

# LIF/PLIF를 이용한 화염에서의 OH농도 측정

이 원 남

## LIF/PLIF Measurements of OH Concentration in Flames

Wonnam Lee



- 이원남(국방과학연구소)
- 1955년생
- 연소공학을 전공하였으며, 레이저를 이용한 연소진단, 층류확산화염, 내연기관연소분야, 분무 및 분무연소에 관심이 있다.

### 1. 머리말

오래 전부터 발달되어 온 분광학은 1970년대 이후 색소레이저의 응용과 더불어 레이저분광법(laser spectroscopy)의 형태로 비약적인 발전을 하게 되었다. 레이저를 이용하게 됨에 따라 광원의 강도 및 스펙트럼 분해능이 크게 개선되고 이에 따라 매우 높은 여기상태(excited state)를 얻을 수 있음은 물론 원자 및 분자 스펙트럼의 상세 구조를 알 수 있게 되었다. 레이저유도 형광분광법(LIFS : laser induced fluorescence spectroscopy)은 레이저 분광법의 한 분야로 특히 원자 또는 분자의 농도 측정에 매우 효과적인 방법이다. 레이저유도 형광을 이용할 경우 측정대상 성분의 최저 농도 측정가능 수밀도(number density)는  $10^6/cc$  정도로 레이저 흡수 분광법(laser absorption spectroscopy)의  $10^{11}/cc$ 에 비하여 그 측정 감도(sensitivity)가 매우 높다.

연소현상에 대한 이해를 증가시키기 위하여 화염을 이용한 많은 실험적 연구가 이루어

어져 왔다. 특히 연소 모델의 개선과 증명을 위하여는 화염에서의 성분 농도 측정이 필수적이며, 최근에 들어 측정 가능해진 래디컬 성분의 측정은 연소해석분야에 많은 진전을 가져왔다. OH, H 및 O는 연료의 분해(decomposition) 및 연소 산화물생성 이외에도 CO와 NO 같은 공해물질의 형성등 연소과정에서 매우 중요한 래디컬들이며, 특히 화염영역에서의 OH의 전파(transport)는 화염의 점화 및 안정성(stability)에도 큰 영향을 미친다. OH래디컬은 연소과정에서 가장 중요한 성분 중 하나이며, 또한 스펙트럼이 비교적 잘 알려져 있어 레이저 유도 형광의 적용이 용이하므로 화염에서의 OH농도 측정에 LIF(laser induced fluorescence) 또는 PLIF(planar laser induced fluorescence)가 널리 사용되고 있다. 따라서 LIF 및 PLIF의 원리 및 연소분야에서의 응용을 OH농도 측정을 중심으로 소개하고자 한다.

### 2. 원리 및 이론적 배경

형광은 원자, 분자 또는 래디컬(이하 분자

라고 함)의 에너지 준위가 여기상태에서 바닥상태(ground state)로 전이되는 과정에서 광자를 방출하는 현상이다. 에너지 준위를 여기상태로 만들기 위해서 가열, 화학반응 및 광자의 흡수 등 여러가지 형태의 에너지 공급이 필요하다. 이때 레이저에 의하여 공급된 광자의 흡수와 자연방출(spontaneous emission)에 의한 광자의 방출현상이 레이저 유도 형광이다. 일반적으로 형광 수명시간은  $10^{-5} \sim 10^{-10}$  초 정도로 인광(phosphorescence)의  $10^{-4}$  초에 비하여 짧으며 대기압에서의 OH 라디칼 경우 대략  $10^{-6}$  초 정도이다. 레이저유도 형광에 의한 자발 방출신호의 강도는 여기 상태 분자의 수밀도에 비례하게 되며, 다른 레이저 분광 신호들(라만, Rayleigh 산란 등)에 비하여 감도가 매우 좋다. 그러나 레이저유도 형광법은 여기상태 분자의 농도를 측정하여, 측정하고자 하는 분자의 농도를 결정하는 간접적인 측정방법으로, 레이저흡수 분광법의 직접 측정방법과 다르다. 따라서 LIF 를 통한 OH 농도의 정량적인 측정을 위하여는 여기상태의 분자의 충돌 및 복사에 의한 에너지 전이를 고려하여야 하며, 레이저에 의하여 여기상태로 된 분자의 에너지 준위 분포변화에 대한 이해와 적절한 LIF 모델이 필요하다.

2.1 단광자(single-photon) LIF

레이저유도 형광의 기본 원리는 그림 1로 설명될 수 있다. 바닥상태( $E_1$ )의 분자는 광자( $h\nu_{12}$ )의 공진흡수(resonance absorption)에 의하여 여기상태( $E_2$ )로 된다. 여기상태로

된 분자는 크게 5가지의 경로를 통하여 에너지 준위의 전이가 일어나게 된다. 첫번째로 LIF에 이용되는 광자( $h\nu_{12}$ )의 자연방출에 의한 형광이 있으며, 이때 형광의 파장  $\nu_{12}$ 는 공진흡수 파장인  $\nu_{12}$ 와 같거나 또는 다를 수가 있다. 그 밖의 경로로는 외부에서의 광자 자극에 의한 유도방출(stimulated emission), 분자간의 충돌에 의한 에너지 손실인 "quenching" ( $Q_{21}$ ), 에너지 준위 재분배에 의한 에너지 준위의 변화 및 화학반응에 의한 분자 성분의 변화 등이 있다. 자연방출 경로만이 LIF 신호에 기여를 하게 되며, LIF 신호의 세기  $P_f$ 는 다음과 같다.

$$P_f = h\nu_{12} A_{21} \frac{\Omega_c}{4\pi} V_c N_2 \quad (1)$$

여기서,  $h$ 는 플랑크 상수,  $\nu_{12}$ 는 에너지 준위 전이에 따른 주파수,  $A_{21}$ 은 자연방출 아인슈타인 계수,  $\Omega_c$ 는 수광부(collection optics)의 솔리드 각,  $V_c$ 는 측정 체적,  $N_2$ 는 레이저에 의한 여기상태의 분자 수밀도를 나타낸다. 단광자 LIF는 한 개의 광자로 낮은 에너지 상태의 분자를 여기시키는 것으로 에너지 준위의 재분배 및 화학반응을 무시할 경우 LIF 과정은 그림 2에서와 같이 2단계 모델로 간략화될 수 있다. 그림 2에서  $B_{12}$  및  $B_{21}$ 은 유도 방출 아인슈타인 계수,  $I\nu_{12}$ 는 단위 주파수당 에너지 강도,  $Q_{12}$ 는 충돌에 의한 에너지 준위 여기율,  $N_i$ 는 분자 수,  $g_i$ 는  $i$  에너지 준위에서의 "degeneracy",  $\nu_i$ 는 준위 주파수(level frequency)를 나타낸다. 여기상태 분자수의 변화율은 식 (2)가 된다.

