

<논 문>

레이저 유도 선해리 형광법(LIPF)을 이용한 화염내  
OH 및 O<sub>2</sub> 분자의 2차원 농도 분포 측정

진성호\* · 남기중\*\* · 김희산\*\*\* · 장래각\*\*\* · 박승한\*\*\*\* · 김웅\*\*\*\* ·  
박경석\*\*\*\*\* · 심경훈\*\*\*\*\* · 김경수\*\*\*\*\*

(1996년 6월 13일 접수)

**Planar Measurements of OH and O<sub>2</sub> Number Density in Premixed  
C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> Flame Using Laser Induced Predissociative Fluorescence**

Seong-Ho Jin, Gi-Jung Nam, Hoi-San Kim, Nae-Kak Chang, Seung-Han Park,  
Ung Kim, Kyoung-Suk Park, Kyoung-Hoon Shim and Gyung-Soo Kim

**Key Words :** LIF(레이저 유도 형광법), LIPF(레이저 유도 선해리 형광법), Collisional  
Quenching(충돌소광률), KrF Excimer Laser(액시머 레이저)

**Abstract**

Planar images of OH and O<sub>2</sub> with tunable KrF excimer laser which has a) 0.5cm<sup>-1</sup> linewidth, b) 0.5nm tuning range, c) 150mJ pulse energy, and d) 20ns pulse width are obtained to determine spatial distributions of OH and O<sub>2</sub> in premixed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> flame. The technique is based on planar laser induced predissociative fluorescence(PLIPF) in which collisional quenching is almost avoided because of the fast predissociation. Dispersed LIPF spectra of OH and O<sub>2</sub> are also measured in a flame in order to confirm the excitation of single vibronic state of OH and O<sub>2</sub>. OH and O<sub>2</sub> are excited on the P<sub>2</sub>(8) line of the A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(v'=3) - X<sup>2</sup>Π(v''=0) band and R(17) line of the Schumann-Runge band B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>(v'=0) - X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>(v''=6), respectively. Dispersed OH and O<sub>2</sub> spectra show an excellent agreement with simulated spectrum and previous works done by other group respectively. It is confirmed that OH widely distributed around flame front area than O<sub>2</sub>.

**I. 서 론**

연소현상을 진단한다는 것은 연소장내에서의 화  
염의 전파 속도, 연소장내의 입자 분포, 연소장의

\*회원, 경희대학교대학원 기계공학과

\*\*고등기술연구원

\*\*\* (주)브이-텍, 광계측기술연구소

\*\*\*\*연세대학교 이과대학 물리학과

\*\*\*\*\*회원, 경희대학교 공과대학 기계공학과

\*\*\*\*\*서울도시가스(주)

\*\*\*\*\*생산기술연구원 청정생산기술개발사업단

압력 분포, 원자나 분자 또는 라디칼 등의 농도 분  
포와 연소장의 온도 분포 등을 측정하여 연소현상  
을 자세하게 규명하는 것이라 말할 수 있다. 기존  
에는 열전대나 압력계를 이용한 기계·전자식 방법  
이 널리 사용되었으나 연소장과의 접촉으로 측정오  
차를 발생시키므로 20여년 전부터 레이저광을 이용  
한 Rayleigh Scattering,<sup>(1~3)</sup> Raman Scattering,<sup>(4~7)</sup>  
LIF(Laser Induced Fluorescence),<sup>(8~12)</sup> CARS  
(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)<sup>(13,14)</sup>  
등과 같은 비접촉식 방법이 시도되었다.

연소장에 적용할 수 있는 여러가지 레이저 분광

법 중에서도 레이저 유도 형광법은 신호강도가 높기 때문에 미소한 성분으로 존재하고 있는 각종 화학종의 농도 계측과 연소장의 온도 계측에 널리 사용되고 있다. 그러나 레이저 유도 형광법에서는 여기된 원자나 분자가 주변의 다른 분자와의 충돌에 의한 소광으로 인한 진동 또는 회전 에너지 준위간의 내부 천이 과정이 일어나므로 에너지 준위간의 천이과정을 해석하지 않으면 안되고 이것이 형광 강도 계측에 의한 화학종의 농도를 결정하는데 있어서 최대의 난제 요인인 되고 있다. 이러한 현상은 주변 압력이 대기압 상태나 엔진과 같이 40기압 이상의 상태에서는 더욱 더 심각하다 할 것이다. OH기의 경우 대기압 상태에서 10<sup>6</sup>/s의 형광률을 갖는 반면 충돌 소광률은 10<sup>9</sup>/s이므로 충돌에 의한 소광이 일반 형광보다 훨씬 빠르게 일어나게 된다. 이런 상황에서는 충분한 충돌후에 형광을 발생하고 있음을 알 수 있다. 그 영향을 제거하는 방법의 하나로서 포화 형광법<sup>(15~17)</sup>이 사용되고 있지만 고출력 필스 레이저를 사용해도 대기압하에서 측정할 화학종의 여기 준위 수밀도를 완전히 포화시키는 것은 매우 어려우며 레이저광의 Wing 효과에 의한 위치에 따른 불포화 정도에 의한 신호 왜곡으로 사용에 다소 제한이 있다. 현재에는 간단한 감압 환경에 있어서의 계측과 2준위 모델<sup>(18)</sup>에 의한 해석이 대부분이다.

