

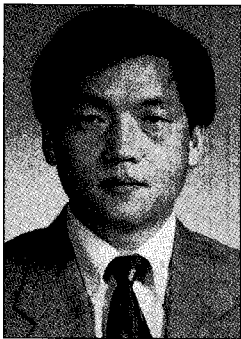
레이저 유도 형광법(LIF)을 이용한 연소진단

글 : 이원남/단국대학교 기계공학과 교수

지난 5월, 한국과학재단에서 개최한 제230회 학·연·산 연구교류회에서 단국대학교 이원남 교수가 "레이저 유도형광법(LIF)을 이용한 연소진단"을 주제발표하였다.

이에 본호 지상세미나에서는 이원남 교수에게 이 논문을 특별히 본지 독자들을 위해 새로이 작성을 요청, 전체 내용을 게재하니 관심있는 독자들의 많은 참고가 되길 바란다.

-편집자 주-



▲ 이원남 교수

레이저 유도 형광법(LIF)은 이론과 측정 원리가 비교적 간단하고 측정된 신호의 해석이 쉬우며, 또한 화학종에 대한 선별도가 높고(high selectivity) 낮은 농도까지 측정이 가능하

여(high sensitivity) 연소진단에 가장 널리 사용되고있는 레이저 연소진단 기법이다.

연소진단 기술로서 LIF는 OH, NO, CH 등 연소과정의 라디칼을 포함하는 다양한 화학종의 농도와 분포 및 연소장의 온도 측정 등에 널리 응용되고 있으며, 특히 PLIF(Planar Laser Induced Fluorescence)는 2 차원 측정으로 화염의 구조, 특성 및 난류화염의 연구에 널리 사용되고 있다.

1. LIF 기법

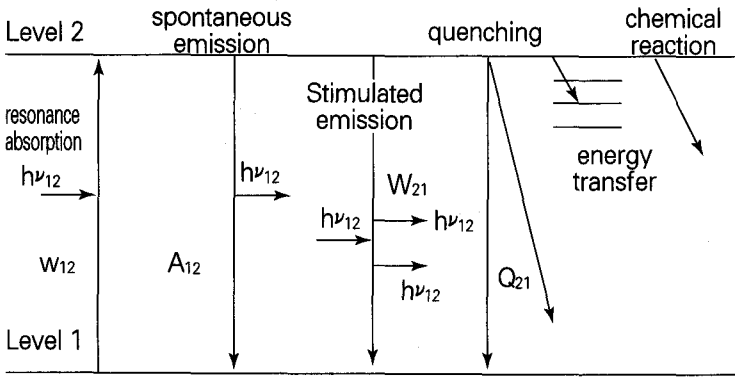
연소진단에 사용되는 대표적인 LIF 기법으로는 Linear LIF, Saturated LIF, LIPF(Laser

Induced Predissociative Fluorescence), Multi-Photon LIF 등이 있으며 각각의 장단점 및 응용분야는 다음과 같다.

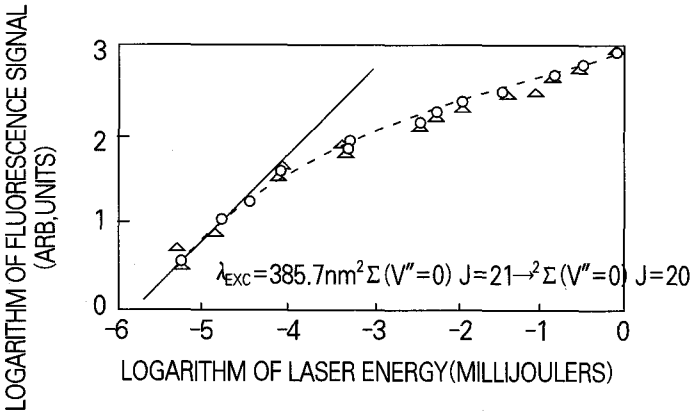
1.1. Linear LIF

LIF의 원리 및 이론적 배경에 관한 설명은 많은 책⁽¹⁻⁴⁾과 review 논문⁽⁵⁻⁷⁾에서 다루고 있으므로 여기에서는 단지 기본원리를 2 level 모델을 사용하여 간단히 설명하고자 한다.

