

論文

J. of The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences 43(7), 626-634(2015)

DOI: <http://dx.doi.org/10.5139/JKSAS.2015.43.7.626>

ISSN 1225-1348(print), 2287-6871(online)

이산화탄소의 적외선 스펙트럼 예측을 위한 복사 데이터베이스 활용

남현재*, 권오준

Application of Radiation Databases for the Prediction of CO₂
Infrared Spectrum

Hyun Jae Nam* and Oh Joon Kwon

Department of Aerospace Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

In the present study, numerical predictions of infrared spectra for CO₂ molecule were conducted. Absorption coefficients of CO₂ which are required for simulating the spectra, were calculated by using a line-by-line method and by adopting spectroscopic parameters from the radiation databases, HITEMP2010 and CSDS-4000. Simulations were made in the 2.7, 4.3, and 15 μ m band regions, and the results were compared with the measurements of other researchers. It was found that the calculated results are well matched with the various measurements. However, in the 4.3 μ m band region, the CSDS-4000 based calculation yields a better fit to the measurement than the HITEMP2010 based calculation does.

초 록

본 연구에서는 이산화탄소의 적외선 스펙트럼을 예측하였다. 이를 위해 필요한 흡수계수는 line-by-line 기법을 적용해 계산하였으며 계산에 필요한 분광상수들은 복사 데이터베이스인 HITEMP2010과 CSDS-4000 데이터베이스를 활용하였다. 이산화탄소가 대표적으로 방출하는 2.7과 4.3, 15 μ m 밴드 영역에 대해 예측을 수행하였으며 타 연구자가 실험을 통해서 획득한 스펙트럼과 비교하여 결과를 검증하였다. 이산화탄소의 적외선 스펙트럼 예측 결과, 전반적으로 HITEMP2010 기반의 예측값과 CSDS-4000 기반의 예측값이 실험과 잘 일치하는 것을 확인하였으나 4.3 μ m 밴드 영역에서는 CSDS-4000 기반의 예측값이 HITEMP2010 기반의 예측값보다 실험값과 더 잘 일치하는 것을 확인하였다.

Key Words : Radiation Database(복사 데이터베이스), Line-by-Line Method(흡수선 누적 모형), Spectrum Prediction(스펙트럼 예측)

1. 서 론

이산화탄소는 일반적으로 연소 시 수증기와 더불어 강한 열복사량을 내는 분자로 알려져 있

으며 이산화탄소의 복사 열전달에 관한 실험이나 이론적인 연구는 꾸준히 진행되어 왔다[1,2]. 최근 화성 대기 진입이 이슈화되면서 화성 대기의 대부분을 이루고 있는 이산화탄소에 대한 관심이

† Received : November 21, 2014 Revised : June 16, 2015 Accepted : June 16, 2015

* Corresponding author, E-mail : namjae@kaist.ac.kr

더욱 증대되고 있다[3]. 또한 실험기법과 장비들이 점차 발전함에 따라 고온에서 이산화탄소 기체의 스펙트럼 관측이 가능해지고 있으며, 이를 해석하고자 하는 노력 또한 지속되고 있다[4,5]. 스펙트럼의 엄밀한 해석을 통해 기체가 방출하는 복사 열전달량을 예측하는 것뿐만 아니라, 기체의 온도나 해당 화학종의 농도도 예측할 수 있게 된다.

복사 열전달을 정확히 해석하기 위해서는 복사 전달 방정식을 엄밀하게 풀어야 하며 이를 위해 복사 전달식에 들어가는 인자로 가스 복사 물성치인 흡수계수나 흡수계수와 연관된 투과율(transmissivity) 혹은 방사율(emissivity)을 계산 또는 실험을 통해 획득하여야 한다. 이를 계산하는 방법으로는 정확도를 유지하면서도 공학적으로도 적용이 용이한 SNB(Statistical Narrow Band) 모델, WSGGM(Weighted-Sum Gray Gas) 모델, CK(Correlated-k) 모델 등이 존재하나 분자의 양자화된 에너지 천이(transition) 구간을 모두 고려하는 LBL(Line-by-Line) 기법이 가장 정확하다고 알려져 있다[6-8].

흡수 계수를 LBL 기법으로 계산하여 얻기 위해서는 양자화된 에너지 천이 구간에 대한 특성을 반영한 분광상수(spectroscopic parameters)가 필요하며 이를 실험 혹은 이론을 통해 획득하고 데이터베이스화한 것이 복사 데이터베이스이다. 이러한 복사 데이터베이스들은 미국이나 러시아를 중심으로 지속적인 업데이트가 이루어지고 있으며 대표적으로 HITRAN, HITEMP, CDSO 데이터베이스 등이 존재한다[9-11].

본 연구에서는 최근에 발표된 복사 데이터베이스를 이용하여 이산화탄소의 흡수계수를 예측하고 타 연구자의 실험과 비교해 검증하였다. 일반적으로 실험을 통해 관측된 적외선 스펙트럼은 투과율이나 방사율의 형태로 도출되기 때문에 예측된 흡수계수를 투과율이나 방사율로 변환하여 비교하였다. 이를 위해 복사 데이터베이스의 분광상수로부터 LBL 기법으로 흡수계수를 계산하고, 이를 토대로 적외선 스펙트럼을 예측할 수 있는 프로그램을 개발하였다. 복사 데이터베이스의 포맷은 통일되어 있으므로 개발된 프로그램을 사용할 경우 여러 종류의 복사 데이터베이스를 이용하여 복사 데이터베이스 간의 복사 특성을 비교할 수 있을 뿐만 아니라 다양한 분자에 대한 흡수계수 예측도 가능하다. 본 연구에서는 각 복사 데이터베이스에 포함되어 있는 이산화탄소의 복사 특성을 고찰하기 위해 HITEMP2010[10]과 CDSO-4000[11] 데이터베이스를 이용해 적외선 스펙트럼을 예측하고

각각의 결과를 비교해 보았다.

