдем сумму интегральных коэффициентов испускания с уровня J' на вращательные уровни нижнего квантового состояния J''

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J'} &= \sum_{J''} \varepsilon_{J',J''} = \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \omega_{J',J''}^4 \frac{N_{J'}}{2J'+1} \frac{S_e(v',v'')}{K'} \sum_{J''} S_{J',J''} = \\ &= \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \frac{N g_I^{a,s} \omega_{J',J''}^4}{Q_n Q_\Sigma} \exp\left(-hc \frac{E_n}{kT_e} - hc \frac{E_{v'}}{kT_{v'}} - hc \frac{E_{J'}}{kT_r}\right) \frac{S_e(v',v'')}{K'} \sum_{J''} S_{J',J''} \end{aligned} \quad (25)$$

Воспользуемся правилом сумм [8, стр.37]

$$\sum_{J''} S_{J',J''} = K' (2J' + 1), \quad (26)$$

тогда

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J'} &= \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \omega_{J',J''}^4 N_{J'} S_e(v',v'') = \\ &= \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \frac{N g_I^{a,s} \omega_{J',J''}^4}{Q_n Q_\Sigma} \exp\left(-hc \frac{E_n}{kT_e} - hc \frac{E_{v'}}{kT_{v'}} - hc \frac{E_{J'}}{kT_r}\right) \frac{S_e(v',v'')}{K'} (2J' + 1) \end{aligned} \quad (27)$$

Введем спектральный диапазон $\Delta\omega$, соизмеримый со средним расстоянием между вращательными линиями, и определим среднюю для этого диапазона излучательную способность

$$\varepsilon_{J'} = \frac{1}{\Delta\omega} \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \omega_{J',J''}^4 N_{J'} S_e(v',v'') \quad (28)$$

Покажем, что в качестве спектрального диапазона можно выбрать величину

$$\Delta\omega \approx \langle \Delta\omega_{J'} \rangle \approx 2\Delta B_v J'$$

Запишем уравнение для волнового числа центра вращательной линии

$$\omega_{J',J''} = \Delta E_e + \Delta E_v + B_{v'} J' (J' + 1) - B_{v''} J'' (J'' + 1), \quad (29)$$

где $\Delta E_e = E_n - E_m$ и $\Delta E_v = E_{v'} - E_{v''}$ – разности электронных и колебательных энергий для верхнего и нижнего состояний; $\Delta J = J' - J''$.

В приведенном соотношении (29) эффекты спин-орбитального, спин-вращательного и спин-спинового взаимодействий не учитываются.

В соответствии с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, имеется три типа ветвей вращательных линий:

$$\Delta J = J' - J'' = 0 \quad (Q\text{-ветви})$$

$$\omega_{JJ''}^{(Q)} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta B_v J'^2 + \Delta B_v J', \quad (30)$$

$$\Delta J = J' - J'' = -1 \quad (P\text{-ветви})$$

$$\omega_{JJ''}^{(P)} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta B_v J'^2 + \Delta B_v J' - 2B_{v'}(J' + 1), \quad (31)$$

$$\Delta J = J' - J'' = +1 \quad (R\text{-ветви})$$

$$\omega_{JJ''}^{(R)} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta B_v J'^2 + \Delta B_v J' + 2B_{v'} J', \quad (32)$$

где $\Delta B_v = B_{v'} - B_{v''}$.

Найдем расстояние между соседними линиями для каждого типа ветвей, воспользовавшись формулами (30)–(32)

$$\Delta\omega^{(Q)} = 2\Delta B_v J' + 2\Delta B_v, \quad (33)$$

$$\Delta\omega^{(P)} = 2\Delta B_v J' + 2\Delta B_v - 2B_{v'}, \quad (34)$$

$$\Delta\omega^{(R)} = 2\Delta B_v J' + 2\Delta B_v + 2B_{v'}, \quad (35)$$

Для каждого вращательного уровня J' найдем среднюю величину $\langle \Delta\omega_{J'} \rangle$

$$\langle \Delta\omega_{J'} \rangle = \frac{1}{3} (\Delta\omega_{J'}^{(Q)} + \Delta\omega_{J'}^{(P)} + \Delta\omega_{J'}^{(R)}) = 2\Delta B_v J' + \frac{4}{3} \Delta B_v \approx \Delta B_v (2J' + 1) \quad (36)$$

Тогда

$$\varepsilon_{J'} = \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \omega_{J', J''}^4 \frac{N_{J'}}{2J' + 1} \frac{S_e(v', v'')}{\Delta B_v} \quad (37)$$

Рассмотрим более подробно выражение для заселенности квантового уровня J'

$$\frac{N_{J'}}{2J' + 1} = N \frac{g_I^{a,s}}{Q_n Q_\Sigma} \exp \left(-\frac{hc}{kT_e} E_{e'} - \frac{hc}{kT_v} E_{v'} - \frac{hc}{kT_r} E_{J'} \right)$$

Можно показать [3, стр.152]

$$E_{J'} = B_{v'} J'(J' + 1) \approx \frac{[B_{v'} (\bar{\omega}_{J'} - \Delta E_e - \Delta E_v) - B_{v'} B_{v''}]}{\Delta B_v} = \frac{B_{v'}}{\Delta B_v} (\bar{\omega}_{J'} - \Delta E_e - \Delta E_v - B_{v''}) \quad (38)$$

Тогда

$$\frac{N_{J'}}{2J' + 1} = N \frac{g_I^{a,s}}{Q_n Q_\Sigma} \exp \left[-\frac{hc}{kT_e} E_{e'} - \frac{hc}{kT_v} E_{v'} - \frac{hc}{kT_r} \frac{B_{v'}}{\Delta B_v} (\bar{\omega}_{J'} - \Delta E_e - \Delta E_v - B_{v''}) \right]$$

