Proceedings of
The 5th National Congress on Fluids Engineering
March 26-28. 2008, Jeju, Korea

C_2의 해리 반응 계수와 CN 복사에 대한 재고찰

현성윤* · 박 철** · 장근식***

Reconsideration of CN Radiation and C_2 Dissociation Rate Coefficient

Seong-Yoon Hyun*, Chul Park** and Keun-Shik Chang***

Keywords : *SPRADIAN07, CN Violet Radiation (CN Violet 복사), Shock Tube(충격파관), C_2 Dissociation (C_2 해리)*

Abstract

We performed the theoretical calculation of CN Violet radiation using the code SPRADIAN07 to predict the Lee et al.'s experimental measurements and to reinvestigate C_2 dissociation rate. CN Violet radiations are calculated under the Boltzmann and non-Boltzmann distribution using two chemical reaction sets: Park-Losev-Gökçen-Tsang and Park-Losev-Gökçen-Tsang-Lee models. Our SPRADIAN07 calculations show improvement in prediction of absolute radiation intensity of CN Violet and its decay rate by Park-Losev-Gökçen-Tsang reaction set with C_2 dissociation rate coefficient of $k_f = 1.5\times10^{16}\cdot\exp(-71{,}600/T_x)$ $cm^3\cdot mole^{-1}\cdot s^{-1}$.

1. 서 론

복사(radiation) 현상은 극음속 비행체로의 열전달율에 큰 영향을 주기 때문에 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 충격파관(shock tube) 등을 이용한 실험적인 연구뿐만 아니라 NEQAIR85[1], NEQAIR96[2], SPRADIAN[3], PARADE[4], 그리고 SPRADIAN07[5] 등과 같은 여러 가지 코드를 개발하여 Boltzmann 그리고 non-Boltzmann 복사를 이론적으로 예측하고자 하는 노력도 지속되고 있다. 한 예로, 한국 KAIST와 일본 JAXA가 공동 개발한 복사 코드 SPRADIAN07은 비공개된 기존 코드들의 갖고 있는 계산의 한계를 극복하고자 하였다.

복사에 관한 많은 연구들 중 CN 복사는 화성, 타이탄(토성의 위성)과 같이 대기 조성이 대부분 탄소(C)와 질소(N)로 이루어진 행성에 탐사선이 진입 할 때 매우 강하여 중요하게 여겨지고 있다. 이에 대한 연구는 미국, 유럽뿐만 아니라 우리나라에서도 이루어지고 있다. [6~8]

우리나라의 연구 결과로, KAIST의 Lee et al.[8]은 화성에 탐사선을 보낸다는 상황 아래 탐사선이 화성 대기에 진입할 때 겪게 되는 열화학적 현상을 CN 복사 측정을 통해 연구를 수행한 바가 있다. 이들은 78% CO - 22% N_2 혼합 기체 환경에서 충격파관를 이용한 실험을 통해 강한 CN Violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) 복사를 반사 충격파 뒤에서 측정하였고, 이를 바탕으로 이론적 계산을 수행하였다. Park-Losev-Gökçen-Tsang (PLGT)[8]이 제안한 화학적 모델을 이용한 계산과 실험 측정값을 비교하여 C_2의 해리 계수가 Gökçen이 기존에 제시한 값보다 5배가 더 큰 $k_f = 7.5\times10^{16}\cdot\exp(-71{,}600/T_x)$ $cm^3\cdot mole^{-1}\cdot s^{-1}$ 되어야 한다고 주장하였다. 이것이 Park-Losev-Gökçen-Tsang-Lee (PLGTL) 모델이다. 그러나 Boltzmann population을 가정한 CN Violet에 대한 이론적 계산은 실험값보다 40~ 50% 정도 크게 예측되었다.

