LIF による DME-空気予混合圧縮着火機関内 HCHO 濃度評価*

阪 梨 英 樹^{*1}, 稲 田 陽 平^{*2}, 崔 南 一^{*3}
山 内 政 司^{*1}, 手 崎 衆^{*4}Laser-Induced Fluorescence Measurements of Formaldehyde
in Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) of Dimethyl EtherHideki SAKANASHI, Yohei INADA, Namil CHOI,
Masashi YAMAUCHI and Atsumu TEZAKI^{*5}^{*5} Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Crank angle resolved monitoring of formaldehyde using laser-induced fluorescence (LIF) has been conducted at homogeneous charge compression of dimethyl ether (DME)-air mixture in an externally motored single cylinder piston engine. In order to correct the raw LIF intensity profiles, which are significantly influenced by collisional quenching and pressure broadening, fluorescence lifetime and spectral linewidth of the observing transition were evaluated as a function of crank angle. It is clearly demonstrated that formaldehyde is promptly generated at the cool flame and disappears at the thermal flame in the two-stage autoignition, as expected by the simulation using the detailed DME oxidation mechanism of Curran et. al.

Key Words: Internal Combustion Engine, Laser, Spectroscopic Measurement, Combustion Products, Dimethyl Ether Formaldehyde, Autoignition

1. 緒論

近年, 高効率と排気清浄化の両立を目的として, 予混合圧縮自着火 (HCCI) エンジンの研究が盛んに行われている⁽¹⁾⁽⁴⁾. また, クリーンな代替燃料として, 天然ガスから合成されるジメチルエーテル (DME) が注目を集めている. DME は, セタン価 55~60 の最も低分子のエーテルであり, 毒性もメタノールに比べてかなり低く, ディーゼル燃料として良好な自着火性を示す. HCCI 運転にも当然容易に用いることが出来, DME を燃料に用いた HCCI エンジンの研究として Takatsuto ら⁽⁵⁾, Kim ら⁽⁶⁾によるものが挙げられる. HCCI 機関は点火プラグや燃料噴射のような外的な着火開始機構を持たないため, 着火の時期をいかに適正に保つか, また高負荷時の急速な圧力上昇をいかに緩和するかが課題であり, それら制御につなが

る自着火メカニズムの一層の解明が望まれる.

従来のディーゼル燃料や *n*-heptane のようなオクタン価の低い燃料と同様に, DME は冷炎が最終的な熱炎に先行する典型的な二段自着火を示す⁽⁷⁾. 比較的簡単な分子であるため燃焼反応機構として必要とされる規模も GRI-MECH⁽⁸⁾に代表される C_1 - C_2 のものと大差がない. Dagout ら⁽⁹⁾, Curran ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, Fischer ら⁽¹²⁾によって, 冷炎現象を支配する「低温酸化反応」を含んだ DME 酸化の詳細反応機構が提唱されている. これらの反応機構は jet stirred reactor⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, flow reactor⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, shock tube⁽¹³⁾の実験結果に基づいて組立てられたものだが, 特に Curran の機構は HCCI の着火挙動をも良く再現できることが示され⁽⁵⁾⁽⁶⁾, 信頼性, 汎用性の高い反応機構と言える. HCCI の実用燃料として DME では着火性が良すぎるため, 高圧縮比, 高負荷の運転には向かないとも言えるが, 上記の点から自着火の制御を検討する研究的対象としては好適である.

前報⁽¹⁴⁾で我々は, DME 混合気圧縮時の反応機構解析の試みとして, 冷炎発生時の中間種の分析をエンジン排気にて行い, ホルムアルデヒド (HCHO) が連鎖停止剤として働くことにより低温酸化の進行度が決まることを見出した. ただし, シリンダ内の HCHO 濃度推移に関して直接のデータを得たものではなく,

* 原稿受付 2003 年 4 月 7 日.

^{*1} 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1).^{*2} (株)東芝電力システム社原子力機器設計部 (〒235-8523 横浜市中区新杉田町 8).^{*3} Department of Chemistry, University of Leeds (Leeds LS2 9JT, UK).^{*4} 正員, 東京大学大学院.