II. 본 론

2.1 적외선 복사 예측 기법

2.1.1 복사 데이터베이스

본 연구에서는 이산화탄소의 적외선 복사 스펙트럼을 예측하기 위해 LBL 기법과 복사 데이터베이스를 활용하였다. 복사 데이터베이스로써 널리 사용되고 있는 HITRAN 데이터베이스[9]의 경우, 원래 대기권의 방출 스펙트럼을 모사하기 위해 개발된 것으로 2000K까지의 온도는 정확한 예측이 가능하지만 그 이상의 온도가 될 경우 정확도가 떨어진다고 알려져 있다. 이를 극복하기 위해 고온에서도 적용이 가능한 HITEMP 데이터베이스[10]가 개발되었다. 이 HITEMP 데이터베이스의 경우, 저온에서는 활성화되지 않지만 고온에서 활성화되는 분자의 천이에 관한 분광상수를 포함하고 있기 때문에 높은 온도에서도 정확한 스펙트럼 예측이 가능하며 일반적으로 3000K까지의 스펙트럼 예측값의 정확도를 보장한다고 알려져 있다[12]. 하지만 이를 위해서는 상당한 양의 분광상수가 필요하게 되므로 제한된 분자에 대해서만 분광상수를 제공하고 있다. HITRAN 데이터베이스[9]는 2008 버전을 기준으로 42가지 분자에 대한 분광 상수를 포함하고 있는 반면, HITEMP 데이터베이스[10]는 H₂O, CO₂, CO, NO, OH의 5 가지 분자에 대한 데이터를 제공하고 있다. CDSO 데이터베이스[11]는 이산화탄소에 대한 분광상수 데이터만을 제공하는 데이터베이스이다.

Table 1은 HITRAN2008, HITEMP2010, CDSO-4000 복사 데이터베이스가 포함하고 있는 이산화탄소의 천이 개수와 파장범위를 나타낸 것이다. 표에서 보면 알 수 있듯이 HITEMP2010이 약 1천 1백만 개의 분자 천이를 고려한 분광상수를 포함하고 있는 반면, CDSO-4000은 약 6억 2천만 개의 분자 천이를 고려한 분광상수를 포함하고

Table 1. Contained transition numbers of CO₂ in the radiation databases

Databases	Number of transitions	Spectral coverage (cm ⁻¹)
HITRAN2008	314,919	0~12,785
HITEMP2010	11,193,608	5~12,785
CDSO-4000	628,324,454	226~8,310

Mol	Iso	ν_0	S_ν	A	γ_{air}	γ_{self}	E_{upper}	n_{air}	δ_{air}
21	2500.001640	1.085E-41	2.561E-03	0.687	0.077	9129.7466	0.71	-0.003771	
25	2500.001790	1.890E-30	6.532E-03	0.706	0.092	1662.3802	0.68	-0.002570	
21	2500.006690	3.552E-39	5.293E-03	0.766	0.100	7865.3922	0.69	-0.002613	
21	2500.007420	3.484E-39	7.562E-05	0.586	0.064	7351.5549	0.65	-0.003430	
23	2500.007770	2.866E-31	1.434E-05	0.671	0.076	1839.4787	0.68	-0.003120	
25	2500.009270	3.224E-35	1.900E-02	0.680	0.068	4310.1441	0.72	-0.003750	
21	2500.010850	2.741E-40	2.128E-03	0.727	0.097	8262.7845	0.68	-0.002812	

Fig. 1. Data format in the radiation databases

있어 대략 50배 정도의 차이를 보인다.

이는 앞서 언급했다시피 고온으로 갈수록 활성화되는 분자의 천이가 미치는 영향이 커지기 때문에 데이터베이스 내 포함되어 있는 분광상수의 개수가 적으면 복사 스펙트럼 예측 시 고온에서 예측한 스펙트럼 결과가 부정확해지는 요인이 될 수 있다.

Figure 1은 복사 데이터베이스 중 데이터 일부를 가지고 온 것이다. 복사 데이터베이스 내 한 개의 행은 하나의 높은 에너지 준위 E_u 에서 낮은 에너지 준위 E_l 로의 분자 천이를 의미한다. 그림에서의 Mol 열은 복사 데이터베이스에서 분자의 종류를 식별하기 위해서 쓰는 것으로 이산화탄소의 경우 2이고, Iso 열은 동위원소(Isotope)를 식별하기 위해 쓰인다. ν_0 는 에너지 천이가 일어난 파수(wavenumber) 값을 의미하며 $\nu_0 = E_u - E_l$ 로 표현된다. 선세기(line strength or intensity) S_ν 는 에너지 천이가 일어난 ν_0 에서의 값으로 Einstein 계수 A 와 관련이 있다. γ_{air} 와 γ_{self} 는 각각 대기 충돌에 의한 선폭 증가 효과 및 자가 충돌에 의한 선폭 증가 효과에 대한 계수이며, n_{air} 는 온도의 지수승이다. E_l 은 에너지 천이가 일어났을 때의 낮은 에너지 준위를 의미하며 δ_{air} 는 압력에 의한 파수 변화를 반영하는 값이다.