Hyun et al.[5]은 행성 진입과 관련된 세 가지 CN 복사 실험 결과를 바탕으로 SPRADIAN07 코드를 이용하여 CN 복사를 Boltzmann과 non-Boltzmann 하에서 다시 계산하였다. 이 논문에서는 CN Violet과 CN Red 복사뿐만 아니라 진공자외선(vacuum ultraviolet: VUV) 영역에서 방출되는 CN 복사의 중요성이 강조되었다. 또한 상대적으로 높은 자유류(freestream) 압력에서는 non-Boltzmann 복사가 Boltzmann 복사와 큰 차이가 없고, 복사 손실(radiative power loss)이 유동장에 미치는 효과도 무시할 만큼 작다는 것을 계산으로 보여 주었다.

본 연구에서는 복사 코드 SPRADIAN07을 이용하여 참고문헌 [8]의 CN Violet 복사를 이론적으로 다시 계산하여 Lee et al.의 실험 측정값과 이론적 계산 결과와 비교하였다. 복사 손실을 고려하기 위하여 복사 계산 결과를 유동장에 다시 되먹임하여 계산하였는데, 적용된 이론과 계산 방법은 모두 참고문헌 [5]를 바탕으로 하였다. 특히, 화학 반응으로 PLGT와 PLGTL 모델들[8]을 사용하여 복사 세기와 감쇄 정도를 비교하였다.

2. 계산 방법

2.1 유동장 계산

충격파관 내의 유동장의 특성을 계산하기 위하여 일차원 space-marching 계산 코드[5,8]를 이용하였다. 이 코드로 충격파 뒤에서 일어나는 비평형 반응 현상을 모사할 수 있으며, 시간에 따른 온도, 기체들의 밀도수(number density), 그리고 압력 등의 분포를 알 수 있다. 초기 조건은 비열비 (γ), 충격파관 내의 초기 압력과 온도 (p_∞, T_∞ = 300 K), 측정된 충격파의 속도 (U_{sh}), 그리고 충격파관 안의 초기 기체 조성을 이용하여 Rankine-Hugoniot 관계식으로부터 구해진다. 계산된 초기 조건으로부터 분배 함수(partition function) 를 이용하여 화학 반응에 대한 평형 상수들을 구하였다.

화학 반응들은 Park[9]이 제안한 2-온도 모델을 이용하여

* KAIST 항공우주공학과 대학원생, heinne@kaist.ac.kr
** KAIST 항공우주공학과 초빙교수, cpark216@kaist.ac.kr
*** KAIST 항공우주공학과 교수, kschang@kaist.ac.kr

계산되었다: 기체의 병진 온도 (heavy particle translational temperature, T)는 기체의 회전 온도 (rotational temperature, T_r)와 같고, 기체의 진동 온도 (vibrational temperature, T_v)는 전자 온도 (electron-electronic temperature, T_e)와 같다. 또한 기하학적인 평균 온도 $T_{av} = \sqrt{T \cdot T_v}$ 를 도입하였다. 반응에 대한 지배 온도들은 기체들의 충돌에 의한 모든 해리 반응은 T_{av}, 전자의 충돌에 의한 해리와 이온화의 반응은 T_v, 그리고 모든 교환 반응과 복합된 이온화 반응은 T 이다.

앞서 언급했듯이, CO-N_2 혼합기체에 대한 화학 반응 모델로 PLGT, PLGTL[8] 두 가지를 이용하였다. 두 모델의 차이는 C2 + M (third body) → C + C + M 이 되는 해리 계수가 PLGT의 경우 $k_f = 1.5\times10^{16}\cdot\exp(-71{,}600/T_x)$ cm^3·mole^{-1}·s^{-1}이고, PLGTL의 경우 PLGT보다 5배 더 큰 $7.5\times10^{16}\cdot\exp(-71{,}600/T_x)$ cm^3·mole^{-1}·s^{-1} 이다. 관련된 기체들은 C, O, N, CO, C_2, N_2, CN, NO, O_2, CO_2, C+, NO+, 그리고 NCO 등과 전자(E-)이며, 모두 29 개의 반응이 계산에 고려되었다.