최근에는 OH 및 O<sub>2</sub> 측정시 충돌에 의한 소광을 최소화시키기 위하여 선해리 레이저 유도 형광법(Laser Induced Predissociative Fluorescence: LIPF)<sup>(19~24)</sup>이 시도되었다. LIF는  $\leq 10^{-2}$  bar의 압력하에서 연소장내의 특정 분자나 라디칼의 농도를 측정하는데 있어서는 신빙성이 많으나 대기압 상태 이상의 고압에서는 앞에서 설명한 대로 Collisional Quenching에 의해 많은 오차를 발생하게 된다. 이에 반해 LIPF는 대기압 및 고압 상태(약 30bar ~40bar까지)에서 연소장내의 특정 분자나 라디칼의 농도를 측정하는 기술로서 각광을 받고 있다. OH기의 경우 선해리율이 약 10<sup>12</sup>/s이므로 소광률 보다 훨씬 빠르게 진행된다. 고압 상태에서는 가스 분자들의 충돌에 의한 “소광(Quenching)” 효과의 증가로 형광 신호의 분석이 어렵게 되기 때문에 가스 분자를 비교적 충돌에 의한 소광에 거의 영향을 받지 않는 선해리 준위(Predissociative State)로 여기시킨다. 여기된 분자는 형광으로 측정되는 소멸 과정 이외에도 어떤 분자들은 여기 에너지 준위와

Repulsive 에너지 준위와의 교차에 의한 선해리라는 또 다른 경로가 존재한다. 그 결과 여기된 가스 분자는 다른 분자와의 충돌시간(~ns)보다 짧은 수명시간(~ps) 때문에 충돌전에 기저 상태로 떨어져 “소광”에 의한 효과를 거의 무시할 수 있다. 선해리를 일으키기 위해서는 위에서 언급한 바와 같이 여기 상태의 에너지 준위가 서로 교차하는 과정을 겪어야만 하기 때문에 LIPF는 O<sub>2</sub>, OH 그리고 H<sub>2</sub>O의 농도 측정에 주로 사용된다.

본 연구에서는 연소장에 있어서 중요한 역할을 갖는 OH기 및 O<sub>2</sub>를 선해리 레이저 유도 형광법을 이용하여 충돌에 의한 소광을 가능한 배제하고 라디칼들의 농도를 측정하기 위한 실현적 연구를 행했다. 또한 O<sub>2</sub> 분자의 형광 파장과 세기를 모의 실험을 통하여 측정하고 이것과 실험 결과와의 비교 검토도 행했다.

## 2. 이 론

Fig. 1은 LIF와 LIPF의 비교를 위한 OH의 A-X 에너지 준위를 나타내고 있다. 그림에서 F는 우리가 측정하는 형광률(Fluorescence Rate)이고, P는 선해리율(Predisassociative Rate), Q는 소광률(Quenching Rate)이다. 일반적으로 F와 P는 여기 가스 분자의 본질에 의존하는 특정 상수이고 Q는 가스 구성 성분, 밀도, 온도, 압력 등에 의존한다. 따라서 “소광” 효과가 큰 상태에서 측정된 형광 신호로 정확한 농도를 추정하는 것은 매우 어렵다.

일반적으로 측정되는 형광의 세기 I는 2-준위계 에너지 모델에서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$I = [F/(F+Q+P)] \theta n_i = f \theta n_i \quad (1)$$

여기에서  $f=F/(F+Q+P)$ 는 형광을 방출하는 여기 상태의 Fraction이고  $\theta$ 는 레이저 및 측정 시스템에 의존하는 상수이다.  $n_i$ 는 에너지 i 상태에 있던 가스 분자의 밀도이므로  $n_i$ 를 측정하고자 한다면

$$n_i = I(F+Q+P)/F\theta \quad (2)$$

이다.

Fig. 1의 (a)에서 보는 바와 같이 OH 분자인 경우에 일반적인 LIF는 선해리 준위로의 전이가 거의 일어나지 않는  $v'=0, 1, 2$ 에서 기저 준위로 떨어

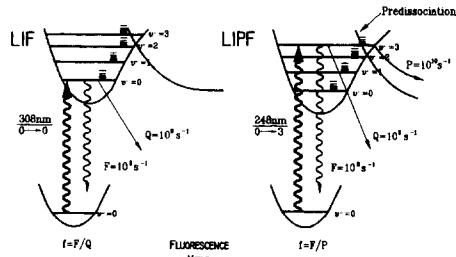


Fig. 1 Comparison of LIF and LIPF using the A-X system of OH

지면서 형광이 방출된다. 대기압 및 그 이상의 압력의 연소장에서는 앞에서 언급한 바와 같이 충돌에 의한 소광률이 형광률보다 매우 빠르게 진행되므로 즉,  $Q \gg F$  이므로 측정되는 형광의 세기와 특정 준위에 존재하는 가스의 수밀도(Number Density)는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$I = [F/Q] \theta n_i = f \theta n_i, \quad (P=0) \quad (3)$$

$$n_i = IQ/F \theta \quad (4)$$

위 식은 가스 분자의 수밀도가 소광률  $Q$ 의 함수로 표현되기 때문에 보정 및 분석이 매우 어려워 측정의 오차가 크다.