복사 데이터베이스가 제공하는 분광상수들은 기준온도 T_{ref} 가 296K, 기준압력 1기압에서의 값으로 구성되어 있다. 선세기의 경우, 온도에 따라 값이 크게 바뀌게 되며 주어진 온도 T 에 대한 선세기 $S_\nu(T)$ 는 식 (1)을 통해 구할 수 있다.

$$S_{\nu_0}(T) = S_{\nu_0}(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \frac{e^{-E_l/kT}}{e^{-E_l/kT_{ref}}} \frac{1 - e^{-hc\nu_0/kT}}{1 - e^{-hc\nu_0/kT_{ref}}} \quad (1)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수, h 는 플랑크 상수, c 는 빛의 속도이며 $Q(T)$ 는 온도에 따른 분배함수(partition function)이다.

분배함수의 경우, 분자의 모든 회전-진동 에너

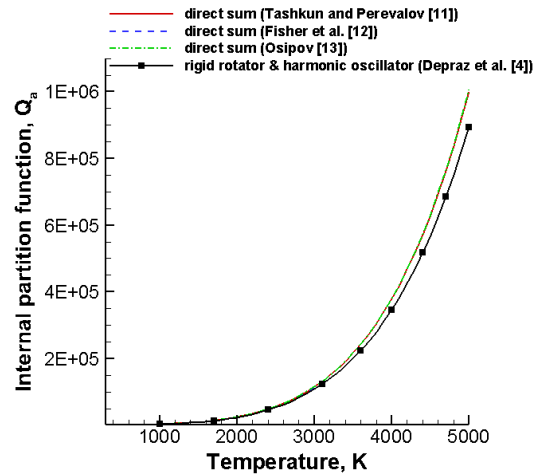


Fig. 2. Partition function of CO₂ in accordance with temperatures

지 준위를 고려하여 계산하며 이를 direct sum이라 하고 식 (2)로 표현된다.

$$Q(T) = \sum_{all\ states} \exp(-E_i/kT) \quad (2)$$

본 연구에서는 Tashkun과 Perevalov[11]가 direct sum 방식으로 계산한 분배함수를 사용하였다. Tashkun과 Perevalov가 제안한 분배함수는 CDS-4000 데이터베이스의 분광상수를 기반으로 계산한 값으로 가장 최근에 발표되었다. direct sum 방식으로 구한 분배함수는 정확하기는 하나 계산량이 많으므로 상대적으로 간단한 조화진동자(harmonic oscillator)와 강체회전자(rigid rotator) 가정을 사용하여 분배함수를 구하기도 한다.

Figure 2는 direct sum 방식과 조화진동자와 강체회전자 가정을 이용한 분배함수를 온도에 따라 비교한 것이다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 direct sum 방식으로 계산한 연구자들의 분배함수[11-13]는 각기 다른 분광상수를 적용하였음에도 그 차이가 크지 않지만, 조화진동자와 강체회전자 가정으로 구한 분배함수[4]는 3000K이 넘어가면 direct sum 방식으로 구한 분배함수와 차이가 커짐을 확인할 수 있다.

분자의 복사 특성을 나타내는 흡수계수(absorption coefficient) κ_ν 의 경우, 온도 T 에서의 선세기와 선폭증가(line broadening)가 고려된 함수 형태인 식 (3)으로 계산할 수 있다.

$$\kappa_\nu = \sum_{isp} \sum_{\nu_0} S_{\nu_0}(T) n_{isp} \Phi(\nu - \nu_0) \quad (3)$$

여기서 n_{isp} 는 해당하는 분자의 수밀도(number

density)이고 $\Phi(\nu - \nu_0)$ 는 선폭증가 함수이다. 구하고자 하는 파수 ν 에 해당하는 범위 내의 모든 분자 천이와 수밀도, 선폭증가 함수를 고려하면 파수 ν 에 대한 해당 분자의 흡수계수를 얻을 수 있다. 혼합물의 경우, 파수 ν 에서 구해진 각각의 분자에 대한 흡수계수를 더하면 최종적으로 혼합물의 흡수계수를 얻을 수 있게 된다.

일반적으로 쓰이는 선폭증가 함수는 보이트(Voigt) 함수로 로렌츠 함수와 가우시안 함수의 컨볼루션(convolution)의 형태로 나타난다. 대기압에서는 충돌에 의한 선폭증가 효과가 주를 이루고 있으며 이로 인해 선폭증가 함수는 로렌츠 선 형태(Lorentz line shape)를 따른다. 로렌츠 선 형태의 선폭증가 함수는 식 (4)로 표현된다.

$$\Phi(\nu - \nu_0) = \frac{S_{\nu_0}}{\pi} \frac{\gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2} \quad (4)$$

여기서 γ 는 반값 반폭(Half Width at Half Maximum, HWHM)으로 충돌에 의한 선폭증가 효과를 나타내는 함수이다. 반값 반폭은 압력과 온도에 대한 함수의 형태로 주어지게 된다.

$$\gamma(p, T) = \left(\frac{T_{ref}}{T} \right)^{n_{air}} (\gamma_{air}(p - p_s) + \gamma_{self} p_s) \quad (5)$$

p 와 p_s 는 각각 전압력(total pressure)과 해당하는 분자의 부분압력(partial pressure)을 의미한다. 분자의 부분압력은 분자의 몰분율(mole fraction) χ_{isp} 과 전압력의 함수이며 $p_s = p \times \chi_{isp}$ 으로 표현된다.