E-mail: tezaki@comb.t.u-tokyo.ac.jp

Curran らの反応機構からの予測に基づき、熱炎が発生しない条件では冷炎直後の組成が排出されるまで保存されたとの仮定を用いている。

本研究は、前報の仮定を検証し提唱した連鎖停止機構の確度を高めることを目的として、DME を燃料とした HCCI 機関の燃焼過程において発生する HCHO のエンジン内の濃度評価を行った。計測手法としてレーザ誘起蛍光法(LIF)を用い、クランク角の関数としての濃度変化を得た。古くから知られる HCHO の A-X 電子遷移⁽⁵⁾については分光学的特性も詳しく知られており⁽⁶⁾、1993 年には Harrington ら⁽⁷⁾が LIF による炎中の HCHO 計測を行い、シリンダ内の燃焼場に適用した例もある^(8,9)。HCHO の A-X 吸収帯は 260 – 360nm の範囲に広がるが、短波長側ほど前期解離により蛍光収率が低下するため、350nm 台の長波長端にある 4_1 振動バンドが最も強い蛍光を示す。

LIF 測定による成分濃度評価に際し障害となるのが、分子同士の衝突に起因する消光 (quenching)⁽¹⁰⁾および吸収線幅の広がり (broadening) の影響である。これらによってエンジンのように温度、圧力が絶えず変化する場においては、蛍光強度変化はそのままでは成分濃度変化とは大きく異なるものとなる。そこで本研究では、吸収スペクトルの半値幅、および別途測定した励起状態の寿命 (lifetime)⁽¹¹⁾より、衝突の影響をクランク角の関数として評価した。さらに、温度に依存する回転状態の占有数変化を考慮に入れて LIF 蛍光強度のプロファイルを補正し、成分濃度のプロファイルの評価した。

2. 実験方法

2・1 計測システム 図 1 に計測システムの全体図を示す。単気筒サイドバルブ型 4 ストロークエンジン(富士重工, EY15-B2: ボア 63mm, ストローク 46mm, 排気容積 143.4 cm³)をベースとして、任意のクランク角に対して LIF 計測を可能にするための改造を施した。改造後の圧縮比は 6.84 である。シリンダヘッドは、3 つの合成石英製の窓と、圧力センサーを装備した真鍮製の物を独自に製作し、既存のものと交換した。ヘッド側面の直径 6mm の窓からピストン端面に平行にレーザ光を入射し、上面に設けた直径 9mm の窓より蛍光を観測することができる。また、エンジンクランクを 750W 電気モーター(日本電産 RXM-750)で外部駆動することにより、燃焼の程度に関わらず一定の回転数を保った。主に回転数を 1000rpm に固定し、クランク軸に接続したロータリーエンコーダからパルスを出力し、レーザ光源を含む計測系と同期させた。シリンダヘッド、シリンダおよび

吸気管は、自着火のための十分な温度場を生成するために、ヒーターで加熱した。さらに、窓表面での汚れの進行を抑制するために、最小量のオイルがシリンダ内に供給されるように潤滑機構を調整した。これらの改造により、窓に入射したレーザ光、および観測する蛍光の強度を減少させることなく、1 時間以上継続して計測を行うことを可能にした。

Fig. 1 Experimental setup for LIF measurement in the research engine.

2・2 分光系の詳細 LIF 計測の励起パルス光源としてエキシマーレーザ(Lambda Physik, LPX102)励起の色素レーザ(Lambda Physik, LPD3002)を用いた。350nm 台の波長を色素レーザに直接発振させるため、p-Terphenyl と DMQ の混合色素溶液を用いた。典型的なパルス出力は約 1mJ である。定量計測には主に、352.4nm 付近にピークを示す 4_1 振動遷移の R_3 回転バンドのバンドヘッド ($J''=6, \Delta J=+1, K''=3, \Delta K=+1$) を励起した。約 2mm 径にコリメートしたレーザビームをエンジンヘッドプレート側面窓間に通過させ、観測部からの蛍光をロングパスフィルタ(Hoya L37)、および UV バンドパスフィルタ(Hoya U330)を通して励起波長の迷光を遮断し、レンズで集光して光電子増倍管(PMT: Hamamatsu H5783-56)で検出し、ゲート付ボックスカー積分器(SRS, SR250SR245)で積算デジタル化し、PC に記録した。検出器は、エンジンとは分離独立して保持し、エンジンの振動が観測された蛍光シグナルに影響しないよう配慮した。

2・3 反応計算 シリンダ内の燃焼過程の予測を目的として、Senkin⁽¹²⁾コードを用いて DME 酸化反応の化学動力学計算を行った。圧縮サイクル場を表現するため、時間の関数として容積を与えるルーチン⁽⁶⁾を組み込んで断熱・均一の条件での計算とした。素反応速度定数の入力データである反応スキームには、

