

유체온도 변화에 따른 Raman 산란 특성

안정수* · 양선규** · 천세영** · 정문기** · 최영돈***
(1998년 11월 26일 접수)

Raman Scattering Characteristics with Varying Liquid Water Temperature

Jeongsoo An, Sunkyu Yang, Seyoung Chun, Moonki Chung and Youngdon Choi

Key Words: Raman Scattering(Raman 산란), Non-Intrusive Optic Technique(비접촉식 광학기술), FFT Filter(FFT 여과기), Polymer(중합체), Monomer(단량체)

Abstract

This paper presents Raman scattering of liquid water to obtain the characteristics with variation of temperature. Very clear Stokes-Raman signals were observed, which shows H-O vibration stretching and H-O-H vibration bending. The obtained spectrum were processed by FFT filter to extract the noise and base. The spectral shape of the H-O stretching provided a various sensitive signature which allowed temperature to be determined by a curve-fitting technique. Those are Maximum Intensity, Maximum Wave Length, FWHM(Full Width at Half Maximum), PMCR(Polymer Monomer Concentration Ratio) and TSIR(Temperature Sensitive Intensity Ratio). TSIR method shows the highest accuracy of 0.1°C in mean error and 0.32°C in maximum error.

기호설명

- Cts : CCD 카메라 카운트(counts)
- H : 엔탈피
- I : 스펙트럼 강도
- R : 입반기체상수
- T : 온도
- λ : 파장

1. 서론

Raman 산란을 이용한 유체온도 측정기술은 최근 들어 Laser광학을 이용한 열유체 측정기술의 발전과 더불어 점차 활발하게 개발되고 있는 첨단측정기술의 한 부분이다. 유체의 온도를 측정하는 전통적인 방법은 열전쌍(thermocouple)을 이용하는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 유체에 측정 기기를 삽입하여야 하므로 유체에 방해(disturbance)를 주게 되어 구조적 오차(systemic

error)가 생기게 되며 국부적으로 미세하게 변화하는 영역에서는 충분한 분해능(resolution)을 갖기가 어렵다. 이에 비해 Laser를 이용한 광학적인 측정기술은 유체에 측정기기를 삽입하지 않고 비접촉(non-intrusive)식으로 유체의 열유체적 특성을 측정할 수 있는 기술로서 충분히 높은 분해능(resolution)을 유지할 수 있으므로 국부적으로 미세하게 변화하는 영역에 대해서 측정이 가능하다.⁽¹⁾

현재 Raman 산란을 이용한 기술은 주로 연소 유동측정이나 분자구조 특성연구분야 등 기체상(gas phase)과 고체상(solid phase)에 활발하게 활용되어져 왔다. 그러나 액체인 경우는 기체인 경우와 달리 분자결합의 조밀성에 의해 신호강도가 훨씬 크지만 분자결합상태가 주변 분자의 영향을 받아 Raman 산란의 스펙트럼에 단일 극대(single peak)가 존재하지 않고 넓은 대역(band)에서 나타나게 되어 해석이 난해하게 된다.⁽²⁾ 따라서 Raman 산란을 액체상에 적용한 예는 극히 드물고 적용기술도 아직까지 정립되지 않고 있다.⁽³⁾

이에 본 연구에서는 Raman 산란을 이용한 유

* 회원, 고려대학교 대학원 기계공학과

** 회원, 한국원자력연구소

*** 회원, 고려대학교 기계공학과

체온도측정기술을 개발하고자 한다. 유체의 온도에 따라 변화하는 Raman 산란 스펙트럼의 특성과 형상의 변화를 여러 인자(factor)들로 표현하여 이들을 비교, 분석함으로써 온도측정기술을 정립하려 한다. 이와 아울러 CCD 카메라에서 받아들인 신호에서 noise와 배경(base)의 영향을 제거하여 온도측정의 정확성을 높으려 한다.

