

<논 문>

## 레이저유도 형광법을 이용한 화염내 OH 농도분포 계측

이병준\* · 길용석\*\* · 한재원\* · 정석호\*\*

(1995년 9월 27일 접수)

### Hydroxyl Radical Measurements in the Flame Using LIF

Byeong-Jun Lee, Yong Suhk Gil, Jae Won Hahn and Suk Ho Chung

**Key Words** : Laser Induced Fluorescence(레이저 유도 형광법), Laser Absorption Technique(흡수분광법), Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy(코히런트 반-스톡스 라만 분광법)

#### Abstract

Laser applied combustion diagnostic techniques-laser induced fluorescence(LIF) and coherent anti-Stokes Raman spectroscopy(CARS)-are demonstrated. The profiles of hydroxyl radical(OH) and temperature in the counterflow burner are measured and compared with the numerical results. OH radical is excited on the  $Q_1(6)$  line of the  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1, 0)$  band transition(281.1 nm) and LIF signal is measured at the the bands of (0, 0) and (1, 1) transition(306~326 nm). Absolute OH radical is obtained by using the laser absorption technique. The quenching effects are considered. Temperature is measured using broadband CARS system. Two dimensional OH radical profile is also obtained. The profiles of OH radical and temperature are found to agree well with those of numerical calculation.

#### 1. 서 론

최근 연소 분야의 최대 관심사인 청정 연소 기술과 고효율 연소 기관의 개발을 위해서는 연소 과정에 대한 정밀 분석과 이해가 필요하며, 이를 위해 연소기체의 속도, 온도 및 연소기체의 농도를 정확하게 측정할 수 있는 연소 진단 기술이 절대적으로 필요하다. 여러 가지 연소 진단을 위한 기술 중 기존의 접촉식 계측방법은 유동을 교란시키는 방법상의 문제점으로 인하여 레이저를 이용한 비접촉식 계측 기법이 급속히 발달되어 왔다.

레이저를 이용한 계측 방법<sup>(1)</sup>은 입자나 분자의 광산란(light scattering)을 이용한다. 이러한 광산란법은 크게 입사한 파장과 동일한 파장의 빛을 산란시키는 탄성 산란법과, 입사한 파장과 상이한 파장의 빛을 산란시키는 비탄성 산란법 및 산란광이 입사광에 비선형되는 비선형 광학 과정으로 대별할 수 있다. 탄성 산란법에는, 입자의 크기를 측정하거나 레이저 유속계에 응용되는 Mie 산란법과 두 기체의 혼합비나, 난류온도 측정에 응용되는 Rayleigh 산란법 등이 있다. 비탄성 산란법에는 Raman 산란, 레이저유도 형광법(laser induced fluorescence, LIF) 등이 있다. 비선형 광학과정으로는 온도 및 CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등의 주 화학종 계측이 가능한 코히런트 반-Stokes Raman

\*회원, 한국표준과학연구원 양자연구부 고온광계측실  
\*\*서울대학교 기계공학과

산란법(CARS)과, 라디칼의 계측 및 정량 분석이 가능한 축퇴 4광파 혼합법(degenerate four-wave mixing, DFWM) 등을 들 수 있다.

OH 라디칼은 거의 모든 화염과 관련된 중간 생성물로, 화염내의 다른 라디칼에 비하여 많이 존재하며, 서로 분리되는 많은 회전선(rotational line)을 가지고 있고, 고온에서의 에너지 준위, (2) 복사 전이, 소광 전이율(quenching transfer rate) (3)에 대한 정량화된 정보가 많이 존재하기 때문에 널리 연구되고 있다. 또한 OH 라디칼은 반응 면에서 불 때  $H+O_2 \rightarrow OH+O$ 와  $O+H_2 \rightarrow OH+H$ 의 반응으로 생성되어(4) 탄화수소계 연료분자로부터 H 원자를 떼어냄으로써 연료의 산화를 시작하는 역할을 한다. (5) 또한 일산화탄소의 주된 산화반응인  $OH+CO \rightarrow CO_2+H$  반응을 일으키며, 확장된 Zeldovich 메커니즘으로 알려진  $N+OH \rightarrow NO+H$  반응으로부터 공해물질인 NO의 생성에 직접 관여하고 매연 입자의 주된 산화제로 작용하므로(6,7) Khose-Hoinghaus의 review(8)에서와 같이 많은 연구가 이루어져 왔다.

이러한 OH나 H, O 등의 라디칼의 농도 측정은 기존의 장비나 방법으로는 불가능하고, 레이저를 이용한 레이저 흡수법(laser absorption technique), LIF법이나 DFWM에 의해서만 측정이 가능하다.

기저상태에 있는 분자들이 레이저광을 흡수하여 여기된 후 자발방출(spontaneous emission)하는 빛을 분석하는 LIF법은 OH, NO, CH, CN, NH, HCO 등의 라디칼 농도 계측 및 온도 계측을 한

다. 이러한 LIF법은 연소진단의 필수적인 도구로서 연소분야의 기초연구, 배기 오염물질의 측정, 평면 화염 버너, 난류 확산화염 연구, 매연 입자와 관련된 연구, 디젤엔진내의 분무화염에서의 OH 농도측정, 가솔린 엔진내의 혼합기 분포 측정 등에 응용되고 있다. (8)

본 연구의 목적은 이러한 레이저 응용 계측법을 대항류 유동장에서 형성된 화염에 적용하여 OH 라디칼의 농도 및 온도분포를 측정하고, 이를 상세 화학종을 고려한 수치해석 결과와 비교 검토하는데 있다.

