

DFWM(degenerate four wave mixing)을 이용한 대향류버너 화염내의 OH 라디칼 스펙트럼 측정*

이은성 · 한재원

한국표준과학연구원, 양자연구부

(1995년 11월 19일 받음)

대향류버너의 화염에서 연소반응의 중간단계 생성물로 존재하는 OH 라디칼의 측외 4광자 혼합스펙트럼을 비포화영역에서 Forward Box 형태의 위상정합조건으로 측정하였다. $X^2 \Pi \rightarrow A^2 \Sigma'$ 천이선들 중 R_1 -가지 분광선들의 세기로부터 회전에너지 준위의 밀도분포를 구하고 볼츠만분포와 비교하여 온도를 구하였다. 흡수분광스펙트럼을 측정하여 화염내에서 레이저의 흡수효과를 보정하여 주었다. 측정된 온도의 오차는 2000 K 근방에서 ± 60 K로서 CARS로 얻은 온도와 오차범위내에서 일치하였다. 화염의 여러 부분에서 스펙트럼을 측정하여 온도분포와 OH 농도분포를 얻었다.

1. 서 론

연소과정을 중요한 공정으로 수반하는 산업-자동차, 항공기, 고분자화학-의 발달로 고온의 연소상태에 대한 진단기술은 그 중요성이 날로 증대되고 있는 실정이다. 그런데 연소기체의 온도를 열전대등의 접촉식 방법으로 정확히 측정하기란 매우 어렵다. 측정기기 자체가 연소상태에 영향을 줄 수 밖에 없기 때문이다. 그리하여 비접촉적인 방법들이 도입되게 되었는데 그 중 빛을 이용한 측정이 널리 이용되고 있다. 광기술을 이용해 연소과정에 관여된 기체의 온도나 농도를 측정하는 방법으로서 흡수분광법(absorption spectroscopy)과 발광분광법(emission spectroscopy)이 있는데 이 기술은 측정된값의 공간분해능이 낮고 불확정도도 크다. 그러나 레이저기술이 도입되면서 온도측정의 정확도, 공간적인 온도분포 및 성분 분석능력이 획기적으로 향상되었으며, 이러한 기술을 이용하여 새로운 고효율 열기관 개발과 깨끗한 연소기술의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 CARS(coherent anti-Stokes Raman scattering)와 DFWM(degenerate four wave mixing)은 비선형광학현상을 이용하는 방법으로서 비선형광신호의 고유한 특징 때문에 다른 레이저기술보다 많은 장점이 있다.^[1,2] 우선 신호의 세기가 매우 커 검지도가 좋고 발생된 신호가 레이저처럼 방향성이 있다. 따라서 먼 거리까지 신호를 손실없이

보내어 배경잡음이 없는 상태에서 측정이 가능하다. 또한 신호 자체가 가간섭성이기 때문에 원하지 않는 신호를 비선형광의 간섭효과로 제거할 수 있다.^[3,4,5]

CARS는 이미 다년간의 연구를 통하여 그 기술이 많이 축적되어 있어 선진국에서는 상용의 제품이 나와 있고 우리나라도 상용화의 마지막단계에 있다. DFWM의 경우는 CARS보다 늦게 연소진단기술에 도입되었지만^[6,7] 신호대 잡음비가 매우 높아 미량의 작은 원소도 검출할 수 있다. 단일 파장의 빛을 이용하기 때문에 레이저광들을 어떠한 기하학적 형태로 정렬해도 쉽게 위상정합조건을 만족시키게 된다. 따라서 특정한 위상정합조건을 사용하면 탐사광에 대해 위상공액인 신호를 만들 수 있고 이를 통해 측정표적의 이미지를 회복하여 원소들의 공간적인 분포를 한 순간에 알 수 있다. 화염내에서 연소반응중에 생성되는 중간생성물인 OH 라디칼의 분포를 측정할 예가 있다.^[8] 이 DFWM을 이용함으로써 CARS가 담당할 수 없었던 연소진단영역을 보완해 줄 수 있다.

본 연구에서는 CARS 이후 새로운 연소진단기술인 DFWM을 소개하고 그 가능성을 조사해 보았다. 대향류버너의 화염에서 OH 라디칼의 $X^2 \Pi \rightarrow A^2 \Sigma'$ 전자에너지 천이 중 $R_1(0, 0)$ 천이선들의 DFWM 스펙트럼을 비포화영역에서 측정하고 이로부터 온도를 계산해 내었다. 이때, 화염내에 OH 라디칼의 분포영역이 넓어 이 영역에서 발생한 레이저와 DFWM신호의 흡수를 고려하였다. 또한 버너의 측방향으로 여러점에서 스펙트럼을 얻어 OH 라디칼의 상대적인 분포를 확인하였다. 이렇게 얻은 온

*본 연구는 과학기술처의 연구비 지원으로 수행된 것이다.

도와 농도의 분포를 다른 기술로 얻은 결과와 비교해 보았다.