2. 배경 이론

Raman 산란이란 분자에 일정 주파수를 갖는 laser가 조사될 때, 분자고유의 진동이나 회전 주파수 특성에 의한 입사광과의 에너지 교환에 의해 산란광의 주파수가 변화하는 현상이다. PIV나 LDV⁽⁴⁾에서 사용하는 액적이나 미세입자로부터의 탄성산란(Mie scattering)과 달리 분자에 대한 비탄성 산란(inelastic scattering)이기 때문에 산란광은 분자의 진동이나 회전 에너지의 변화(molecular frequency shifts)특성 등을 반영한다.⁽¹⁾

입사광보다 주파수가 감소되는 것을 Stokes Raman 산란이라 하고 주파수가 커지는 것을 Anti-Stokes Raman 산란이라 한다.

Fig. 1 은 상온에서 물에 대한 Stokes Raman 산란의 스펙트럼을 측정한 결과로서 가로축은 산란광의 파장(wave length)을 nm로, 세로축은 강도(Intensity)를 Cts(Counts)로 나타내었다. H-O-H 굽힘(bending)의 영향과 H-O 펼침(stretching)의 영향이 넓은 대역(band)에서 나타나나 둘 중에 H-O 펼침이 더 크고 뚜렷하며 온도의 변화에 민감하게 변화하므로 주로 이를 분석에 이용하게 된다.⁽¹⁾

Walrafen⁽⁵⁾은 물에 대한 실험에서 H-O 펼침(stretching)이 570~600nm 사이에서 온도에 따라

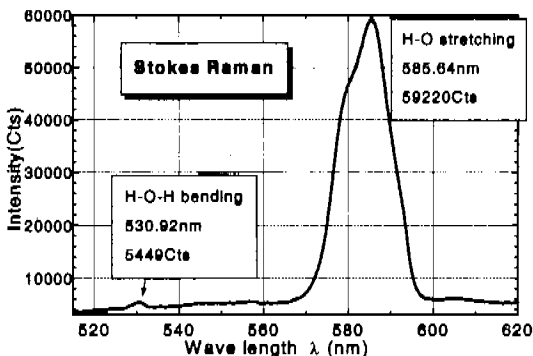


Fig. 1 Stokes raman spectrum of water.

서 변화하는 현상을 지적하였는데 그는 이러한 현상이 물분자끼리 수소결합을 하고 있는 중합체(polymer)와 그렇지 않은 단량체(monomer)사이의 온도에 따른 평형 상태의 변화 때문이라고 설명하고 있다. Fig. 2 는 중합체와 단량체를 나타내고 있다.

Karl^(6,7)은 한 분자의 Raman 스펙트럼의 강도는 전체 중에 그 분자가 차지하고 있는 비율에 비례한다는 partial concentration 이론을 도입하여 보다 자세히 설명하고 있다. 그는 레이저의 출력이 일정할 때 Raman 산란의 스펙트럼에서 배경(base)의 영향을 제거한다면 온도변화에 관계없이 동일한 점(isebestic point)을 지나게 되고, 일정한 기준 온도에서의 스펙트럼과의 차를 나타내 보면 온도의 영향을 보다 자세히 알 수 있다고 하였다.

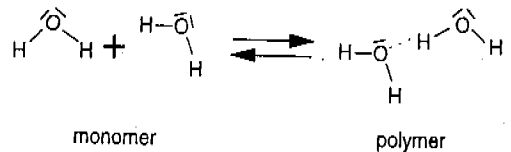


Fig. 2 Polymer and monomer of water.