<그림 1>은 LIF의 기본원리를 보여 주고 있다. 바닥상태의 에너지준위(Level 1)를 갖고 있는 분자는 레이저광의 공진 흡수(resonance absorption)에 의해 여기상태(Level 2)가



〈그림 1〉 레이저 유도 형광(LIF)의 기본 원리



〈그림 2〉 Linear LIF 신호⁽⁸⁾

된다. 여기상태의 분자는 자발 방출 (spontaneous emission), stimulated 방출, quenching 및 그 밖의 다른 경로를 통하여 에너지를 잃게 된다. 이때 레이저의 여기와 이에 따른 자발방출 현상을 LIF라고 하며 이때 LIF 신호의 세기 P_f 는 다음과 같다.

$$P_f = h\nu_{12} A_{21} \frac{\Omega_c}{4\pi} V_{cN_2} \quad (1.1)$$

여기에서 h 는 Planck 상수, ν_{12} 는 전이 주파수, A_{21} 은

Einstein 자발방출 계수, Ω_c 는 수광부 입체각, V_c 는 측정 체적, N_2 는 여기상태 분자의 수를 나타낸다. 2 level 모델에서 바닥상태의 분자 수가 N_1 이고, 충돌에 의한 여기와 화학반응과 같은 기타 효과를 무시하면 정상상태 가정에 의해 LIF 신호는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_f = N_{tot} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{A_{21}}{1 + \frac{I_{\nu_{12}}^{sat}}{I_{\nu_{12}}}} \quad (1.2)$$

여기에서 N_{tot} 은 전체분자 수, B_{12} 및 B_{21} 은 각각 Einstein 흡수 및 stimulated 방출 계수를 의미하고 $I_{\nu_{12}}$ 는 레이저광의 세기를 나타내며, saturated spectral intensity, $I_{\nu_{12}}^{sat}$ 는 다음과 같이 정의 된다.

$$I_{\nu_{12}}^{sat} = \frac{(A_{21} + Q_{21})c}{B_{12} + B_{21}} \quad (1.3)$$

레이저광의 세기가 약해서 $I_{\nu_{12}} \ll I_{\nu_{12}}^{sat}$ 인 경우

$$P_f \sim N_{tot} \frac{B_{12} I_{\nu_{12}}}{B_{12} + B_{21}} \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad (1.4)$$

이 되어 〈그림 2〉의 실선부분과 같이 주어진 N_{tot} 및 Q_{21} 에 대하여 LIF 신호 P_f 는 레이저광의 세기 $I_{\nu_{12}}$ 에 선형적으로 비례하게 된다.

실제적으로 LIF 신호 P_f 는 N_2 에 비례하며, N_2 와 N_{tot} 의 관계는 Q_{21} 에 따라서 결정되므로 Linear LIF 신호의 해석을 위해서는 quenching 을 Q_{21} 의 정량화가 필요하다.

가장 간단한 방법은 Q_{21} 값이 일정하다고 가정하는 것으로 OH 라디칼의 $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_t$ (1,0) 전이 Q_1 (8) 라인과 같이 Q_{21} 값이 온도에 따라 크게 변하지 않는 경우에 사용되며, 연소장의 한 점에서 Q_{21} 값을 측정 한 후 연소장 전 영역에서 동일한 Q_{21} 값을 적용한다. 연소장에서 온도 및 주요 화학종의 농도, quenching 단면이 알려져 있는 경우에는 Q_{21} 값을 계산하여 보정할 수 있으며 정량

적인 분석에 자주 사용되고 있다. Linear LIF 는 보편적으로 Q_{21} 값의 보정이 이루어질 경우 가장 신뢰할 수 있는 측정치를 제공하므로, OH 및 CH 라디칼과 NO 농도 측정, 연소장의 온도 측정 등에 널리 사용된다.