冷炎発生位置の再現性が高いとされる Curran らのものを使用した。初期条件として当量比、吸気温度を調節することにより、冷炎のみが発生し熱炎発生に至らない場、および冷炎発生後続けて熱炎が発生するよう

な場を再現した。それぞれについて圧力、温度、および濃度のプロファイルを計算して、クランク角度の関数として変換した。

計算結果を図 2 に示す。(a)、(b)はそれぞれ冷炎のみ、および冷炎後熱炎発生条件における DME、HCHO モル分率、圧力、温度のプロファイルである。

この予測によると、HCHO は冷炎において瞬間的に生成され、熱炎の発生がなければ、サイクル終了までその分率は変化しない。熱炎発生時には、その直前に緩やかに増加傾向を見せ、熱炎で瞬時に消滅する。また、冷炎および熱炎の発生温度は当量比や予熱温度にあまり依存せず、それぞれ 720K と 1050K 程度である。冷炎での発生熱量が大きければ、それだけ早く熱炎発生温度に達することで着火時期が早期となる。

3. 結果および考察

3・1 圧力および発光プロファイル クランク

角に対するシリンダ内圧力および発光プロファイルを図 3 に示す。圧力プロファイルはシリンダヘッドに装着した圧力センサーで取得し、また発光プロファイルは、蛍光検出と同じ光学系でフィルタを置かず、入射レーザー光のない状態で計測した。DME の供給が無い場合、圧力はピストン動作による体積変化にのみ依存する。DME を供給した場合、当量比 0.5 以上、および吸気温度 450K 以上の条件下で、冷炎、熱炎領域から構成される典型的な二段着火が発生し、圧力は緩やかな変化に続いて急激に上昇するようなプロファイルをとる。またこの時、熱炎発生と同時に強い発光が確認される。一方冷炎の発光はごく弱いもので感度を上げないと見えてこない。吸気温度 390K~470K、当量

Fig. 2 Profiles of calculated DME and HCHO mole fractions and calculated pressure and temperature in piston compression of DME/air mixtures, (a) cool flame only, (b) thermal flame condition. ϕ : Equivalence ratio.

Fig. 3 Observed pressure and light emission profiles in piston compression of DME/air mixtures. Sensitivity of emission for two conditions are not the same.

比 0.5 未満の条件下では、冷炎のみが発生し、その後の熱炎発生には至らない。圧力は低温酸化反応による熱発生のため、燃料無供給時と比較してやや上昇する。

3・2 HCHO 蛍光スペクトル 常温常圧のテストセル内およびエンジン内(ATDC90)において、dye laser の波長を掃引して得た HCHO 蛍光スペクトルを図 4 に示す。スペクトルシミュレータ ASYROT[®]を用いた吸収線位置と強度の計算結果と比較し、各回転線の帰属を行った。この結果より、観測したスペクトルが主として HCHO スペクトルから構成され、それ以外の成分に起因するスペクトルの影響が極めて小さいことを確認できる。

Fig. 4 HCHO LIF excitation spectra of 4^1_0 vibronic band of A-X transition in the engine (upper) and in the static cell (lower). Symbols are simulated line-by-line intensities using Asyrot.

3・3 エンジン内 HCHO 計測 色素レーザーの波長を R_{R3} バンドヘッドに固定し、検出レーザーパルスをクランク角に同期させてエンジン内 HCHO 蛍光強度測定を行った。LIF で観測される蛍光強度 S と蛍光種密度 N の関係は次式(1)で表される。

$$S = NBE_L \frac{\Gamma}{\Delta\nu_L} f_B \Phi \frac{g}{4\pi} \quad (1)$$

B は Einstein 吸収係数、 E_L は励起レーザー光強度、 Γ は単位励起光強度に対する分子の励起状態への遷移率、 f_B は被測定準位における占有数の Boltzmann 分布係数、 $\Delta\nu_L$ はレーザー線幅、 Φ は蛍光生成率、 g は集光光学系の捕集係数を表す。ここで、エンジンサイクルの条件変

化に依存する項が、温度に依存する Δ 分子衝突の影響を受ける遷移率 Γ 、quenching により決まる蛍光生成率 Φ である。エンジン内での成分濃度プロファイルの評価するために、取得した蛍光強度プロファイルに対してこれらの項の影響を補正する必要がある。