II. 이 론

1. DFWM 이론

DFWM 발생이론으로서 Abram과 Lind^[9]에 의해 이 준위 포화흡수체 모델에서 제시된 이론이 널리 알려져 있다. 이 모델에서는 이 준위 원자나 분자가 공간상에서 정지되어 있다고 가정하여 도플러 효과를 무시하였고 입사되는 광들은 정상상태라는 가정을 도입하여 문제를 단순화하였다. 그러나 DFWM 신호의 발생원리, 즉, 매질내에서 부피격자의 생성과 이 회절격자에 펌프광들의 회절에 의한 신호의 발생을 잘 설명해 주고 있다. 그리고 이 이론에서는 위상공액과 발생을 위한 광정렬(optical phase conjugation geometry)을 이용하였다. 즉, 두 펌프광이 서로 반대방향으로 진행하는 상황에서 탐사광이 두펌프광에 특정한 각도로 매질에 입사하여 위상공액과가 발생하는 경우이다. 이때 두 펌프광은 임의의 세기-포화영역 포함-를 갖고, 탐사광은 섭동으로 다룰 수 있는 약한 세기이다.

이번 연구에서는 같은 이 준위계 모델이지만 3개의 입사광이 모두 전방으로 진행하여 서로 일정한 각도로 만나는 광정렬을 사용하였다.^[10,11] 그리고 입사광의 세기는 모두 섭동으로 다룰 수 있는 비포화영역에 있다. 이 계를 이론적으로 다루기 위한 모델을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 γ_1, γ_2 는 각 준위에 해당하는 이완율(relaxation rate)이고 두 준위간의 간섭성 붕괴율(coherence decay rate)은 γ_{12}, γ_{21} 로 나타낸다. 그리고 λ_1, λ_2 는 여기율(excitation rate)로서 외부(reservoir)로부터 각 준위로의 여기를 나타낸다. 이로부터 이 계에 대한 해밀토니안은 다음과 같이 기술된다.

$$H = H_0 + H_{int} + H_{Res} + H_{Ext} \quad (1)$$

여기서 H_{Res}, H_{Ext} 는 현상론적인 해밀토니안으로서 각 준위의 이완율과 간섭성 붕괴율, 여기율을 포함한다. 따라서 이 계에 대한 밀도연산자 ρ 의 시간에 따른 전개는 다음의 방정식을 만족하게 된다.

$$ih \frac{d\rho}{dt} = [H_0, \rho] + [H_{int}, \rho] + [H_{Res}, \rho] + [H_{Ext}, \rho] \quad (2)$$

위 식에서 왼쪽항은 다음과 같이 표현된다.

$$ih \frac{d\rho}{dt} = ih \frac{\partial \rho}{\partial t} + ih \frac{dx}{dt} \cdot \nabla \rho = ih \frac{\partial \rho}{\partial t} + ih v \cdot \nabla \rho \quad (3)$$

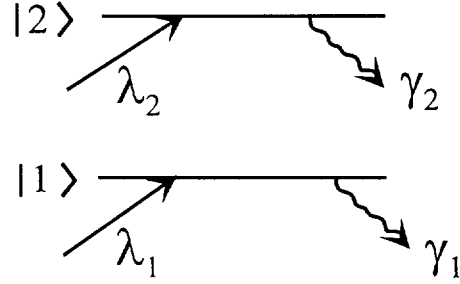


그림 1. Saturable Absorber Model of DFWM.

즉, 속도 v 로 움직이는 입자의 도플러 효과를 포함하는 항이다. 이제 이 밀도연산자에 대한 미분방정식을 풀기 위해, 힐버트 공간에서 두 준위에 대한 기저벡터(basis vector)를 각각 $|1\rangle, |2\rangle$ 라 하고 각 연산자를 이 기저벡터에 대한 행렬표현으로 바꾸면 다음과 같은 행렬방정식을 얻는다.

$$ih \frac{d\rho_{ij}}{dt} = ([H_0, \rho])_{ij} + ([H_{int}, \rho])_{ij} + ([H_{Res}, \rho])_{ij} + ([H_{Ext}, \rho])_{ij} \quad (4)$$

여기서 $i, j=1$ 또는 2 이고,

$$\begin{aligned} \rho_{ij} &= \langle i | \rho | j \rangle \\ ([H_0, \rho])_{ij} &= \langle i | H_0 | \rho | j \rangle - \langle i | \rho H_0 | j \rangle \\ &= \langle i | H_0 | k \rangle \langle k | \rho | j \rangle - \langle i | \rho | k \rangle \langle k | H_0 | j \rangle \\ &= \hbar \omega_k \delta_{ik} \rho_{kj} - \hbar \omega_j \delta_{kj} \rho_{ik} \\ ([H_{int}, \rho])_{ij} &= (H_{int})_{ik} \rho_{kj} - \rho_{ik} (H_{int})_{kj} \\ ([H_{Res}, \rho])_{ij} &= -\gamma_{ij} \rho_{ij}, \quad ([H_{Ext}, \rho])_{ij} = ih \delta_{ij} \lambda_i \end{aligned}$$

입사광과 매질의 상호작용은 전자 쌍극자 상호작용으로서 다음과 같이 표현되어 진다.

$$\begin{aligned} (H_{int})_{ij} &= -\mu_{ij} \cdot E \\ E &= E_{10} \exp[i(k_1 \cdot x - \omega t)] + E_{20} \exp[i(k_2 \cdot x - \omega t)] \\ &\quad + E_{30} \exp[i(k_3 \cdot x - \omega t)] \end{aligned}$$

그리하여 밀도행렬 ρ 를 다음과 같이 임의의 차수의 섭동항으로 전개하여 식 (4)에 대입한 후 3차 상호작용섭동에 대하여 방정식을 풀면 3차 밀도행렬을 구할 수 있다.