1.2. Saturated LIF

레이저광의 세기가 매우 강하여 $I\nu_{12} \gg I\nu_{12}^{sat}$ 일 경우 식 (1.4)는

$$P_f \sim N_{tot} \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} \quad (1.5)$$

이 되며 LIF 신호는 이론적으로 Q_{21} 및 $I\nu_{12}$ 와 무관하게 된다. 그러나 실제적으로는 레이저광의 에너지 분포 특성, 실험상의 제약 등으로 saturated LIF 신호도 $I\nu_{12}$ 의 증가에 따라 증가하며, 또한 Q_{21} 의 영향을 받게되어 linear LIF 과 비교하여 큰 장점을 갖지 않는다고 알려져 있다.

Saturated LIF 는 Q_{21} 값의 보정이 쉽지 않은 난류 연소장에서의 정량적인 측정에 자주 사용된다.

1.3. LIPF(Laser Induced Predissociative Fluorescence)

LIPF는 quantized된 에너지 준위의 분자가 연속 에너지 준위로 전환되는 과정인 선회리(predissociation) 현상을 이용하는 방법으로, 일반적으로 선회리율이 quenching 을 보다 빠른 속도로 일어나는 경우 비교적 quenching의 영향을 덜 받게 된다. 특히 quenching이 크게 문제되는 고압 연소장에서의 활용 가능성에 대한 연구가 활발하다.

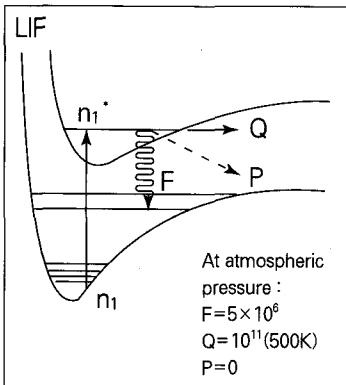
〈그림 3〉은 LIF와 LIPF의 에너지 상태를 보여주고 있다. LIPF의 적용을 위해서는 측정 대상이 여기상태에 curve crossing을 일으킬 수 있는 bound state와 repulsive

state를 가지고 있어야 하므로 측정대상이 제한되며, 현재 LIPF를 이용한 O_2 및 OH 농도의 측정이 시도되고 있다. LIPF 신호는 LIF 신호와 비교하여 매우 작으므로 요구되는 레이저의 세기가 매우 크게 된다. 따라서 LIPF에는 주로 엑시머 레이저가 사용되고 있다.

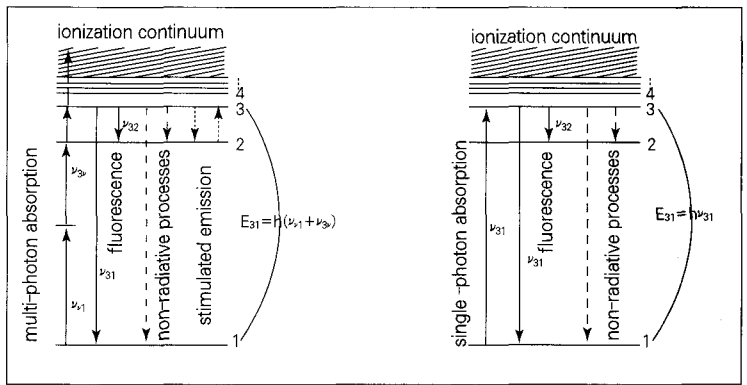
1.4. Multi-Photon LIF

연소장에서 중요한 역할을 하는 O, H, N, C 등과 같은 단 원자 라디칼들을 여기상태로 만들기 위한 파장은 대부분 200 nm 이하의 영역에 있다. 이와 같은 매우 파장이 짧은 UV 영역에서는 tunable 레이저광을 얻기가 쉽지 않을 뿐만 아니라 공기 중에서 흡수가 많이 일어나 일반적인 LIF 기법의 적용이 어렵게된다.