Теперь просуммируем по всем колебательным полосам, линии которых дают вклад в излучение при $\bar{\omega}_{J'}$

$$\varepsilon_\omega = \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \omega_{J', J''}^4 N \frac{g_I^{a,s}}{Q_n Q_\Sigma} \exp \left(-\frac{hc}{kT_e} E_{e'} \right) \times \\ \times \sum_{v''} \sum_{v'} \frac{S_e(v', v'')}{|\Delta B_v|^*} \exp \left[-\frac{hc}{kT_v} E_{v'} - \frac{hc}{kT_r} \frac{B_{v'}}{\Delta B_v} (\bar{\omega}_{J'} - \omega_{v'v''} - B_{v''}) \right] \quad (39)$$

Символ $|\Delta B_v|^*$ означает необходимость учета оттенения полос. При суммировании учитываются только те слагаемые, которые удовлетворяют следующим неравенствам:

$$\omega > \omega_{v',v''}, \quad \text{если } B_{v''} < B_{v'} \text{ (фиолетовое оттенение);}$$

$$\omega < \omega_{v',v''}, \quad \text{если } B_{v''} > B_{v'} \text{ (красное оттенение);}$$

$$\omega_{v',v''} = \Delta E_e + \Delta E_v.$$

Как уже отмечалось, вместо $S_e(v',v'')$ далее будем использовать коэффициенты Эйнштейна, то есть в соответствие с (7) и (8)

$$S_e(v',v'') = \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S + 1)}{(64\pi^4/3hc^3) G_m v^3} A_{n,m} = \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S + 1)}{(64\pi^4/3h) G_m \omega^3} A_{n,m} \text{ эрг} \cdot \text{см}^3 \quad (40)$$

Перейдем в формуле (39) к измерению частотной зависимости в длинах волн (мкм)

$$\begin{aligned} \varepsilon_\lambda = C_\lambda \frac{N}{\lambda^6} \frac{g_I^{a,s}}{Q_n Q_\Sigma} \exp\left(-\frac{hc}{kT_e} E_{e'}\right) \times \\ \times \sum_{v''} \sum_{v'} \frac{S_e(v',v'')}{|\Delta B_v|^*} \exp\left[-\frac{hc}{kT_v} E_{v'} - \frac{hc}{kT_r} \frac{B_{v'}}{\Delta B_v} (\bar{\omega}_{J'} - \omega_{v',v''} - B_{v'})\right] \text{ Вт}/(\text{см}^3 \text{ мкм ср}) \end{aligned} \quad (41)$$

где $C_\lambda = 3.2 \times 10^{-10}$.

Формулы (39) и (41) были выведены для расчета усредненных коэффициентов излучения гетероядерных молекул. Можно показать, что они справедливы и для гомоядерных молекул, в спектрах которых наблюдается чередование интенсивностей, обусловленное разной заселенностью симметричных и антисимметричных уровней вращательной энергии. Напомним, что для Σ -состояний все $(2S + 1)$ уровней с данным значением J имеют одинаковую симметрию. Для состояний с $\Lambda \neq 0$ компоненты Λ -дублета имеют разную симметрию, поэтому для данного значения J имеем $(2S + 1)$ симметричных и $(2S + 1)$ антисимметричных вращательных уровней.

Рассмотрим 1-й случай: электронные переходы гомоядерных молекул не содержат Σ -состояний. Запишем сумму интегральных коэффициентов испускания вращательных линий с данным значением J' , суммируя отдельно соответствующие величины для симметричных и антисимметричных вращательных линий

$$\begin{aligned} \sum_{J''} \varepsilon_{J',J''} = \sum_{J''} \varepsilon_{J',J''}^s + \sum_{J''} \varepsilon_{J',J''}^a = \frac{B}{2} \left[\bar{\omega}_{J'}^s (2J' + 1) \frac{g^s}{Q_n} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}^s\right) + \right. \\ \left. + \bar{\omega}_{J'}^a (2J' + 1) \frac{g^a}{Q_n} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}^a\right) \right] \end{aligned} \quad (42)$$

Здесь индексы «s» и «a» отмечают величины, относящиеся соответственно к симметричным и антисимметричным уровням и вращательным линиям; B – константа для данной колебательной полосы:

$$B = \left[\frac{16\pi^3 c}{3} (a_0 e)^2 \right] \frac{S_e(v',v'')}{Q_\Sigma} \exp\left[-\frac{hc}{kT} E_n - \frac{hc}{kT} E_{v'}\right] \quad (43)$$

Поскольку энергии компонент Λ -дублета отличаются не более чем на $1 \div 2 \text{ см}^{-1}$ (а в рамках данной модели считаются не различающимися), можем записать

$$\bar{\omega}_{J'}^s = \bar{\omega}_{J'}^a = \bar{\omega}_{J'} \text{ и } E_{J'}^s = E_{J'}^a = E_{J'}$$

Кроме того,

$$\frac{g^s}{Q_n} + \frac{g^a}{Q_n} = 2, \quad (44)$$

следовательно,

$$\sum_{J''} \varepsilon_{J',J''} = B \bar{\omega}_{J'} (2J' + 1) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}\right) \quad (45)$$

Из сравнения уравнений (27) и (45) следует, что для рассматриваемого типа электронных переходов гомоядерных молекул получили то же исходное уравнение модели, что и для гетероядерных молекул. Это позволяет в конечном итоге использовать уравнение (39) для расчета усредненных коэффициентов испускания.