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \rho^{(2)} + \rho^{(3)} + \dots \quad (5)$$

이렇게 구한 3차 밀도행렬을 다음 식에 대입하면 3차 비선형 분극을 얻게 된다.

$$P^{(3)} = \int_{-\infty}^{\infty} Tr(\rho^{(3)} \mu) F(v) dv$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} (\rho_{12}^{(3)} \mu_{21} + \rho_{21}^{(3)} \mu_{12}) F(v) dv \quad (6)$$

이 3차 비선형 분극중 DFWM 발생과 관련된 분극만을 취하여 이로부터 신호의 세기를 구하면 다음 식을 얻게 된다.

$$I_{DFWM} = |P^{(3)}|^2 \propto I_1 I_2 I_3 [N_1]^2 [B_{12}]^4 [L(\omega)]^2 [G_F^T]^2 \quad (7)$$

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} S_{12} S_{J^R} / (2J+1)$$

$$L(\omega) = -2\gamma_{12} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\Delta - kv) + i\gamma_{12}}{[(\Delta + kv)^2 + \gamma_{12}^2][(\Delta - kv)^2 + \gamma_{12}^2]} F(v) dv$$

여기서 N_1 는 에너지준위 $|1\rangle$ 에 존재하는 분자나 원자의 수를 나타낸다. 그리고 S_{J^R} 은 단일광자에 대한 회전 천이선세기(one photon rotational line strength: Hönl-London factor)이고 S_{12} 는 진동-전자 결합천이선(vibronic transition band)의 세기로서 보통은 Franck-Condon 요소와 전자천이 모멘트(electronic transition moment)의 곱으로 표현된다. B_{12} 는 Einstein 흡수계수로 알려져 있다. G_F^T 는 입사광과 DFWM광의 편광과 관련된 기하학적인 요소로서 천이선의 종류에 따라 다른 값을 갖는다. 선폭 함수 $L(\omega)$ 에서 $F(v)$ 는 매질내의 원자나 분자의 속도분포로서 맥스웰분포를 갖는다. 입사광들 간의 각도가 매우 작다는 가정하에서 $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \approx k$ 이고 속도 v 는 k 방향성분이다. Δ 는 공명주파수에서 벗어난 정도이다.

2. OH 라디칼의 에너지 구조

연소반응의 중간 생성물인 OH 라디칼은 DFWM을 이용한 연소진단연구에 중요한 화합물로서 오래전부터 많은 연구가 되어 왔었다.^[12,13] OH 라디칼의 여러 에너지준위 중에 흡수, 발광분광법등 분광학에 많이 이용되는 준위는 기저상태인 $X^2\Pi$ 과 첫번째 들뜬상태인 $A^2\Sigma^+$ 이다. 그림 2에 두 에너지준위와 가능한 천이선들이 표시되어 있다. 두 에너지준위간의 천이에 대한 선택률은 $\Delta J = 0, \pm 1$ 이다. 첫번째 들뜬 전자에너지상태인 $A^2\Sigma^+$ 는 훈트의 결합형태(b)-분자의 회전운동(R)과 궤도각운동량(L)이 결합하여 새로운 각운동량(N)을 형성한 후 이 것과 스핀(S)이 결합하여 전체 각운동량(J)을 형성한다. 이 경우 좋은 양자수는 J와 S가 된다-에 따라 같은 회전운

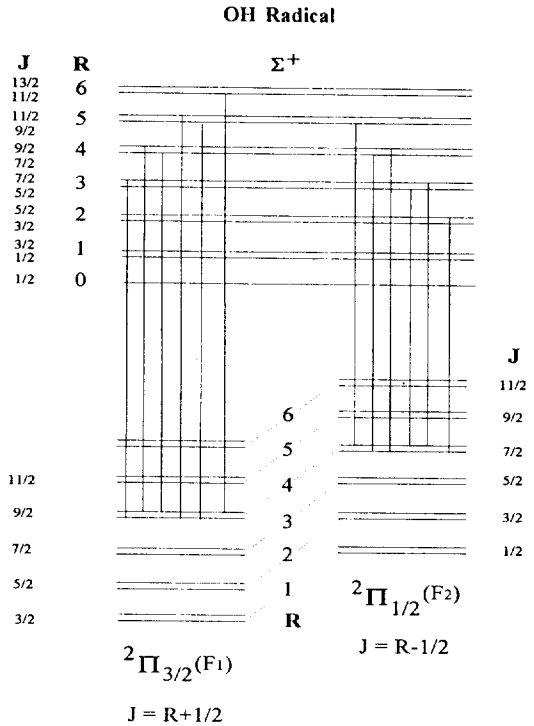


그림 2. Energy Structure of OH Radical ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$).