이에 반해 레이저 유도 선해리 형광법은 가스 분자를 선해리 준위로 여기시키기 때문에  $P \gg Q$ ,  $P \gg F$  이므로 (1)식과 (2)식이 다음과 같이 표현된다.

$$I = [F/P] \theta n_i = f \theta n_i \quad (5)$$

$$n_i = IP/F \theta \quad (6)$$

위 식은  $n_i$ 가 소광률  $Q$ 에는 무관하고 분자의 특정 상수인  $F$ 와  $P$ 만의 함수이므로 시스템 보정이 가능하며, 분석이 용이하다. (즉,  $n_i$ 가 측정되는 형광의 세기에 비례한다.)

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 형광수율(Yield)은  $f_{LIF} \approx 10^{-3}$  정도이고,  $f_{LIPF} \approx 10^{-4}$  정도로  $f_{LIPF} < f_{LIF}$ 이다. 하지만 LIPF인 경우에는 충돌에 의한 “소광” 효과를 거의 무시할 수 있으므로 측정의 오차를 줄일 수 있으며, 본 실험에서 사용된 고출력 엑시머 레이저 ( $\approx 150\text{mJ}$ , 248nm)를 사용하면 낮은 형광수율을 보정할 수 있으며 광검출기로서 높은 증폭률을 갖는 ICCD Camera(Gain  $\approx 10^6$ )를 사용하면 선해리 형광 신호를 별 어려움 없이 측정할 수 있다. 특히, 본 실험에서는 화염내에 많은 밀도를 가지고 있는 OH 및 O<sub>2</sub>의 측정이므로 신호 세기는 충분하였고

추후 NO나 CO 등 소량으로 존재하는 분자들의 측정을 위해서는 각별한 주의가 요구되리라 본다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 레이저 및 광학계

Fig. 2에 본 연구에 이용한 실험장치의 개략도를 표시한다. 레이저는 0.5cm<sup>-1</sup>의 선폭, 0.5nm의 파장 조절 범위, 150mJ의 펄스 에너지 및 20ns의 펄스 폭을 갖는 러시아제 KrF 엑시머 레이저(PIC, Model No. 1716)로서 파장 조절 범위인 248.1 ~ 248.6nm에서 Locking Efficiency가 약 >90%이다. 발진된 레이저빔은 두 개의 실린더형 렌즈(초점거리=100cm, 10cm) 및 슬릿에 의해 10mm × 0.5mm의 평면광을 만들어 화염에 입사했다.

입사 레이저광에 기인하는 미광과 잡음을 제거하기 위하여 레이저광의 입구측에 슬릿을 설치하였고 광분할기를 이용하여 레이저의 각 펄스 에너지를 측정했다. 측정 화염으로부터의 형광 신호는 수광부분의 공간 분해능을 증가하고 수광 효율을 높이기 위하여 레이저광과 수직으로 설치된 두 개의 렌즈( $f/2$ ,  $f/4.5$ )에 의해 영상 분광기(Imaging Spectrometer : 초점거리 : 500mm, 공간분해능 : 0.6 nm, 300grooves/mm)의 슬릿에 집광하고 Intensified CCD 카메라(Gate Width : 5ns, 공간분해능 : 25 lp/mm, 화소수 : 576(H) × 384(V))로 감지하여 스펙트럼 분석을 행하였다. 또한, 화염 반대쪽의 레이저광과 수직한 부분에 105mm UV 렌즈(Nikon사제)를 장착한 ICCD 카메라를 설치하여 화염에서 발생하는 형광 신호의 이미지를 측정하였다.

분광기의 입구 슬릿과 105mm UV 렌즈의 앞부

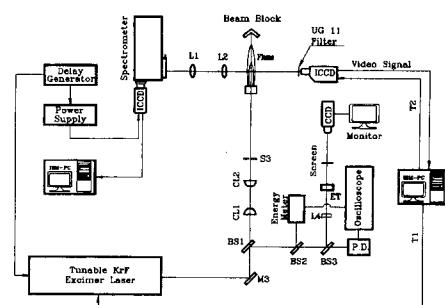


Fig. 2 Block diagram of the experimental system for LIPF

분에는 248nm 레이저의 Rayleigh Scattering 신호를 제거하고 OH와 O<sub>2</sub> 형광만의 스펙트럼 및 이미지를 측정하기 위하여 UG-11 필터(248nm에서 투과율은 10<sup>-4</sup>)를 사용하였다. 화염으로부터 나오는 자발광에 의한 신호를 제거하기 위하여 ICCD 카메라의 Gate Width를 100ns, CCD의 노출시간을 1s로 설정하여 계측하였다. 본 계측 시스템인 ICCD 카메라의 한 픽셀에 입사되는 최소 측정 체적은 약 22μm×23μm×500μm 정도이다.

### 3.2 제어계

Fig. 2에 표시한 바와같이 지연 펄스 발생기(Delay Pulse Generator : SRS 사제, DG-535)에서 발생하는 TTL 펄스 신호를 계측 시스템 전체의 동기 제어의 기준으로 했다. 지연 펄스 발생기의 1번 채널의 펄스 신호는 MCP Gate Pulser에 입력하여 ICCD의 제어용으로 사용했고 2번 채널의 출력 펄스는 레이저의 제어용으로 사용했다. 측정 기기의 작동 지연 등을 고려하여 각 채널들의 시간 값을 설정한 뒤, 각 기기의 컨트롤러를 조정했다. 이상의 동기 제어에 의해 KrF 엑시머 레이저로부터 발진된 빔을 측정 화염에 조사하면 그 직전에 MCP의 Gate가 열려 그 형광 신호를 포착하고 이미 대기 상태로 있는 CCD 카메라에서 스펙트럼과 화상을 기록하도록 했다.