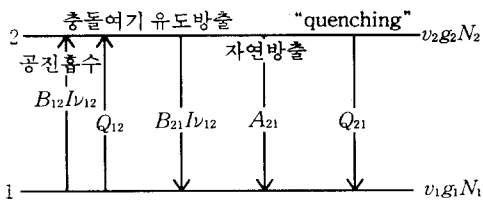


그림 1 레이저유도형광(LIF)의 기본원리

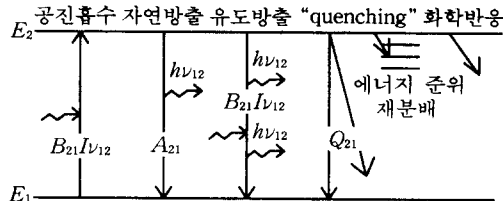


그림 2 2단계 에너지 준위 LIF 모델

$$\frac{dN_2}{dt} = (Q_{12} + B_{12}I\nu_{12})N_1 - (Q_{21} + A_{21} + B_{21}I\nu_{12})N_2 \quad (2)$$

전체 분자수는  $N_{tot} = N_1 + N_2$ 이고, 레이저 펄스시간이 충분하여 평형상태에 도달하였다고 가정하면 ( $dN_2/dt = 0$ ), 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$N_2 = \frac{Q_{12} + B_{12}I\nu_{12}}{Q_{12} + B_{12}I\nu_{12} + Q_{21} + A_{21} + B_{21}I\nu_{12}} \times N_{tot} \quad (3)$$

일반적으로 충돌에 의한 에너지 준위의 여기는 잘 일어나지 않으므로 ( $Q_{12} \ll Q_{21}$ ,  $Q_{12} \ll B_{12}I\nu_{12}$ ) 식 (3)은 식 (4)가 된다.

$$N_2 = \frac{B_{12}I\nu_{12}}{Q_{21} + A_{21} + (B_{12} + B_{21})I\nu_{12}} N_{tot} \quad (4)$$

식 (1)에서 LIF 신호  $P_f$ 는  $N_2$ 에 비례하므로 측정된  $P_f$ 에서  $N_2$ 를 산출할 수 있게 된다. 여기에서 실제로 알려고 하는 분자의 농도는  $N_{tot}$ 이므로  $N_{tot}$ 를 계산하기 위하여는 “quenching”을  $Q_{21}$ 을 정량화하여야 한다.  $Q_{21}$ 은 압력, 온도, 충돌상대의 “quenching” 단면 및 농도의 함수로서 일반적으로 측정 부위에서의 값을 잘 알 수 없으므로  $Q_{12}$ 의 처리 방법이 필요하게 되며, 연소분야에서 비교적 널리 응용되고 있는  $Q_{21}$ 처리 방법들은 다음과 같다.

가장 간단한 방법으로는  $Q_{21}$ 을 국부적인 조건(온도, 성분들의 농도)에 따라 변하지 않는 고정된 값으로 가정하는 것이다. 많은 경우 연소장의 조건이 전 화염영역에 걸쳐 크게 변하지 않으며, 따라서 레이저흡수 분광법을 사용하여 한 점에서의  $Q_{21}$ 의 값을 측정 후 연소장 전 영역에 걸쳐 같은  $Q_{21}$ 값을 사용하게 된다. 특히 층류 평면화염의 경우 이 방법으로 비교적 정확한 값을 얻을 수 있다. 연소장에서의 온도 및 성분농도의 변화가 클 경우, 각 성분의 농도, “quenching” 단면 및 온도를 알면  $Q_{21}$ 값은 식 (5)와 같이 계산될 수 있다.

$$Q_{21} = \sum_i n_i \sigma_i v_i \quad (5)$$

여기서,  $n_i$ 는 충돌상대  $i$ 성분의 수밀도,  $\sigma_i$ 는 “quenching” 단면, 그리고  $v_i$ 는 온도 T에서의 OH와 충돌상대 간의 상대속도를 나타낸다. 이 방법은 예혼합화염<sup>(1)</sup> 및 확산화염<sup>(2,3)</sup> 등에서 자주 사용된다. 단지 이때 주요 충돌상대 성분의 농도 및 화염의 온도분포의 자료가 필요하며, 이를 위하여 레이저 라만 분광법과 GC/MS 등을 이용한 성분 농도 측정 및 CARS 또는 열전대를 이용한 온도보정이 필요하다.

매우 짧은 펄스레이저와 시간분해(timeresolved) 방법을 사용할 경우 “quenching”을 측정할 수 있으며, 결과에 따라서는 LIF 측정시 “quenching”을 고려하지 않을 수도 있다.<sup>(4,5,6)</sup> 레이저펄스를 LIF 과정이 평형상태에 도달하기 위한 시간보다 훨씬 짧게 하고  $Q_{21}$ 을 무시할 경우, 식 (2)로부터  $N_2$ 는 시간  $t$ 의 함수로 식 (6)과 같이 표현된다.

$$N_2(t) = B_{12}I\nu_{12}N_{tot} \quad (6)$$

따라서 LIF 신호  $P_f$ 는 식 (7)과 같이 되며,  $t \ll 1/Q_{21}$ 일 경우 “quenching”을 고려하지 않을 수 있다.

$$P_f = h\nu_{12}A_{21} \frac{\Omega_c}{4\pi} V_c B_{12}I\nu_{12}N_{tot} \quad (7)$$