3・3・1 幅広がり起因する遷移率変化 吸収線幅の広がり原因として均一幅（衝突幅）と不均一幅（ドップラー幅）とがあるが、常圧以上では前者が主体となる。分子間衝突において、分子エネルギーレベルが変化しない弾性衝突でも光吸収の位相は変化する（横緩和、位相緩和）。一個の分子について衝突の平均時間間隔 τ_1 がほぼ横緩和時間、位相緩和時間となり、光吸収のエネルギーは τ_1 に反比例して不確定な広がりを見せる。

エンジン内で実測した蛍光スペクトルと ASYROT の出力に任意の幅を与えたシミュレーション結果と比較し、レーザーの線幅による影響を差し引いて、吸収スペクトルの半値幅 (FWHM) を評価した。クランク角に対する吸収スペクトルの半値幅を図 5 に示す。また、分子同士の衝突頻度 z は分子の密度と平均並進速度の積で表され、温度 T 、圧力 P を用いて

$$z \propto \frac{P}{\sqrt{T}} \quad (2)$$

となる。幅が分子衝突にのみ依存すると考えた場合、クランク角に対する半値幅プロファイルは、式(2)より $P/\sqrt{T}$ を用いて外挿できる (図 5)。以下筒内の温度評価は実測の圧力プロファイルと計算上の体積変化から気体の状態方程式によって算出し、反応によるモル数変化は無視した。

線幅広がりによって、吸収線中心における吸収強度は減少する。レーザーのスペクトル形状 $I(\nu)$ と吸収線スペクトル形状 $K(\nu)$ の関係から、分子の励起状態への遷移率 Γ (Spectral lineshape overlap integral) が導かれる²⁰⁾。

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} Y(\nu) L(\nu) d\nu \quad (3)$$

図 6 は図 5 に示す半値幅プロファイルおよび式(3)より得られた、クランク角に対する遷移率 Γ のプロファイルである。上死点付近の高温高圧場では、分子衝突による幅広がり影響のため、レーザーに対する分子の遷移率は低下する。

Fig. 5 Spectral linewidth (FWHM) of HCHO single absorption line from the experiment and $P/T^{1/2}$ approximation.

Fig. 6 Spectral lineshape overlap integral for a pressure-broadened absorption with a finite linewidth laser. Laser linewidth = 0.1 cm^{-1} (FWHM).

3・3・2 回転状態の占有数変化 ある回転準位における状態占有数は以下の式で表される。

$$f_B = \frac{\exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)(2J''+1)\exp\left(-\frac{E(J'',K'')}{kT}\right)}{Q_{\text{vib}}Q_{\text{rot}}} \quad (4)$$

E_v , $E(J'',K'')$ はそれぞれ振動, 回転のエネルギー準位, Q_{vib} , Q_{rot} は, それぞれ振動, 回転の分配関数を表す。また $(2J''+1)$ は回転準位の縮退度である。厳密には電子励起状態の寄与も分配関数として含まれるが, 本実験のエンジンサイクルにおける温度範囲では, 十分に小さく無視し得ると考えた。式(4)より状態占有数 f_B はサイクルにおいて温度にのみ依存する関数となる。 4_0 振動遷移における $\text{R}_3(6)$ 回転状態の占有数を図7に示す。温度の上昇に従い, より高エネルギー状態に広く浅く分布するため, 結果として対象とする状態の占有数は減少する。

Fig. 7 Temperature dependence of the population (f_B) of $\text{R}_3(6)$ rotational line at 4_0 vibronic band of A-X transition.

3・3・3 消光の影響 光吸収で生じた励起状態分子は, 固有の蛍光寿命 τ_{rad} で蛍光を放つか, 分子同士の非弾性衝突による消光過程 (縦緩和, エネルギー緩和) により基底状態に戻る。蛍光生成率 Φ は消光速度 Q および放出係数 $A=1/\tau_{\text{rad}}$ を用いて次式で表される。

$$\Phi = \frac{A}{A+Q} \quad (5)$$

さらに高圧場では $Q \gg A$ となり, 以下の関係が成り立つ。

$$\Phi \approx \frac{A}{Q} = \frac{\tau_2}{\tau_{\text{rad}}} \quad (6)$$

τ_2 は衝突に起因する励起状態の寿命 (縦緩和時間, エネルギー緩和時間) である。

消光速度は圧力のみならず組成に依存して, 各衝突相手分子の消光係数の和となるが, HCHO については予測に十分なデータが得られていない。そこで Shin ら²²⁾に習い, 励起寿命 τ_2 を実測した。図8は 100 Torr, 298 K の条件下で $\text{R}_3(6)$ 回転線における蛍光放出の時間変化を PMT を 50 Ω 負荷として測定した結果である。時間 t に対する蛍光強度 $I(t)$ は, 次式のように指数近似され, τ_2 の値が得られる。

$$I(t) = I(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (7)$$

同様の操作をクランク角 10° 毎に行い, クランク角に対する状態寿命 τ_2 のプロファイルを得た結果を図9に示す。筒内での寿命測定値の誤差は $\pm 5 \text{ ns}$ (2 σ) であり, 寿命の時もほぼ一定と見積もられた。光源のバ