2.1.2 복사 모델링

복사전달방정식(Radiative Transfer Equation, RTE)은 일반적으로 다음 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{dI_\nu}{ds} = & -(\kappa_{\nu,g} + \kappa_{\nu,s} + \sigma_{\nu,s})I_\nu \\ & + \kappa_{\nu,g}B_{\nu,g} + \kappa_{\nu,s}B_{\nu,s} \\ & + \frac{\sigma_{\nu,s}}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi_\nu(\hat{s}, \hat{s}') I_\nu(\hat{s}) d\Omega' \end{aligned} \quad (6)$$

여기서 $\kappa_{\nu,g}$ 와 $\kappa_{\nu,s}$ 는 각각 가스와 매연입자(soot particle)에 의한 흡수계수이며 $\sigma_{\nu,s}$ 는 매연입자에 의한 산란계수(scattering coefficient)이다. $B_{\nu,g}$ 와 $B_{\nu,s}$ 는 각각 가스와 매연입자의 플랑크 함수 값이며 $\Phi(\hat{s}, \hat{s}')$ 는 산란위상함수(scattering phase function)이다. 본 연구에서는 이산화탄소 가스에 의한 영향만을 고찰하므로 매연입자에 의한 영향은 모두 무시하고 산란 또한 없다고 가정

한다.

이러한 경우, 형식해(formal solution)는 다음과 같이 주어지게 된다.

$$\begin{aligned} I_\nu(s) = & I_\nu(0) e^{-\int_0^s \kappa_\nu ds'} \\ & + \int_0^s \kappa_\nu B_{\nu,g} e^{-\int_0^s \kappa_\nu ds''} ds' \end{aligned} \quad (7)$$

균질한 등온도 가스층에서의 투과율 τ_ν 과 방사율 ϵ_ν 는 흡수계수 κ_ν 와 광학길이 l 의 함수로 식 (8)로 표현된다.

$$\tau_\nu = \exp(-\kappa_\nu l) = 1 - \epsilon_\nu \quad (8)$$

따라서 분광 복사량(Spectral radiance) $I_\nu(s)$ 은 다음의 식으로 정리된다.

$$\begin{aligned} I_\nu(s) = & I_\nu(0)\tau_\nu + B_\nu\epsilon_\nu \\ = & I_\nu(0)\tau_\nu + \frac{2hc^2\nu^3}{\exp(hc\nu/kT) - 1} \epsilon_\nu \end{aligned} \quad (9)$$

본 연구에서는 위에서 언급한 수식들을 통해 복사 데이터베이스로부터 획득한 분광상수들로 흡수계수를 계산하는 프로그램을 개발하였다. 프로그램을 이용해 획득한 흡수계수로 방사율이나 분광 복사량을 계산하고 이를 실험과의 비교에 사용하였다.

2.2 적외선 복사 예측 결과

본 연구에서는 이산화탄소가 가장 강한 적외선 방출을 보이는 2.7과 4.3, 15 μ m 밴드(band)에서 흡수계수를 구하고, 이를 이용하여 이산화탄소의 적외선 스펙트럼을 예측해 보았다. 초기 조건은 선행 연구자들의 실험조건과 동일하게 설정하였으며, 예측된 스펙트럼은 타 연구자의 실험 스펙트럼과 비교하여 검증하였다. 또한 복사 데이터베이스의 분광상수에 따른 이산화탄소의 예측값 차이를 비교하기 위해 앞에서 언급한 HITEMP2010과 CDS-4000 두 개의 데이터베이스를 활용하여 계산을 수행하였다. 총 4 명의 선행 연구자의 실험과 비교하여 수행된 계산의 신뢰성을 높였다.

Figure 3은 개발된 프로그램을 이용하여 온도가 1000K일 때 계산된 흡수계수를 Depraz 등[4]이 예측한 흡수계수와 각각 1800-2500 cm^{-1} 영역(4.3 μ m 밴드)과 2800-4000 cm^{-1} 영역(2.7 μ m 밴드)에서 비교한 결과이다. 타 연구자의 결과와 비교하기 위해 동일하게 CDS-4000 데이터베이스를 사용하여 흡수계수를 비교하였다. 그림에서 보듯이 온도가 1000K일 때 본 연구에서 개발된 프로

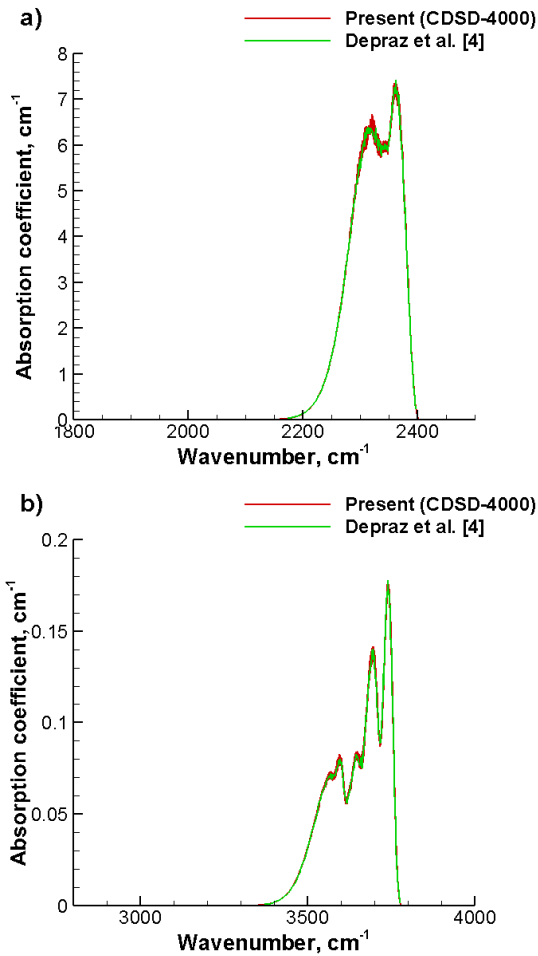


Fig. 3. Pure CO₂ absorption coefficient at 1000K (a)1800–2500cm⁻¹ spectral range, (b)2800–4000 cm⁻¹ spectral range