Рассмотрим 2-й случай. Ему соответствуют электронные переходы, одно или оба состояния которых имеют тип Σ . Для простоты примем, что нижнее состояние является Σ -состоянием. Для гетероядерных молекул для данной колебательной полосы запишем сумму интегральных коэффициентов испускания вращательных линий со значениями квантовых чисел J' и $J'+1$

$$\sum_{J''} \varepsilon_{J',J''} + \sum_{J''} \varepsilon_{J'+1,J''} = B \left[\bar{\omega}_{J'}^4 (2J' + 1) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}\right) + \bar{\omega}_{J'+1}^4 (2J' + 2) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'+1}\right) \right] \quad (46)$$

С достаточной для данной задачи точностью

$$\bar{\omega}_{J'}^4 (2J' + 1) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}\right) \cong \bar{\omega}_{J'+1}^4 (2J' + 2) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'+1}\right) \quad (47)$$

и, следовательно, с этой точностью

$$\sum_{J''} \varepsilon_{J',J''} + \sum_{J''} \varepsilon_{J'+1,J''} \cong 2B \bar{\omega}_{J'}^4 (2J' + 1) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}\right) \quad (48)$$

Для гомоядерных молекул симметрия вращательных уровней J' и $J'+1$ для Σ -состояний различна. Предположим, что уровни J' являются симметричными. Тогда для гомоядерных молекул можно записать

$$\sum_{J''} \varepsilon_{J',J''}^s + \sum_{J''} \varepsilon_{J'+1,J''}^a = B \left[\bar{\omega}_{J'}^s{}^4 (2J' + 1) \frac{g^s}{Q_n} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}^s\right) + \bar{\omega}_{J'+1}^a{}^4 (2J' + 2) \frac{g^a}{Q_n} \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'+1}^a\right) \right] \quad (49)$$

Учитывая (43) и (46), получаем

$$\sum_{J''} \varepsilon_{J',J''}^s + \sum_{J''} \varepsilon_{J'+1,J''}^a \cong 2B \bar{\omega}_{J'}^s{}^4 (2J' + 1) \exp\left(-\frac{hc}{kT} E_{J'}^s\right) \quad (50)$$

Соотношение (50) для гомоядерных молекул записано с той же точностью, что и уравнение (48) для гетероядерных молекул и полностью аналогично ему. Таким образом, и в этом случае различная заселенность симметричных и антисимметричных уровней, обусловленная различием их статистических весов, приводит лишь к перераспределению интенсивностей между симметричными и антисимметричными линиями. Суммарная интенсивность остается неизменной, равной соответствующей величине для гетероядерных молекул. Из этого следует, что усредненные коэффициенты испускания для электронных спектров гомоядерных молекул, рассчитанные с учетом и без учета чередования интенсивностей, практически совпадут, если интервал усреднения достаточно велик. В него должно попасть примерно равное

количество симметричных и антисимметричных вращательных линий. Для электронных переходов первого типа это выполняется всегда (если не иметь в виду описание спектров высоко разрешения). Для переходов второго типа величина приемлемого интервала усреднения определяется расстоянием между вращательными линиями с квантовыми числами J' и $J'+1$, которое в соответствии с (36) зависит от ΔB_v и J' . При этом заметим, что наибольший вклад в излучательную способность дают вращательные линии с достаточно большими значениями ($J' > 10$).

При решении задач переноса селективного излучения и, в частности, в расчетах излучательной способности электронных полос двухатомных молекул кроме усреднения по вращательной структуре в пределах спектрального диапазона $\langle \Delta \omega_{J'} \rangle$, определяемого формулой (36), используется еще более грубое усреднение, определяемое приемлемым числом спектральных групп, учитываемых в полном спектральном диапазоне.

В экспериментальном исследовании [4] представлены опытные данные по излучению фронта ударной волны в воздухе в спектральном диапазоне $\lambda = 190 \div 490$ нм или $\Delta \omega = 32224$ см⁻¹. В данной работе для численной интерпретации указанных экспериментальных данных задавалось следующее число спектральных диапазонов: $N_1 = 2000, N_2 = 1000, N_3 = 100, N_4 = 50, N_5 = 10$. При использовании однородной сетки по волновому числу для указанного числа диапазонов. Оценивая величину полуширины вращательной линии $\Delta \omega_r \sim 0.1 \div 1$ см⁻¹ получаем, что в каждом спектральном диапазоне могут присутствовать несколько десятков и сотен спектральных линий.

В работе [19] был исследован вопрос о приемлемом минимальном и максимальном размере спектральных диапазонов усреднения применительно к решаемой в данной работе задаче. Было показано, что оптимальной величиной является $\Delta \omega \sim 20 \div 30$ см⁻¹. При меньшем $\Delta \omega$ в спектральный диапазон попадает мало вращательных линий. При большем $\Delta \omega$ можно потерять колебательную структуру спектра. Ниже рассмотрим, как выбор спектрального диапазона усреднения влияет на расчетную интерпретацию экспериментальных данных [4].

3. Алгоритм решения задачи

Задача о неравновесном излучении сильных ударных волн является одной из фундаментальных в физико-химической механике, поскольку, с одной стороны, является междисциплинарной, требующей использования методов механики сплошной среды, физической и химической кинетики, квантовой механики и квантовой химии, а с другой стороны, позволяет изучить многие тонкие эффекты физической и химической кинетики в современных ударно-волновых экспериментах. Как уже отмечалось, результаты выполнения таких экспериментов опубликованы в недавних работах [4–7] и требуют теоретической интерпретации.

Задача о неравновесном излучении фронта сильной ударной волны применительно к физическому эксперименту в ударной трубе формулируется следующим образом. После разрыва диафрагмы, разделяющей камеры высокого (КВД) и низкого (КНД) давления по невозмущенному газу в КНД движется ударная волна с типичной скоростью $5 \div 12$ км/с. Фронт ударной волны, где скачком повышается давление является настолько тонким, что несмотря на резкое возрастание температуры поступательных степеней свободы атомов и молекул до десятков тысяч градусов, внутренние степени свободы не успевают отреагировать, поскольку для их возбуждения требуется существенно большее число столкновений атомов и молекул, чем для нагрева поступательных степеней свободы [20]. Таким образом, все многообразие физико-химических процессов начинает проявляться на некотором расстоянии от области, где происходит резкий нагрев газа и которую мы условно называем фронтом ударной волны. На рис. 1 показано распределение поступательной, электронной и колебательных температур N_2, O_2 и NO за фронтом ударной волны в воздухе при скорости 7.3 км/с и давлении в КНД 0.7 Торр.