동양자수 N에서 분리가 일어나 F_1 과 F_2 두 상태로 됨을 보여주고 있다. 두 상태의 에너지준위는 다음과 같이 표현된다.^[14] 이 때 $A^2\Sigma^+$ 은 $L=0$ 이므로 $N=R$ 이 된다.

$$F_1(N) = B_r N(N+1) + \frac{1}{2} \gamma N$$

$$F_2(N) = B_r N(N+1) - \frac{1}{2} \gamma(N+1)$$

여기서 γ 는 스핀-회전운동 결합상수이다. 그리고 그림 2에는 $X^2\Pi$ 상태가 훈트의 결합형태(a)-스핀(S)과 궤도각운동량(L)이 결합하여 새로운 각운동량(Ω)을 형성하고 이 것이 분자의 회전운동(R)과 결합하여 전체 각운동량(J)을 형성한다. 이 경우 좋은 양자수는 J와 Ω 이다-에 따라서 분리가 일어나 낮은 에너지상태 $X^2\Pi_{3/2}$ 과 높은 에너지상태 $X^2\Pi_{1/2}$ 가 생성된 모습을 보여주고 있다. 그러나 $X^2\Pi$ 의 경우 양자수 R값에 따라 결합형태(a)에서 (b)로 천이하는 경향이 있는데 분자의 종류에 의존한다. OH 라디칼의 경우, R이 3 이상에서는 결합형태(b)가 근사적으로 옳다고 알려져 있다. 반면 NO의 경우는 R이 9까지도 결합형태(a)가 유효하다고 알려져 있다.^[15] 그

러나 일반적으로 두 결합형태가 섞여서 작용하게 된다. Hill과 Van Vleck^[16]에 의하면 두 상태에 대한 에너지 준위 표현식은 다음과 같다.

$${}^2\Pi_{1/2} : F_1(R) = B_1 [(R+1)^2 - 1 - (1/2)\sqrt{4(R+1)^2 + a(a-4)}] - DR^2(R+1)^2 \quad (9a)$$

$$(R=J-1/2)$$

$${}^2\Pi_{3/2} : F_2(R) = B_2 [R^2 - 1 + (1/2)\sqrt{4R^2 + a(a-4)}] - DR^2(R+1)^2 \quad (9b)$$

$$(R=J+1/2)$$

여기서 a 는 결합상수로서 OH 라디칼의 경우 -7.55 로 알려져 있다.^[12,17] D 는 큰 R 값에서 결합형태(b)에 대한 보정을 위한 계수로서 진동 양자수값에 따라 변한다. 한편, $X^2\Pi$ 에 있는 각 J 상태가 둘로 갈라져 있는데 이는 분자의 회전운동이 전자의 각운동량과 상호작용하여 나타난 현상으로서 그 크기는 매우 작은 것으로 알려져 있다($<1 \text{ cm}^{-1}$).^[17]

이번 연구에서는 여러 천이선 중 $R_1(v=0 \rightarrow v'=0)$ 가지를 선택하여 이로부터 화염속 OH 라디칼의 온도와 농도분포를 구하였다. 측정된 R_1 천이선들로부터 온도를 얻기 위해서는 DFWM 신호의 세기와 온도와의 관계를 구해야 한다. 특정 에너지 준위의 밀도분포는 볼츠만분포를 만족하므로 식 (7)으로부터, R_1 천이선들에 대한 DFWM 신호의 세기는 다음과 같이 표현된다.

$$I_{DFWM} \propto [B_{12}]^4 [G_F^T]^2 (2J+1)^2 \exp\left(-\frac{2\Delta E_J}{k_B T}\right) \quad (10)$$

여기서 B_{12} 는 상태벡터 $|1\rangle, |2\rangle$ 를 공간상의 파동함수로 표현하여 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \left| \int \Psi_{i,J'}^2(r) R_i(r) \Psi_{i,J}(r) dr \right|^2 S_{JJ'}^k / (2J+1) \quad (11)$$

$$(R_i(r) = \int \Psi_{i,J'}^2(r, r_c) \mu(r_c) \Psi_{i,J}(r, r_c) dr_c)$$

상태 $|1\rangle$ 은 $X^2\Pi$ 에 해당하고 상태 $|2\rangle$ 는 $A^2\Sigma^+$ 에 해당한다. 식 (11)에서 $\Psi_{i,J}(i=1, 2)$ 은 전자의 파동함수로서 r_c 는 전자들의 좌표이고 r 은 핵간 거리이다. $R_i(r)$ 는 분자의 두 핵간 거리에 따라 쌍극자모멘트의 전자에너지상태 기대값으로 Chidsey와 Crosley^[13]에 의하여 다음과 같은 함수꼴로 제안되었다.