### 3.3 보정 실험

본 실험에 사용된 버너는 용접용 Torch 버너로서 순도 99.5%의 프로판과 산소를 혼합하여 화염을 형성시켰고 노즐 직경은 3mm이다. 레이저 유도 선해리 형광법을 이용하여 OH 및 O<sub>2</sub> 분자의 형광 스펙트럼과 이미지를 얻기 위하여 조사되는 레이저광의 파장을 변화시켜 각 분자들의 공진 흡수 대역과 비교적 넓은 파장 영역대의 형광 신호를 측정하였다. 그리고 신호 대 잡음비를 고려하여 특정 공진 흡수파장대의 레이저를 조사하여 OH 및 O<sub>2</sub> 분자의 농도를 측정하였다. 본 실험에서는 OH 분자의 경우 A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(v'=3)-X<sup>2</sup>Π(v''=0) band, P<sub>2</sub>(8) line(248.456nm)으로 여기시키고, O<sub>2</sub> 분자의 경우 Schumann-Runge band B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>(v'=0)-X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>(v''=6), R(17) line(248.534nm)으로 여기시킨 후 발생하는 260nm~340nm 파장 영역대의 형광 신호를 측정하였다.

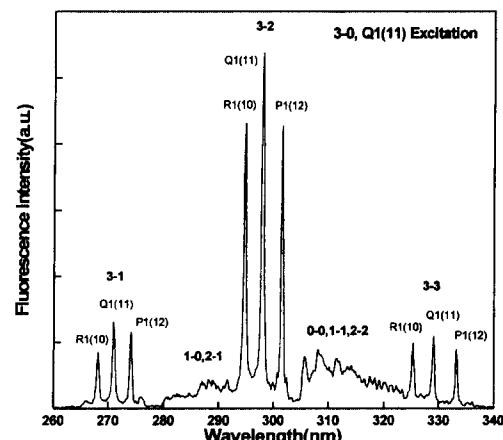
레이저빔의 Shot to Shot 변동을 제거하기 위하-

여 20개의 측정된 형광 신호를 합산하고 앙상블 평균한 것을 취하였다. 또한 측정 기기의 자체 노이즈 성분을 제거하여 순수한 형광 신호만을 측정하도록 하였다. 실험은 우선 레이저빔을 주사한 후, 화염에서 나오는 형광 스펙트럼을 확인하고 이 상태에서 동시에 이미지를 취득하도록 하였다. 형광 스펙트럼 측정의 경우에는 화염의 반응대(Reaction Zone)에 수광부의 초점을 맞추어 측정하였다.

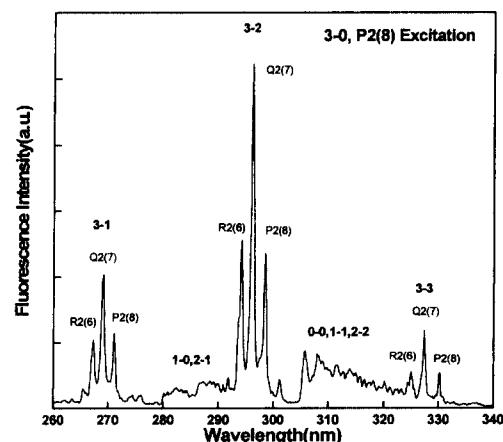
## 4. 실험결과 및 검토

### 4.1 OH 및 O<sub>2</sub> 분자의 형광 스펙트럼의 특성

본 형광 스펙트럼 연구에 이용된 화염은 대기압



(a) The Q<sub>1</sub>(11) transition of the 0-3 band



(b) The P<sub>2</sub>(8) transition of the 0-3 band

Fig. 3 Dispersion spectra of OH produced by KrF excitation via the Q<sub>1</sub>(11) and P<sub>2</sub>(8) transitions of the 0-3 band

**Table 1** Einstein Probabilities from this work compared with selected Results from other authors<sup>(4)</sup>

Einstein A coef.	Our work	Andresen	Crosely (calc.)	Hennker	Learner
A <sub>30</sub>	—	9.5±2	11	9	12
A <sub>31</sub>	152±10	130±15	173	159	148
A <sub>32</sub>	500	500	515	488	466
A <sub>33</sub>	110±6	140±20	113	116	223

In Ref. A<sub>00</sub> has been set to 1000. For good comparison we set our value for A<sub>32</sub> equal to 500.