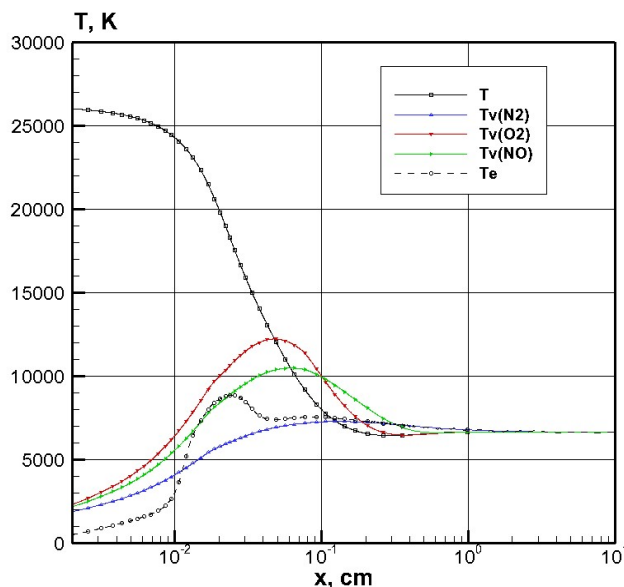


Рис. 1. Распределение поступательной (T), электронной (T_e) и колебательных температур $T_v(N_2)$, $T_v(O_2)$, $T_v(NO)$ в релаксационной зоне за фронтом ударной волны при скорости 7.3 км/с и давлении в КНД 0.7 Торр (для условий экспериментальных данных [4])

Указанные распределения получены при решении задачи физико-химической кинетики за фронтом сильных ударных волн по методике [21]. Экспериментальные данные для указанных условий представлены в работе [4]. На рис. 2 показаны распределения относительных мольных концентраций исходных молекулярных компонент N_2 и O_2 в набегающем потоке и в многокомпонентном частично ионизованном воздухе, который образуется на некотором удалении от фронта ударной волны.

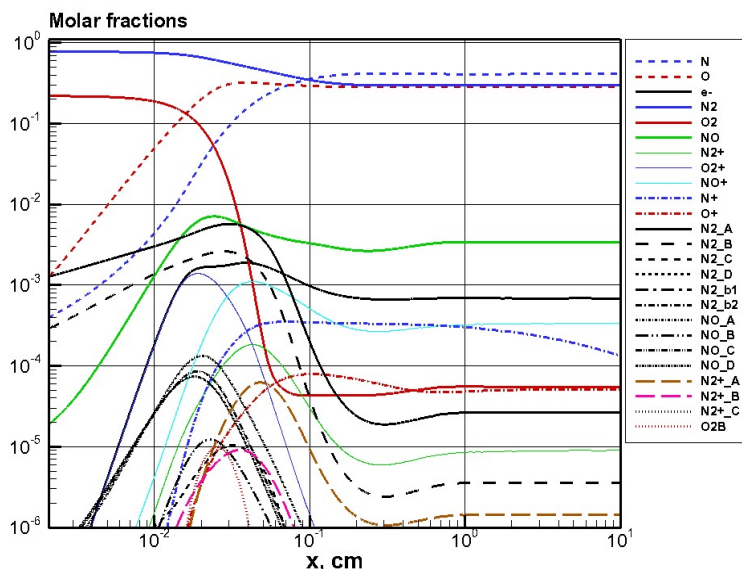


Рис. 2. Распределение относительных мольных концентраций в релаксационной зоне за фронтом ударной волны при скорости 7.3 км/с и давлении в КНД 0.7 Торр (для условий экспериментальных данных [4])

Среди компонент образующейся смеси газов обозначены электронно-возбужденные молекулы N_2 , NO , N_2^+ и O_2 . Испускание излучения именно этих молекул и регистрируется в

эксперименте. Подчеркнем, что в решаемой задаче наибольший интерес представляет излучение неравновесной зоны (на рис. 1 и рис. 2 при $10^{-2} < x < 10^0$ см), где нет установления равновесия внутренних и поступательных степеней свободы, химического равновесия и бoльцмановского распределения по внутренним степеням свободы.

Учитывая одномерную постановку решаемой задачи, можно вместо приведенных распределений газодинамических функций вдоль оси x рассмотреть их распределения в зависимости от времени, отсчитываемого от фронта ударной волны. Такие распределения показаны на рис. 3 и рис. 4.

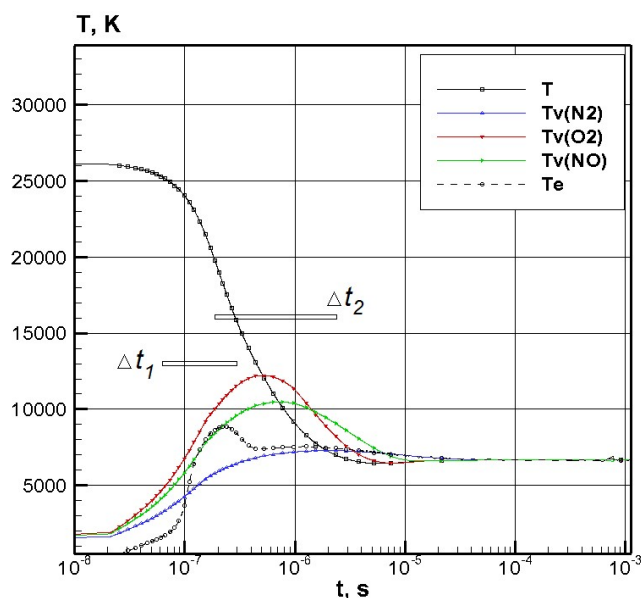


Рис. 3. Распределение поступательной (T), электронной (T_e) и колебательных температур $T_v(N_2)$, $T_v(O_2)$, $T_v(NO)$ в релаксационной зоне за фронтом ударной волны при скорости 7.3 км/с и давлении в КНД 0.7 Торр (для условий экспериментальных данных [4])