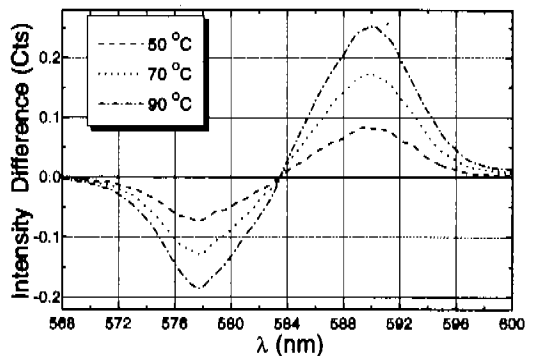
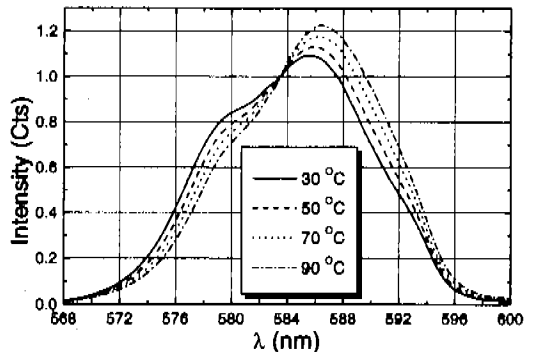


Fig. 3 Raman spectra of fluid water at different temperatures.

Fig. 3 은 각각 온도에 따른 측정된 여러 Raman 산란의 스펙트럼을 여과(filtering)한 결과와 기준온도인 30℃의 스펙트럼과 차이 나타내고 있는데 온도의 증가에 따라 577.6nm에서는 값이 감소하고 589.4nm 에서는 값이 증가하는 등 Karl의 이론과 잘 맞는 것을 알 수 있다. 그는 577.6nm와 589.4nm는 중합체(polymer)와 단량체(monomer)의 위치로서 온도 상승에 따라 중합체가 줄고 단량체가 증가하는 현상이라고 하였다.

따라서 이와 같은 온도의 변화에 따른 산란광의 변화물 스펙트럼의 극대점의 강도와 위치, 스펙트럼의 대역폭(bandwidth), 단량체와 중합체의 비율 등의 여러 인자들을 이용하여 실험식을 만듦으로서 온도측정에 이용할 수 있게된다.

3. 실험 장치

본 연구에서는 대기압 상태의 물에 대해서 온도변화에 따른 Raman 스펙트럼의 변화물 고찰해보았다. 사용된 Laser의 광원은 argon 이온 Laser(Innova90C-5, Coherent Inc.)로서 488nm Blue의 mono line을 사용하였다. 스펙트럼의 측정과 해석을 위해 JOBIN YVON 사의 T64000 스펙트럼 분광해석기(spectrum discrimination system)를 사용하였다. 광계측장치는 CCD detector이며 측정 probe는 macro chamber를 사용하였으나 앞으로 광섬유(light fiber)를 사용하여 super head에 적용하여 측정체적(control volume)을 최소화 할 예정이다. Fig. 4 에 본 실험에 사용된 시스템의 개략도를 표시하였다.

기준온도는 T-Type의 열전쌍(thermocouple)을 사용하여 측정하였으며 사용된 열전쌍의 분해능(resolution)은 0.1℃이다.

Table 1 에 실험조건을 표시하였다.

4. Noise의 제거

CCD 카메라에서 받아들인 Raman 스펙트럼 신호는 SNR(Signal to Noise Ratio)이 작고 배경(base)의 영향을 받으므로 이를 분해하여 필요한 신호만을 선택하는 과정이 필요하게 된다.

SNR을 증가시키는 가장 단순한 방법은 측정시간을 증가시키는 것이다. SNR은 통계적인 오차를 포함하고 있으므로 측정치를 증가시킴으로서

Table 1 Experimental condition.

Measurement range	19~90℃
Measurement interval	0.1~0.4℃
Number of points	421
Measurement time	5 sec
Slit height / width	0.2mm / 0.5mm
Grating (mode)	600gr/mm (single)
Laser power	0.6W

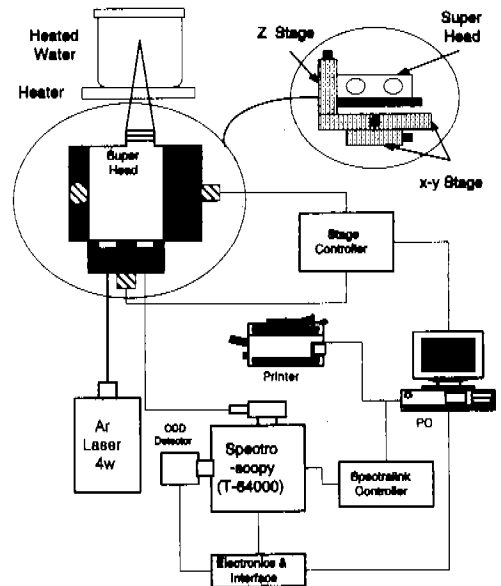


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus.