$$R_i(r) = \frac{1}{2}c(1-r) + \frac{1}{2}c[(1-r)^2 + b]^{1/2} \quad (12)$$

이렇게 제안된 형태에 물리적인 이유는 없지만 $R_i(r)$ 를

직접 수치적으로 적분한 *ab initio* 계산과 일치한다. 식 (11)에서 만일 분자의 회전-진동결합(ro-vibrational coupling)이 없다면 회전양자수 J 에 의존하는 부분은 단지 $S_{JJ'}^k$ 뿐일 것이다. 그러나 식(11)의 적분부분도 J 에 의존하는데 이는 회전-진동결합(ro-vibrational coupling)부분에 해당된다. 이 회전-진동결합 파동함수 $\Psi_{i,J}(i=1, 2)$ 는 Rydberg-Klein-Rees(RKR) 방법으로 구해지는데, 분광학적 데이터들로부터 포텐셜곡선을 만든 후 이것을 이용해 파동함수를 계산한다.^[18] 그리고 $S_{JJ'}^k$ 은 여러 천이선들에 대하여 Earls^[19]에 의해서 계산되어 있다. R_1 -가지에 대하여 다음과 같이 표현된다.

$$S_{JJ'}^k = \frac{2J+1}{2J+2} \left\{ (2J+1) + \frac{[(2J+1)^2 + 2(a-4)]}{\sqrt{(2J+1)^2 + a(a-4)}} \right\} \quad (13)$$

이렇게 하여 식 (11)은 Chidsey와 Crosley에 의하여 계산되었다.

마지막으로 식 (10)의 G_F^T 는 입사광과 DFWM광이 모두 같은 방향의 선편광일 때 R 가지에 대하여 다음과 같이 표현된다.^[11]

$$G_F^T = \frac{1}{15} \frac{(4J^2 + 8J + 5)}{(2J+3)(J+1)} \quad (14)$$

이제 식 (10)의 양변에 로그를 취하여 정리하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{1}{k_B T} \Delta E_J = \ln \left[\frac{\sqrt{I_{DFWM}(J)}}{(2J+1)B_{12}(J)^2 G_F^T(J)} \right] + \text{const.} \quad (15)$$

위 식에서 알 수 있듯이 I_{DFWM} 의 제곱근의 로그값과 회전운동에너지 ΔE_J 의 직선그래프의 기울기로부터 온도는 얻어진다.

II. 실험장치 구성

전체적인 실험구성은 그림 3(a)에 나타나 있다. OH 라디칼의 R_1 -가지는 306 nm 근처에 존재하므로 실험에 사용할 광원은 자외선영역이다. 이 자외선 광원을 얻기 위해 612 nm 근처에서 발진하는 색소레이저(Lumonics Hyper Dye SLM)를 주파수배가장치(Lumonics Hyper Trak 1000)에 통과시켰다. 색소레이저는 단일파장으로 작동될 경우 발진선폭이 $500\text{-}600 \text{ MHz}$ 정도이고 펄스폭은 $7\text{-}8 \text{ ns}$ 이다. 측정스펙트럼 전역역에서 2차고조파 발생의 위상정합조건을 만족시키기 위하여 색소레이저의 파장주사와 주파수배가장치 내의 KDP 결정의 위상정

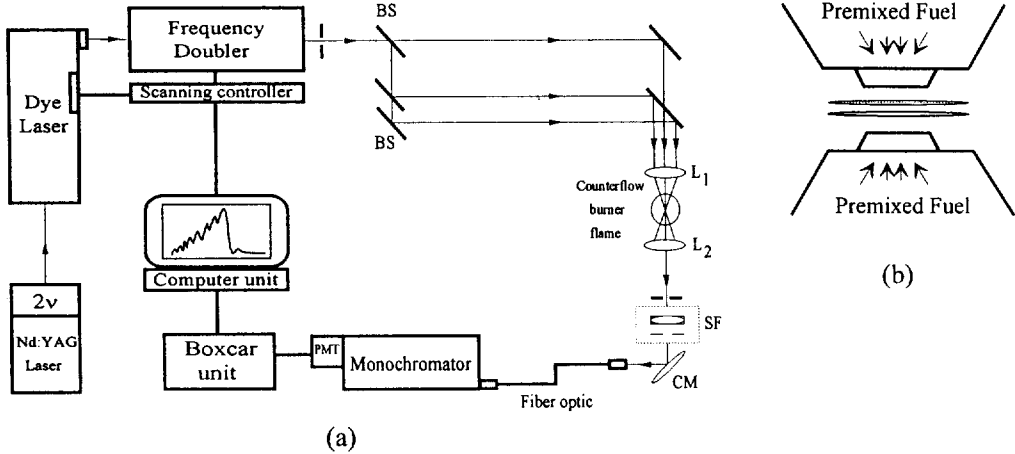


그림 3. Experimental Configuration and Counter Flow Burner BS: beam splitter, SF: spatial filter, CM: concave mirror, $L_{1,2}$: lens.

