

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Matthias Höh
aus Hannover

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2012

**Entwicklung eines glasfasergekoppelten
Mehrkanal-Diodenlaserspektrometers
zur räumlich aufgelösten Untersuchung
der Wasserdampfgrenzschicht am Pflanzenblatt**

Gutachter: Prof. Dr. Dir. u. Prof. Volker Ebert
Prof. Dr. rer. nat. Bernd Jähne

Kurzfassung

Pflanzen sind für 64 % der Wasseremission über den Landmassen verantwortlich und haben damit einen starken Einfluss auf das globale Klima. Dabei ist ihr Stoffaustausch mit der Atmosphäre dynamischer als oft vermutet. Ein Schlüssel zu dessen Verständnis ist die Grenzfläche zwischen Blättern und ihrer Umgebung, an der die Wasserabgabe durch *Stomata* kanalisiert wird. Ein genauere Blick auf die komplexen Vorgänge bei der Blatttranspiration erfordert allerdings innovative Techniken für Wassermessungen in situ.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Laserspektrometers für die Messung ortsaufgelöster Transpirationsraten, der Stomataleitfähigkeit und der laminaren Grenzschichtleitfähigkeit mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich. Diese zentralen Kenngrößen des Wasseraustauschs zwischen Pflanzen und Atmosphäre wurden aus Mehrkanalmessungen in der direkten Blattumgebung abgeleitet. Dabei erwies sich die Spektroskopie mittels durchstimmbarer Diodenlaser (*tunable diode laser absorption spectroscopy*, kurz *TDLAS*) als besonders geeignete Messmethode und ermöglichte unter Einsatz von Glasfasertechnik die notwendige Miniaturisierung für die schwer zugängliche Messumgebung.

Mit dem neu entwickelten, selbstkalibrierenden *TDLAS*-Blattspektrometer konnten Wasserkonzentrationen zwischen 27 ppm und 38200 ppm mit einer Präzision von 13 ppm (bei 20000 ppm, 0,5 Hz) und einer Zeitauflösung bis zu 833 ms gemessen werden. In einer hierfür konstruierten, kompakten Blattmesskammer wurde die Transpirationsrate entlang mehrerer Messpfade unter der Blattoberfläche bestimmt. Durch die Mehrkanalmessung absoluter Wasserkonzentrationen wurden erstmals gleichzeitig die stomatare Leitfähigkeit und die laminare Grenzschichtleitfähigkeit eines Pflanzenblatts der Art *Epipremnum aureum* ermittelt. In anschließenden Messreihen mit systematisch modulierten Umweltbedingungen wurde neben anderen relevanten Ergebnissen erstmals die Transpirationsrate eines Pflanzenblatts bei Luftstillstand gemessen.

Abstract

Plants are responsible for 64 % of water emission over the landmasses and thus have a vast influence on global climate. In the process, the nature of their mass exchange with the atmosphere is more dynamic than commonly thought. An important clue to its understanding is provided by the boundary between leaves and their environment, through which water is channeled by *stomata*. However, gaining a deeper insight into the complex process of leaf transpiration requires innovative techniques for in situ water measurement.

This work describes the development of a laser spectrometer for the measurement of spatially resolved transpiration rates, stomatal conductance and laminar boundary layer conductance with a time resolution in the range of seconds. These important characteristics of plant-atmosphere water exchange were deduced from multi-channel measurements within the direct vicinity of the leaf. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) proved to be an especially suitable method. Combining it with glass fiber technology permitted the required miniaturization to access the hard to reach measurement environment.

Employing the newly developed self-calibrating TDLAS leaf spectrometer, water concentrations from 27 ppm to 38200 ppm could be measured with a precision of 13 ppm (at 20000 ppm, 0.5 Hz) and with a time resolution of up to 833 ms. In a specifically engineered compact leaf chamber, the transpiration rate along multiple paths beneath the leaf surface was measured. Multi-channel measurements of absolute water concentrations allowed for the first simultaneous determination of stomatal conductance and laminar boundary layer conductance of an *Epipremnum aureum* plant leaf. Subsequent series of measurements with systematically varied environmental conditions led among other relevant results to the first measurement of a leaf's transpiration rate in still air.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen.....	5
2.1 Grundlagen der Spektroskopie.....	5
2.1.1 Wechselwirkung von Licht mit Atomen.....	5
2.1.2 Molekülspektroskopie im infraroten Spektralbereich.....	6
2.1.3 Kenngrößen der Absorption.....	8
2.2 Methoden der Spektroskopie.....	12
2.2.1 Absorptionsspektroskopie.....	12
2.2.2 Diodenlaser.....	13
2.2.3 Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern.....	17
2.3 Pflanzen.....	19
2.3.1 Metabolismus.....	19
2.3.2 Rolle des Wassers.....	20
2.3.3 Blattnahe Grenzschicht.....	24
2.3.4 Einflüsse auf die Blatttranspiration.....	26
3. Entwicklung und Charakterisierung einer Mehrkanal-Blattmesskammer.....	29
3.1 Aufbau eines TDL-Spektrometers.....	29
3.1.1 Linienauswahl.....	29
3.1.2 Lichtquelle.....	32
3.1.3 Detektion.....	34
3.1.4 Signalverarbeitung.....	34
3.2 Entwicklung einer Mehrkanal-Blattmesskammer.....	36
3.2.1 Miniaturisierung durch Glasfaserkopplung.....	36
3.2.2 Modulares Messkammersystem.....	39
3.2.3 Temperatur- und Drucksensoren.....	41
3.2.4 Regelung der Umweltbedingungen.....	42
3.2.5 Laminarisierung der Strömung.....	43
3.3 Charakterisierung der Mehrkanal-Blattmesskammer.....	45
3.3.1 Zeitauflösung.....	46
3.3.2 Absorptionsweglängen.....	46
3.3.3 Allan-Varianz.....	47
3.3.4 Empfindlichkeit und Messbereich.....	50