## 2. LIF 이론

LIF를 이용하여 측정하고자 하는 OH 라디칼은 여러 가지 에너지 준위를 가지고 있으나(9) LIF 및 흡수, 발광분광법 등에 많이 이용되는 에너지 준위는 기저상태인  $X^2\Pi$ 와 첫번째 들뜬 상태인  $A^2\Sigma^+$ 이다. Fig. 1은 OH 라디칼의 여러 가지 에너지 준위와 이들 에너지 준위 사이에서의 천이가 일어날 때 발생되는 광의 파장을 나타낸다.  $X^2\Pi$ 에서 레이저광을 흡수하여  $A^2\Sigma^+$ 로 여기된 분자는 에너지 전이와 충돌 소광 등에 의하여 주위의 다른 여러 회전 진동 에너지 레벨로 전이한 후, 두 에너지 준위 사이에서의 천이에 대한 선택법칙(전체 각운동량의 차이가 0,  $\pm 1$ )을 만족하는  $X^2\Pi$ 의 상태로 천이하면서 자발방출을 일으킨다. 이때 발생된 광을 측정하여 기저상태의 분자수를 추정하는 방법이 LIF법이다. 이러한 LIF를 설명하는 모델은 여러

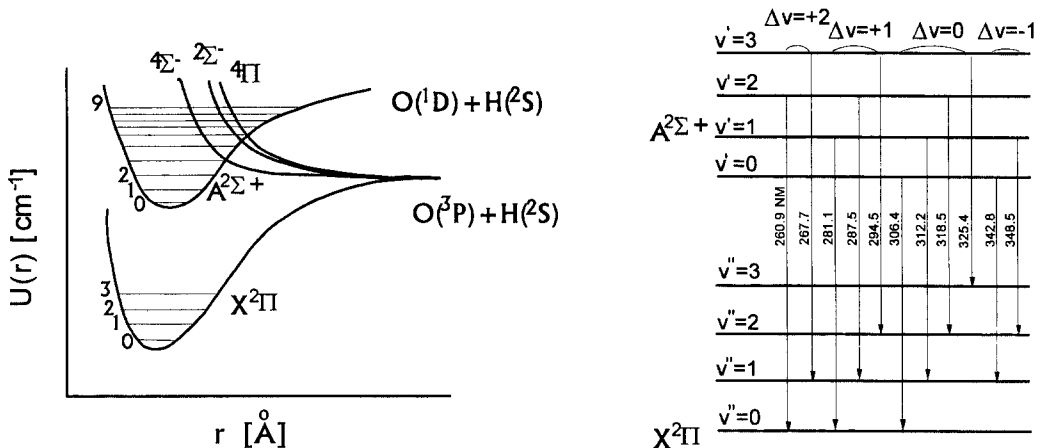


Fig. 1 OH energy level diagram and vibrational transition lines between  $A^2\Sigma^+$  and  $X^2\Pi$  transition [9]

가지가 있으나 본고에서는 레이저에 의하여 여기된 분자가 주위의 다른 에너지 레벨로 전이됨이 없이 원래의 기저 에너지 레벨로만 천이가 일어난다고 가정하는 가장 간단한 모델인 2에너지 모델의 결과를 이용하였다. 자세한 유도는 참고문헌[1], [10]에 잘 나와 있으므로 생략하고, 2에너지 준위 모델의 결과만을 기술하면 다음과 같다.

LIF 신호의 세기( $F$ )는, 여기된 분자수( $N_2$ ), 레이저광의 흡수 및 유도방출과 관련된 Einstein  $B$  계수( $B_{12}$ ,  $B_{21}$ ) 및 자발방출과 관련된 Einstein  $A$  계수( $A_{21}$ )에 비례하고, 정량적으로는 다음과 같다.

$$F = h\nu N_2 A_{21} \frac{\Omega}{4\pi} I A^* \sim N_1^{\circ} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{A_{21}}{1 + I_v^{sat}/I_v} \quad (1)$$

여기서,  $h$ 는 Planck 상수,  $\nu$ 는 방출되는 LIF의 진동수,  $\Omega$ 는 수광부의 입체각(solid angle),  $A^*$ 는 레이저광의 초점 단면적,  $l$ 은 수광부가 레이저광을 받는 부분의 길이를 나타내고,  $N_1^{\circ}$ 는 기저상태의 분자수,  $I_v$ 는 입사 레이저의 강도를 나타낸다.  $I_v^{sat}$ 는 Einstein 계수와 에너지 소광률( $Q$ ) 및 광속( $c$ )과 관련된 포화여기 강도로서 다음과 같다.

$$I_v^{sat} = \frac{(A_{21} + Q_{21})}{B_{12} + B_{21}} c \quad (2)$$

만약 여기 레이저의 강도가 작다면 ( $I_v \ll I_v^{sat}$ ) 다음과 같다.

$$F \sim N_1^{\circ} \frac{B_{12} I_v}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (3)$$

이 경우 LIF 신호의 크기는 입사 레이저 강도에 비례하는 선형영역(linear fluorescence regime)이 된다. 이때의 LIF 신호는 소광률에 따라  $A_{21}/(A_{21} + Q_{21})$  만큼 감소하게 된다. 즉, 소광률이 LIF 신호의 감소를 초래한다. 위 식을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$N_1^{\circ} \sim (F/I_v) \frac{B_{12} + B_{21}}{B_{12}} \cdot \frac{A_{21} + Q_{21}}{A_{21}} \quad (4)$$

따라서 선형 영역에서는, 구하고자하는 초기의 분자수( $N_1^{\circ}$ )가  $F/I_v$ 에 비례하는 값으로 나타나게 된다.