그러나 실제로 대기압에서의 OH는  $Q_{21} = 5.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 이므로 10 nsec의 Nd:YAG로 펄핑된 색소 레이저를 사용할 경우 “quenching”을 고려하여야 한다. 식 (2)에서 레이저펄스가 종료된 후에는  $I\nu_{12} = 0$ 이므로,  $Q_{12} = 0$ 을 가정하면 식 (8)과 같이 되며, 이때  $t_1$ 은 레이저펄스가 중단된 시간을 나타낸다.

$$N_2(t) = N_2(t_1) e^{-(A_{12} + Q_{21})t} \quad (8)$$

이 경우 LIF 신호  $P_f$ 는  $t_1$  이후, 시간  $t$ 에 따라 지수함수 적으로 감소되며, 따라서  $Q_{21}$ 을 결정할 수 있게 된다. 실제적인 분자 농도 측정의 경우에는 좀 더 복잡한 4단계에

너지 준위 모델<sup>(7,8)</sup> 또는 3단계 에너지 준위 모델<sup>(9)</sup>의 적용으로 보다 정확한 값을 얻을 수도 있다.

여기상태 분자의 "quenching"을  $Q_{21}$ 을 처리하는 가장 이상적인 방법은 LIF 신호  $P_f$ , 즉  $N_2$ 가  $Q_{21}$ 의 함수가 아니도록 하는 포화 (saturated) LIF를 사용하는 것이다. 포화 레이저광의 강도를 식 (9)로 정의하면, 식 (4)로부터  $N_2$ 는 식 (10)으로 표현된다.

$$I\nu_{12}^{sat} \equiv \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \quad (9)$$

$$N_2 = \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I\nu_{12}^{sat}}{I\nu_{12}}} N_{tot} \quad (10)$$

이때  $I\nu_{12}^{sat} \ll I\nu_{12}$ 이면 식 (11)과 같이 LIF 신호의 강도는 이론적으로는  $Q_{21}$  및  $I\nu_{12}$ 와 무관하게 된다.

$$P_f = h\nu_{12} A_{21} \frac{\Omega_c}{4\pi} V_c \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} N_{tot} \quad (11)$$

좀더 실제적인 모델인 4단계 에너지 준위 모델에서 출발한 "balanced cross-rate model"<sup>(6)</sup>의 경우에도 LIF 신호  $P_f$ 는 식 (11)과 같은 형태로 표현되며, 단지 자연방출 아인시타인 계수의 적용만이 달라지게 된다. 실제로는 실험상의 제약에 따라 LIF 신호가 레이저광의 강도에 어느 정도 비례하여 증가하며, 또한 온도에 따른  $N_1$ 값의 변화에 대한 보정이 필요하다. 적당한 회전에너지 준위를 선정할 경우 온도 의존도를 최소화할 수 있으며,<sup>(2,3)</sup> 특히 포화 LIF는  $Q_{21}$ 에 대한 보정의 필요성이 LIF 경우보다 적어 난류화염 등 시간적으로 변하는 연소장에 널리 사용되고 있다.

### 2.2 이광자(two-photon)/다중광자 (multi-photon) LIF

한 개의 광자로 바닥상태의 분자를 여기시키는 대신, 둘 또는 다수의 광자의 연속적인 흡수를 통하여 에너지 준위를 여기시키는

이광자/다중광자 LIF 기법이 있다. 이광자/다중광자 LIF 방법으로 OH의 농도 측정이 가능하며,<sup>(10)</sup> 특히 O, H 등, 원자형태의 래디컬의 농도 측정에 매우 중요한 도구로서 사용될 수 있다.

그림 3은 OH의 이광자 LIF 과정의 에너지 전이를 보여 준다. 바닥에너지 준위인  $X^2\Pi_i$  상태의 OH 래디컬은 2개의 광자(612 nm 밴드)를 연속적으로 흡수하여  $A^2\Sigma^+$ 의 여기상태로 된다. 이때 자연방출에 의하여 에너지 준위가 다시  $X^2\Pi_i$  상태로 떨어지며 (0, 0) 밴드의 형광신호를 방출하게 된다. 이광자 여기(excitation)에서 이광자 펌핑률  $W_{12}$ 은 식 (12)로 표시된다.

$$W_{12} = \frac{a_{12} I\nu_1^2}{h\nu_1^*} \quad (12)$$

여기서,  $I\nu_1^*$ 는 레이저의 강도,  $\nu_1^*$ 는 레이저 주파수,  $a_{12}$ 는 OH 래디컬의 흡수 단면을 나타낸다. 식 (2)에서  $B_{12}I\nu_{12}$ 를  $W_{12}$ 로 대체할 경우 단광자 LIF의 경우와 동일한 형태의 결과를 얻게 되며 이때 이광자 흡수 단면은 매우 작으므로  $B_{21}I\nu_{12}$  항은 무시될 수 있다.