2-온도 모델에서 진동에너지의 변화는 식 (1)로 요약된다.[5,10] 첫 식은 기체의 병진과 진동 에너지 사이의 에너지 교환에 대한 항으로 Park이 제안한 Bridging 모델[9,10]을 사용하였으며, 진동 완화 시간(τ_v)은 Millikan-White 식[11]으로 계산되는 Landau-Teller 완화 시간에 Park이 제안한 충돌 효과를 고려한 완화 시간을 더하여 계산되었다. 두 번째는 진동 에너지의 preferential 해리 현상에 의한 변화를 나타내고, 세 번째와 네 번째 항은 electron-electronic 에너지 변화로 전자의 충돌에 의한 이온화와 해리 반응에 의한 것이다. 다섯 번째 항에서는 전자와 기체들의 탄성 충돌에 의한 에너지 전달 현상을 고려한 것이다. 마지막 항은 복사 손실을 의미하며, 방출 세기(emission power)와 흡수 세기(absorption power)로 정의된다.[5] 전체 엔탈피(enthalpy)의 시간적 변화는 $\partial H/\partial t = -Q_r$ 이다.

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_v}{\partial t} &= \sum_{k=m} N_k \left(\frac{\text{窒}_{v,eq}(T) - \ _v(T_v)}{\tau_v} \right) \left| \frac{T_{sh} - T_v}{T_{sh} - T_{v,sh}} \right|^{S-1} \\ &+ \sum_{k=m} 0.3 D_k \left(\frac{\partial N_k}{\partial t} \right) + \sum_{k=ion} 0.8 I_k \left(\frac{\partial N_k}{\partial t} \right) \\ &+ \sum_{k=m} 0.8 D_k \left(\frac{\partial N_k}{\partial t} \right) + 2 N_e \sum_{k=all} \nu_k \frac{m_e}{m_k} \frac{3}{2} k (T - T_e) - Q_r \end{aligned} \quad (1)$$

2.1 복사 계산

CN Violet에 대한 복사는 SPRADIAN07 코드[5]로 계산하였다. 이 코드는 복사 전달 방정식 $dI_\lambda / ds = \varepsilon_\lambda - k_\lambda I_\lambda$ 를 시선 방향(s)으로 풀어 스펙트럼의 세기(spectral intensity, I_λ) 등 복사에 관련한 여러 특성값을 계산해 준다. 이때 스펙트럼 방출 계수 ε_λ [W·cm^{-3}·sr^{-1}·μm^{-1}]와 흡수 계수 k_λ [cm^{-1}]는 line-by-line 방법으로 계산하였다. ε_λ는 들뜬 상태 $B^2\Sigma^+$의 밀도수(N_u), 아인슈타인 천이 확률(A_{ul}), 그리고 $B^2\Sigma^+$ - $X^2\Sigma^+$ 상태의 에너지 차이(ΔE_{ul})의 곱인 식 (2)로 계산된다.[12,13]

$$\begin{aligned}\varepsilon_\lambda &= \frac{N_u A_{ul} \Delta E_{ul}}{4\pi} \times Y(m) \\ &= \frac{64\pi^4 \nu_{ul}^3}{3hc^3} N_{total} \frac{Q_{e'v'J'}}{Q_{total}} \left(R_e^{v'v''} \right)^2 \frac{S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}}{2J'+1} h\nu_{ul} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 $Y(m)$은 Viogt line profile 함수이고, Q는 분배 함수이다. CN Violet에 대한 Electronic-vibrational 천이 모멘트 $R_e^{v'v''}$은 Laux의 데이터[12]에서, 그리고 Hönl-London 인자 $S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$에 대한 식은 Kovács의 책[13]에서 얻어 계산에 이용하였다.