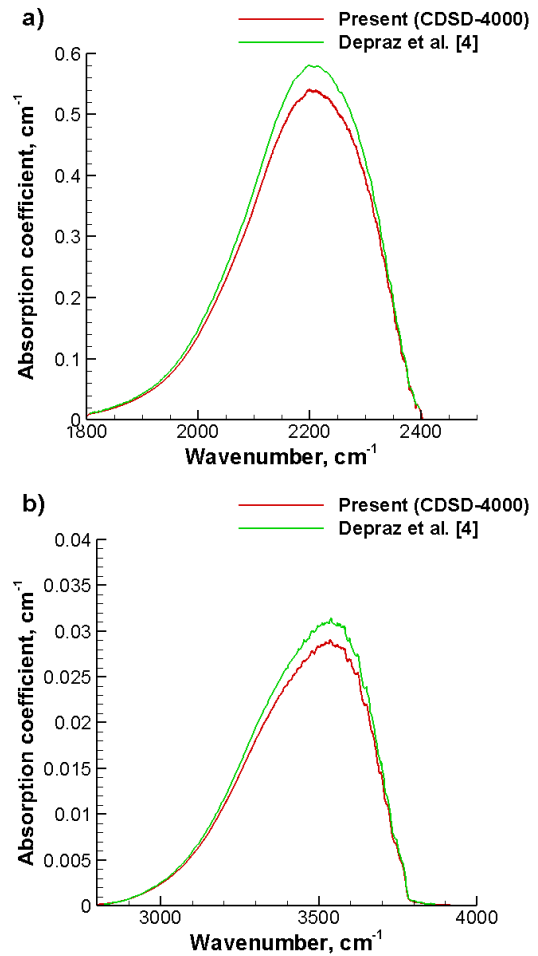


Fig. 4. Pure CO₂ absorption coefficient at 4000K (a)1800–2500cm⁻¹ spectral range, (b)2800–4000 cm⁻¹ spectral range

그림을 통해 예측한 흡수계수와 타 연구자의 흡수계수가 그 크기나 경향이 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4는 동일한 파수 영역에서 온도만 4000K로 증가시켜 계산한 흡수계수를 Depraz 등이 예측한 흡수계수와 비교한 결과이다. 4000K일 때 흡수계수는 Depraz 등의 결과와 2.7과 4.3μm 밴드의 경향은 유사하나 peak 부분에서 본 연구의 결과가 조금 낮게 예측되는 것을 확인하였다.

이는 흡수계수를 계산할 때 본 연구에서는 Tashkun과 Perevalov가 제공하는 분배함수를 사용하였지만 Depraz 등이 사용한 분배함수는 조화진동자와 강제회전자 가정을 사용하기 때문에 저온에서는 어느 정도 경향과 크기가 일정하나 고온에서 차이가 생기는 것으로 보인다.

다음의 결과들은 본 연구를 통해 개발된 프로그램에서 예측한 스펙트럼과 선행 연구자들이 분

광기를 통해 측정된 적외선 스펙트럼을 비교한 것이다. 프로그램을 통해 예측된 결과는 파수별로 나오지만 실험과의 보다 직관적인 비교를 위해 파수 대신 파장별 스펙트럼으로 나타내었다.

Figure 5는 각각 2.7과 4.3μm 밴드 영역에서 Evseev 등[5]의 조건을 적용하여 예측한 투과율을 실험 스펙트럼과 비교한 결과이다. 초기 조건은 1기압, 1550K에서 광학길이가 50cm이고 이산화탄소의 물분율이 1일 때이다. 그림에서 보듯이 두 데이터베이스를 이용해 예측한 투과율은 2.7과 4.3μm 밴드 영역에서 실험값과 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다. 다만 HITEMP2010을 이용해 예측한 투과율의 경우, 4.3μm 밴드의 왼쪽, 즉 4.5μm 영역 부근에서 투과율을 상대적으로 높게 예측하는 것을 확인하였다.