ルス幅よりも短い $\tau_2 < 10 \text{ ns}$ となる領域については、本システムでは直接測定不可能であり、圧力、温度依存となる衝突頻度の逆数 ($TP^{1/2}$) より予測した。HCHO の存在量の少ない BTDC 側も実測が困難だったため同じ予測を用いている。圧力一定の火炎での Shin らの結果からは、酸化が進み水蒸気、二酸化炭素を含む組成の方が消光係数が大きいと見られるが、着火前から冷炎後までの組成の変化ではその影響は少ないと思われる。

Fig. 8 Fluorescence decay and fitted single exponential curve at wavelength of 352.4 nm corresponding to $R_3(6)$ rotational line at 4^1_0 vibronic band of A-X transition.

Fig. 9 HCHO effective fluorescence lifetime from the experiment and $T^{1/2}/P$ approximation.

3・3・4 HCHO 濃度評価 式(1)および式(6)より成分濃度と蛍光強度は以下の関係となる。

$$N \propto \frac{S}{I_f \tau_2} \quad \text{.....(8)}$$

蛍光強度に対し、遷移率、状態占有数、状態寿命による補正を施し、サイクルによる体積変化を考慮して HCHO モル分率プロファイルを決した。このよ

うに得られた HCHO モル分率プロファイルを、補正前の信号強度プロファイルおよび Curran のスキームを用いた計算結果とともに図 10 に示す。上図は冷炎のみ、下図は熱炎発生条件において、それぞれ蛍光強度を測定し補正して変換した結果である。縦軸のスケールは、計算結果と概ね合うように実験結果に対して任意に設定したものであるが、冷炎のみ条件では排気分析によって計算予測と実際の排出濃度が良く一致することが確かめられている。補正前後のプロファイルは全く異なるものであり、適正な補正の重要性が理解できる。

HCHO は、冷炎発生時に低温酸化反応により急速に生成され、熱炎発生に至らない条件では概ね一定値を保ってそのまま排気される。熱炎発生前の移行過程では緩やかな増加を見せ、熱炎発生によって即座に消費される。これらの結果は、Curran の詳細反応機構を用いたシミュレーション結果と概ね一致するものである。冷炎のみ条件の実測プロファイルでは排気までに HCHO の減少傾向があるようにも見えるが、補正法の系統的誤差によるものか、実際に減少が生じているかについては、今後諸条件での測定などで確かめていきたい。

Fig. 10 Profiles of HCHO LIF intensity (solid square), the corrected relative concentration and the calculated HCHO mole fraction in cool flame (upper) and hot flame (lower).

4. 結論

DME-空気予混合圧縮場での反応機構検証を目的として、LIF 計測システムを用いた検討を行った。中間体である HCHO の蛍光強度プロファイルをクランク角の関数として取得し、成分濃度として補正するために、衝突に起因する幅広がり、消光、および温度依存の状態占有数変化の影響をそれぞれ評価した。得られた濃度プロファイルは詳細反応機構を用いた計算と概ね一致し、補正方法が妥当であるとともに、多段階着火における中間体挙動の特徴を示すことができた。