Non-Boltzmann 복사 계산은 분자의 각 에너지 상태가 QSS (Quasi-Steady-State)에 있다고 가정하여 Master 방정식을 풀었다.[10] 이를 위해 전자와 기체들(N,O, N_2, O_2, NO, CO)의 충돌에 의한 전자 상태의 들뜸 정도를 나타내는 여기율 계수 (excitation rate coefficient)가 필요하다. 여기율 계수들은 Park의 연구 결과[14,15]를 참고하였고, SPRADIAN07의 입력 파일에 포함되어 있다. 이로부터 비평형 인자를 계산할 수 있는데, 이 인자는 Boltzmann population에 대해 얼마만큼 이탈되어 있는지를 나타내는 가중치이다. Non-Boltzmann population은 비평형 인자를 Boltzmann population에 곱하여 얻을 수 있다. 이에 대한 모든 자세한 내용은 참고 문헌 [5,10]에 설명되어 있다.

3. 결과 및 분석

이론적인 계산은 참고 문헌 [8]의 78% CO - 22% N_2 혼합기체 실험을 바탕으로 두 가지 경우에 대해서 이루어졌다: Case a) 충격파의 속도 U_{sh} = 5.20 km/s, 자유류의 압력 p_∞ = 3.77 torr; Case b) U_{sh} = 4.83 km/s, p_∞ = 7.30 torr.

3.1 유동장

그림 1은 조건 a)인 경우에 계산된 비평형 상태의 온도와 기체들의 밀도수가 시간에 따라 변하는 모습을 보여 준다.

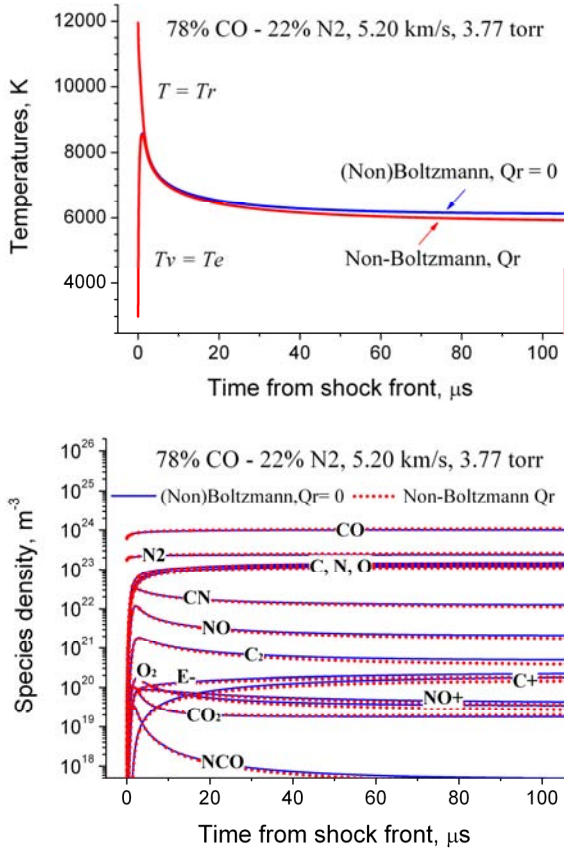

Figure 1. Profiles of temperatures (top) and species number densities (bottom) for Case a).

복사 손실이 없는 경우($Q_r = 0$)에 비해 복사 손실이 있는 경우 후류(downstream)로 갈수록 온도가 조금 낮아지긴 하였지만 그 정도가 크지 않다. 그림 1에는 나타나 있지 않지만 복사 손실이 있는 경우 Boltzmann과 non-Boltzmann 복사에 의한 손실이 유동장에 미치는 효과는 무시할 만큼 작았고, 그 정도도 거의 일치하였다. 마찬가지로 기체들의 밀도수 변화에 있어서도 복사 손실에 의한 효과는 매우 작다. 이러한 결과는 다소 높은 자유류의 압력으로 인해 방출 파워가 대부분 흡수되기 때문이다. 이렇게 자유류의 압력에 따른 복사 손실의 효과는 참고 문헌 [5]에서 압력이 0.1과 1.0 torr에 대해 비교 분석되어 있다.