$$N_2 = \frac{W_{12}}{Q_{21} + A_{21} + W_{12}} N_{tot} \quad (13)$$

이광자 LIF를 사용한 OH 측정의 장점으로

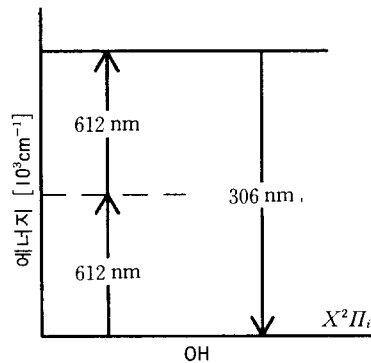


그림 3 OH 래디컬의 이광자(two-photon) LIF 에너지 전이

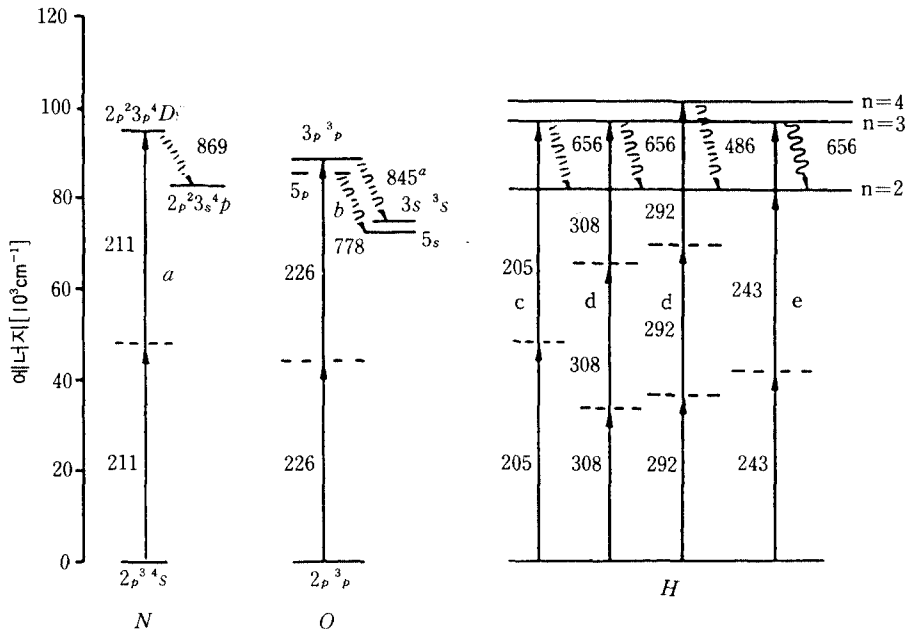


그림 4 연소현상에서 주요 라디칼성분의 이광자/다중광자 LIF 에너지 전이<sup>(11)</sup>

는, 여기 레이저광의 파장(610~640 nm)과 형광신호 파장(306~312 nm)이 멀리 떨어져 있어, 그을음(soot)이 많이 발생하는 화염 적용시 입자들의 레이저산란(elastic light scattering) 신호 간섭을 적게 받을 수 있다. 특히 이광자/다중광자 LIF는 H, O, N, NO 및 CO 등의 성분측정시 매우 유용하게 사용될 수 있다. 원자의 전자 에너지 준위를 여기시키기 위하여는 대부분 큰 에너지가 요구되며 단광자 LIF의 사용시 깊은 영역의 자외선(200 nm 이하)이 필요하다. 이때 대기에 의한 레이저의 흡수가 강하게 일어나며, 이 문제점은 상대적으로 낮은 주파수의 광자를 2~3개 연속적으로 흡수시켜 측정하고자 하는 성분을 여기시키는 이광자/다중광자 LIF를 이용하여 극복될 수 있다. 방출되는 형광신호는 가시광선 또는 적외선 영역으로 대기에 의한 흡수가 문제시 되지 않는다. 그림 4는 N, O 및 H의 이광자/다중광자 LIF과정의 에너지전이 예를 보여주고 있다.

이광자/다중광자 LIF의 단점으로는, 작은 흡수 단면을 극복하기 위하여 높은 출력의 레이저가 필요하다는 것이다.

### 2.3 PLIF

PLIF는 분광학적 기본 원리가 LIF와 동일하며 단지 측정영역이 2차원으로 확장된 것으로, 최근에 급속히 발달한 CCD(charge coupled device) 소자 및 MCP(microchannel plate) 증폭장치(intensifier) 기술과 더불어 매우 유용한 연소진단의 도구로 사용되고 있다. PLIF를 위하여는 기본적으로 평면 레이저광의 조사와 90°에서 2차원의 LIF 신호를 측정하는 카메라를 포함한 영상처리장치가 필요하다. LIF의 측정시 대부분 모노크로메이터(monochromator)가 사용되는 데 비하여 PLIF의 경우 CCD 카메라 등을 이용하므로, 배경잡음의 제거를 위하여 간섭필터 및 "gated intensifier"가 사용되며, 따라서 배경잡음 제거를 위한 많은 주의와 경험이

필요하다. LIF의 집속된 레이저광에 비하여 PLIF에는 평면 레이저광을 사용하므로, 레이저광의 강도가 포화 LIF 조건을 만족시키기 어려우며 대부분의 PLIF 결과는 정성적으로 분석된다.

### 3. 측정방법 및 측정 예

#### 3.1 LIF

레이저유도 형광 분광법에는 형광 스펙트럼과 여기 스펙트럼의 2가지 방법이 있다(그림 5). 형광 스펙트럼은 그림 5(a)에서 보여주는 것과 같이 레이저를 분자의 공진흡수 파장에 고정시키고 모노크로메이터를 주사(scan) 하여 각각 다른 형광전이 신호를 측정하는 방법이다. 이 방법은 회전에너지 전이 등의 연구를 위한 분광학에서 주로 사용되고 있다. 여기 스펙트럼은 그림 5(b)에서와 같이 조사되는 레이저광의 파장을 변화시켜 알고자 하는 분자의 공진흡수 대역 주사와 비교적 넓은 파장 범위에서 형광신호의 측정으로 얻어진다. 여기 스펙트럼은 흡수 스펙트럼과 거의 유사하나 흡수 스펙트럼(최저 측정 수밀도  $10^{11}/\text{cc}$ )에 비하여, 배경잡음이 적고 방출신호가 강하며, 따라서 그 측정

감도(최저 측정 수밀도  $10^6/\text{cc}$ )가 높다. 연소진단을 위한 LIF에서는 여기 스펙트럼 주사후 특정한 공진흡수 파장을 선택하여 성분 농도를 측정하는 방법이 널리 사용된다.

화염연구에 사용되는 대표적인 OH LIF 측정장치 구성도는 그림 6과 같다. Nd:YAG 레이저(532 nm)로 펌핑된 색소 레이저 광은 주파수 변조기(doubler)에 의해 자외선의 여기 레이저광으로 변하여 측정하고자 하는 부위로 조사된다. OH농도 측정을 위한 LIF에 사용되는 OH 라디칼의 바닥상태( $X^2\Pi_i$ )와 첫번째 여기상태( $A^2\Sigma^+$ )의 에너지 준위는 그림 7과 같으며, OH LIF에 보편적으로 사용되는 파장은  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$  전이의