합각도를 동시에 작동시켰다. 색소레이저의 광펄핑은 Q-switched Nd:YAG 레이저(Quantel, 660-10)의 2차고조파를 사용하였다. 색소레이저의 펄스당 에너지는 2 mJ 이고 이를 주파수배가하여 얻은 자외선은 0.1 mJ이다. 신호가 포화되는 것을 막기 위하여 자외선 $2 \mu\text{J}$ 이하를 사용하였다. 이렇게 하여 얻어진 자외선을 그림 3(a)에 나타나 있는대로 광정렬을 하여 시료에 해당하는 대향류버너에 통과시킨다. 이 DFWM 신호생성을 위한 위상정합조건은 접혀진 상자형태로 Forward Box 형태라고 부른다. 렌즈 1에 입사하기 전 각입사광들간의 거리는 5 mm 정도로 유지하였고 렌즈의 초점거리는 200 mm이다. 이렇게 생성된 DFWM 신호는 공간필터를 통하여 배경잡음을 충분히 제거하고 난 후 집광거울을 통하여 직경 $200 \mu\text{m}$ 의 광섬유에 들어가게 된다. 공간필터에 사용한 핀홀의 크기는 $50 \mu\text{m}$ 이다. 광섬유를 통과한 후에도 계속 따라오는 다른 파장의 빛을 제거하기 위해 단색화장치(Jobin Yvon THR1000)를 사용하였다. 가능한 배경잡음을 제거한 후 DFWM신호는 광전증배관(Hamamatsu R955)을 통해 감지하게 된다. 이 때 발생한 전기신호는 Boxcar 평균기에 보내지고 인터페이스되어 있는 컴퓨터를 통해 데이터가 처리된다. 컴퓨터는 데이터처리와 동시에 색소레이저, 주파수배가장치를 조절한다. 실험에 사용한 모든 거울이나 광분할기는 P-편광에서 효율이 좋게 설계되어 있다.

측정에 사용한 대향류버너는 노즐출구에서 균일한 유동장을 얻기 위하여 단면적비가 80:1인 직경 14.2 mm의 수축노즐 두개를 14.5 mm 간격으로 상하대칭으로 마주보게 위치시킨 형태를 하고있다. 개략적인 구조가 그림

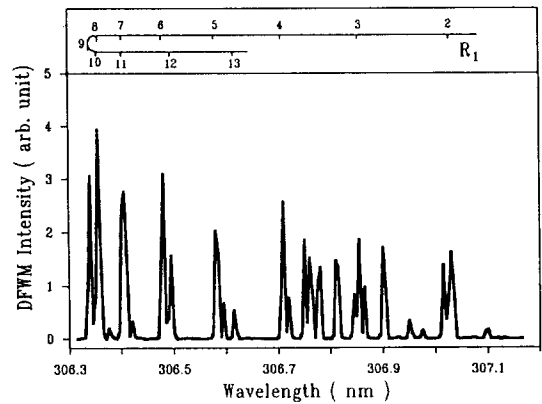


그림 4. DFWM Spectrum of R_1 -branch of OH.

3(b)에 나와 있다. 연료노즐 주위에 직경 16 mm의 동축노즐을 장치하여 질소기체를 분출시켜 외부공기와의 접촉을 차단하였다. 상하부노즐 유속이 각각 80.2 cm/s, 80.0 cm/s이고 메탄 몰농도는 0.072, 0.073이다.

IV. 결과 및 논의

버너의 아래노즐에서 5.25 mm 떨어진 위치에서 측정된 스펙트럼모습이 그림4에 나와 있다. 주사간격을 0.005 nm로 하였고 각 파장에서 펄스 5개의 신호를 평균하여 얻은 것이다. 그리고 광전증배관의 신호수준을 200 mV 이하로 맞춰 선형성이 유지되는 구간에서 측정하였다. 각 천이선들에 대한 명칭은 Dieke와 Crosswhite^[12]에 의해 자세하게 기술되어 있다. 그림 4에서는 $R_1(v=0,$

$v'=0$)가지에 대해서만 표시하였다.

각 천이선들에 대한 DFWM 세기로부터 온도를 구하기 위해서는 화염내의 OH 라디칼 분포에 의한 입사광과 DFWM광들의 흡수를 고려해 주어야한다. 각각의 J 값에 따라 흡수도가 다르기 때문이다. 즉, 실제적으로 식 (10)에서는 흡수도가 고려되어 있지 않다. 입사광들이 만나서 DFWM 신호를 발생시키는 지점이 OH 라디칼 분포영역의 중간 지점이기 때문에 이 지점까지 입사광들이 진행하며 흡수가 일어나며 발생한 DFWM 신호도 같은 거리만큼 진행하며 흡수가 일어난다. OH 라디칼의 농도가 그렇게 크지 않을 때 Beer의 법칙이 적용된다.

$$I_i = I_{i0} \exp[-\sigma z] \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (16)$$

여기서 σ 는 흡수계수로서 흡수단면적(absorption cross section)과 흡수체의 밀도에 비례하는 양이다. 그리고 z 는 레이저의 진행방향으로 거리이다. 이 흡수도를 고려한 DFWM 신호의 세기는 다음과 같이 표현된다.