상태의 예혼합 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> 화염이며 KrF 엑시머 레이저의 가변 파장 영역(248.1~248.6nm)에서 흡수되는 대표적인 가스 분자는 OH와 O<sub>2</sub>가 있다. 특히 OH 분자의 v''=0→v'=3 여기후, v'=3에서 발생하는 형광 신호는 O<sub>2</sub> 분자의 v''=2→v'=7과 v''=6→v'=0 여기후 발생하는 형광에 비하여 세기가 강하며 이러한 사실은 레이저를 Broadband(선풍: ~1nm)로 조사하는 경우에 발생하는 형광 스펙트럼에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 OH 라디칼의 공진 흡수 전이대인 A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(v'=3) - X<sup>2</sup>Π(v''=0) band에서 회전 준위 Q<sub>1</sub>(11)과 P<sub>2</sub>(8)을 여기시켰을 때, 발생하는 형광 스펙트럼을 보여준다. 3-0 준위의 전이율은 0-0 전이율에 비하여 작지만 고출력 엑시머 레이저와 ICCD의 사용으로 형광의 S/N 비가 매우 우수하다. OH 라디칼은 여기되는 회전 준위에 관계 없이 공통적으로 세 개의 강한 형광 스펙트럼 영역대가 존재한다. 그림에서 볼 수 있듯이 3-1(265~275nm), 3-2(295~305nm), 3-3(325~335nm) 전이에서 발생하는 형광들이다. 또한 각 영역대에는 세 개의 P, Q, R 스펙트럼 선들이 존재한다.

Table 1은 본 연구에서 측정한 3-1, 3-2, 3-3의 형광 스펙트럼 세기의 비를 계산하여 구한 각 band의 Einstein A 상수와 다른 연구의 결과를 보여준다. 데이터는 앞의 보정 실험 방법과 동일한 방법으로 측정하였고, 각 데이터는 15번 측정한 후 평균하여 표준 편차를 구하였다. 타 연구 결과중, Crosely, Hennker, Learner 등은 A<sub>00</sub>를 1000으로 하였을 때 상대적인 값이고, Andresen과 본 연구는 A<sub>32</sub>를 500으로 놓고 A<sub>31</sub>과 A<sub>33</sub>의 상대적인 값을 구한 결과이다. 본 연구 결과는 비교적 이론적인 계산 결과 및 기타 실험 결과<sup>(21)</sup>와 잘 일치됨을 볼 수 있다. A<sub>30</sub>는 영상 분광기를 사용하는 경우에 매우 강한 Rayleigh Scattering 신호 때문에 측정할 수 없었다. 형광 스펙트럼 측정 결과 A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>(v'=3)

- X<sup>2</sup>Π(v''=0) band에서 발생하는 대부분의 형광은 3-2 전이에 의한 것임을 알 수 있다.

OH 분자의 형광 스펙트럼에서 흥미로운 사실 중의 하나는 3-2 형광의 좌우에서 나타나는 보다 낮은 진동 준위(v'=0, 1, 2)에서 기저 준위로 떨어지면서 발생하는 형광 신호이다. 이러한 형광은 화염의 자발광과도 일치할 수 있다. 이러한 사실을 확인하기 위해 ICCD의 Gating 시간을 300μs로 증가시켰을 때, 이 파장대에서 측정되는 형광의 세기는 ICCD의 동일한 Gain에서 포화가 될 정도로 강하게 나타난다. 그러나 본 연구에서 실험한 100ns에서는 ICCD의 자체 잡음 수준으로 작게 측정되었다. 따라서 v'=0, 1, 2에서 발생하는 형광 신호는 v'=3로 여기된 분자가 충돌 등에 의하여 보다 낮은 진동 준위로 전이된 것으로 볼 수 있다. 0-0의 전이율이 매우 크므로 이 전이에서 발생하는 형광의 세기도 비교적 크게 측정되고 있다. 그러나 v'=3에서 발생하는 형광 스펙트럼과는 달리 Broad하게 나타나는 것은 충돌에 의하여 여러 회전 준위로의 전이가 발생하고, 이러한 많은 회전 준위에서 기저 준위로 떨어지면서 형광을 방출하기 때문이다. 따라서 이러한 스펙트럼의 특성은 화염내에서 분자간의 충돌에 의한 에너지 전이(Energy Transfer), 즉 Vibrational Energy Transfer에 대한 정보를 제공해 준다고 볼 수 있다. v'=3 준위의 수명시간은 약 100ps 정도이나 v'=0, 1, 2 준위의 수명시간은 대기압 화염에서 대략 2ns 정도이기 때문에 약 10bar까지는 P≈10Q 정도이므로 충돌에 의한 효과를 무시할 수 있으나 엔진과 같이 매우 높은 고압하에서 충돌에 의한 소광률은 선해리율과 비슷하기 때문에 이것에 의한 형광 신호의 왜곡은 크다. 따라서 대기압하에서의 이와 같은 형광 스펙트럼의 분석은 매우 높은 고압에서의 충돌 효과를 예측할 수 있는 정보를 제공해 줄 것이다.