〈그림 4〉는 single-photon 및 multi-photon LIF의 개념을 비교하고 있다. Multi-



〈그림 3〉 LIF와 LIPF의 개략도



〈그림 4〉 single-photon 및 multi-photon LIF 선도. (6)

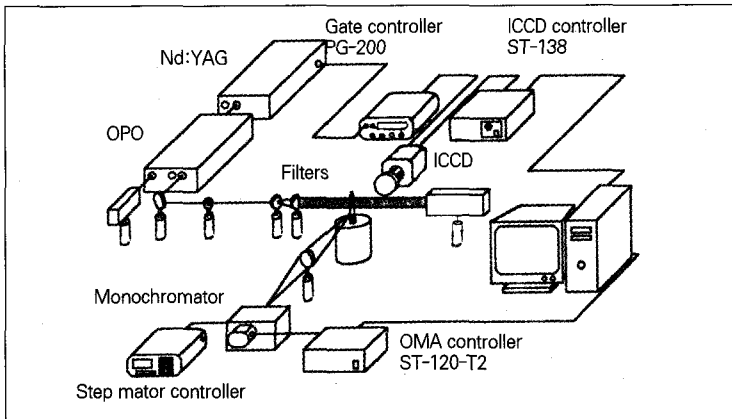
photon LIF 기법은 둘 또는 다수의 photon을 연속적으로 사용하여 여기 시키는 방법으로 O, H, N 등을 측정할 수 있도록 한다. 이 방법은 LIF 신호의 파장대역이 레이저광으로부터 크게 떨어져있어 탄성 산란에 의한 간섭을 쉽게 배제할 수 있는 이점을 갖고 있기도 하다. 그러나 다단계의 연속적인 여기과정이 필요하므로 LIF 신호가 약하고 해석이 어려우며, 작은 흡수 단면을 극복하기 위하여 높은 출력의 레이저가

필요하다는 단점이 있다.

1.5. PLIF(Planar Laser Induced Fluorescence)

PLIF는 분광학적 기본 원리가 LIF와 동일하며 단지 측정 영역이 2 차원으로 확장된 것으로, 최근에 급속히 발달한 CCD 소자 및 MCP 기술로 개발된 ICCD 카메라와 더불어 발전하였다. PLIF는 기본적으로 평면 레이저광을 조사시키는 레이저 광학계와 2 차원의 LIF 신호를 측정하는 ICCD 카메라를 포함하는 영상처리장

치가 필요하다. <그림 5>는 대표적인 PLIF 측정장치 구성을 보여준다. LIF 기법에서는 모노크로메이터가 사용되는데 비하여 PLIF의 경우 ICCD 카메라를 이용하므로 배경잡음의 제거에 간섭 필터, UG, WG 필터 및 gated intensifier가 사용된다. 따라서 PLIF의 경우 배경 잡음의 제거를 위한 많은 주의와 경험이 필요하다. PLIF에는 평면 레이저광을 사용하므로 레이저광의 출력이 saturated LIF 조건을 만족시키기 어려우며 일반적으로 linear LIF 또는 LIPF 방법이 사용된다. PLIF는 특히 화염의 구조, 특성 및 난류화염의 연구에 매우 유용하며, 화학종의 분포, 연소장의 온도 및 연소장 가시화 등 현재 가장 널리 사용되는 LIF 기법으로 자리 잡고 있다.

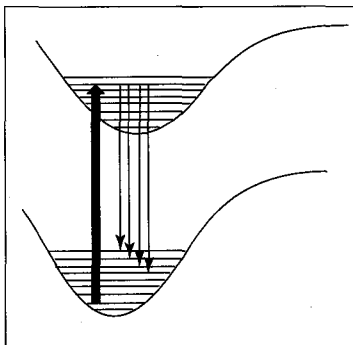


<그림 5> 대표적인 PLIF 장치 구성도

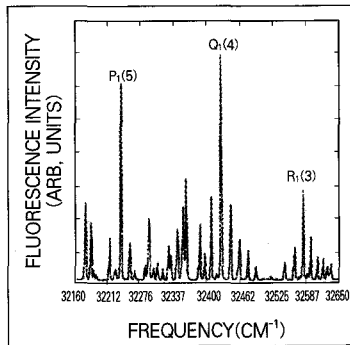
2. LIF 실험 방법 및 장치

2.1. LIF 스펙트럼

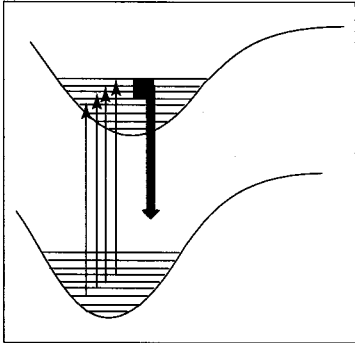
LIF 기법에는 형광 스펙트럼과 여기 스펙트럼을 주사하는 2 가지 방법이 있다. 형광 스펙트럼 주사는 <그림 6>과 같이 레이저를 분자의 공진흡수 파장에 고정시키고 모노크로메이터와 PMT 또는 OMA를 이용하여 각각 다른 형광전이 신호를 측정하는 방법으로, <그림 7>은 화염에서 측정된