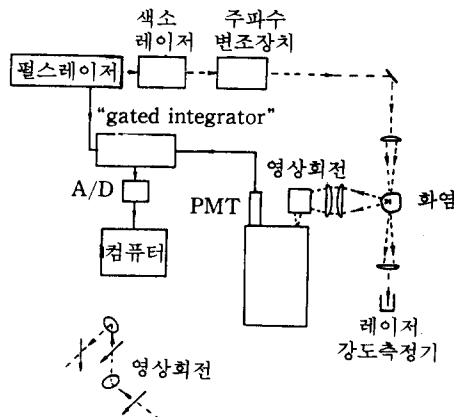


그림 6 LIF 측정 장치 구성도<sup>(11)</sup>

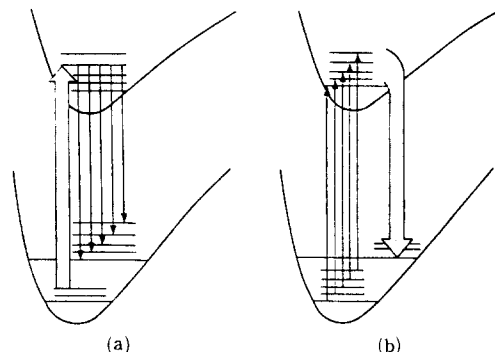


그림 5 레이저유도형광분광법(LIFS)의 2 가지 형태

- (a) 형광 스펙트럼 주사
- (b) 여기 스펙트럼 주사<sup>(10)</sup>

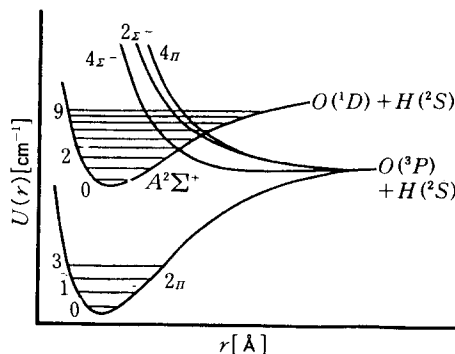


그림 7 OH 라디칼의 에너지 준위 선도<sup>(12)</sup>

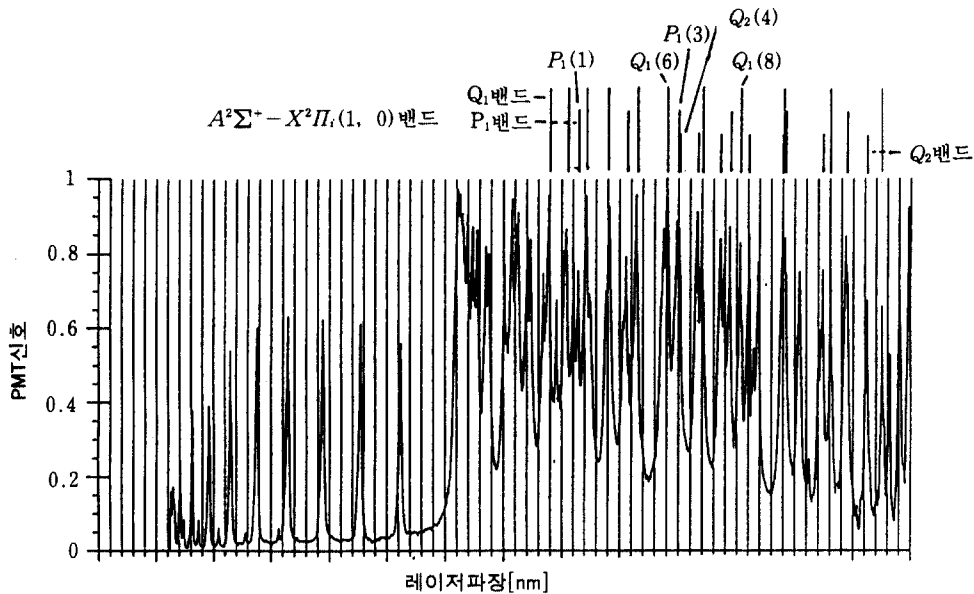


그림 8 OH 여기 스펙트럼 주사( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i(1, 0)$  밴드) 및 Dieke와 Crosswhite의 예측치

306.4 nm(0, 0) 밴드, 281.1 nm (1, 0) 밴드 및 312.2 nm(1, 1) 밴드 자외선으로, 초점 렌즈에 의하여 화염의 측정부위에 집속되게 된다. LIF 신호는 수광부에 의하여 모노크로메이터로 측정되며 이때 모노크로메이터의 "slit"은 8~16 nm의 비교적 넓은 대역으로 설정되어 (0, 0) 및 (1, 1) 밴드의 형광신호를 검출하게 된다. 모노크로메이터와 PMT(photo multiplier tube)를 통하여 검출된 신호는 최대의 S/N비를 갖도록 BOXCAR를 이용하여 평균값을 구한다. 이때 BOXCAR의 "gate"를 레이저 펄스기간과 동일(8~10 nsec)하도록 설정하면 최대의 S/N비를 얻게 된다. 여기레이저 파장은 진동에너지 전이 즉  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i(0, 0)$ , (1, 0) 및 (1, 1) 밴드와 회전에너지 전이 라인의 선정에 따라 결정된다. 보편적으로 사용되는 파장은 (0, 0) 밴드의  $Q_1(8)$  라인(309.3 nm),<sup>(13)</sup> (1, 0) 밴드의  $S_{21}(8)$  (278.8 nm)과  $Q_1(8)$ 라인 (283.6 nm)<sup>(2,3)</sup> 및  $Q_1(6)$  라인 (283.0 nm),<sup>(14)</sup>

등 이다. 그림 8은  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i(1, 0)$  밴드의 여기 스펙트럼 주사결과를 보여주고 있다. 측정을 위하여 8 nm 대역의 모노크로메이터를 308 nm 중심 파장에 고정시켰으며 20번의 측정 평균값을 보여주고 있다. 알려진 OH 흡수 스펙트럼<sup>(15)</sup>과 비교하여 보면  $Q_1(6)$  및  $Q_1(8)$  라인을 구별할 수 있으며 실험의 목적에 따라 결정된 회전-진동에너지 전이 라인에 색소 레이저를 고정하게 된다. 측정되는 형광의 파장 대역은 필요에 따라  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i(0, 0)$  밴드 (306~314 nm), (1, 1) 밴드 (312~326 nm) 또는 (0, 1) 밴드 (343~357 nm)중 하나 또는 둘을 동시에 사용하게 된다. 그림 9는 283.0 nm 파장으로 여기시킨 후 형광신호를 2 nm 분해능을 갖는 모노크로메이터로 측정한 예로서 (0, 0)와 (1, 1) 밴드의 형광신호를 보여주고 있다. 형광신호의 최대 감도를 위하여 많은 경우, (0, 0)와 (1, 1) 밴드를 함께 측정하고 있다.<sup>(2,3)</sup>