레이저의 강도가 증가하여  $I_v \gg I_v^{sat}$ 가 되면 식(1)은 다음과 같다.

$$F \sim N_1^{\circ} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} \quad (5)$$

이 경우 레이저의 흡수와 유도 방출이 지배적인 에너지 전달 메커니즘으로 작용하기 때문에, LIF 신호는 소광률이나 레이저 강도에 무관하게 나타나는 포화 형광(saturated fluorescence)이다. 그러나 초점이 맺혀진 레이저광 전체가 공간적으로 포화상태가 되거나, 레이저 펄스 전 시간동안 포화상태를 이루는 것은 어렵기 때문에 이 부분에 대한 모델링이 필요하다.

선형 LIF에서의 소광률에 대한 고려 및 모델링으로는 시간 분해법, 소광 감소율의 측정법, 소광률의 계산법 및 소광률의 가정법 등이 있으며, 에너지 소광률에 대한 고려를 피할 수 있는 방법으로는 선행리 레이저유도 형광법<sup>(10)</sup>(laser induced predissociation fluorescence, LIPF)이 있다. LIPF법은 원자나 분자의 여기 상태와 curve crossing을 일으키는 다른 repulsive state가 존재하는 경우에 적용이 가능하고, 이 경우 여기된 원자나 분자는 선행리율이 소광률보다 크기 때문에, 소광률보다는 선행리에 의한 에너지의 전환이 먼저 일어나므로, 소광률을 고려해 주지 않아도 된다.

소광률의 계산은 다음 식을 이용한다.

$$Q = \sum n_i \sigma_i v_i \quad (6)$$

여기서  $n_i$ 는 비활성화시키는 화학종의 수밀도,  $\sigma_i$ 는 비활성화에 대한 단면적,  $v_i$ 는  $i$  화학종과 라디칼의 상대속도를 나타낸다. 이 경우 충돌 단면적의 온도 및 회전 준위에 대한 의존성을 고려해주어야 한다.

소광의 가정법은 어떤 한 점에서의 레이저 흡수 분광법에 의한 절대 농도를 알고, 다른 점에서의 농도는 LIF 신호와 농도의 선형적인 관계식으로부터 구하는 방법이다. 이 경우 소광률은, 소광률이 화염조건에 따라 많이 변하지 않는다<sup>(11)</sup>는 가정을 도입하거나 소광률을 계산하여 고려하게 된다. 이러한 흡수 분광법에 의한 LIF 신호의 보정은 선형 LIF법에서 많이 사용되므로 이에 대해 설명하면 다음과 같다.

## 2.1 레이저 흡수분광법(laser absorption spectroscopy)<sup>(12,13)</sup>

파수(wavelength)가  $\nu$ 이고, 레이저 강도가  $I_v^{\circ}$ 인 레이저가 길이  $L$ 인 흡수 기체를 통과할 때의 레이저 강도  $I_v$ 는

$$\frac{I_v}{I_v^{\circ}} = \exp(-\alpha_v L) \quad (7)$$

여기서,  $\alpha_\nu$ 는 파수  $\nu$ 에서 흡수기체의 흡수계수 (absorption coefficient)로서  $\alpha_\nu L \ll 1$ 이면 위 식으로부터

$$\alpha_\nu = \frac{1}{L} \left( 1 - \frac{I_\nu}{I_\nu^0} \right) \quad (8)$$

회전양자수 (rotational quantum number)  $J'$ 과  $J''$  사이에서 일어나는 단일 회전선에서 oscillator strength  $f_{J'J''}$ 와 선적분된 흡수계수는 다음과 같은 관계가 있다.

$$f_{J'J''} = (mc^2 / \pi \epsilon^2 N_{J''}) \int_{\nu} \alpha_\nu d\nu \quad (9)$$

여기서  $m$ 과  $\epsilon$ 은 전하의 질량과 전하량을 나타내고,  $N_{J''}$ 은 기저상태중  $J''$  회전준위에 있는 흡수기체의 밀도를 나타낸다. OH의 경우, 이러한 oscillator strength는 회전이 없는 분자의 band oscillator strength  $f_{\nu\nu''}$ <sup>(13)</sup>와 다음의 관계가 있다.

$$f_{J'J''} = (f_{\nu\nu''}/4) (S_{J'J''}/(2J''+1)) T_{J'J''} \quad (10)$$

여기서  $S_{J'J''}$ 은 이론적인 회전라인의 강도이고,  $T_{J'J''}$ 은 회전-진동 보정계수이다.

기저상태의  $J''$  회전준위에 있는 입자의 수  $N_{J''}$ 은 기저상태의 총 입자수  $N$ 과 다음의 관계가 있다.

$$N_{J''} = \frac{N(2J''+1)}{Q_{vib}Q_{rot}} \exp(-E_{J''}/kT) \quad (11)$$

여기서  $Q_{vib}$ 는 vibrational partition function,  $Q_{rot}$ 는 rotational partition function,  $E_{J''}$ 은 기저상태의  $J''$  회전준위의 에너지,  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $T$ 는 온도를 나타낸다. 위 식을 정리하면 다음과 같다.

$$N = \frac{4Q_{vib}Q_{rot}}{f_{\nu\nu''}S_{J'J''}T_{J'J''}} \cdot \exp(E_{J''}/kT) * (mc^2 / \pi \epsilon^2) \int_{\nu} \alpha_\nu d\nu \quad (12)$$

흡수 분광법은 그 방법상 선적분을 하게되므로 선적분을 수행하는 광로상의 조건이 거의 일정한 종류 평면 화염 후류의 농도계측에 이용된다.

LIF 측정의 정확도에 미치는 요인으로는 레이저 에너지의 분광 분포, 편광, 레이저광의 형상, 수광부특성, 관련된 상수의 정확도 및 소광 등이다.