文 献

- (1) Najt, P. M. and Foster, D. E., "Compression-Ignited Homogeneous Charge Combustion," *SAE* paper 830264 (1983).
- (2) Iida, N., "Alternative Fuels and Homogeneous Charge Compression Ignition Combustion Technology," *SAE* paper 972071 (1997).
- (3) Aceves, S. M., Flowers, Martinez-Frias, J., Smith, J. R., Dibble, R., Au, M., and Girard, J., "HCCI Combustion: Analysis and Experiments," *SAE* paper 2001-01-2077 (2001).
- (4) Kelly-Zion, P. L., and Dec, J. E., "A Computational Study of the Effect of Fuel Type on Ignition Time in HCCI Engines," *Proc. Combust. Inst.*, **28** (2000), 1187-1194.
- (5) Takatsuto, R., Igarashi, T., and Iida, N., "Autoignition and Combustion of DME and n-Butane/Air mixtures in Homogeneous Charge Compression Ignition Engine", *Proc. 4th International Symposium COMODIA* (1998), 185-190.
- (6) Kim, K., Azetsu, A., and Oikawa, C., "Dimethyl Ether in Homogeneous Charge Compression Ignition Engine", *Proc. 5th International Symposium COMODIA* (2001), 453-460.
- (7) Warnatz, J., "Chemistry of Stationary and Instationary Combustion Processes", In: Ebert, K. H., Deuflhard, P., Jager, W. ed., *Modeling of Chemical Reaction Systems*, Springer, Heigelberg (1981), p. 162.
- (8) Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R. K., Song, S., Gardiner, Jr., W. C., Lissianski, V. V. and Qin, Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- (9) Dagaut, P., Daly, C., Simmie, J. M. and Cathonnet, M., "The Oxidation and Ignition of Dimethylether from Low to High Temperature (500-1600 K): Experiments and Kinetic Modeling", *Proc. Combust. Inst.*, **27** (1998), 361-369.
- (10) Curran, H. J., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Dagaut, P., Boettner, J. C., and Cathonnet, M., "A Wide Range Modeling Study of Dimethyl Ether Oxidation", *Int. J. Chem. Kinetics*, **30** (1998), 229-241.
- (11) Curran, H. J., Fischer, S. L., and Dryer, F. L., "The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. II: Low-Temperature Oxidation in Flow Reactions", *Int. J. Chem. Kinetics*, **32** (2000), 741-759.
- (12) Fischer, S. L., Dryer, F. L., and Curran, H. J., "The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. I: High-Temperature Pyrolysis and Oxidation in Flow Reactions" *Int. J. Chem. Kinetics*, **32** (2000), 713-740.
- (13) Phahl, U., Fieweger, K., Adomeit, G., "Selfignition of Diesel-Relevant Hydrocarbon-Air Mixture Under Engine Condition" *Proc. Combust. Inst.* **26** (1996), 781-789.
- (14) 山田裕之・須崎光太郎・手崎衆, ジメチルエーテルを用いた予混合圧縮自着火(HCCI)機関における低温酸化過程の機構検討, 機論, 69-679, B (2003), 743-750.
- (15) Dieke, G. H. and Kistiakowsky, G. B., *Phys. Rev.*, **45**:4-28 (1934)
- (16) Clouthier D. J., and Ramsay, D. A. "The Spectroscopy of Formaldehyde and Thioformaldehyde", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34** (1983), 31-58.
- (17) Harrington, J. E., and Kermit, C. S., "Laser-Induced Fluorescence Measurements of Formaldehyde in a Methane/Air Diffusion Flame", *Chem. Phys. Lett.* **202** (1993), 196-202.
- (18) Bauerle, B., Hoffmann, F., Behrendt, F., and Warnatz, J., "Detection of Hot Spots in the End Gas of an I.C. Engine Using Two-Dimensional LIF of Formaldehyde", *Proc. Combust. Inst.* **25** (1994), 135-141.
- (19) Bauerle, B., Warnatz, J., and Behrendt, F., "Time Resolved Investigation of Hot Spots in the End Gas of an S.I. Engine by Means of 2-D Double Pulse LIF of Formaldehyde", *Proc. Combust. Inst.* **26** (1996), 2619-2626.
- (20) Schiessl, R., Pixner, P., Dreizler, A., and Maas, U., "Formaldehyde Formation in the Endgas of Otto Engines: Numerical Simulations and Quantitative Concentration Measurements", *Combust. Sci. Tech.*, **149** (1999), 339-360.
- (21) David R. C., "Collisional effects on laser-induced fluorescence flame measurement", *Opt. Engineering* **20**:4 (1981), 511-521.
- (22) Shin, D. I., and Dreier, T., and Wolfrum, J., "Spatially Resolved Absorption Concentration and Fluorescence Lifetime Determination of H₂CO in Atmospheric-Pressure CH₄/Air Flames", *Appl. Phys. B* **72** (2001), 257-261.
- (23) Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller, J., "Chemkin-II: a Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics", Sandia report, SAND87-8215B, UC-4 (1994).

- (24) Birss, F. W., and Ramsay, D. A., "Computer assistance in the analysis of molecular spectra", *Comp. Phys. Commun.*, **38** (1984), 83-112. distributed interactions in fluorescence studies", *Appl. Opt.* **34** (1995), 2645-2647.
- (25) W. P. Partridge Jr. and N. M. Laurendeau, "Formulation of a dimensionless overlap fraction to account for spectrally
-