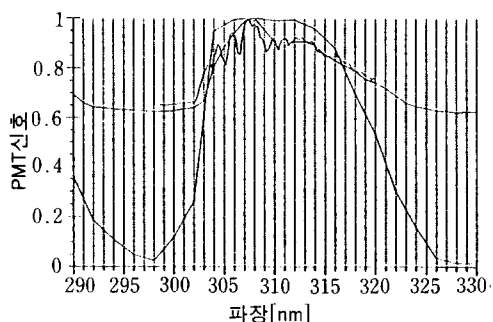


그림 9  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  (1, 0) 밴드의  $Q_1(6)$  라인으로 여기된 OH 형광 스펙트럼

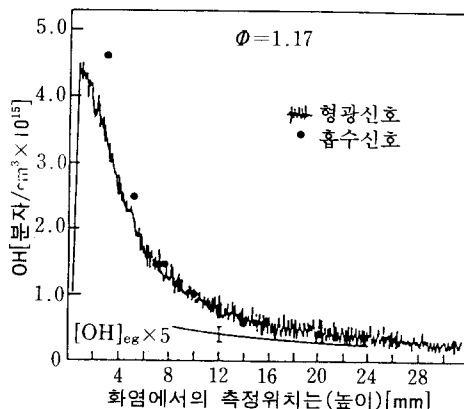


그림 11 프로판/공기 예혼합화염에서의 OH농도 분포 측정 예<sup>(16)</sup>

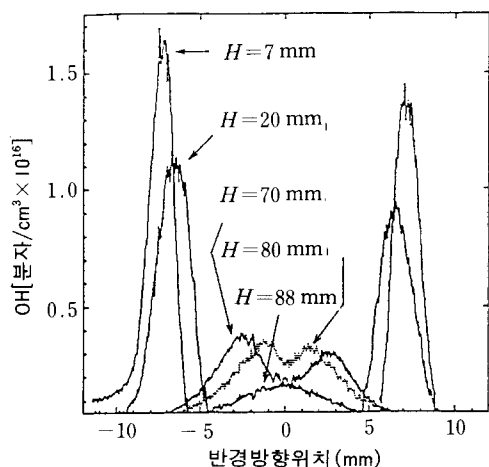


그림 10 층류 확산화염(ethylene/air)에서의 OH농도 측정 예<sup>(3)</sup>

LIF를 이용한 OH 측정 예로, 그림 10은  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  (1, 0) 밴드  $S_{21}(8)$  및  $Q_1(8)$  라인의 여기 레이저 파장과 (0, 0) 및 (1, 1) 밴드의 형광신호 측정을 통한 층류 확산화염(ethylene/air)에서의 측정결과이며, OH농도 변화를 화염의 높이에 따라 보여 주고 있다.<sup>(3)</sup> 그림 11은 대기압에서 평면 화염 버너를 사용한 프로판/공기 예혼합화염의 OH농도 분포를 보여주고 있으며,<sup>(16)</sup> 측정에는  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  (1, 0) 밴드  $Q_1(6)$  라인의 여기레이저 파장과 (0, 0) 밴드의 형광신호를

사용 하였다. 레이저흡수 분광법에 의하여 측정된 결과와 비교적 잘 일치하는 것을 보여주며, OH 농도가 초평형(superequilibrium) 상태임을 알 수 있다.

### 3.2 PLIF

화염에서의 2차원적 OH 농도의 분포를 측정하는 PLIF의 측정장치 구성도는 그림 12와 같다. Nd:YAG 레이저로 펌핑된 색소 레이저광은 주파수 변조기를 통하여 필요한 파장의 자외선을 얻게 된다. 평면 레이저광을 얻기 위하여 일반적으로 1개의 구형 렌즈와 2개의 실린더 렌즈가 사용되며, 측정 부위에서 10~100 mm 폭과 0.1~0.2 mm 두께의 평면 레이저 광을 얻을 수 있다. 이때 레이저의 수평편광 모드를 사용하면 그을음 입자에 의한 레이저광 산란(elastic scattering) 신호를 최소화 할 수 있다. PLIF의 형광신호를 얻기 위해서는 먼저 앞에서 설명된 LIF와 같은 절차를 통하여 원하는 공진 주파수를 결정하고 레이저를 공조(tune)시켜야 한다. 특히 그림 13에서 보여주는 바와 같이, 공진흡수 주파수의 밴드가 매우 좁기 때문에 주의 깊은 조정이 필요하게되며, 그림 12에서 PLIF 측정시 모노크로메이터와 버너