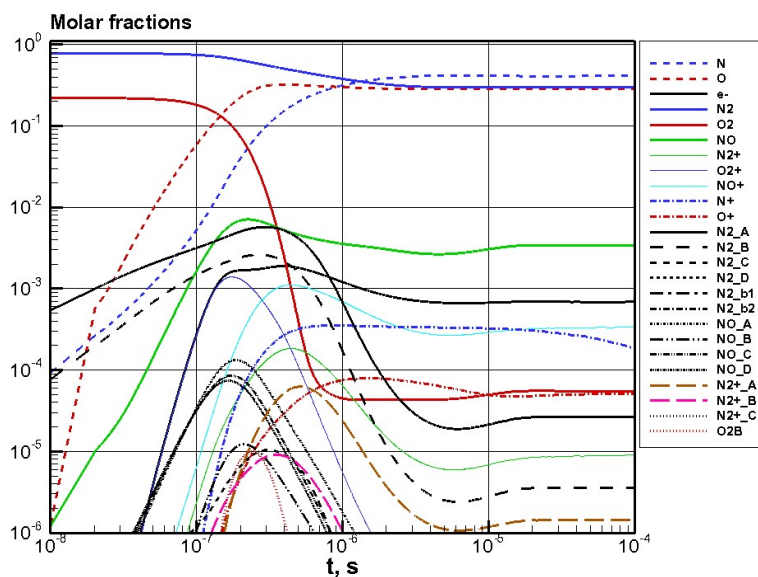


Рис. 4. Распределение относительных мольных концентраций в релаксационной зоне за фронтом ударной волны при скорости 7.3 км/с и давлении в КНД 0.7 Торр (для условий экспериментальных данных [4])

Этим распределениям можно придать наглядный физический смысл, отвечающий реальному эксперименту: в классической постановке лабораторного ударно-волнового эксперимента оптическая ось электронного прибора направлена перпендикулярно скорости движения ударной волны, то есть наблюдение ведется сбоку через оптическое окно, мимо которого движется релаксационная зона за фронтом ударной волны. Если выделить различные временные интервалы, например, Δt_1 и Δt_2 (показаны на рис. 3), то по спектральному излучению в этих временных интервалах можно получить важную информацию о протекании кинетических процессов с разными возбужденными состояниями. Исходными данными для расчета спектральной излучательной способности служили приведенные распределения температур и относительных молярных концентраций в зависимости от времени. Необходимые данные по *ab-initio* коэффициентам Эйнштейна брались из базы данных [22–24]. Поскольку в указанной базе данных накоплены результаты оригинальных квантово-химических расчетов разных авторов, то до начала расчетов использовался препроцессор, реализующий единую нормировку, позволяющую использовать формулу (40).

4. Результаты численного моделирования

Для проверки работоспособности изложенной модели была выбрана задача расчета спектральной излучательной способности релаксационной зоны за фронтом сильной ударной волны в воздухе при скорости 7.3 км/с и давлении в невозмущенном газе 0.7 Торр. Экспериментальные данные для этих условий представлены в [4]. Согласно разработанной кинетической модели [21] при анализе спектральной излучательной способности анализировались следующие электронно-колебательные полосы $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$, $NO(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi, B^2\Pi - X^2\Pi)$. Опыт экспериментальных и расчетных работ показывает, что в спектральном диапазоне $\lambda = 190 \div 490$ нм основными являются: γ и δ – полосы NO в диапазоне $\lambda = 190 \div 280$ нм, 2-я положительная система полос N_2 в диапазоне $\lambda = 290 \div 320$ нм и 1-я отрицательная система полос N_2^+ в диапазоне $\lambda = 320 \div 440$ нм.

Расчеты неравновесного излучения проводились для пяти многогрупповых моделей со следующим числом участков N_g усреднения спектра и соответствующими ширинами элементарных спектральных диапазонов $\Delta\omega_g$ для каждой спектральной группы:

$$\begin{aligned} N_{g1} &= 2000, & \Delta\omega_{g1} &= 3222 \text{ см}^{-1}, & N_{g4} &= 50, & \Delta\omega_{g4} &= 32.2 \text{ см}^{-1}, \\ N_{g2} &= 1000, & \Delta\omega_{g2} &= 644 \text{ см}^{-1}, & N_{g5} &= 10, & \Delta\omega_{g5} &= 3.22 \text{ см}^{-1}. \\ N_{g3} &= 100, & \Delta\omega_{g3} &= 322 \text{ см}^{-1}, & & & & \end{aligned}$$

Результаты расчетов спектральной излучательной способности в отдельных полосах показаны на рис. 5–9, где для сравнения приведены экспериментальные данные [4].

Из сравнения рис. 5 и 6 видно, что расчетные данные для N_{g1} и N_{g2} практически неразличимы. При этом можно отметить удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными. При N_{g3} и N_{g4} (рис. 7 и 8) отчетливо проявляется сглаживание колебательной структуры полос. На рис. 9 показана излучательная способность, полученная при недопустимо грубом многогрупповом приближении ($N_{g5} = 10$). В этом случае искажается даже колебательная структура спектра.

Таким образом, подводя итог разработке и использованию модели, усредненной по вращательной структуре излучательной способности двухатомных молекул в электронно-колебательном спектре, обратим внимание на две отличительные особенности данной модели:

1) Использование двукратного усреднения вращательной структуры молекулярного спектра. Первый уровень усреднения отвечает введению среднего расстояния между вращательными линиями. Второй уровень усреднения вводится при использовании многогрупповой спектральной модели.

2) Усредненная по вращательной структуре излучательная способность рассчитывается с использованием *ab-initio* коэффициентов Эйнштейна для ровибронных квантовых переходов.