Fig. 4는 O<sub>2</sub>의 Schumann-Runge band B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>(v'

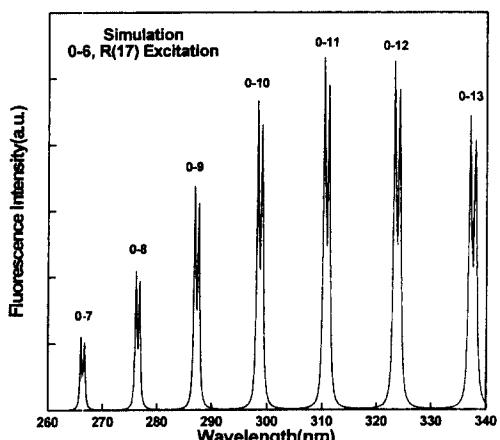
$=0) - X^{\circ}\Sigma_g^-$  ( $v''=6$ )에서 R(17)을 여기시켰을 때 나타나는 형광 스펙트럼이다. O<sub>2</sub>는 OH 분자에 비하여 280~360nm까지 다소 넓게 분포되어 있다. Fig. 4의 (a)는 O<sub>2</sub> 분자의 Franck-Condon Factor를 이용하여 컴퓨터에서 모의 실험한 결과이다. 모의 실험에서 각 스펙트럼선은 로렌쓰(Lorentzian) 형태로 하였으며 선폭은 분광기의 분해능을 고려하여 0.5nm 정도로 하였다. 전이 준위는 본 실험의 측정 영역대와 일치하기 위하여  $v'=0 \rightarrow v''=7\sim13$  까지 하였다. O<sub>2</sub> 분자의 특성에 의하여 스펙트럼은 P와 R선만 나타나고 있다. Fig. 4의 (b)는 레이저를 R(17) 흡수 파장에 고정하여 측정한 스펙트럼이다. 0-11 형광의 좌우에 작게 나타나는 스펙트럼은 레이저의 작은 Broadband 광에 의한 영향이다. 형광 파장의 위치 및 세기 경향이 모의 실험 및 타 연구 결과<sup>(21)</sup>와 잘 일치하고 있다. 낮은 파장대에서 측정된 형광의 세기가 비교적 낮게 측정된 것은 측정시 248nm의 Rayleigh Scattering 신호의 제거를 위하여 사용된 UG-11 Color Filter 및 ICCD의 감응도, 분광기내의 Grating의 효율이 다소 낮은 이유 때문으로 볼 수 있다.

이저를 R(17) 흡수 파장에 고정하여 측정한 스펙트럼이다. 0-11 형광의 좌우에 작게 나타나는 스펙트럼은 레이저의 작은 Broadband 광에 의한 영향이다. 형광 파장의 위치 및 세기 경향이 모의 실험 및 타 연구 결과<sup>(21)</sup>와 잘 일치하고 있다. 낮은 파장대에서 측정된 형광의 세기가 비교적 낮게 측정된 것은 측정시 248nm의 Rayleigh Scattering 신호의 제거를 위하여 사용된 UG-11 Color Filter 및 ICCD의 감응도, 분광기내의 Grating의 효율이 다소 낮은 이유 때문으로 볼 수 있다.

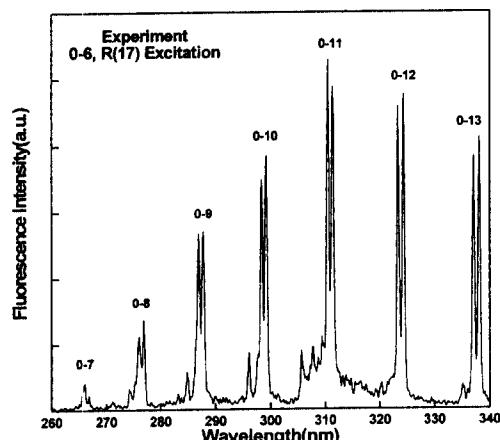
#### 4.2 예혼합 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> Torch 화염내의 OH 및 O<sub>2</sub> 분자의 농도 측정

Fig. 5는 레이저의 파장을 OH 분자의 P<sub>2</sub>(8)에 공진(On-Resonance) 흡수시켰을 때의 형광 스펙트럼과 비공진(Off-Resonance) 시켰을 때의 형광 스펙트럼이다. 공진 흡수시켰을 때의 형광 세기는 비공진일 때에 비하여 약 25배 이상으로 측정되었다.

형광 스펙트럼의 세기는 레이저의 Locking 정도, 레이저 파장의 공진 정도, 화염의 안정도 등에 매우 민감하였다. PM Tube를 검출기로 사용하는 경우에는 레이저의 Shot to Shot 변동 정도 등에도 영향을 받으나 본 연구에서는 Imaging Spectrometer를 사용하여 이에 대한 오차는 극소화할 수 있었다. 본 연구를 통하여 OH 및 O<sub>2</sub>의 정확한 형광 영상을 측정하기 위해서는 형광 스펙트럼에 대한 사전 연구가 필수적임을 알 수 있었



(a) Simulated spectrum from 6-0, R(17) excitation



(b) Dispersed narrowband spectrum from 6-0, R(17) excitation

Fig. 4 Simulated and experimental dispersion spectra of O<sub>2</sub> produced by the excitation via R(17) transition of the 6-0 band