### 3. 실험 장치 및 방법

실험에 사용한 버너는 대향류 버너<sup>(14,15)</sup>로써, 노

즐 출구에서 균일한 유동장을 얻기 위하여 단면적 비가 80 : 1인 직경 14.2 mm의 수축 노즐 두 개를 14.5 mm 간격으로 상하 대칭으로 마주보게 위치시켜 대향류를 형성시켰다. 노즐 주위에는 직경 16 mm의 동축 노즐을 장치하여 그 틈새로 질소를 분출시켜 외부 공기의 영향을 차단하였으며 노즐 주위에 냉각수관을 두어 과열을 방지하였다. 이러한 대향류 버너에서 얻어지는 화염은 상하 노즐에서의 속도와 농도에 따라 화염이 하나에서 세 개까지 형성된다. 형성된 화염이 평면화염이고, 유동장에 대한 상사해가 존재하므로 이론적·수치적 접근이 용이하여 화염의 상호 작용 연구<sup>(16)</sup>에 널리 이용된다.

레이저유도 형광법을 이용한 화염중의 OH 농도 측정 및 2차원 화염형상 촬영 및 OH 농도분포 측정을 위한 실험장치는 크게 자외선 레이저 생성부, 수광부, 2차원 영상촬영부 및 버너로 구성되어 있다 (Fig. 2 참조).

자외선 레이저 생성부는 7~8 ns 펄스 폭, 0.05 cm<sup>-1</sup>의 선 폭을 가진 Q-스위치된 Nd : YAG 레이저 (Quentel, 660-10)와 색소 레이저 (Lumonics Hyper Dye SLM) 및 KDP 결정에 의한 주파수 배가기 (Lumonics Hyper Trak 1000)로 구성되어 있다. 색소 레이저는 메탄올에 R590 (2×10<sup>-4</sup> 몰 농도)을 용해시킨 염료를 사용하는 공진기와 R590 (BF<sub>4</sub>) (1×10<sup>-4</sup> 몰 농도) 색소를 사용하는 2단 증폭기로 구성되어 있다. Nd : YAG 레이저의 2차 고조파인 532 nm의 파장 (75 mJ/pulse)이 색소 레이저의 공진기에 의해 파장선택이 된 후 증폭기에 의해 증폭된 후 (553~570 nm, 16 mJ/pulse) 주파수 배가기에 의하여 277.5~285 nm의 자외선 레이저를 생성한다.

발생된 레이저는 초점거리 200 mm의 렌즈를 사용하여 버너의 중심축에 집광시켜 LIF 신호를 발생시킨다. 이때 발생된 LIF 신호는 초점거리 125 mm인 직경 50.4 mm의 렌즈로 수광부인, 0.1 nm 분해능 (@20 μm 슬릿),  $f/3.9$ , 1200 groove/mm의 단색기 (monochromator, CVI DK240)의 입사 슬릿에 물체와 상의 크기가 동일하게 맺히도록 하였다. 단색기에서 파장 선택된 LIF 신호는 출구에 설치된 광증배관에 의해 전류로 변환되고, 이 변환된 전류는 전류-전압 변환기에 의하여 전압으로 변환되어 BOXCAR에서 A/D 변환을 하여 개인용 컴퓨터로 신호를 처리하였다.

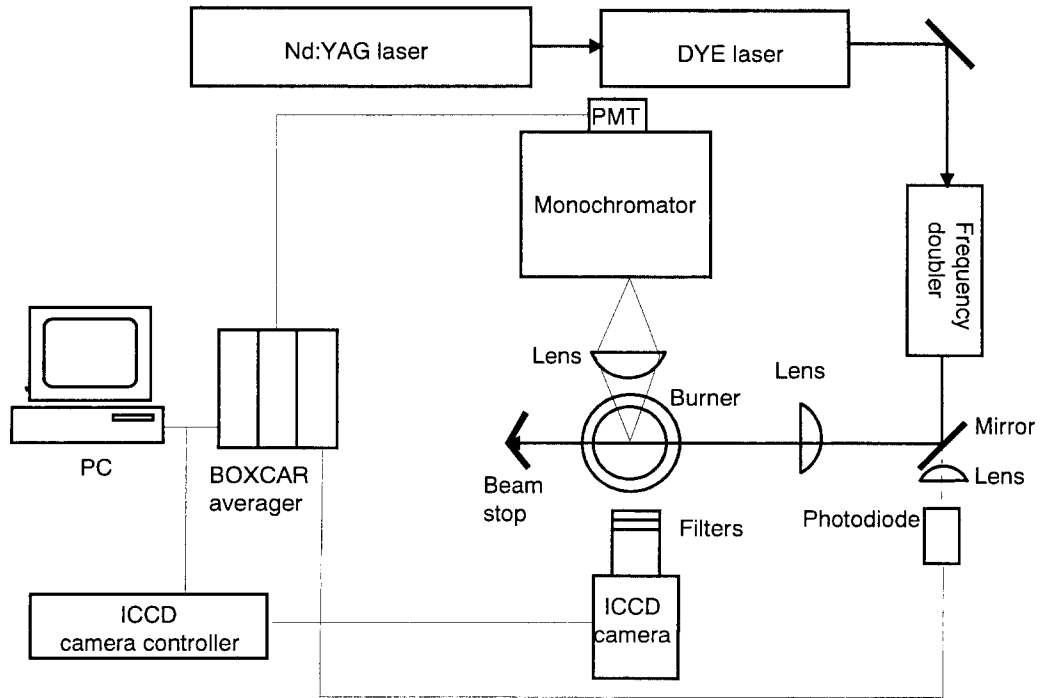


Fig. 2 Schematics of the experimental setup

레이저 출력의 측정과 매 순간 출력변동의 보정을 위하여, 실험 광로중에 설치된 45°거울에서 반사하지 못하고 투과되는 광(약 1%)을 초점거리 100 mm의 렌즈로 광 다이오드에 집광시켜 빛을 전기 신호로 변환한 후 BOXCAR 평균기로 처리하였다. BOXCAR의 gate는 이론적으로 LIF 신호가 발생하는 시간인 레이저 펄스의 발생 기간(7~8 ns)이어야하나, 광증배관(Hamamatsu R955)에 설치된 전류-전압 변환기 및 광 다이오드 회로의 시간상수가 길어서( $O(10 \mu\text{s})$ ) 600 ns로 하였다.