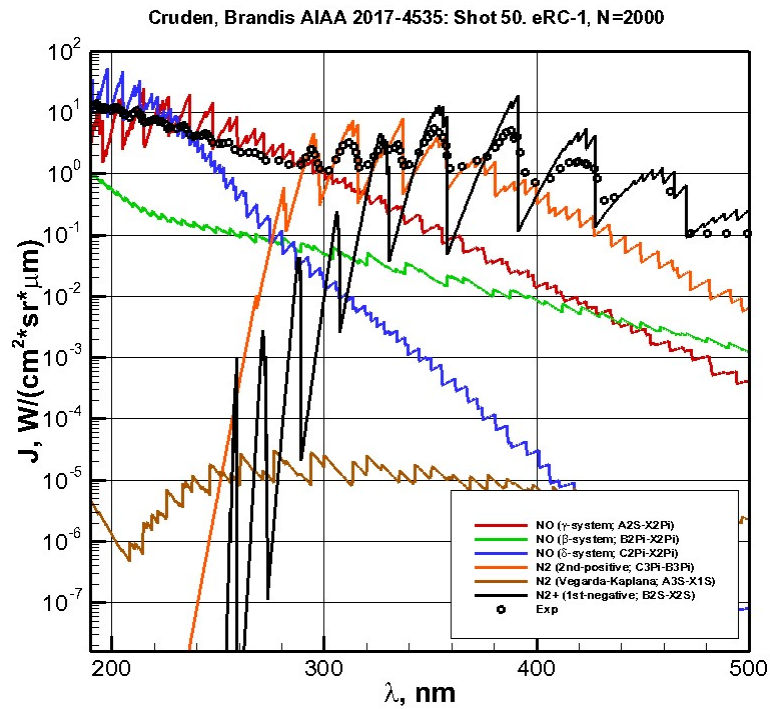


Рис. 5. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при $U = 7.3$ км/с и давлении в КНД $p_0 = 0.7$ Торр. Число спектральных групп $N = 2000$. Дискретные точки – эксперимент [4]

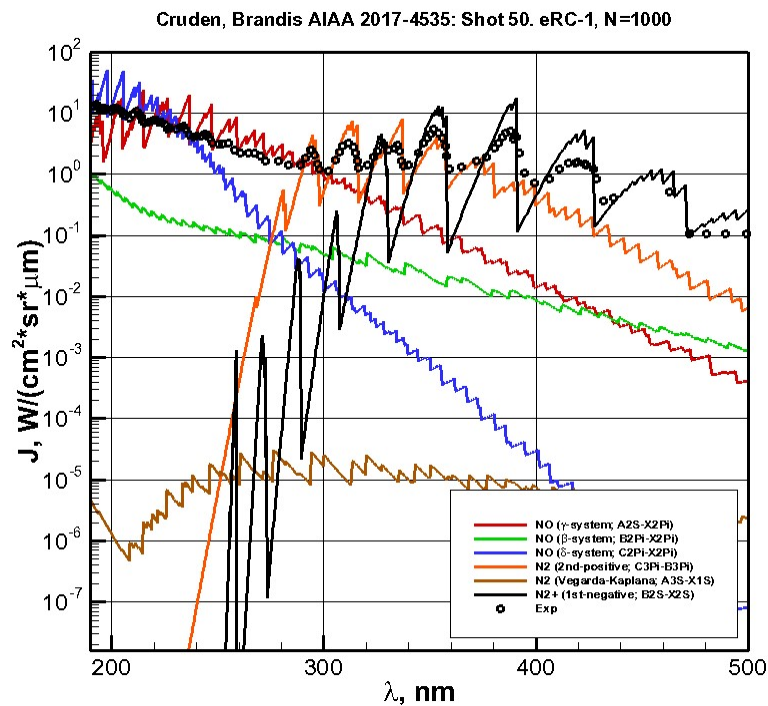


Рис. 6. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при $U = 7.3$ км/с и давлении в КНД $p_0 = 0.7$ Торр. Число спектральных групп $N = 1000$. Дискретные точки – эксперимент [4]

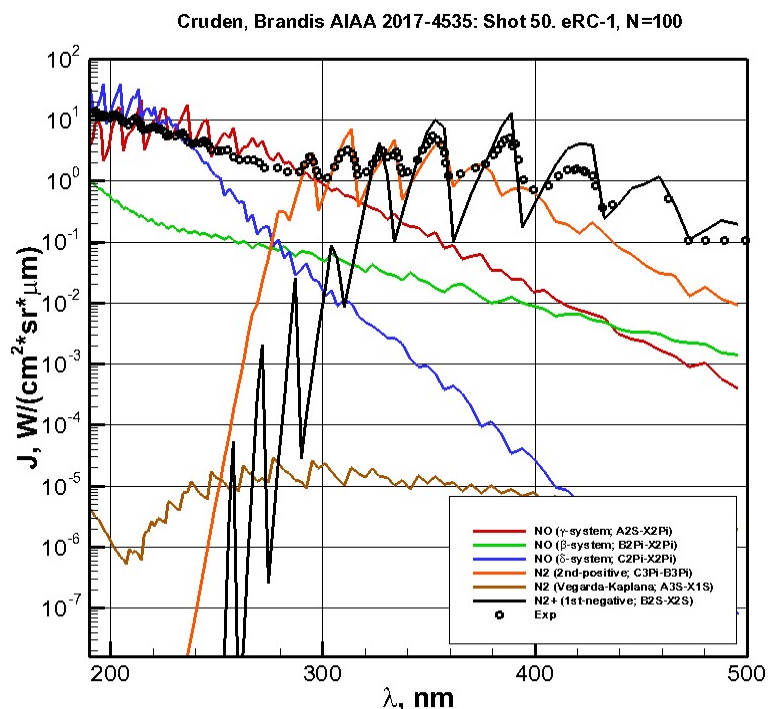


Рис. 7. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при $U = 7.3$ км/с и давлении в КНД $p_0 = 0.7$ Торр. Число спектральных групп $N = 100$. Дискретные точки – эксперимент [4]