3.2 CN Violet 복사

유동장 계산을 통해 결정된 그림 1의 온도와 기체들의 밀도수는 SPRADIAN07의 입력 데이터로 이용된다. 조건 a)와 b)의 경우에 대해 CN Violet 370-395 nm 영역에서 계산된 복사 세기가 그림 2와 3에 나타나 있다: 그림 2는 PLGT 모델을 이용한 결과이고, 그림 3은 PLGTL 모델을 이용한 결과이다.

앞선 유동장 결과에서도 예상할 수 있듯이 그림 2의 Boltzmann 복사 결과를 보면, 복사 손실이 전체적인 복사 세기에 미치는 영향은 매우 작다. 그리고 복사 손실이 있는 경우라 하더라도 Boltzmann과 non-Boltzmann 복사 계산 결과를 보면 이들의 차이 또한 거의 없다. 실제 비평형 인자의 값은 두 경우 모두 0.98 이상이었다. 결론적으로 PLGT 모델을 이용한 모든 결과는 복사 손실과 (non-)Boltzmann 복사에 관계없이 측정된 복사 세기 및 감쇄 정도(radiation decay rate)를 잡음 신호 범위 안에서 거의 정확히 예측하고 있다.

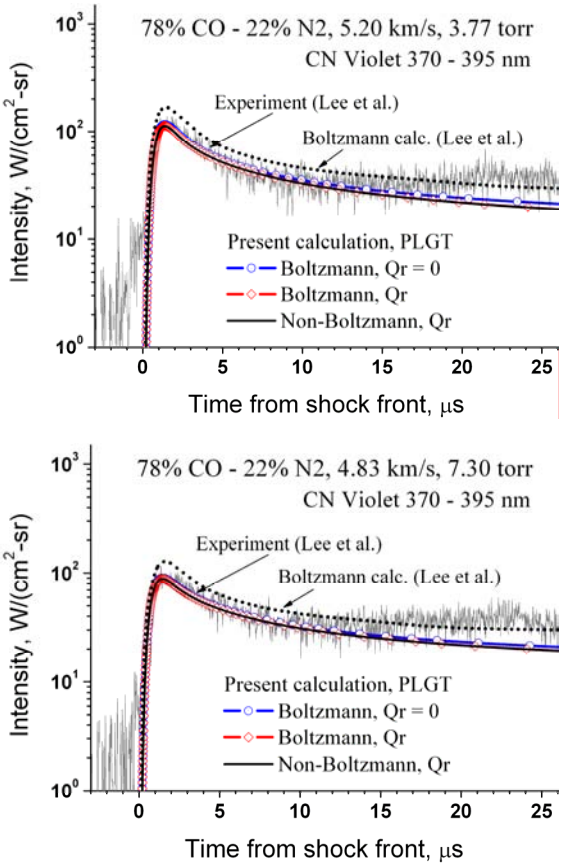

Figure 2. Normal intensities using the PLGT chemical reaction model set for Cases a) and b).

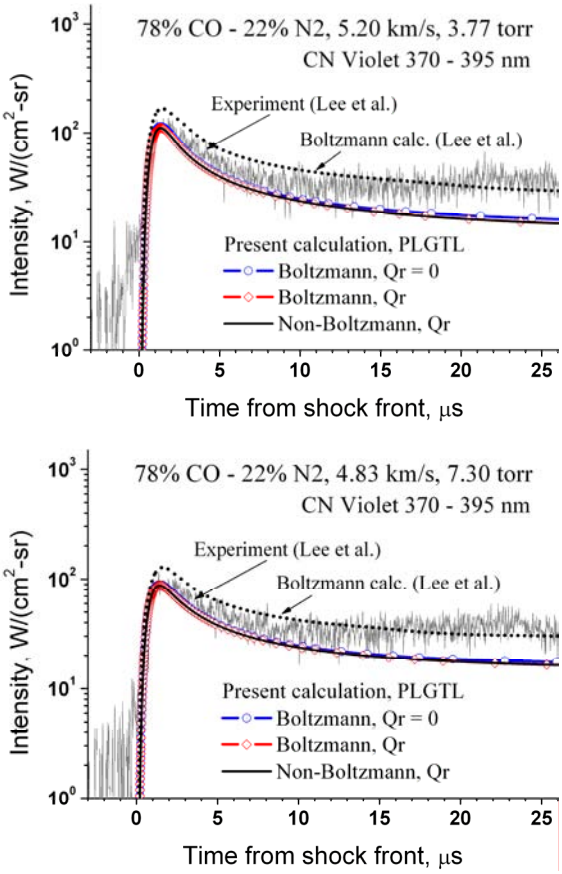

Figure 3. Normal intensities using the PLGTL chemical reaction model set for Cases a) and b).