단색기 슬릿의 방향이 레이저광과 평행하므로 단색기의 입사 슬릿 폭 중 2 mm의 틈새 안으로만 LIF 신호가 들어가도록 외부에 폭 2 mm의 슬릿을 더 설치하였다.

2차원 화염의 영상처리와 OH 라디칼의 2차원적 분포를 알아보기 위하여, 576×384 화소, 1~100 count/photoelectron, 500 kHz 12 bit와 150 kHz 16 bit의 이중 A/D 변환기를 장착한 2차원 ICCD 카메라(Princeton Instrument, ICCD-576)와 이의 구동기인 ST 138을 사용하였다.

실험은 상부 노즐 유속이 80.2 cm/s, 메탄 몰 농도 0.072, 하부 노즐 유속 80.0 cm/s, 메탄 몰 농

도 0.073인 조건에서 형성된 평면화염에서 LIF 및 CARS를 사용하여 OH 농도 분포 및 온도 측정을 수행하였다.

#### 4. LIF 결과 및 검토

Fig. 3은 본 실험 조건에서 형성된 화염을 ICCD 카메라로 촬영한 결과를 나타낸다. ICCD 카메라는 그 특성상 화염의 강도를 측정하게 되므로, 촬영된 결과는 자발광의 강도 변화를 나타낸다. 검정색에서 흰색으로 갈수록 화염 강도가 강함을 나타낸다.

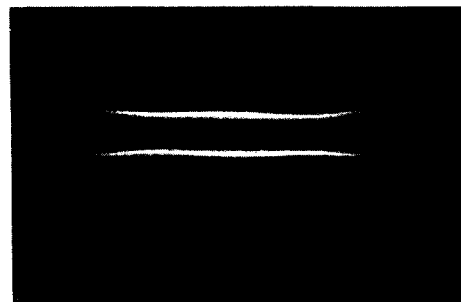
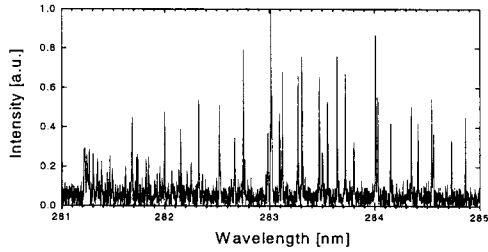
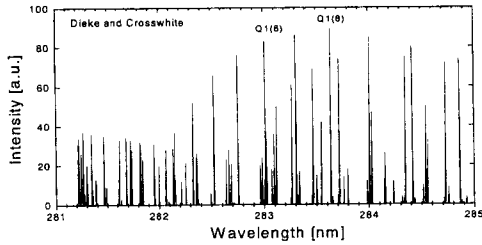


Fig. 3 Flame shapes taken by the ICCD camera



(a) (1, 0) band excitation spectrum



(b) results of G. H. Dieke and H. M. Crosswhite[2]

Fig. 4 OH spectrum

상하 화염 두 화염이 평면화염으로 존재하며 양 화염 사이에서는 자발광의 강도가 화염에 비하여 무시할 수 있음을 볼 수 있다.

Fig. 4는 수광부 단색기의 중심 파장을 313.6 nm에 위치시키고 입사 슬릿 및 출사 슬릿을 1000  $\mu\text{m}$ 에 고정하고 색소 레이저로 발생되는 레이저의 파장을 281~285 nm로 변화시키는 경우에 대한 광증배관 신호의 변화를 나타낸다. 즉 OH 라디칼의 바닥 상태( $X_2\Pi$ )중 회전 띠가 0에서, 여기 상태( $A^2\Sigma^+$ )중 회전 띠가 1인  $-(1, 0)$  밴드- 여기 스펙트럼 주사 결과를 나타낸다. 이때 나타나는 봉우리들이, OH 라디칼에 의하여  $(1, 0)$ 으로의 천이가 가능한 에너지인 입사 레이저광을 흡수하여 여기되었다가 충돌이나 소광률에 의해 회전 및 진동 에너지의 전이가 일어난 후 자발방출하면서 313.6 nm 근처의 빛을 내는 것으로, LIF 신호이다. 이러한 봉우리들 각각의 라인 위치와 명칭은 Dieke와 Crosswhite의 OH 흡수 스펙트럼<sup>[2]</sup>과 비교함으로써 알 수 있다. 3000 K에서의 Dieke와 Crosswhite의 예측치(Fig. 4(b))와 서로 일치하는 여기 파장에서 피크가 나타남을 볼 수 있다. 봉우리의 크기는 OH 농도와 온도의 함수이므로, 본 실험결과와 Dieke와 Crosswhite의 예측치가 서로 정확하게 일치하지는 않는다. 신호대 잡음비가 큰 LIF 신호의