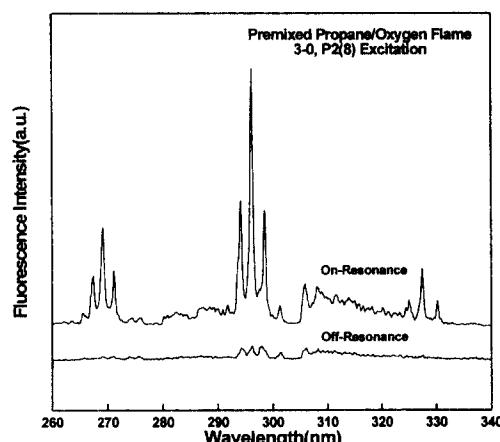
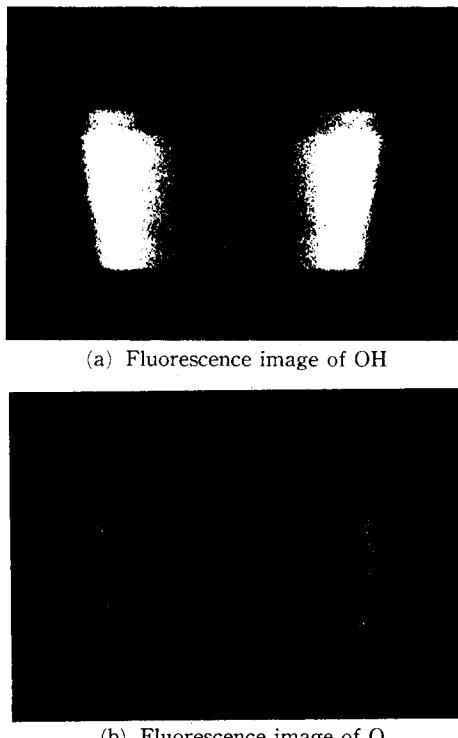


Fig. 5 Spectra of on-resonance (P<sub>2</sub>(8)) of OH and off-resonance by KrF laser



**Fig. 6** Density distributions for states selected OH ( $v''=0$ ,  $N''=8$ ) and  $O_2$  ( $v''=6$ ,  $N''=17$ ), top and bottom pictures are fluorescence images by single shot

다. 따라서 본 실험에서는 OH 및  $O_2$ 의 형광 영상 측정 시 스펙트럼을 통하여 최적의 조건에서 측정하였다.

Fig. 6은 예혼합  $C_3H_8/O_2$  화염에 레이저광을 조사하였을 때 측정된 OH 및  $O_2$  분자의 형광 영상이다. 이들 형광 영상은 OH 분자인 경우 기저 준위  $v''=0$ ,  $N''=8$ 에 존재하는 분자의 수밀도에 비례하고,  $O_2$  분자인 경우는  $v''=6$ ,  $N''=17$ 에 존재하는 분자의 수밀도에 비례한다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 OH 분자의 분포가  $O_2$  분자에 비하여 반응 영역대에서 보다 넓게 분포되어 있음을 보여주고 있다.

## 5. 결 론

선폭이  $0.5\text{cm}^{-1}$ 을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 예혼합  $C_3H_8/O_2$  화염내에 존재하는 OH 및  $O_2$  분자의 형광 스펙트럼과 영상을 측정하였

다. 선해리 준위인 OH의  $A^2\Sigma^+(v'=3)-X^2\Pi(v''=0)$  band,  $P_2(8)$ 과  $O_2$  분자의 Schumann-Runge band  $B^3\Sigma_u^-(v''=0)-X^3\Sigma_g^-(v''=6)$ ,  $R(17)$ 을 각각 여기시켜 방출되는 형광은 여기 준위의 짧은 수명 시간(OH :  $\sim 100\text{ps}$ ,  $O_2$  :  $\sim \text{ps}$ ) 때문에 충돌에 의한 소광의 영향을 극소화할 수 있다. 따라서 선해리 유도 형광법은 대기압에서 발생하는 연소장내의 OH 및  $O_2$  분자 등의 농도 측정에 적합함을 알 수 있다.

형광 스펙트럼의 분석을 통하여 레이저 조사시 나오는 형광의 신호는 레이저의 조건과 화염의 안정도, 겹출기의 특성에 민감하게 반응함을 알 수 있었다.  $O_2$ 의 형광 스펙트럼은 형광 모의 실험 결과와 잘 일치하였으며, OH 분자의 0-3 여기시 발생하는 형광은 대부분 3-2 전이에 의한 것임을 확인하였다. 또한 OH 분자의 형광 스펙트럼에서는  $v'=3$  준위로 여기된 OH 분자가 충돌에 의하여 보다 낮은 진동 에너지로 소량 전이하는 것을 확인하였으며, 이것은 특히 OH 분자가 엔진과 같은 매우 높은 고압의 연소장에서 존재할 때는 충돌에 의한 소광률이 선해리 전이율과 비슷하기 때문에 엔진에서의 OH 분자의 형광 측정 시 발생하는 오차를 줄일 수 있는 가능성을 제공해 준다. 이에 대한 연구는 차후에 계속할 예정이다.

본 연구에서는 고출력의 에너지를 갖는 엑시머 레이저와 이득률이 높고, Gate Width가 짧은 ICCD를 이용함으로써 형광 신호의 높은 S/N 비로 레이저의 단일 Shot에 의한 형광 신호 및 영상 측정이 가능하였다.

## 후 기

이 연구는 통상산업부에서 시행하는 공업기반기술개발사업과제(과제번호 : 94-B-1-0017)로 수행하였으며, 이에 관계자 여러분께 진심으로 감사드립니다.

## 참고문헌

- (1) Stepowski, D. and Cabot, G., 1991, "Single -Shot Temperature and Mixture Fraction Profiles by Rayleigh Scattering in the Development Zone of a Turbulent Diffusion Flame," *Combust. Flame* 88, pp. 296~308.