PLGTL 모델을 이용한 그림 3의 결과를 보면, 계산된 복사 감쇄 기울기가 실험 측정값보다 더 크다. 또한 평형 영역에서의 복사 세기의 차이도 PLGT의 경우보다 더 크다. PLGTL 모델을 이용한 Lee et al.의 Boltzmann 복사 결과는 측정값의 복사 감쇄 기울기를 잘 보여주는 것 같지만, 복사의 절대값을 40~50 % 크게 예측하고 있다. 만일 계산된 복사의 정점을 실험값과 일치시켜 이동시키기 위해 0.7~0.8 정도 곱하면, 복사 감쇄 기울기는 그림 2의 PLGT 계산 결과와 비슷할 것으로 예상된다. 즉, Lee et al.이 실험 측정값과 이론적인 계산의 비교를 통해 PLGTL 모델을 제안하게 된 근본적인 이유는 측정된 복사의 세기를 이론적인 계산으로 정확하게 모사하지 못했기 때문이라 생각된다. 이 문제는 복사 코드의 정확성에 관한 문제로 C_2의 해리 반응 계수가 PLGT 모델인 경우 더 정확하다고 단정 지을 수만은 없을 것 같다. Hyun et al.은 참고 문헌 [5]에서 이러한 복사의 감쇄에 대한 문제를 심도 있게 논하였는데, 단순히 C_2처럼 한 가지 화학 반응 모델의 수정으로 설명이 충분한 것은 아니라고 지적하였다. 그러나 SPRADIAN07 코드를 이용한 현재 관심사의 입장에서 보면, PLGT 모델의 C_2 해리 계수 $k_f = 1.5\times10^{16}\cdot\exp(-71{,}600/T_x)$ $cm^3\cdot mole^{-1}\cdot s^{-1}$ 가 보다 더 받아들일 수 있는 값임에는 틀림없다.

PLGT 모델을 이용한 결과 그림 2를 보면, 평형 상태로 다가갈수록 실험값과 계산값이 서로 차이를 보이고 있다. 이는 충격파관 내의 불순물이나 다른 복사 원인에 기인한 것으로 보인다. 충격파관을 실험 전에 충분한 진공 상태를 유지한다고 하지만, 실제 나트륨(Na)[16], N_2, O_2 등 많은 불순물이 포함되어 있을 수 있다. Na는 충격파에 의해 쉽게 Na+로 이온화되고, 생성된 전자는 충돌에 의해 다른 불순물의 에너지 상태를

높여준다. 또한 불순물 자체도 충격파에 의해 높은 에너지 상태가 될 수 있으므로 복사선을 내게 된다. 이러한 복사로 인해 충격파관의 테스트 섹션에는 충격파가 도착하기도 전에 테스트 가스들이 이미 광들뜸(photo-excitation), 해리 또는 이온화가 되어 CN이 형성되고 들뜬 상태가 되어 빛을 방출할 수 있다. 이것은 precursor phenomenon으로, 실험 측정값을 보면 시간이 0보다 작은 영역에서 복사가 측정되었다는 사실로부터 이를 확인할 수 있다. 또한 측정 파장 370-395 nm 에 다른 복사 원인이 있어 CN의 복사 세기는 감소하였지만, 이들에 의한 복사가 여전히 존재하여 평형 상태의 복사의 세기가 크게 측정되었을 가능성이 있다. 이에 대한 논의는 앞으로 다른 원자 및 분자에 대한 스펙트럼 계산을 통해 추가적으로 연구해야 할 문제이다.