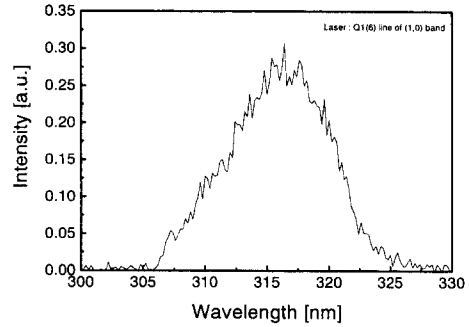


Fig. 5 OH fluorescence scan. (laser : Q1(6) line of (1, 0) band, monochromator : entrance slit : 0.15 mm, exit slit : 2.0 mm)

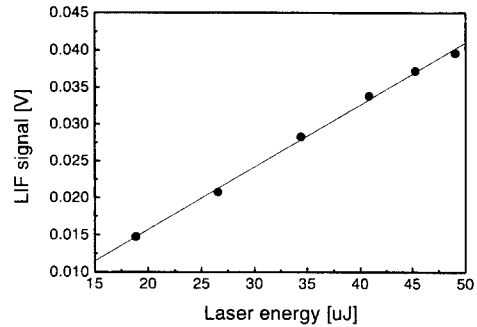


Fig. 6 Laser power versus LIF signal. Represents the linear fluorescence regime

발생을 위하여는 여기 레이저 파장의 동조에 세심한 주의를 요한다. 농도의 계측을 위하여는 선택된 라인의 온도 의존성이 적어야 하고, 이웃한 라인과는 충분히 분리가 되어야 하므로, 이러한 조건을 만족하는  $Q_1(6)$  라인(283.01 nm) 및  $Q_1(8)$  라인(283.64 nm)을 본 실험에서는 채택하였다.

여기 스펙트럼 주사 결과 결정된  $Q_1(6)$  라인에 색소 레이저 파장을 고정하고 수광부인 단색기(입사 슬릿 150  $\mu\text{m}$ , 출사 슬릿 2000  $\mu\text{m}$ )의 파장을 300~330 nm로 변화시키는 형광 스펙트럼 주사시에 나타나는 광증배관 신호의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.  $(0, 0)$  띠(306~314 nm)와  $(1, 1)$  띠(312~326 nm)에 해당되는 파장이 서로 겹쳐 있음을 볼 수 있다. 이는 LIF 신호의 검출을 위하여는 신호대 잡음비가 어느 정도 이상이 되어야 하므로 단색기의 입사 및 출사 슬릿을 본 실험 조건보다 감소시키지 못한 것에 기인한다. 각 라인의 구분이 불가능하므로 형광 스펙트럼 주사에 의한 화염의

**Table 1** Lines and properties used for the absorption technique.

Line	Wavelength [nm]	Rotational energy [cm <sup>-1</sup> ]	Rotational line strength	Vibration-rotation correction
R <sub>1</sub> (9)	306.445	1650.74	35.3	0.922
R <sub>1</sub> (6)	306.584	767.45	22.7	0.957
R <sub>1</sub> (5)	306.686	543.54	18.4	0.967
R <sub>1</sub> (4)	306.813	355.09	14.2	0.976
R <sub>2</sub> (10)	306.855	2054.26	37.0	0.922
R <sub>2</sub> (9)	306.866	1693.15	32.9	0.935
R <sub>2</sub> (7)	307.006	1077.8	24.8	0.957

온도 계측은 불가능하다. 따라서 LIF를 이용한 OH 농도의 계측을 위하여 단색기를 광증배관의 신호가 최대가 되는 315.4 nm에 고정하였다. 즉, 실험은  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 의 Q<sub>1</sub>(6) 라인으로 여기된 OH 형광 스펙트럼을 319 nm에 고정한 단색기(입사 슬릿 150 μm, 출사 슬릿 2000 μm)에 의하여 (0, 0) 밴드 및 (1, 1) 밴드의 영역 측정으로 수행하였다.

Fig. 6은 일정한 버너의 위치에서 Nd:YAG 레이저의 출력을 약 20 μJ에서 50 μJ까지 변화시키면서 발생하는 LIF 신호의 크기 변화를 나타낸다. 각 점은 100개 데이터의 평균을 나타낸다. LIF 신호가 레이저 출력과 선형적인 관계가 있음을 볼 수 있다. 선형 형광 영역이면 식 (4)와 같이 일정한  $N_i^0$ 에서 레이저 출력과 형광신호가 선형 관계를 나타내게 되므로, 본 실험이 포화 형광신호 범위가 아니라 선형 형광신호 범위임을 알 수 있다. LIF 실험은 레이저 출력 에너지가 약 30 μJ 근처에서 수행하였다.

실험 결과로부터 정량적인 OH 분포를 구하기 위하여 레이저 흡수 분광 실험을 수행하였다. 흡수 분광은 레이저를 (0, 0) 띠의 R 가지 영역에서 수행하였으며, 이때 사용한 각 선들의 명칭과 파장 및 관련된 수치값을 Table 1에 나타내었다. 하부 노즐로부터 7 mm 지점에서의 R<sub>1</sub>(9) 선에 대한 흡수 분광법의 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 세로 축인 투과율로부터 식 (8)을 사용하여 각 파장에서의 흡수 계수를 구하고 이를 적분하고 식 (12)를 사용하여 이 지점에 대한 R<sub>1</sub>(9) 선에서의 OH 몰분율을 구하면 0.0030이 된다. 각각의 선들로부터

구한 OH 농도를 평균하여 이 지점에 대한 농도값으로 취하였다. 계산에서 필요한 레이저광의 흡수 길이는 LIF의 2차원 영상으로부터 구하였으며, partition function은 Dieke와 Crosswhite<sup>(2)</sup> 회전 및 진동 에너지 준위값으로부터 구하였다.