이러한 통계적 오차를 크게 줄일 수 있게 된다. 그러나 측정시간을 증가시키는 것은 실험의 지속(duration)등의 제약을 받게 된다.

다음으로는 FFT(Fast Fourier Transfer)를 이용하여 여과(filtering)함으로써 신호와 상관없는 고주파로 들어오는 noise를 제거하게 된다. 일반적인 수치적 평탄화(numerical smoothing)기법들은 본래 신호의 형상자체에 왜곡을 주게 되므로 사용할 수 없고 구조적으로 광학 장치를 장착할 수도 없기 때문에 FFT가 거의 유일한 대안이 된다.

본 연구에서는 수치적으로 FFT를 사용하여 전체 스펙트럼의 약 1/50 에 해당하는 파동수 900M 이상이 되는 신호를 선택적으로 제거하였다.

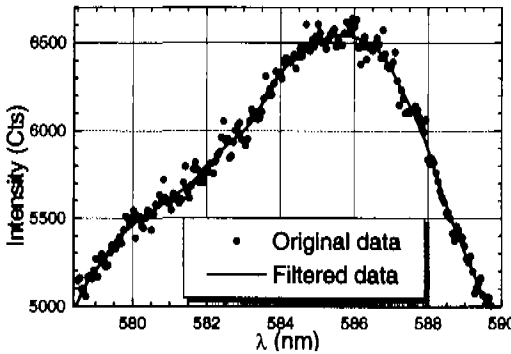


Fig. 5 Raman spectrum with FFT filter.

Fig. 5 은 CCD 카메라에서 받아들인 스펙트럼과 FFT를 이용하여 noise를 제거한 신호를 확대하여 나타낸 그림이다. 여기에 배경(base)의 영향을 제거하여야 비로소 사용하기 편리한 신호가 나오게 된다.

5. 실험결과 및 고찰

본 절에서는 스펙트럼의 특성을 분류할 수 있는 여러 인자들을 이용하여 온도의 변화에 따른 산란광의 변화에 대한 실험식을 만들어 보겠다.

분광학에서 스펙트럼의 변화를 나타내는 가장 간단한 인자로는 스펙트럼 강도(Spectrum Intensity)의 극대점의 위치(Maximum λ)와 그 크기(Maximum Intensity)이다. 온도의 증가에 따라 단량체가 증가하여 스펙트럼의 극대점이 점점 단량체의 위치인 589.4nm 방향으로 치우치게 되며, 크기 또한 증가하게 되므로 이를 측정하여 온도측정에 이용할 수 있다. 그러나 SNR이 작으므로 극대점의 위치를 결정하기가 쉽지 않고, 또 Laser 출력을 일정하게 유지하기 힘들므로 극대값을 그대로 사용하지 못하고 기준파장의 강도와 의 비율로서 사용하게 된다. Fig. 6과 Fig. 7에 각각 온도의 변화에 따른 스펙트럼 강도의 극대값과 극대점의 위치의 변화를 도시하였다.

다음으로 FWHM(Full Width at Half Maximum) : 극대값의 반에 해당하는 강도의 폭이라는 인자로서 O-H 뻗침(stretching)의 대역폭(bandwidth)을 살펴보는 방법이 있다.⁽⁵⁾ 그러나 강도의 극대값과 마찬가지로 SNR이 작으므로 그 폭을 결정하기가 쉽지 않다. Fig. 8 에 온도변화에 따른 FWHM의 변화를 도시하였다.