4. 결 론

복사 코드 SPRADIAN07은 충격파관 실험을 통해 측정한 CN 복사를 성공적으로 예측하였다. 화학 반응 모델 PLGT와 PLGTL 두 경우에 대해 계산된 Boltzmann과 non-Boltzmann 복사의 차이는 무시할 만큼 작았다. 그러나 PLGT 결과가 PLGTL 모델을 사용한 것보다 CN 복사의 세기뿐만 아니라 감쇄 기울기를 매우 잘 모사하였다. 이러한 SPRADIAN07의 계산 결과로만 판단할 때, PLGT 모델에 포함된 C_2의 해리 반응계수 $k_f = 1.5\times10^{16}\cdot\exp(-71{,}600/T_x)$ $cm^3\cdot mole^{-1}\cdot s^{-1}$이 보다 더 받아들일 수 있는 값이다.

참고문헌

[1] Park, C., "User's manual: Nonequilibrium Air Radiation (NEQAIR) Program," NASA TM86707, July 1985.

[2] Whiting, E. E., Park, C., Liu, Y., Arnold, J. O., and Paterson, J. A., "NEQAIR96, Nonequilibrium and Equilibrium Radiative Transport and Spectra Program: User's Manual," NASA Reference Publication 1389, December 1996.

[3] Fujita, K., and Abe, T., "SPRADIAN, Structured Package for Radiation Analysis: Theory and Application," The Institute of Space and Astronautical Science Report No. 669, July 1997.

[4] Pfeiffer, B., Fertig, M., Winter, M., and Kurtz, M. A., "PARADE a Program to Calculate the Radiation of Atmospheric Re-entry in Different Atmosphere," *Proceedings of the International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry*, European Space Agency, Lisbon, Portugal, 2003, pp. 85–91.

[5] Hyun, S. Y., Park, C. and Chang, K. S., "Rate Parameters for Electronic Excitation of Diatomic Molecules, III. CN Radiation behind a Shock Wave," AIAA Paper 2008-1276, January 2008.

[6] Bose, D., Wright., M. J., Bogdanoff, D. W., Raiche, G. A., and Allen Jr., G. A., "Modeling and Experimental Assessment of CN Radiation Behind a Strong Shock Wave," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 20, No. 2, April–June 2006, pp. 220–230.

[7] Rond, C., Boubert, P., Felio, J. M., and Chikhaoui, A., "Radiation Measurements in a Shock Tube for Titan Mixtures," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 21, No. 3, July–September 2007, pp. 638–646.

[8] Lee, E. S., Park, C., and Chang, K. S., "Shock-Tube Determination of CN Formation Rate in a CO-N2 Mixture," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 21, No. 1, January–March 2007, pp. 50–56.

[9] Park, C., "Assessment of Two-Temperature Kinetic Model for Ionizing Air," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 3, No. 3, July 1989, pp. 233–244.

[10] Park, C., *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*, Wiley, New York, 1990

[11] Millikan, R. C., and White, D, R., "Systematics of Vibrational Relaxation," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 39, No. 12, 1963, pp. 3209–3213.

[12] Laux, C. O., "Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas," High Temperature Gasdynamics Laboratory Rept. T–288, Stanford Univ., Stanford, CA, August 1993.

[13] Kovács, I., *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*, Adam Hilger LTD., London, 1969

[14] Park, C., "Rate Parameters for Electronic Excitation of Diatomic Molecules I. Electron-Impact Process," AIAA Paper 2008-1206, January 2008.

[15] Park, C., "Rate Parameters for Electronic Excitation of Diatomic Molecules II. Heavy Particle-Impact Phenomenon," AIAA Paper 2008-1446, January 2008.

[16] Schneider, K. P. and Park, C., "Shock Tube Study of Ionization Rates of NaCl Contamination Argon", *The Physics of Fluids*, Vol. 18, No. 8, 1975, pp. 969–981.