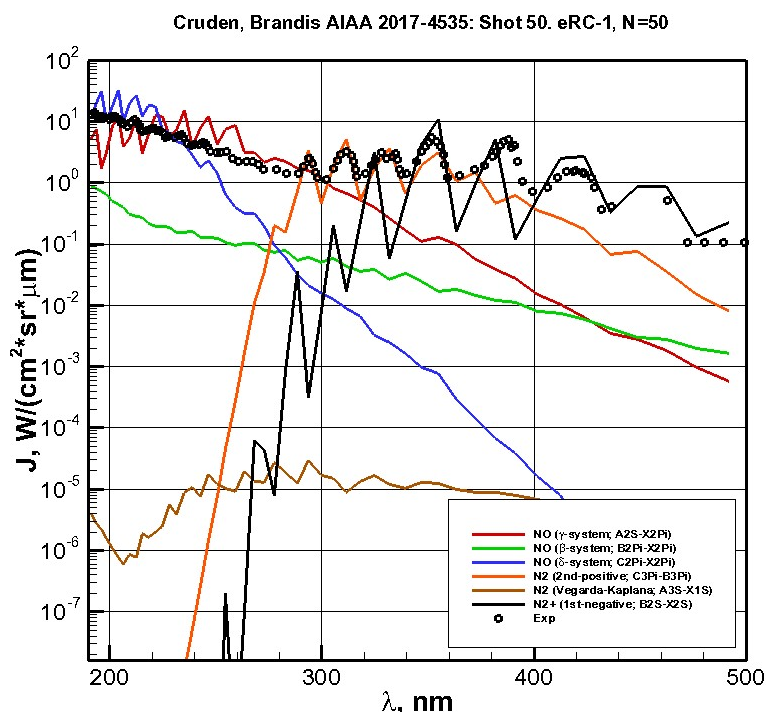


Рис. 8. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при $U = 7.3$ км/с и давлении в КНД $p_0 = 0.7$ Торр. Число спектральных групп $N = 50$. Дискретные точки – эксперимент [4]

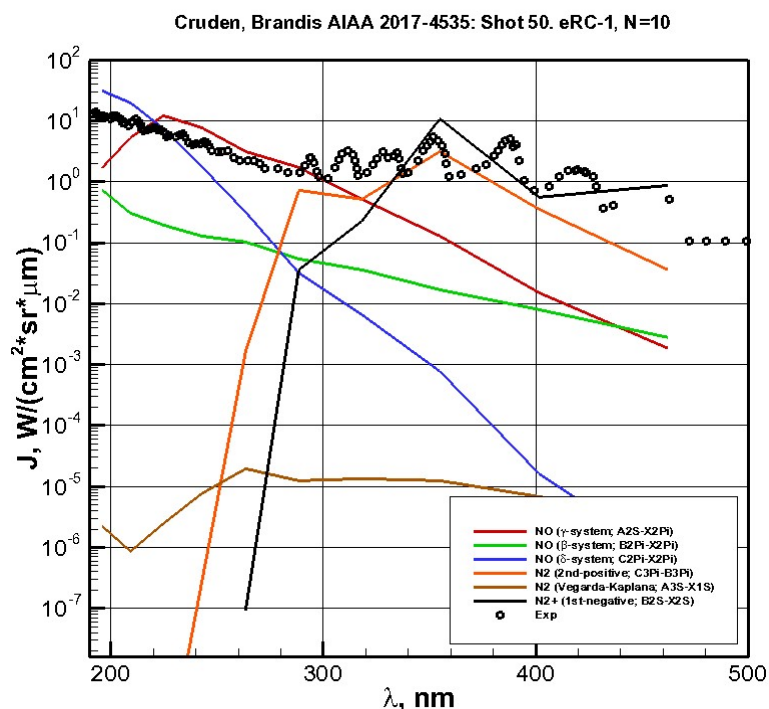


Рис. 9. Спектральная интенсивность излучения в отдельных электронно-колебательных полосах при $U = 7.3$ км/с и давлении в КНД $p_0 = 0.7$ Торр. Число спектральных групп $N = 10$. Дискретные точки – эксперимент [4]

5. Заключение

Получены расчетные соотношения для определения неравновесной спектральной излучательной способности электронно-колебательных полос двухатомных молекул усредненной по вращательной структуре, в которых используются *ab-initio* данные по коэффициентам Эйнштейна ровибронных квантовых переходов.

Решена задача о неравновесном спектральном излучении релаксационной зоны за фронтом сильной ударной волны в воздухе при скорости 7.3 км/с и давлении в невозмущенном газе 0.7 Торр. Выполнено успешное сравнение с экспериментальными данными.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена в рамках гранта РФФ №22-11-00062.

Литература

1. Авилова И. В., Биберман Л. М., Воробьев В. С. и др. Оптические свойства горячего воздуха. М.: Наука. 1970. 320 с.
2. Каменщиков В. А., Пластинин Ю. А., Николаев В. М. и др. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение. 1971. 440 с.
3. Суржиков С. Т. Оптические свойства газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2004. 575 с.
4. 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>
5. Kozlov P. V., Surzhikov S. T. Nonequilibrium radiation NO in shocked air// AIAA Paper 2017-0157. 16 p. <https://doi.org/10.2514/6.2017-0157>