<그림 6> 형광 스펙트럼 주사⁽⁹⁾



<그림 7> OH 형광 스펙트럼⁽¹⁰⁾



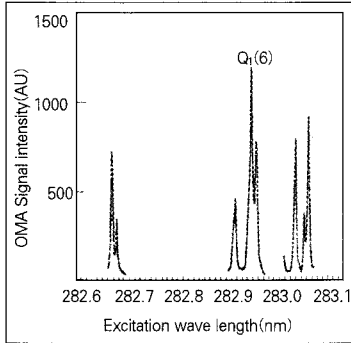
〈그림 8〉 여기 스펙트럼 주사⁽⁹⁾

OH 라디칼 형광스펙트럼의 예를 보여주고 있다. 여기 스펙트럼 주사는 〈그림 8〉과 같이 조사되는 레이저광의 파장을 변화시키면서 비교적 넓은 파장 범위의 형광신호 측정으로 이루어지며, 〈그림 9〉는 화염의 OH 라디칼 여기 스펙트럼 결과를 보여준다. 여기 스펙트럼은 흡수 스펙트럼과 거의 유사하나 배경 잡음이 적고 방출신호가 강하여 측정 감도가 높다. 연소진단을 위한 LIF에는 여기 스펙트럼 주사 후 특정한 공진흡수 파장을 선택하는 방법이 널리 사용된다.

2.2. Tunable Laser Source

2.2.1. 색소(dye) Laser

색소 레이저는 유기 색소 분자(organic dye molecule)의 매우 복잡하고 거의 연속적인 진동-회전 에너지전이 선도를 이용하여 일정한 범위에서 거의 연속적인 레이저광을 제공



〈그림 9〉 OH 여기스펙트럼

할 수 있다.

색소 레이저는 flash lamp 또는 다른 레이저로부터 pumping 에너지를 제공받게 되며 레이저로 pumping 하는 경우 우수한 레이저 특성을 보여준다.

대표적인 pumping 레이저로는 Nd:YAG 레이저, 아르곤 이온 레이저, 엑시머 레이저 등이 있으며 적절한 색소를 선정할 경우 원하는 범위에서 tunable 레이저광을 얻을 수 있어 LIF 측정에 널리 사용되고 있다.

특히 구조가 간단하고, 가격이 상대적으로 저렴하며, 쉽게 외부 trigger에 동조시킬 수 있다. 그러나 대부분의 색소는 매우 인체에 해로운 물질로서 취급시 세심한 주의가 필요하고, 색소를 교체해야 하는 번거로움이 있다. 또한 UV 영역의 레이저를 얻기 위해서는 WEX 장치 등이 필요하게 된다.

2.2.2. OPO(Optical Parametric Oscillator)

OPO 시스템은 비선형 광학을 이용하여 광대역의 tunable 레이저광을 얻는 장치로서 비교적 최근에 BBO 크리스탈을 이용하여 실용화된 후 LIF 측정에 응용이 크게 확산되고 있다.

Nd:YAG 레이저(355 nm)로 OPO를 펌핑하면 마스터 오실레이터와 파워 오실레이터를 통과하여 440 - 2000 nm 범위에서 선택 가능한 레이저광이 얻어지며, 주파수 배가 장치(FDO)를 이용하면 220 nm 까지 확장할 수 있다.

OPO 장치는 LIF 측정시 매우 넓은 대역, 특히 FDO 장치를 사용할 경우 UV 영역에서 손쉽게 tunable 레이저광을 이용할 수 있어 점차로 그 사용이 증가하고 있다. OPO 장치의 단점으로는 가격이 비싸고 광학적 정렬이 쉽지 않으며, 외부 trigger에 동조시켜 사용하기가 어렵다는 것이다.