$$I_{DFWM}^{real} \propto e^{-\alpha L/2} [B_{12}]^4 [G_F^T]^2 (2J+1)^2 \exp\left(-\frac{2\Delta E_J}{k_B T}\right) [I_1 e^{-\alpha L/2}] [I_2 e^{-\alpha L/2}] [I_3 e^{-\alpha L/2}] = [B_{12}]^4 [G_F^T]^2 (2J+1)^2 \exp\left(-\frac{2\Delta E_J}{k_B T}\right) A^2 I_1 I_2 I_3 \quad (A = e^{-\alpha J L}) \quad (17)$$

여기서 L 은 OH 라디칼이 분포하는 영역의 길이이고, $\sigma(J)$ 는 회전양자수 J 에서 흡수계수이다. OH 라디칼은 버너 축에 수직인 평면에 직경 $L(\approx 15 \text{ mm})$ 의 크기로 균일하게 분포한다고 가정하였다. 그리하여 식 (15)는 다음과 같이 바뀌게 된다.

$$-\frac{1}{k_B T} \Delta E_J = \ln\left[\frac{\sqrt{I_{DFWM}^{real}}(J)}{(2J+1)B_{12}(J)^2 G_F^T(J)A(J)}\right] + \text{const.} \quad (18)$$

$A(J)$ 는 투과도에 해당하는 양으로서 입사광이 화염을 통과하기 전과 통과한 후의 세기비를 측정하므로써 얻을 수 있었다. 측정된 투과도는 $J=2.5$ 에서 72% 정도이고, $J=5.5$ 에서 61%, $J=13.5$ 에서 85%로서 $J=5.5$ 에서 최저치를 갖는다. 즉, 흡수가 가장 크다. 이제 각각의 J 값에서 우변항을 계산하고 이 값을 각 회전운동에너지(ΔE_J)에 대해 최소자승법에 의한 직선맞춤을 하면 기울기로부터 온도를 얻는다. 그림 5에 결과가 나와 있고 버너의 각 위치에서 얻은 온도값이 그림6에 있다. 4.75 mm 이하의 위치에서는 OH 라디칼의 농도가 매우 희박하여 온도를 구할 수 없었다. DFWM을 통해 얻은 온도값은 2000 K에서 CARS로 구한 온도와 5% 범위 내에서 일치함을 볼 수 있었다. 그리고 구한 온도값의 오차는 $\pm 60 \text{ K}$ 정도이다. DFWM 온도가 전체적으로 약간 더 높게 나온 이유는 약간의 포화효과가 DFWM 신호에 영향을 준 때문인 것으로 추측된다. OH 라디칼의 단일광자 천이선에 대한 포화 세기는 약 $1 \text{ MW}/(\text{cm}^2 \text{ wavenumber})^{[7]}$ 이고 실험에 사용한 레이저광의 세기는 약 $0.3 \text{ MW}/(\text{cm}^2 \text{ wavenumber})$ 이다. 따라서 이 30%의 포화정도가 높은 에너지 준위와 낮은 에너지 준위의 밀도분포의 비를 높인 효과로 작용했을 것이다. CARS 온도는 광대역 CARS 장치로 측정된 값이다^[20].

OH 라디칼의 농도분포를 얻기 위해서 $R_1(v=0, v'=0)$ 가지에 있는 모든 천이선들의 면적을 합쳐 주었다. 이렇게 하므로써 천이선세기의 온도의존성을 많이 줄여줄 수 있다. OH 라디칼의 $X^2 \Pi$ 상태에서 $v=0$ 상태와 $v=1$

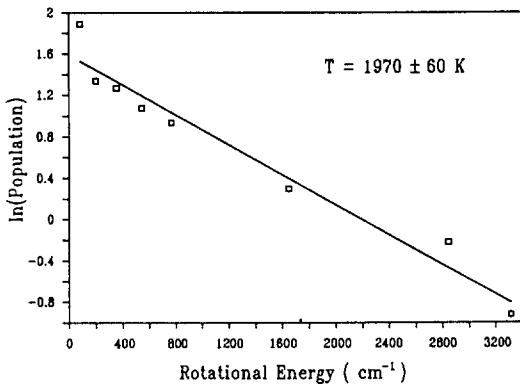


그림 5. Boltzmann Plot.

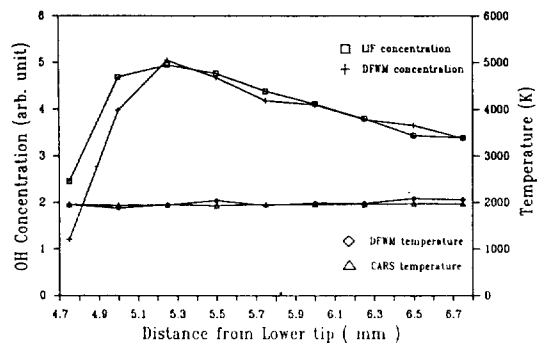


그림 6. Temperature and Concentration Distribution of OH Radical

상태의 에너지 차이는 3735 cm^{-1} ^[17]이므로 매우 큰 값이다. 따라서 2000 K에서도 $v=1$ 상태의 분자밀도는 $v=0$ 에 비해서 매우 작은 편이다(7% 이하). 즉, 측정온도 영역내에서는 $v=0$ 상태 안에서만 밀도분포가 존재한다고 가정하여 $R_1(v=0, v'=0)$ 가지만의 전체 적분으로 농도를 구할 때 큰 오차는 없다. 더구나 측정위치들에서 온도값이 거의 변하지 않으므로 $R_1(v=1, v'=0)$ 가치에 대한 적분을 포함시켜도 결과에는 거의 영향이 없다. 그림 6에서 LIF로 측정된 농도분포와 비교했을 때 잘 일치함을 볼 수 있다.^[21] LIF로 농도측정을 위해서 선택한 천이선은 Q_1 가치의 $Q_1(6)$ 에 해당하는 선으로서 온도의존성이 적고 이웃한 천이선들과 충분히 떨어져 있어 측정에 적당하다.