- (2) Dibble, R. W. and Hollenbach, R. E., 1981, "Laser Rayleigh Thermometry in Turbulent Flames," *Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, Pittsburgh, pp. 1489~1499.
- (3) Zhao, F.-Q., Takemoto, T. and Nishida, K., et al., 1992, "Two-Dimensional Measurements of the Fuel Vapor Concentration in the Combustion Chamber of a SI Engine with Laser Rayleigh Scattering," *SAE Paper*, No. 922389.
- (4) Setchell, R. E., 1978, "Initial Measurements within an Internal Combustion Engine Using Raman Spectroscopy," *Sandia National Laboratories Report*, SAND 78-1220.
- (5) Johnston, S. C., 1979, "Precombustion Fuel/Air Distribution in a Stratified Charge Engine Using Laser Raman Spectroscopy," *SAE Paper*, No. 790433.
- (6) Smith, J. R., 1980, "Temperature and Density Measurements in an Engine by Pulsed Raman Spectroscopy," *SAE Paper*, No. 800137.
- (7) Miles, P. and Dilligan, M., 1996, "Quantitative In-Cylinder Fluid Composition Measurements Using Broadband Spontaneous Raman Scattering," *SAE Paper*, No. 960828.
- (8) Crosley, P. R., 1989, "Semiquantitative Laser-Induced Fluorescence in Flames," *Combust. Flame* 78, pp. 153~167.
- (9) Hanson, R. K., Seitzman, J. M. and Paul, P. H., 1990, "Planar Laser-Fluorescence Imaging of Combustion Gases," *Appl. Phys.*, B50, pp. 441~454.
- (10) Baritaud, T. A. and Heinze, T. A., 1992, "Gasoline Distribution Measurements with PLIF in a SI Engine," *SAE Paper*, No. 922355.
- (11) Neij, H. and Alden, M., 1994, "Application of Two-Photon Laser-Induced Fluorescence for Visualization of Water Vapor in Combustion Environments," *Appl. Opt.*, Vol. 33, No. 27, pp. 6514~6523.
- (12) Engelhard, M., Jacob, W. and Moller, W., et al., 1995, "New Calibration Method for the Determination of the Absolute Density of CH Radicals through Laser Induced Fluorescence," *Appl. Opt.*, Vol. 34, No. 21, pp. 4542~4551.
- (13) Nakada, T., 1990, "Unburnt Gas Temperature Measurements Using Single Shot CARS in a Spark Ignition Engine," *International Symposium COMODIA 90*, pp. 393 ~ 398.
- (14) Lebel, M. and Cottreau, M. J., 1992, "Study of the Effect of Residual Gas Fraction on Combustion in a S. I. Engine Using Simultaneous CARS Measurements of Temperature and CO<sub>2</sub> Concentration," *SAE Paper*, No. 922388.
- (15) Daily, J. W., 1977, "Saturation Effects in Laser Induced Fluorescence Spectroscopy," *Appl. Opt.*, Vol. 16, pp. 568~571.
- (16) 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.*, Vol. 19, pp. 3295~3300.
- (17) Lucht, R. P., Sweeney, D. W. and Laurendeau, N. M., 1983, "Laser-Saturated Fluorescence Measurements of OH Concentrations in Flames," *Combust. Flame*, Vol. 50, pp. 189~205.
- (18) Fiechtner, G. J., King, G. B. and Laurendeau, N. M., 1995, "Rate-Equation Model for Quantitative Concentration Measurements in Flames with Picosecond Pump-Probe Absorption Spectroscopy," *Appl. Opt.*, Vol. 34, No. 6, pp. 1108~1116.
- (19) Andresen, P., Meijer, G. and Schluter, H., et al., 1990, "Fluorescence Imaging inside an Internal Combustion Engine Using Tunable Excimer Lasers," *Appl. Opt.*, Vol. 29, No. 16, pp. 2392~2404.
- (20) Massey, G. A. and Lemon, C. J., 1984, "Feasibility of Measuring Temperature and Density Fluctuations in Air Using Laser-Induced O<sub>2</sub> Fluorescence," *IEEE J. Quantum Electron*, QE -20, pp. 454~457.
- (21) Andresen, P., Bath, A. and Groger, W., et al., 1988, "Laser-Induced Fluorescence with Tunable Excimer Lasers as a Possible Method for Instantaneous Temperature Field Measurements at High Pressures : Checks with an Atmospheric Flame," *Appl. Opt.*, Vol. 27, No. 2, pp. 365~378.

- (22) Kim, G., Hitchcock, L. M. and Reck, G. P., et. al., 1989, "LIF from Predissociating States Using Tunable ArF Excimer Light," *Bull. Am. Phys. Soc.*, Vol. 34, pp. 1382~1382.
- (23) Kim, G., Hitchcock, L. M. and Rothe, E. W., et. al., 1991, "Identification and Imaging of Hot O<sub>2</sub>(v''=2,3, or 4) in Hydrogen Flames Using 193 nm-and 210nm-Range Light," *Appl. Phys.*, B53, pp. 180~186.
- (24) Kim, G., Hitchcock, L. M. and Siegler, F., et. al., 1993, "Planar Imaging of Rayleigh and Fluorescence Light from H<sub>2</sub>-Air Combustion Inside a Bomb Using Tunable 193nm Light," *Appl. Phys.*, B56, pp. 139~145.