Figure 6은 Fig. 5에서 사용한 Evseev 등의 조건을 동일하게 적용하고 온도만 1773K으로 바꾸

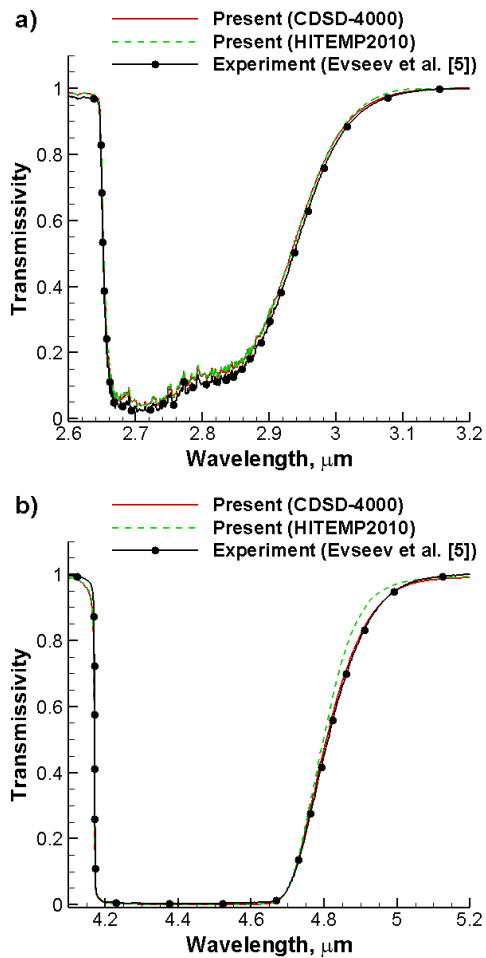


Fig. 5. Comparison of simulated transmissivity at T=1550K with the measurement of Evseev et al. [5] a) 2.7 μm region, b) 4.3 μm region

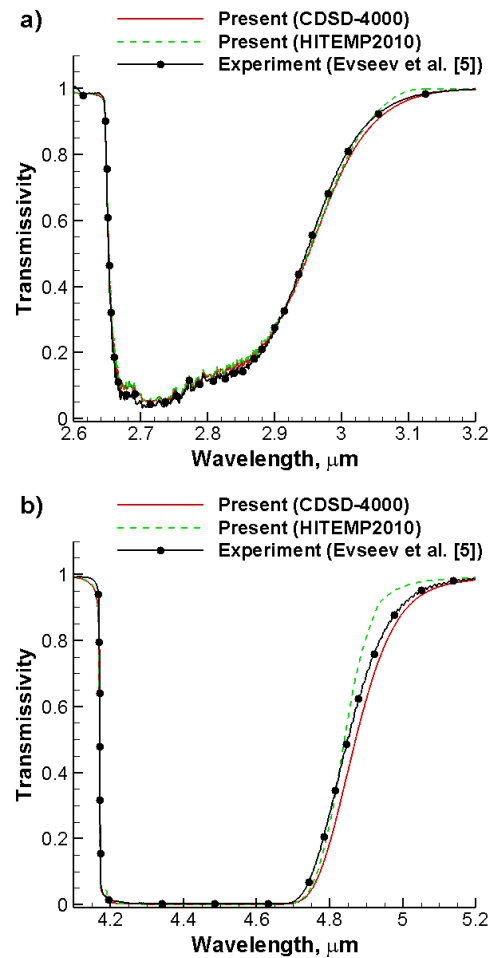


Fig. 6. Comparison of simulated transmissivity at T=1773K with the measurement of Evseev et al. [5] a) 2.7 μm region, b) 4.3 μm region

있을 때의 결과이다. 그림에서 보듯이 2.7과 4.3 μm 밴드 윙 쪽에서 CDSD-4000을 통해 예측한 결과가 실험값보다 낮게 예측하는 것을 확인할 수 있었으며 HITEMP2010에 의한 예측 결과는 동일한 영역에서 실험값보다 높게 예측하는 것을 확인하였다. 약간의 편차는 있지만 CDSD-4000을 이용한 계산 결과가 HITEMP2010을 이용한 결과보다 실험값과 더 잘 일치하는 것을 확인하였다.

Figure 7은 4.3 μm 밴드 영역에서의 방사율을 예측하고 이를 실험과 비교한 결과이다. 초기 조건으로 Ferriso 등[1]이 사용한 2기압, 2850K에서 광학길이 2.34cm를 사용하였다. 다만 Ferriso 등의 결과는 이산화탄소를 포함한 수증기와 일산화탄소의 혼합물에 의한 방사율로 물분율은 이산화탄소 0.24, 수증기 0.35, 일산화탄소 0.18이다.

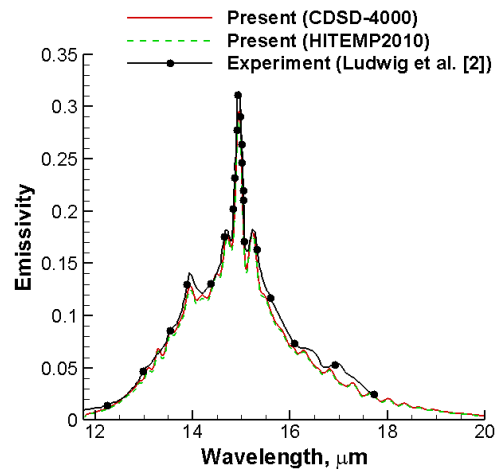


Fig. 7. Comparison of simulated emissivity with the measurement of Ludwig et al. [2]

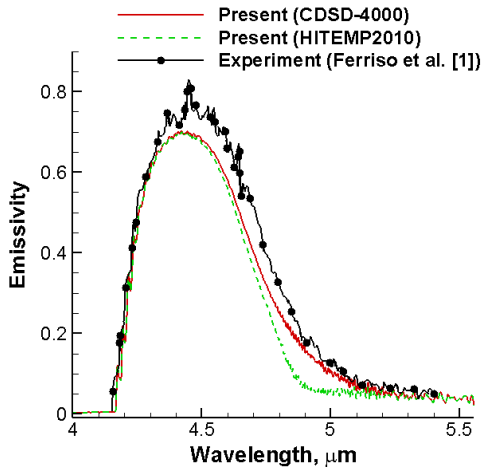


Fig. 8. Comparison of calculated emissivity of mixture with the measurement of Ferriso et al. [1]