6. 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/>
7. 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 // Изв. РАН, МЖГ. 2022. № 6.
8. Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластинин Ю. А. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука. 1980. 320с.
9. 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.
10. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: УРСС. 2001. 894 с.
11. Nicholls R. W., & Jarman W. R. r-Centroids: Average Internuclear Separations Associated with Molecular Bands// Proceedings of the Physical Society. Section A. 1956. Vol. 69, no. 3, pp. 253–264.
12. Fraser P. A. A method of determining the electronic transition moment for diatomic molecules // Canadian Journal of Physics. 1954. Vol.32, no. 8, pp.515–521.
13. Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М.: Изд-во МГУ. 1984. 342 с.
14. Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structures. I. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd ed., Van Nostrand. Princeton. N.J. 1950.
15. Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т. 1, 2. М.: Мир. 1984.
16. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат. 1980. 240 с.
17. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1, 2. М.: Наука. 1978.
18. Голощук В. С., Суржиков С. Т. Расчет статистических сумм и термодинамических потенциалов двухатомных молекул и их ионов в широком диапазоне температур // Препринт ИПМех РАН № 983. 2011. 57 с.
19. 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.
20. 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.
21. Surzhikov S. T. Application of Quasistationary eRC-Models for Calculating Nonequilibrium Radiation of Shock Waves at Velocities of Approximately 10 km/s // Fluid Dynamics, 2022. Vol. 57, Suppl. 2, pp. S594–S621.
22. Кузнецова Л. А., Суржиков С. Т. Информационно-вычислительный комплекс MSRT-RADEN. I. Основная модель коэффициентов поглощения//Математическое моделирование. 1998. Т. 36. № 3. С.15–26.
23. Кузнецова Л. А., Суржиков С. Т. Информационно-вычислительный комплекс MSRT-RADEN. 2. Модели коэффициентов поглощения // Математическое моделирование. 1998. Т. 36. № 4. С. 30–40.
24. Кузнецова Л. А., Суржиков С. Т. Информационно-вычислительный комплекс MSRT-RADEN. 3. База данных // Математическое моделирование. 1998. Т. 36. № 5. С. 15–26.

Reference

1. Avilova I. V., Biberman L. M., Vorobyov V. S. et al., *Optical properties of hot air*, М.: Science. 1970. 320 p. [in Russian].

2. Kamenshchikov V. A., Plastinin Yu. A., Nikolaev V. M., et al., Radiation properties of gases at high temperatures. M.: Mechanical engineering. 1971. 440 p. [in Russian].
3. Surzhikov S. T., *Optical properties of gases and plasma*, M.: Publishing house of Bauman MSTU. 2004. 575 p. [in Russian].
4. Cruden B. A., Brandis A. V., Measurement of radiative nonequilibrium for Air Shocks between 7 and 9 km/s, *Journal Thermophysics and Heat Transfer*, 2019. <https://doi.org/10.2514/1.T5735>
5. Kozlov P. V., Surzhikov S. T., Nonequilibrium radiation NO in shocked air, AIAA Paper 2017-0157. <https://doi.org/10.2514/6.2017-0157>
6. Kozlov P. V., Experimental study of the radiation properties of air behind the shock wave front at speeds 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/>
7. 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, *Izv. RAS, MZhG*, 2022, no. 6. DOI: 10.31857/S056852812260045X
8. 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].
9. 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 spectrum, *J. Mol. Spec.*, 1980, vol. 80, p. 249. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90137-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90137-X)
10. Elyashevich M. A., *Atomic and molecular spectroscopy*, M.: URSS. 2001, 894 p. [in Russian].
11. Nicholls R. W. & Jarman W. R., r-Centroids: Average Internuclear Separations Associated with Molecular Bands, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1956, vol. 69, no. 3, pp. 253–264.
12. Fraser P. A., A method of determining the electronic transition moment for diatomic molecules, *Canadian Journal of Physics*, 1954, vol. 32, no. 8, pp. 515–521. <https://doi.org/10.1139/p54-054>
13. Kuzmenko N. E., Kuznetsova L. A., Kuzyakov Yu. Ya., *Franck-Condon factors of diatomic molecules*, M.: Moscow State University Publishing House, 1984, 342 p. [in Russian].
14. Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structures. I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2nd ed., Van Nostrand. Princeton. N.J. 1950.
15. Huber K. P., Herzberg G., *Constants of diatomic molecules*, vol. 1, 2, M.: Mir. 1984 [in Russian].
16. Radtsig A. A., Smirnov B. M., *Handbook of Atomic and Molecular Physics*, M.: Atomizdat. 1980. 240 p.
17. Gurvich L. V., Veits I. V., Medvedev V. A., et al., *Thermodynamic properties of individual substances*, vol. 1, 2, M.: Science. 1978 [in Russian].
18. Goloshchuk V. S., Surzhikov S. T., *Calculation of statistical sums and thermodynamic potentials of diatomic molecules and their ions in a wide temperature range*, Preprint of the Institute of Mechanics and Mechanics of the Russian Academy of Sciences No. 983. 2011. 57 p. [in Russian].
19. 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.
20. Stupochenko E. V., Losev S. A., Osipov A. I., *Relaxation processes in shock waves*, M.: Publishing house "Science" Chief editor of Phys.-Mat. Literatures. 1965. 484 p. [in Russian].
21. Surzhikov S. T., Application of Quasistationary eRC-Models for Calculating Nonequilibrium Radiation of Shock Waves at Velocities of Approximately 10 km/s, *Fluid Dynamics*, 2022, vol. 57, suppl. 2, pp. S594–S621.
22. Kuznetsova L. A., Surzhikov S. T., Information and computing complex MSRT-RADEN. I. Basic model of absorption coefficients, *Mathematical modeling*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 15–26 [in Russian].
23. Kuznetsova L. A., Surzhikov S. T., Information and computing complex MSRT-RADEN. 2. Models of absorption coefficients, *Mathematical modeling*, 1998, vol. 36, no. 4, pp. 30–40 [in Russian].

24. Kuznetsova L. A., Surzhikov S. T., Information and computing complex MSRT-RADEN. 3. Database, *Mathematical modeling*, 1998, vol. 36, no. 5, pp. 15–26 [in Russian].

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2023 г.