V. 결 론

이 연구에서는 연소진단기술로서 DFWM의 유용성을 보여주었다. 특히 위상정합조건을 Forward Box 형태로 하여 이 기술을 보다 용이하게 적용할 수 있음을 보였다. CARS에 비해 검지도가 뛰어나 화염내에서 미량으로 존재하는 연소반응의 중간생성물인 OH 라디칼의 스펙트럼을 측정할 수 있었다. 비포화영역에서 대향류버너에 대한 DFWM 실험을 수행하여 OH 라디칼의 $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^-$ 천이선들 중 R_1 가치 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 회전운동 분광선세기의 불췌만분포로부터 화염내의 OH 라디칼의 온도와 농도분포를 구하였다. 이 결과를 CARS와 LIF결과에 비교하여 잘 일치함을 보였다. DFWM 신호는 입사광의 세기가 매우 약해도 높은 검지도로 미량의 원소를 측정할 수 있으므로 2차원 영상을 얻는 실험에도 적용할 예정이다.

참 고 문 헌

[1] A. C. Eckbreth, "Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species", in Energy & Engineering Science Series 7, A. K. Gupka, D. G. Lilley, eds. (Abacus, Tunbridge Wells 1988).
 [2] H. W. Schrotter, H. Frunder, H. Berger, J. -P.

Boquillon, B. Lavorel and G. Millot, in *Advances in Non-Linear Spectroscopy* (Wiley, New York 1988).
 [3] G. Lüpke, G. Marowsky and R. Steinhoff, *Appl. Phys.* **B49**, 283 (1989).
 [4] G. Marowsky and G. Lüpke, *Appl. Phys.* **B51**, 49 (1990).
 [5] E. S. Lee, J. W. Hahn, *J. Opt. Soc. of Korea*, **4**, 457 (1993).
 [6] T. Dreier and D. J. Rakestraw, *Opt. Lett.* **15**, 72 (1990).
 [7] T. Dreier and D. J. Rakestraw, *Appl. Phys.* **B50**, 479 (1990).
 [8] R. L. Farrow and D. J. Rakestraw, *Science* **257**, 1894 (1992).
 [9] R. L. Abrams and R. C. Lind, *Opt. Lett.*, **2**, 94 (1978).
 [10] K. Nyholm, M. Kaivola, and C. G. Aminoff, *Opt. Comm.* **107**, 406 (1994).
 [11] S. Williams, R. N. Zare, and L. A. Lahn, *J. Chem. Phys.* **101**, 1072 (1994).
 [12] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spect. Rad. Transf.* **2**, 97 (1962).
 [13] I. L. Chidsey and D. R. Crosley, *J. Quant. Spect. Rad. Transf.* **23**, 187 (1980).
 [14] J. I. Steinfeld, "Molecules and Radiation" 164 (MIT press, London 1985).
 [15] I. Kovacs, "Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules" (Adam Hilger, London).
 [16] E. L. Hill and J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **32**, 250 (1928).
 [17] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 2nd ed (D. Van Nostrand Com. Inc., Princeton, 1945).
 [18] E. A. Mason and L. Monchick, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 329 (1967).
 [19] L. T. Earls, *Phys. Rev.* **48**, 423 (1935).
 [20] S. N. Park, J. W. Hahn, E. S. Lee, and C. Rhee, *J. Opt. Soc. of Korea*, **4**, 226 (1993).
 [21] B. Lee, Y. S. Gil, J. W. Hahn, and S. H. Chung, 대한기계학회논문집, **B20**, 710 (1996).

Measurement of OH Radical Spectrum in Counterflow Burner using Degenerate Four Wave Mixing

Eun Seong Lee and Jae Won Hahn

*Division of Quantum Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science,
P.O.Box 102 Taejeon 305-600, Korea*

(Received: November 19, 1995)

In non-saturation region, we measured the degenerate four wave mixing spectra of $X^2\Pi(v=0)\rightarrow A^2\Sigma^+(v'=0)$ transition for OH in counterflow burner, which exists transiently in combustion reaction. We used forward box type geometry for phase matching. Calculating the population of each rotational level from the line intensities of R_1 band and comparing it with Boltzmann distribution, we could obtain the temperatures of the flame at several points. Corrected for the absorption of incident laser fields, the final temperatures coincided with those measured by coherent anti-Stokes Raman Scattering within error ± 60 K near 2000 K. We also measured the concentration distribution of OH radical and it was compared to that measured by laser induced fluorescence.