레이저 흡수 분광법으로 구한 한 지점의 절대 OH 농도값으로부터 다른 지점에서의 OH 농도값은 LIF 신호에 소광률을 고려하여 구하였다.

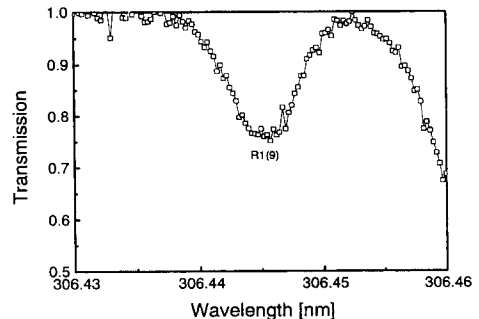
일반적으로 소광률( $O(10^8 \text{ s}^{-1})$ )이 Einstein 계수( $O(10^6 \text{ s}^{-1})$ )보다 크므로 식 (3)은

$$F = \epsilon I N_0 A / (A + Q) \approx \epsilon I N_0 A / Q \quad (13)$$

보정을 수행한 지점에서의 값을 상첨자 \*로 표시하여  $\epsilon$ 을 구하면

$$\epsilon^* = \frac{F^*}{I^*} \frac{Q^*}{N_0^*} \quad (14)$$

따라서 임의의 지점에서 OH 분자의 개수는

**Fig. 7** Absorption spectrum (R<sub>1</sub>(9) line of (1, 0) band)

**Table 2** Fitting constants for quenching cross sections given by Eq. (16).

	$A_1$	$A_2$	$A_3$
H <sub>2</sub> O	12.0	61.0	34.0
O <sub>2</sub>	2.52	16.4	4.05
H <sub>2</sub>	1.15	8.38	2.55
N <sub>2</sub>	0.15	0.58	3.5
CO	3.63	26.2	22.9
CO <sub>2</sub>	4.96	27.7	41.0
CH <sub>4</sub>	4.88	37.1	-9.39

$$N_0 = \frac{F/I}{F^*/I^*} \frac{Q}{Q^*} N_0^* \quad (15)$$

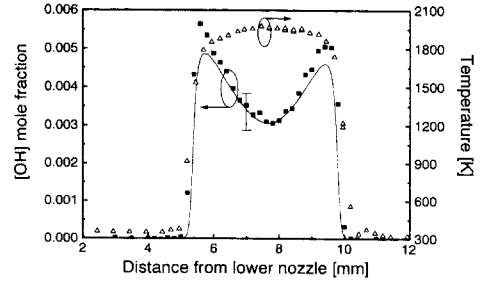
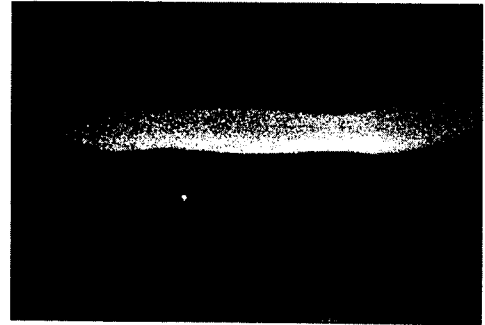
여기서 소광률에 대한 보정은 식 (6)을 사용하였으며, 식 (6)에서 온도변화에 따른 소광률의 보정은 Garland와 Crosley의 자료<sup>(3)</sup>를 다음 식으로 곡선 맞춤하여 수행하였다. (Table 2 참조)

$$\sigma_i = A_1 + A_2 \exp(-T/1000) + A_3 \exp(-2T/1000) \quad (16)$$

소광률의 보정 및 실험 결과와의 비교를 위하여 수치해석을 수행하였다. 수치해석은 41개의 반응단계와 18개의 화학종을 고려한 Peters 단축 메커니즘을<sup>(16)</sup> 사용하고, 물성치와 전달계수는 CHEMKIN과 TRANSPORT Package를 이용한 수치해석을 수행하였다.

Fig. 8은 본 실험조건에서 형성된 대칭 화염에 대해 LIF로부터 얻은 OH 라디칼의 분포와 광대역 CARS 실험으로부터 구한 온도 분포 및 수치해석 결과를 나타낸다. 여기에서 I는 레이저 흡수 분광법 실험을 수행한 위치와, 이때 사용된 각 선들로부터 구한 절대 OH 농도의 변화 범위를 나타낸다. 실험으로 구한 OH 농도와 수치해석과 잘 일치함을 볼 수 있다. CARS로 측정한 온도 결과와 수치해석 결과도 매우 근사함을 볼 수 있다.

초점거리 5 cm의 평면-오목 실린더형 렌즈와 초점거리 50 cm의 평면-볼록 렌즈를 사용하여, Q<sub>1</sub>(8)의 레이저 광선을 평면광으로 만든 후, OH 라디칼의 2차원 분포를 측정하였다. 2차원 LIF의 수광부인 ICCD 카메라의 전면에는 WG305와 UG 11 필터를 부착하여 305~340 nm 근처의 빛 만들 수

**Fig. 8** The profiles of the temperature and OH radical along the centerline (symbol : experiment, line : calculation, I : variation of OH mole fraction in the calibration using absorption technique)**Fig. 9** Two dimensional OH radical profiles