이산화탄소는 HITEMP2010과 CDSD-4000 데이터베이스를 사용하여 흡수계수를 계산하였으며, 이산화탄소를 제외한 수증기와 일산화탄소의 흡수계수는 HITEMP2010에서 제공하는 분광상수를 사용해 계산하였다. 최종적으로 수증기와 일산화탄소, 이산화탄소의 흡수계수를 더하여 혼합물의 흡수계수를 획득하였다. 그림에서 보듯이 전반적으로 예측된 방사율이 실험값과 크기나 경향이 유사하게 따라가는 것을 확인할 수 있다. 하지만 2100cm^{-1} 영역, 즉 $4.3\mu\text{m}$ 밴드의 윙 쪽에서 Fig. 6과 동일하게 CDSD-4000을 이용하여 얻은 결과가 실험과 더 잘 일치한다는 사실을 확인할 수 있었다. 이는 CDSD-4000 데이터베이스에 포함된 분자 천이의 개수가 많기 때문에 고온에서 차이가 나는 것으로 보인다.

Figure 8은 $15\mu\text{m}$ 밴드 영역에서 Ludwig 등 [2]의 실험조건을 적용하여 예측한 방사율을 실험과 비교한 것이다. 1기압, 2300K 에서 광학길이 1.67cm , 이산화탄소의 몰분율이 0.49일 때를 계산한 것으로 Ludwig 등은 일산화탄소의 몰분율도 0.33으로 제시했으나 $15\mu\text{m}$ 밴드 영역에서 일산화탄소가 복사에 미치는 영향은 미미하기 때문에 계산에서 제외하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 예측한 결과가 전체적으로 실험과 잘 일치하며 두 데이터베이스 간의 예측값 차이도 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

Depraz 등[4]은 플라즈마 토치에서 이산화탄소의 방출 스펙트럼을 관측하였는데 이때의 온도와 몰분율을 참고문헌 [4]의 Fig. 1에 나타내었다. 앞서 Figs. 5-8에서 모사된 실험들이 균질하고 등온도인 가스층에서의 투과율과 방사율을 측정한

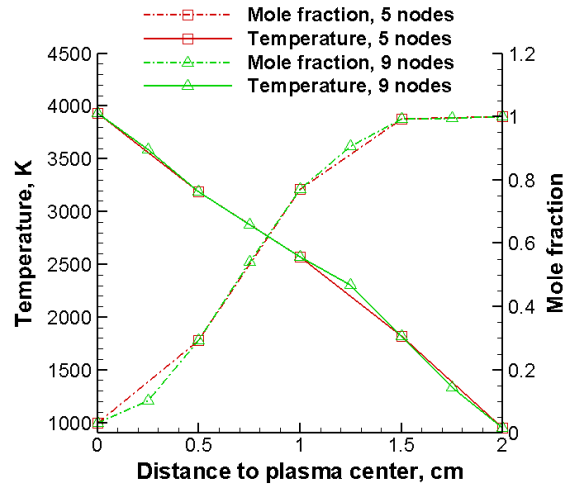


Fig. 9. Radial temperature and mole fractions along the distance

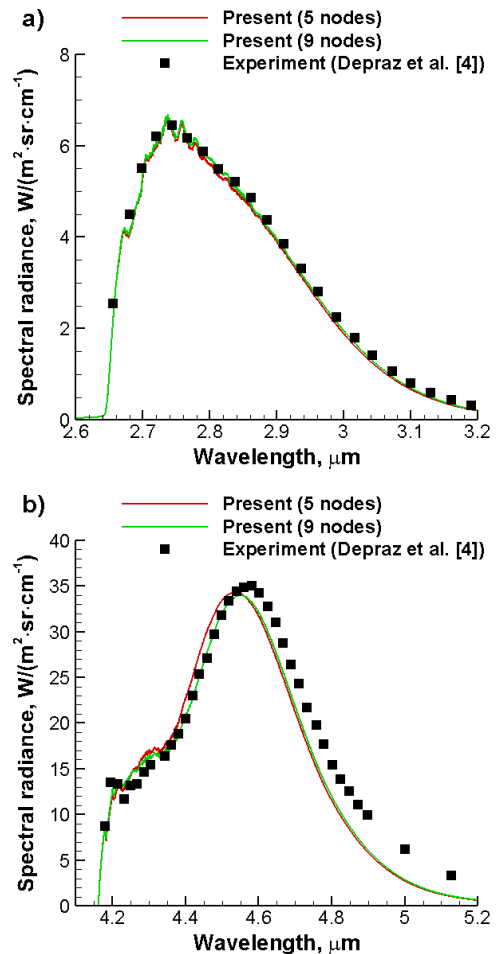


Fig. 10. Comparison of calculated spectral radiance with the measurement of Depraz et al. [4] a) $2.7\mu\text{m}$ region, b) $4.3\mu\text{m}$ region

반면, Depraz 등은 플라즈마에서 방출되는 분광 복사량을 측정했기 때문에 플라즈마 중심을 기준으로 거리에 따른 온도와 물분율변화를 반영해 계산을 수행하였다. 거리에 따른 온도와 물분율을 얻기 위해 본 연구에서는 각각 5개와 9개의 LOS(Lines-Of-Sight)를 설정하였으며 이를 Fig. 9에 나타내었다. 이는 반경에 따른 플라즈마의 온도 및 물분율 분포를 각각 5개와 9개로 모사한다는 것을 의미하며, 그림에서 보듯이 플라즈마 중심을 기준으로 멀어질수록 온도는 낮아지고 이와 반비례해서 이산화탄소의 물분율은 증가한다.