그러나 OPO 장치는 최근에 실용화 된 후 계속하여 발전하고 있으며, 색소 레이저와 비교하여 많은 장점이 있어 앞으로 그 사용이 크게 늘어날 전망이다.

2.2.3. 엑시머(eximer) laser

LIF에 사용되는 엑시머 레이저는 ArF(193 nm), KrF(248nm), XeCl(308nm),

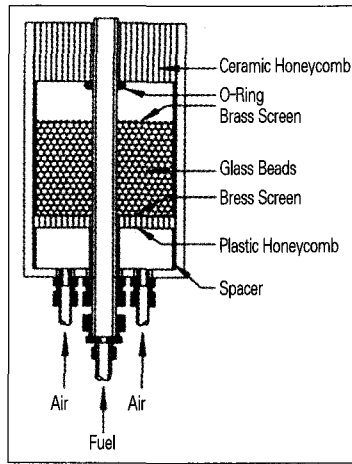
XeF(353nm) 등이 있으며 KrF와 XeCl 레이저가 가장 많이 사용되고 있다.

엑시머 레이저는 비교적 간단한 구조로 tunable 레이저광을 얻을 수 있으며 반복율과 출력이 Nd:YAG based tunable 레이저보다 높은 장점이 있으나 tunable 범위가 1 nm 이내로 매우 좁아 그 응용에 제한을 갖게 되는 경우가 많다. 엑시머 레이저의 파장으로 OH와 NO, O₂ 등을 LIF 기법으로 측정할 수가 있으며, 또한 색소 레이저를 펌핑할 경우 넓은 범위에서 UV 레이저광을 얻을 수 있다.

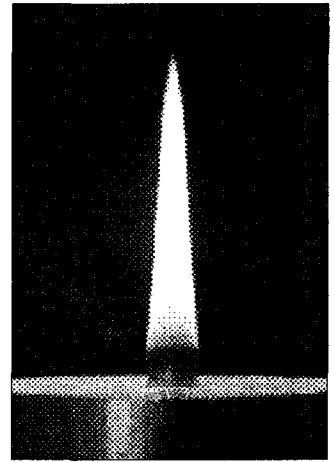
단점으로는 가격이 비싸고 사용되는 가스가 매우 유독하여 다루기 쉽지 않으며, 운영비가 많이 든다는 점이다. 엑시머 레이저는 특히 높은 출력을 얻을 수 있어 엔진에서의 연소진단 등 고 출력 레이저가 필요한 분야에 그 응용이 확대되고 있다.

2.3. 측정(detection) 장치

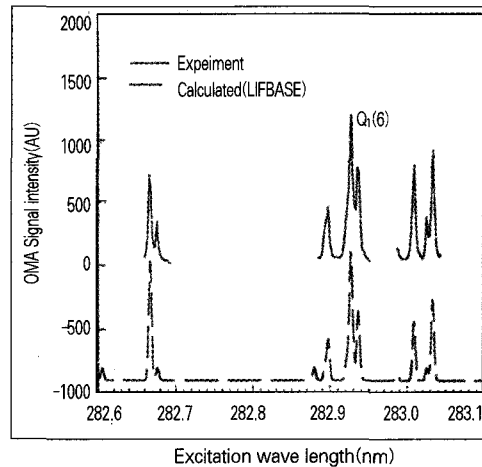
LIF 신호는 모노크로메이터에 의하여 파장별로 분리된 후 PMT 또는 OMA를 사용하여 측정되며, 이때 S/N 비를 개선하기 위하여 BOXCAR averager가 사용된다. 2 차원 LIF 신호 측정에는 gating 기능을 갖는 ICCD 카메라가 사용되며 S/N 비 개선에는 간섭 필터, UG, WG 필터 및 gated



〈그림 10〉 동축류 버너



〈그림 11〉 에틸렌 층류산화염



〈그림 12〉 OH라디칼 여기 스펙트럼

intensifier가 사용된다.