광하도록 하였다. 신호 대 잡음 비를 증가시키기 위하여 32번의 신호를 적분하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이러한 정성적인 분포로부터, 레이저 강도의 공간적인 분포와 수광부 각 소자의 효율을 고려하면 정량적인 OH 라디칼의 분포를 구할 수 있으나, 본 실험에서는 자외선 레이저 광의 공간 분포를 동시에 측정하지 못하였으므로, 정성적인 분포만을 살펴보기로 한다. 레이저의 파장이 Q<sub>1</sub>(8) 선에 동기되지 않은 경우 필터를 통과한 자발광의 강도와 주위 배경 신호와의 비는 1600 : 1588이고, 레이저가 Q<sub>1</sub>(8) 선에 동기된 경우 OH 신호와 주위 배경 신호와의 비는 8 : 1이었다. OH 라디칼의 분포는 자발광의 분포(Fig. 2 참조)와는 상이하게 양 화염 사이에서도 상당량 존재함을 볼 수 있다. 이는 중심축을 따라 점 측정을 수행하여 정량화한 결과인 Fig. 8과 일치한다. 측방향으로의 농도변화는 전술한 바와 같이 레이저 광의 공간분포와 수광부소자의 효율을 고려하지 못하였으므로 Fig. 8과의 절대값을 직접 비교할 수 없



으나 OH 라디칼의 공간 분포에 대한 정성적인 정보를 한 눈에 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

대향류 예혼합 화염에서 형성되는 화염에서 LIF 법을 사용하여 OH 라디칼의 농도 분포를 측정하고, CARS를 사용하여 온도 분포를 측정하여 수치 해석과 비교하였다.

$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1, 0)$  밴드의  $Q_1(6)$  라인으로 얻어진 OH 형광 스펙트럼을 319 nm에 고정된 단색기(입사 슬릿 150  $\mu\text{m}$ , 출사 슬릿 2000  $\mu\text{m}$ )에 의하여 (0, 0) 밴드 및 (1, 1) 밴드의 영역 측정으로 LIF 실험을 수행하였으며,  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0, 0)$  띠의 R 가지에서의 흡수 분광법을 이용하여 OH 농도의 절대값을 측정하여 LIF 실험 결과를 정량화하였다. 상세 화학반응을 이용한 수치해석 결과와 일치하는 OH 농도 분포 및 온도분포를 얻었다.

중심축을 따라 측정된 OH 농도 결과와 유사한 OH 라디칼의 2차원 분포를 얻었다.

#### 후 기

본 연구는 과기처 출연연 연구개발과제 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- (1) Eckbreth, A. C., 1988, "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species," Acbacus, pp. 301~361.
- (2) Dieke, G. H. and Crosswhite, H. M., 1962, "The Ultraviolet Band of OH Fundamental Data," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 2, pp. 97~199.
- (3) Garland, N. L. and Crosley, D. R., 1986, "On the Collisional Quenching of Electronically Excited OH, NH and CH in Flames," *21th Sympo. (Int'l) on Combustion*, pp. 1693~1702.
- (4) Tsatsaronis, G., 1978, "Prediction of Propagating Laminar Flames in Methane, Oxygen, Nitrogen Mixtures," *Combust. Flame*, Vol. 33, pp. 217~239.
- (5) Gaydon, A. G., 1974, "The Spectroscopy of Flames," 2nd ed., Chapman and Hall, London.
- (6) Puri, R., Moser, M., Santoro, R. J. and Smyth, C. K., 1992, "Laser-Induced Fluorescence Measurements of OH Concentration in the Oxidation Region of Laminar Hydrocarbon Diffusion Flames," *24th Sympo. (Int'l) on Combustion*, pp. 1015~1022.
- (7) Smyth, K. C., Tjossen, P. H., Hamins, A. and Miller, J. H., 1990, "Concentration Measurements of OH and Equilibrium Analysis in a Laminar Methane-Air Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 79, pp. 366~380.
- (8) Kohse-Hoinghaus, K., 1994, "Laser Techniques for the Quantitative Detection of Reactive Intermediates in Combustion Systems," *Prog. Energy Combust. Sci.* Vol. 20, pp. 203~297.
- (9) Suchad, S. N., 1975, "Heteronuclear Diatomic Molecules," *Spectroscopic Data Vol. 1* IFI/Plenum, New York.
- (10) 한재원, 편집자, 1994, "레이저 응용연소진단 기술," 산업응용광계측연구회, pp. 115~168.
- (11) Anderson, W. R., Decker, L. J. and Kotlar, A. J. 1982, "Temperature Profile of a Stoichiometric  $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$  Flame from Laser Excited Fluorescence Measurements on OH," *Combust. Flame*, Vol. 48, pp. 179~190.
- (12) Bechtel, J. H. and Teets, R. E., 1979, "Hydroxyl and Its Concentration in Methane-Air Flames," *Applied Optics*, Vol. 18, pp. 4138~4151.
- (13) Rouse, P. E. and Engleman, R., 1973, "Oscillator Strengths from Line Absorption in a High Temperature Furnace-I. the (0, 0) and (1, 1) Bands of The  $A_2$  Transition in OH and OD," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 13, pp. 1503~1521.
- (14) 강재훈, 이병준, 정석호, 1993, "대향류 예혼합화염의 농도장 및 속도장에 관한 실험적 연구" 대한기계학회 논문집, 제17권, 제11호, pp. 2850~2856.
- (15) 강경태, 정석호, 한재원, 박승남, 1995, "메탄/공기 예혼합화염에서 CARS를 이용한 CO농도 및 온도측정과 수치해석 결과의 비교," 대한기계학회 논문집, 제19권, 제5호, pp. 1333~1339.

- (16) Lee, S. D. and Chung, S. H., 1994, "On the Structure and Extinction of Interacting Lean Methane/Air Premixed Flames," *Combust. Flame* Vol. 98, pp. 80~92.
- (17) Peters, N. and Rogg, B., (Eds.), 1993, "Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems," Lecture Notes in Physics Series m15, Springer-Verlag, Berlin.