Figure 10은 각각 5개와 9개의 LOS를 적용하고 CDS-4000 데이터베이스를 이용하여 예측한 이산화탄소 플라즈마의 분광복사량을 2.7과 4.3 μm 밴드 영역에 대해 나타낸 것이다. 2.7 μm 영역에서는 실험값과 예측값이 거의 비슷하며 4.3 μm 영역에서도 다소 예측값에 비해 낮게 예측하는 영역이 있지만 전반적으로 실험값과 일치하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 9 개의 LOS를 이용하여 실험 조건을 계산한 것이 5 개의 LOS를 이용하여 계산한 것보다 실험 스펙트럼의 경향과 크기를 더 잘 모사하는 것을 확인하였다. 이는 플라즈마 토치에서 방출되는 분광 복사량을 정확하게 예측하기 위해서는 적절한 LOS 개수가 들어가야 함을 의미한다.

III. 결 론

본 연구에서는 line-by-line 기법과 최신의 복사 데이터베이스인 HITEMP2010과 CDS-4000의 분광상수를 이용하여 이산화탄소의 적외선 스펙트럼을 예측해 보았다. 이를 위해 복사 데이터베이스의 분광상수를 이용하는 프로그램이 개발되었으며 이산화탄소의 2.7과 4.3, 15 μm 밴드 영역에서의 방사율 혹은 투과율을 예측해 보았다. 계산의 신뢰성을 높이기 위해 각기 다른 연구자의 실험과 비교하여 검증은 수행하였다. 예측된 스펙트럼은 이산화탄소의 전 밴드 영역에서 전반적으로 실험 스펙트럼과 잘 일치하는 경향을 보였으나, 4.3 μm 밴드 영역에서 CDS-4000을 이용한 예측값이 HITEMP2010을 통해 얻은 예측값보다 실험값과 더 잘 일치하는 것을 확인하였다. 이는 CDS-4000 데이터베이스가 이산화탄소의 분광상수를 더 많이 포함하고 있기 때문으로 판단된다. 본 연구를 통해 타 연구자의 실험 스펙트럼을 비교·분석할 수 있는 틀을 마련하였고, 추후 다양한 화학종에 대한 검증과 보다 효율적인 계산을 위한 방법론에 대한 연구를 지속할 것이다.

후 기

본 연구는 방위사청업과 국방과학연구소가 지원하는 국방 피탐지 감소기술 특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

- 1) Ferriso, C. C., Ludwig, C. B. and Acton, L., "Spectral-Emissivity Measurements of the 4.3 CO₂ Band between 2650 and 3000 K," *J. Opt. Soc. Am*, Vol. 56, 1966, pp.171~173.
- 2) Ludwig, C. B., Ferriso, C. C., Acton, L., "High-Temperature Spectral Emissivities and Total Intensities of the 15- Band System of CO₂", *J. Opt. Soc. Am*, Vol. 56, 1966, pp.1685~1692.
- 3) Doraiswamy, S., Kelley, J. D., and Candler, G. V., "Vibrational Modeling of CO₂ in High Enthalpy Nozzle Flows," *Proc. 47th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Form and Aerospace Exposition*, 2009, AIAA 2009-1570.
- 4) Depraz, S., Perrin, M. Y., Riviere, Ph., and Soufiani, A., "Infrared Emission Spectroscopy of CO₂ at High Temperature. Part II: Experimental Results and Comparisons with Spectroscopic Databases," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 113, 2012, pp.14~25.
- 5) Evseev, V., Fateev, A. and Clausen, S., "High-Resolution Transmission Measurements of CO₂ at High Temperatures for Industrial Applications," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 113, 2012, pp.2222~2233.
- 6) Cai, J. and Modest, M. F., "Improved Full-Spectrum *k*-Distribution Implementation for Inhomogeneous Media Using a Narrow-Bnad Database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 141, 2014, pp.65~72.
- 7) Riviere, Ph. and Soufiani, A., "Updated Band Model Parameters for H₂O, CO₂, CH₄ and CO Radiation at High Temperature," *Int. J. Heat Mass Trans.*, Vol. 55, 2012, pp.3349~3358.
- 8) Dorigon, L. J., Duciak, G., Brittes, R., Cassol, F., Galarca, M., Franca, F.H.R., "WSGG Correlations Based on HITEMP2010 for Computation of Thermal Radiation in

Non-isothermal, Non-homogeneous H₂O/CO₂ mixtures," *Int. J. Heat Mass Trans.*, Vol. 64, 2013, pp.863~873.

9) Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L. R., Compargue, A. et al., "The HITRAN 2008 Molecular Spectroscopic Database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 11, 2009, pp.533~572.

10) Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barber, R. J., Dothe, H., Gamache, R. R., Goldman, A., Perevalov, V. I., Tashkun, S.A., and Tennyson, J., "HITEMP, the High-Temperature Molecular Spectroscopic Database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol.111, 2010, pp.2139~2150

11) Tashkun, S. A. and Perevalov, V. I., "CDS-4000:High-Resolution, High-Temperature Carbon Dioxide Spectroscopic Databank," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol.112, 2011, pp.1403~1410.

12) Fisher, J., Gamache, R. R., Goldman, A., Rothman, L. S., and Perrin, A., "Total Internal Partition Sums for Molecular Species in the 2000 Edition of the HITRAN Database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 82, 2003, pp.401~412.

13) Osipov, V. M., "Partition Sums and Dissociation Energy for ¹²C¹⁶O₂ at High Temperatures," *Mol. Phys.*, Vol. 102, 2004, pp.1785~1792.