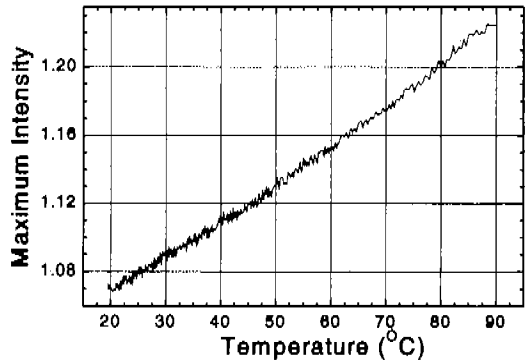


Fig. 6 Maximum intensities in various temperatures.

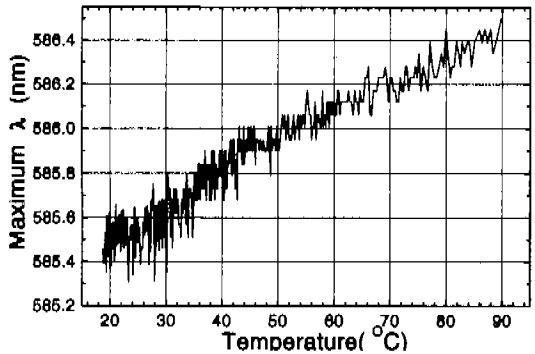


Fig. 7 Maximum intensity wave length in various temperatures.

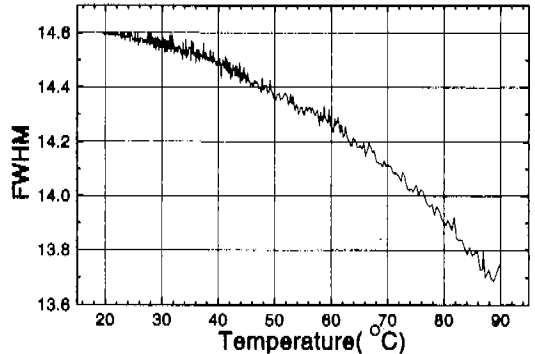


Fig. 8 FWHM(Full Width at Half Maximum) in various temperatures.

단순히 스펙트럼의 형상이 아닌 물리적인 현상을 이용한 인자로는 PMCR(Polymer Monomer Concentration Ratio)을 이용하는 방법이 있다.^(6,7) Fig. 3 에서처럼 중합체(polymer)와 단량체(monomer)의 비율이 변화하고 이러한 현상이 스펙트럼의

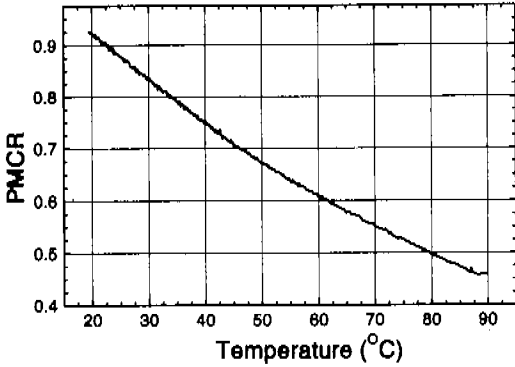


Fig. 9 PMCR(Polymer Monomer Concentration Ratio) in various temperatures.

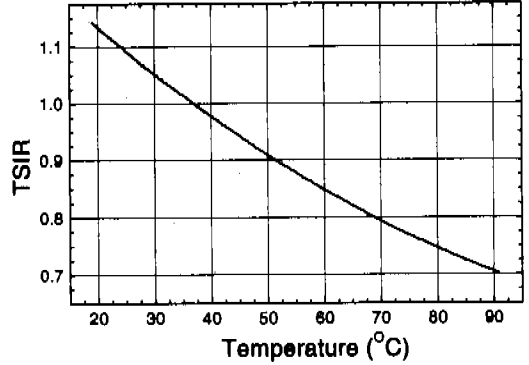


Fig. 10 TSIR(Temperature Sensitive Intensity Ratio) in various temperatures.