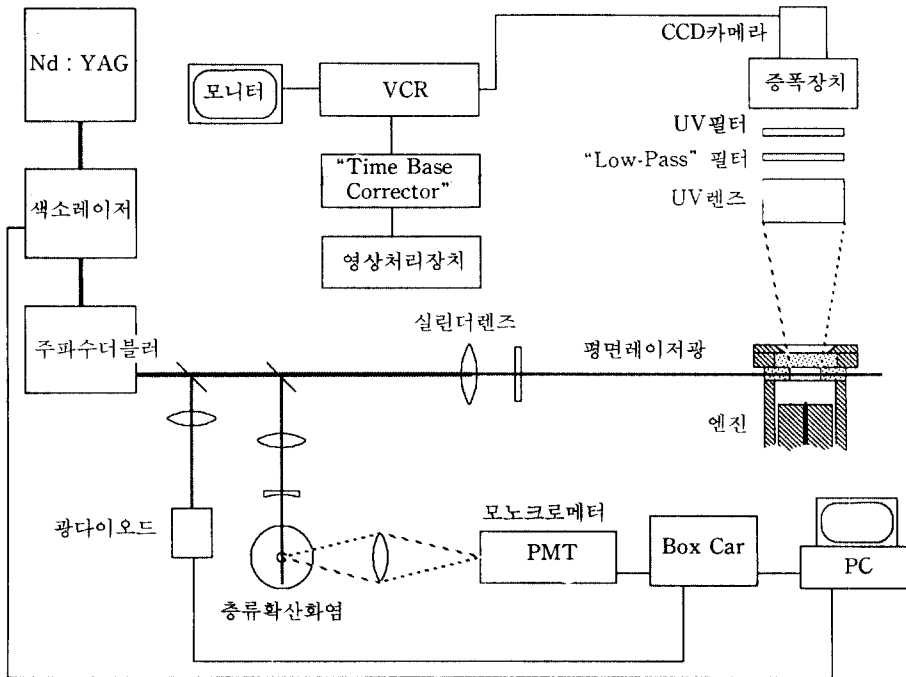


그림 12 PLIF를 이용한 OH농도 측정장치 구성도

를 사용하여 여기 레이저광의 공진흡수 파장을 확인하는 것을 보여준다. 사용되는 CCD 카메라는 “gated” 증폭장치가 필요하며 이때  $10^4$ 의 증폭(gain)과 100 nsec 수준의 “gating” 기능이 바람직하다. 특히 최근에는  $10^5$ 의 증폭 및 10 nsec 수준의 “gating” 기능을 갖는 “cooled intensified” CCD 카메라도 상당히 보편화되어 있다.

PLIF 측정 예로서 그림 14는 분무화염에서 측정된 OH농도 분포를 보여주고 있다.<sup>(17)</sup> OH 래디칼을 여기시키기 위해서 Nd:YAG 로 펌핑된 색소 레이저를 이용한 (1, 0) 밴드의  $Q_1(6)$  전이 라인(283.0 nm)의 평면 레이저광을 사용하였으며, 레이저 산란 간섭 신호를 억제하기 위하여 (1, 1) 밴드의 형광 신호를 광다이오드 배열(photodiode array) 카메라를 사용하여 영상화하였다. 이 결과에서는 아래에서 위로 분무된  $C_7H_{16}$ -공기의 분무화염에서의 OH 분포를 보여주고 있다.

OH농도의 최고치는 1000 ppm 수준이며 분무 선단 중앙 및 가장자리의 화염지역에서 검은 색으로 (OH농도 증가에 따라 흰 색에서 검은 색으로 표시) 나타난다.

그림 15는 디젤엔진 내의 분무화염에서 PLIF를 이용한 OH 측정 예를 보여준다.<sup>(18)</sup> 고압 하의 디젤 분무화염의 경우 OH 형광 신호의 “quenching”률이 높고, 연료 액적 또는 그을음 입자에 의한 레이저 산란 간섭 신호가 발생하여 OH농도 분포의 측정이 용이하지 않다. 따라서 형광신호 주파수 대역에서 멀리 떨어지고 또한 강한 LIF 신호를 얻을 수 있는 레이저 파장의 선택이 중요하다. 그림 8에서와 같은 LIF 조사의 결과를 바탕으로  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$  (1, 0) 밴드의  $Q_1(6)$  라인이 사용되었으며, 최대의 LIF 신호를 얻기 위하여 (0, 0) 및 (1, 1) 밴드의 PLIF 신호를 측정하였다. 이때 사용된 필터는 3개의 1 mm 두께의 WG305(305 nm 이상 통과)

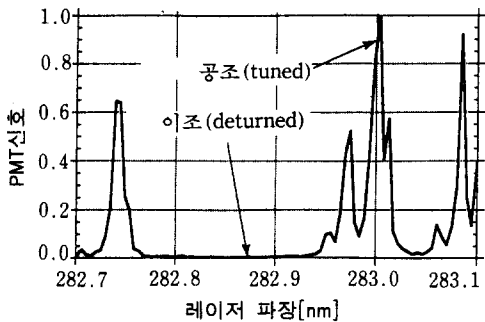


그림 13 OH 래디컬의 LIF를 위한 공조 (tuned) ( $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi; (1, 0)$  밴드의  $Q_1(6)$ ) 및 이조 (detuned) 레이저라인

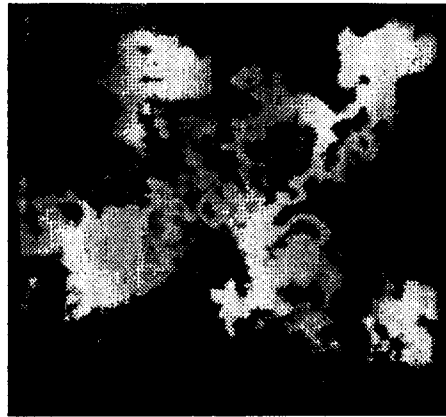


그림 15 디젤엔진 연소실 내에서의 PLIF를 이용한 OH 측정 예<sup>(18)</sup>



그림 14 분무화염에서의 PLIF를 이용한 OH 측정 예<sup>(17)</sup>

와 1개의 UG11(260~385 nm 통과)으로 283.0 nm의 레이저 산란 간섭 신호와 화염의 열복사신호를 효과적으로 억제할 수 있었다. 또한 화염의 열복사신호의 억제를 위하여 80 nsec의 "gating" 시간을 갖는 "intensified" CCD 카메라를 사용하였다. 그림 13에서 보여준 바와 같이, 283.01 nm의 OH 래디컬  $Q_1(6)$  공진흡수 라인과 282.77 nm의 공진흡수가 없는 라인을 반복적으로 사용한 PLIF 측정을 통하여, 얻어진 2차원 영상신

호가 OH의 PLIF 신호임을 확인하였다. 연료 분사는 4개의 분사구를 통하여 이루어지며, 그림 15에서는 상사점 후 1° 크랭크 각도에서 화염의 발달에 따른 OH 래디컬의 분포를 보여 준다. OH농도의 증가에 따라 검은 색(최저)에서 흰 색(최대)으로 나타났으며 4 개의 연료분사 형태에 따른 OH 래디컬의 분포 즉 화염의 생성을 알 수 있다. 이와 같이 PLIF를 이용한 OH분포 측정은 화염의 특성을 정성적으로 분석하는데 주로 사용된다.