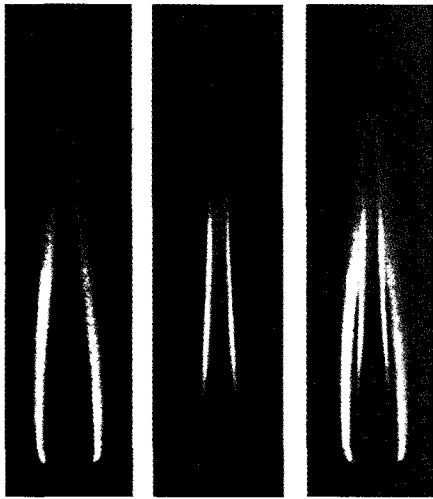
3. LIF 응용 연소진단

LIF는 OH, NO, CH 등 연소과정의 라디칼을 포함하는 다양한 화학종의 농도와 분포 및 연소장의 온도 측정 등에 널리 응용되고 있으며, 특히 PLIF는 화염의 구조, 특성 및

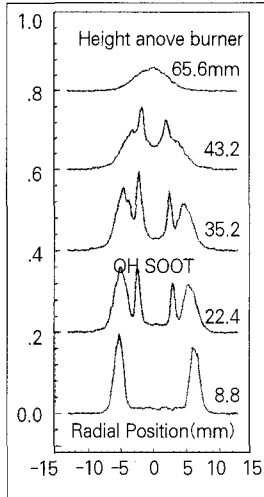
난류화염의 연구에 매우 유용하여 화학종의 분포, 연소장의 온도 및 연소장 가시화 등에 널리 사용되고 있다. 여기에서는 PLIF를 이용한 OH와 NO 측정 예를 설명하기로 한다.

3.1. 실험장치

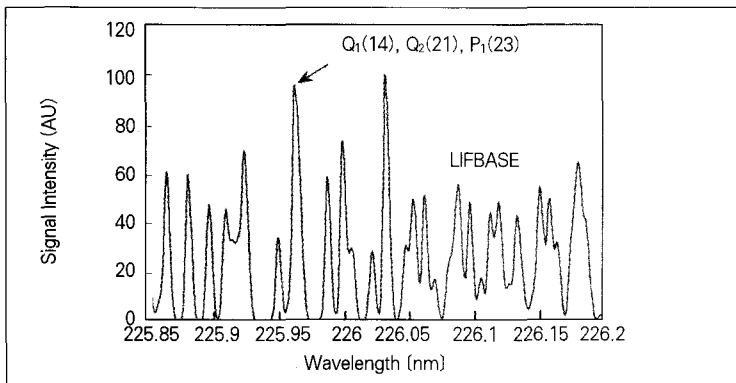
LIF 실험장치는 LIF 장치와 버너 또는 가시화 엔진등 측



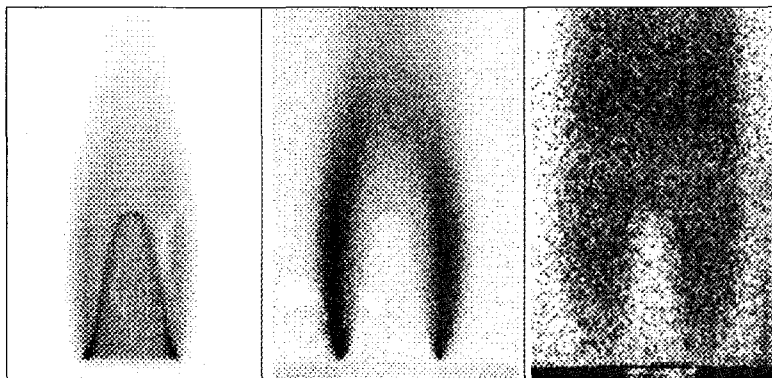
OH 매연입자 OH+매연입자
 <그림 13> OH PLIF 및 매연입자



<그림 14> 화염 높이에 따른 OH 및 매연입자의 분포변화



<그림 15> NO 형광 스펙트럼



(a) 화염직접사진, (b) OH 라디칼 PLIF, (c) NO PLIF

<그림 16> 메탄-공기 예혼합화염(당량비 1.6),

정 대상을 포함한다. <그림 5>는 버너를 이용한 화염에서의 PLIF 실험장치 구성을 나타내며, <그림 10>은 OH 라디칼 및 NO LIF가 측정된 버너의 구조를 보여주고 있다. 이 버너를 이용하여 층류 확산화염 및 예혼합 화염을 얻을 수 있으며 <그림 11>은 대표적인 확산화염의 형상을 보여준다.