형상을 변화시키므로 중합체의 단량체의 강도를 비교함으로써 온도를 측정하게 된다. Karl은 이러한 방법을 물에 적용하여 20~180°C 범위의 이상 유동에 대해서 ± 2.2°C 오차로 온도를 측정하였다. 식(1)은 Karl 이 구한 Raman 스펙트럼과 온도와의 상관관계식이다.⁽⁶⁾

$$-T = \frac{\Delta H^0}{R \cdot \ln \left(\frac{I_{577.6nm}}{I_{589.4nm}} \right) - C_2} \quad (1)$$

그러나 본 연구에서는 PMCR에 로그를 취하지 않고 단순히 중합체와 단량체의 비율만을 고려하였다.

$$PMCR = \left(\frac{I_{577.6nm}}{I_{589.4nm}} \right) \quad (2)$$

온도에 따른 PMCR의 변화율 Fig. 9 에 도시하였다.

물리적 현상을 이용하는 다른 방법으로는 Neti 가 제안한 TSIR (Temperature Sensitive Intensity Ratio)이라는 인자율 사용하는 방법으로서 Fig. 3 에서처럼 단량체와 중합체의 교차점을 기준으로 좌우의 면적이 변화하므로 두 면적의 비율을 비교함으로써 온도측정을 하게 된다.⁽⁸⁾ Neti는 이러한 방법을 증기에 적용하여 120~290°C의 범위에 대하여 ± 14°C의 오차로 온도를 측정하였다.⁽⁹⁾

식 (3)에 Neti가 실험에 사용한 공식을 표시하였으며 기준파장은 $\lambda_D = 594.2nm$ 이다.

$$R = \frac{\int_{592nm}^{\lambda_D} \frac{I(\lambda)}{\lambda_D - 592} d\lambda}{\int_{\lambda_D}^{597nm} \frac{I(\lambda)}{597 - \lambda_D} d\lambda} \quad (3)$$

$$\Delta T = \Delta R \cdot \frac{dT}{dR} \quad (4)$$

그러나 Neti는 TSIR을 기체상인 증기(steam)에 적용하였기 때문에 액체상인 물의 Raman 스펙트럼과 비교하면 대역폭(bandwidth)도 더 작고 파장도 다르다. 따라서 본 연구에서는 이를 바로 적용하지 않고 다음과 같이 수정하였다.

$$TSIR = \frac{\int_{562nm}^{\lambda_D} \frac{I(\lambda)}{\lambda_D - 562} d\lambda}{\int_{\lambda_D}^{612nm} \frac{I(\lambda)}{612 - \lambda_D} d\lambda} \quad (5)$$

그리고 기준파장도 Karl이 주장한 단량체와 중합체의 교차점인 $\lambda_D = 583.5 nm$ 를 사용하였다.

온도에 따른 PMCR의 변화율 Fig. 10 에 도시하였다.

Table 2 와 Table 3 은 위의 여러 인자들에 대한 결과에 대하여 2차 함수로 곡선맞춤(curve fitting)하여 실험식을 구한 결과와, 실험값과의 오차를 이용한 여러 통계치를 나타내고 있다.

위의 결과에 의하면 스펙트럼의 형상을 이용한 스펙트럼 강도의 극대점의 위치와 강도, FWHM 등은 상당한 오차를 나타내는데 반해 중합체와 단량체의 변화율 고려한 PMCR과 TSIR은 상당한 정밀도(precision)를 가지고 있음을 알 수 있다.

Table 2 Result of curve fitting for various factors.

$$F(T) = A \cdot T^2 + B \cdot T + C$$

	A	B	C
Maximum Intensity	6.29386E-6	1.55653E-3	1.036536
Maximum Wave length	-9.65126E-5	2.24028E-2	585.0804
FWHM	-1.16116E-4	3.32518E-4	14.65796
PMCR	5.06602E-5	-1.21157E-2	1.152444

Table 3 Statistical result of various factors.