#### 4. 맺음말

레이저 유도 형광(LIF)기법은 화염에서의 OH농도 측정을 위하여 널리 사용되고 있으며, 최근에는 CCD 카메라, MCP 및 컴퓨터 영상처리능력의 발달로, PLIF 기법을 사용한 화염에서의 OH 성분의 2차원적 분포 연구가 용이해졌다. OH 농도는 비교적 간단한 장치와 단광자 LIF를 사용하여 측정 가능하며, "quenching"의 보정을 위하여 여러 가지 방법이 사용된다. 포화 LIF를 사용할 경우 "quenching" 효과를 비교적 쉽게 다룰 수 있어 난류화염 분석에 응용된다. LIF를

위하여 보편적으로 사용되는 에너지 전이 라인은 (0, 0) 밴드의  $Q_1(8)$ , 309.3 nm, (1, 0) 밴드의  $S_{21}(8)$ , 278.8 nm,  $Q_1(8)$  라인, 283.6 nm, 및  $Q_1(6)$  라인, 283.0 nm이며, 형광신호의 측정은 (0, 0), (1, 1) 또는 (0, 1) 밴드를 통하여 이루어진다. PLIF 신호 측정시 (0, 0) 밴드의  $Q_1(8)$  및 (1, 0) 밴드의  $Q_1(6)$  또는  $Q_1(8)$  라인이 주로 사용되며, 레이저 산란 신호의 간섭을 피하기 위하여 적절한 필터의 조합이 필요하다. PLIF 기법은 디젤엔진 연소실내에서의 화염측정 등 비교적 측정이 까다로운 조건 하에서도 사용 가능하며, LIF와 더불어 연소분석을 위한 중요한 도구가 되었다. LIF는 OH 뿐만 아니라 O, H 등 연소 반응에서 중요한 역할을 하는 라디칼 등의 측정에 응용되며, 연료의 증발 및 공기와의 혼합을 측정을 위한 "exiplex" 기법, 온도 및 속도의 측정 등 연소진단에 다양하게 이용되고 있다.

### 참고문헌

- (1) Bechtel, J. H. and Teets, R. E., 1979, "Hydroxyl and Its Concentration Profile in Methane-Air Flames," *Appl. Opt.* 18, pp. 4138~4144.
- (2) Smyth, K. C, Tjossem, P. H., Hamins, A. and Miller, J. H., 1990, "Concentration Measurements of OH and Equilibrium Analysis in a Laminar Methane-Air Diffusion Flame," *Combust. Flame*, 79, pp. 366~380.
- (3) Puri, R., Moser, M., Santoro, R. J. and Smyth, K. C., 1992, "Laser-Induced Fluorescence Measurements of OH Concentration in the Oxidation Region of Laminar Hydrocarbon Diffusion Flames," 24th Int. Symp. Combust., pp. 1015~1022, Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania.
- (4) Daily, J. W., 1976, "Pulsed Resonance Spectroscopy Applied to Turbulent Combustion Flows," *Appl. Opt.*, 15, pp. 955~957.
- (5) Stepowski, D. and Cottreau, M. J., 1979, "Direct Measurement of OH Local Concentration in a Flame from the Fluorescence Induced by a Single Pulse," *Appl. Opt.*, 18, pp. 354~346.
- (6) Bergano, N. S., Jaanimagi, P. A., Salour, M. M. and Bechtel, J. H., "Picosecond Laser-Spectroscopy Measurement of Hydroxyl Fluorescence Lifetime in Flames," *Opt. Lett.*, 8, pp. 443~445.
- (7) Berg, J. O. and Shackelford, W. L., 1979, "Rotational Redistribution Effect on Saturated Laser-Induced Fluorescence," *Appl. Opt.*, 18, pp. 2093~2094.
- (8) Lucht, R. P., Sweeney, D. W. and Laurendeau, N. M., 1980, "Balanced Cross-Rate Model for Saturated Molecular Fluorescence in Flames Using a Nanosecond Pulse Length Laser," *Appl. Opt.*, 19, pp. 3295~3300.
- (9) Stepowski, D. and Cottreau, M. J., 1981, "Time Resolved Study of Rotational Energy Transfer in  $A^2\Sigma^+(\nu=0)$  State of OH in a Flame by Laser Induced Fluorescence," *J. Chem. Phys.*, 74, pp. 6674~6679.
- (10) Crosley, D. R. and Smith, G. P., 1983, "Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy for Combustion Diagnostics," *Opt. Engr.*, 22, pp. 545~553.
- (11) Eckbreth, A. C., 1988, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Gupta, A. K. and Lilley, D. G., Editor, Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent.
- (12) Suchard, S. N., Editor, 1975, *Spectroscopic Data Volume 1 (Heteronuclear*

- Diatomic Molecules), IFI/Plenum, New York.
- (13) Lucht, R. P., Sweeney, D. W., Laurendeau, N. M., Drake, M. C., Lapp, M. and Pitz, R. W., 1984, "Single-Pulse, Laser-Saturated Fluorescence Measurements of OH in Turbulent Nonpremixed Flames," *Opt. Lett.*, 9, pp. 90~92.
- (14) Alden, M., Edner, H., Hdmstedt, G., Svanberg, S. and Hoegberg, T., 1982, "Single-Pulse Laser-Induced OH Fluorescence in an Atmospheric Flame, Spatially Resolved with a Diode Array Detector," *Appl. Opt.*, 21, pp. 1236~1240.
- (15) Dieke, G. H. and Crosswhite, H. M., 1962, "The Ultraviolet Band of OH/Fundamental Data," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 2, pp. 97~199.
- (16) Kaiser, E. W., Marko, K., Klick, D., Rimai, L., Wang, C. C., Shirinzadeh, B. and Zhou, D., 1986, "Measurement of OH Density Profiles in Atmospheric Pressure Propane-Air Flames," *Combust. Sci. and Tech.*, 50, pp. 163~183.
- (17) Allen, M. G., and Hanson, R. K., 1989, "Digital Imaging of Species Concentration Fields in Spray Flames," 21st Int. Symp. Combust., Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania.
- (18) 이원남, 1993, "디젤 연소분야에서의 레이저 측정 기술응용," 대한기계학회 충청지부, '93년도 춘계학술강연회, pp. 53~63. 