3.2. OH PLIF

<그림 12>는 측정된 OH 라디칼 LIF 신호와 LIFBASE 프로그램을 이용하여 시뮬레이션된 LIF 신호의 비교하며, 측정된 신호가 계산된 신호와 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다. <그림 13>은 위 결과에서 선택된

$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_t(1,0) Q_1(6)$ 라인 OH LIF와 탄성산란을 통한 매연입자의 분포를 2 차원 영상으로 보여준다. 화염주위로 OH 라디칼이 발달되고 매연입자가 가운데에 분포하는 것을 알 수 있다. 이를 분석한 <그림 14>는 화염의 상부로 이동함에 따라 매연입자와 OH 라디칼의 상호 작용을 보여주며 이와 같이 LIF 측정을 통하여 매연의 생성 및 산화 과정에서 OH 라디칼의 역할을 알 수 있게 된다.⁽¹¹⁾

3.3. NO PLIF

LIF는 NO 측정에도 자주 사

용된다. <그림 15>는 LIFBASE를 이용하여 계산된 NO 여기 스펙트럼이며, <그림 16>은 이를 이용한 NO 측정 예를 보여 준다. <그림 16>은 메탄-공기 예혼합 화염에서 측정된 화염의 직접사진, OH PLIF 신호 및 NO PLIF 신호를 나타내며, 당량비가 1.0 보다 커지는 경우 prompt NO의 영향을 알 수 있다.⁽¹²⁾

3.5. 온도 측정

LIF를 이용한 온도 측정에는 여기 주사(excitation scan), 2 라인 법(2-line approach) 및 thermally-assisted 기법 등이 있으며, 특히 CARS 기법의 적용이 용이하지 않은 질소가 없는 환경의 온도에 유용하게 사용될 수 있다.⁽⁵⁻⁷⁾

4. 요약

LIF는 연소진단에 널리 사용되는 측정 기법으로 OH, NO, CH 및 PAH 같은 화학종의 농도 및 고온의 화염 온도 측정에 널리 사용되며, 특히 최근에는 PLIF 기법을 이용한 연소장의 구조 및 반응 메커니즘의 연구에 많이 활용되고 있다. 정량적 측정을 위해서는 quenching에 대한 해석이 필요하며 여러 가지 방법으로 이를 해결하고 있다.

자주 사용되는 LIF 기법으로는 linear LIF, saturated LIF, LIPF, multi-photon LIF, PLIF 등이 있으며 이를 이용하여 화염, 내연기관, 가스터빈 및 로켓의 연소장 진단이 수행되고 있다.

5. 참고문헌

- (1) Eckbreth, A. C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, 2nd Edition, Gordon & Breach, 1996.
- (2) Radziemski, L. J., Solarz, R. W., and Paisner, J. A. (Eds), *Laser Spectroscopy and Its Applications*, Marcel Dekker, 1987.
- (3) Andrews, D. L. and Demidov, A. A. (Eds), *An introduction to Laser Spectroscopy*, Plenum Press, 1995.
- (4) Andrews, D. L. (Ed), *Applied Laser Spectroscopy*, VCH Publishers, Inc., 1992.
- (5) Hanson, R. K. and Seitzman, J. M., *Handbook of Flow Visualization* (ed. Yang, W. J., Chapter 15, Hemisphere Publishing Co., New York, 1989.
- (6) Kohse-Hoinghaus, K., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 20, 203-279, 1994.
- (7) Daily, J. W., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 23, 133-199, 1997.
- (8) Verdieck, J. F. and Bonczyk, P. A., 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1559-1566, 1986.
- (9) Crosley, D. R., *J. Chem. Educ.* 59, 446, 1982.
- (10) Lucht, R. P., Sweeney, D. W. and Laurendeau, N. M., *J. Chem. Phys.*, 1986.
- (11) 이원남, 송영훈, 차민석, 제 15회 KOSCO Symposium 논문집, 1-12, 1997.
- (12) 차민석, 이원남, 송영훈, 정석호, 한국자동차공학회 1997년도 추계학술대회논문집, 122-127, 1997.