	Mean Error	Maximum Error	Standard Deviation
Maximum Intensity	0.7899	2.1055	0.95233
Maximum Wave length	3.6800	13.659	4.7262
FWHM	1.3201	4.4728	1.6714
PMCR	0.2019	0.5540	0.2474

Unit °C

특히 TSIR은 평균오차 ± 0.1°C, 최고오차 0.32°C를 보여서 Karl과 Neti동 FFT로 여과(filtering)하지 않았던 기존의 결과에 비해 정밀도 면에서 큰 개선을 보였음을 알 수 있다.

6. 결 론

온도의 변화에 따른 Raman 산란 스펙트럼 실험을 수행하여 여러 인자로 비교하여 본 결과 온도와 Raman 산란 사이에는 강한 연관성이 있으며 이를 이용하면 온도측정에 이용할 수 있는 것을 확인하였다.

단순히 스펙트럼의 형상만을 사용하는 인자보다는 물리적 특성을 이용한 인자인 PMCR과 TSIR이 정확한 온도측정에 이용될 수 있다. 특히 TSIR은 표준편차 0.125°C의 정밀도를 보이는 등 기존의 방법들에 비해 정밀도 면에서 큰 개선이 있었음을 알 수 있었다.

PMCR은 중합체와 단량체의 두 값을 비교하므로 구하기 쉬우나 오차가 크고, TSIR은 오차는

작으나 두 면적의 비율 구하여야 하므로 값을 구하기가 쉽지 않다.

현재는 Raman 산란 스펙트럼의 분석에 대한 방법론적인 연구가 진행중이며, 앞으로는 온도 전 영역에 대한 실험식을 유추해낼 계획이며, 차 후에는 이상유동에 대한 온도측정기술의 개발을 목표로 하고 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력 증장기 연구개발 사업의 일환으로 이루어졌으며 이에 대하여 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Carey, P. R., 1992, "What is the Raman Spectroscopy?," *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 14.
- (2) Walrafen, G., Fisher, M. R., Yang, W.H., 1986, "Temperature Dependence of Low and High Frequency Raman Scattering from Liquid Water," *J. Chem. Phys.*, Vol. 85, No. 12, pp. 1732~1746.
- (3) 조석, 양선규, 정홍준, 천세영, 민정호, 정문기, 1998, "Raman 산란을 이용한 유체온도 측정 기술," 대한기계학회 '98추계학술대회 논문집 B.
- (4) 양선규, 정문기, 1996, "지지격자가 붕다발 난류유속에 미치는 영향," *Journal of the Korean Nuclear Society*, Vol. 28, No. 1, pp. 56~71.
- (5) Lerner, J. M., and Thevenon, A., 1988, "The Optics of Spectroscopy," Jobn-Yvon Optical systems instrument SA, manual.
- (6) Karl, J., and Hein, D., 1997, "Measuring Water Temperature Profiles at Stratified Flow by Means of Linear Raman Spectroscopy," *2nd Japanese-German symposium on Multi Phase Flow*, pp.349~358.
- (7) Karl, J., and Weiss, T., 1997, "Measurement of Condensation Heat Transfer Coefficients at Stratified Flow using Linear Raman Spectroscopy," *The 1st Pacific Symposium on*

- Flow Visualization and Image Processing*, Honolulu, pp. 479~484.
- (8) Neti, S., Anastasia, C. M., Smith, W. R., and chen, J. C., 1982, "Raman Scattering in Two-Phase Flow with Application to Temperature Measurements," *Institute of Thermo-Fluid Engineering and Science*, NUREG/CR-290.
- (9) Neti, S., Anastasia, C. M., Smith, W. R., and Chen, J. C., 1987, "Raman Scattering Temperature Measurements for Water Vapor in NonEquilibrium Dispersed Two-Phase Flow," *Journal of Raman spectroscopy*, Vol. 18, pp. 333~337.