3.3.5	Fehlerbetrachtung.....	53
3.3.6	Stabilität der Umweltbedingungen.....	53
3.3.7	Strömungsverhalten.....	57
3.4	Auswertung pflanzenphysiologische Größen.....	61
3.4.1	Bestimmung der Transpirationsrate.....	62
3.4.2	Bestimmung der stomatären Leitfähigkeit.....	65
3.4.3	Bestimmung der Grenzschichtdicke.....	66
3.4.4	Bestimmung der Grenzschichtleitfähigkeit.....	68
3.5	Pflanze für die Messungen.....	70
3.5.1	Blatthalterung.....	72
3.5.2	Beleuchtung der Messpflanze und des Messblatts.....	72
4.	Validierung und Einsatz der Mehrkanal-Blattmesskammer.....	75
4.1	Validierung des Messsystems anhand eines Phantoms.....	77
4.1.1	Einfaches befeuchten des Phantoms.....	77
4.1.2	Flussänderungen an Phantom mit Wasserreservoir.....	79
4.2	Validierung der Messung am lebenden Pflanzenblatt.....	87
4.2.1	Proportionalität der Wasserkonzentration eines Einzelmesskanals.....	88
4.2.2	Bestimmung der Leitfähigkeiten von Stomata und Grenzschicht.....	89
4.2.3	Grenzschichtdicke in Theorie und Experiment.....	94
4.3	Vertikal ortsaufgelöste Blattmessungen bei Modulation der Umweltparameter.....	97
4.3.1	Änderung der Anströmgeschwindigkeit.....	97
4.3.2	Änderung der Eingangsfeuchte.....	103
4.3.3	Änderung der Umgebungstemperatur.....	112
4.3.4	Änderung der Lichtintensität.....	119
4.4	Messungen an einem Pflanzenblatt in ruhender Luft.....	125
4.4.1	Abwechselnde Phasen von Wind und Windstille.....	127
4.5	Horizontal ortsaufgelöste Blattmessungen bei inhomogener Beleuchtung.....	134
5.	Zusammenfassung.....	137
6.	Ausblick.....	141
	Literaturverzeichnis.....	145

1. Einleitung

Pflanzen leisten einen entscheidenden Beitrag zum Wasserkreislauf der Erde. Von dem jährlichen Niederschlag über den Landmassen gelangen rund $7 \cdot 10^{16}$ kg, entsprechend 64 %, über Pflanzen wieder in die Atmosphäre [1]. Für abbildungstreue Klimamodelle muss dieser Beitrag möglichst genau abgeschätzt werden, da Wasser das wichtigste Treibhausgas ist, dessen Anteil am Treibhauseffekt auf 60 % beziffert wird [2]. Um das Klima präzise voraussagen zu können, muss zum Beispiel der Einfluss anthropogener Umweltveränderungen auf die Vegetation korrekt eingeschätzt werden. Andere Bezugspunkte zum Wasserhaushalt der Pflanzen haben die Landwirtschaft und der Gartenbau. Durch falsche Bewässerung verursachte Probleme sind so alt wie die Landwirtschaft selbst und mindern bis heute die Effektivität und Nachhaltigkeit des Anbaus [3]. Ein besseres theoretisches Verständnis des Wassertransports würde helfen, Bewässerung gezielter einzusetzen und damit den Anbau zu optimieren [4]. Insbesondere gartenbauliche Kulturverfahren zur Pflanzenproduktion, wie der intensive Anbau in Gewächshäusern und innovativen Gebäudekomplexen, könnten das bessere Theorieverständnis einsetzen, um ihre Effizienz zu steigern [5]. Der Stoffaustausch zwischen Pflanzen und Atmosphäre ist allerdings dynamischer als oft vermutet. Hinter dem praktisch motivierten Interesse an dessen tieferem Verständnis, stehen damit zusammenhängende, ungelöste, akademische Fragen. Ein Schlüssel zu deren Beantwortung ist die regulierende Rolle der *Stomata*, mikroskopischer Öffnungen an den Blättern, die den Gasaustausch kanalisieren und seine Rate hinsichtlich der Photosynthesefähigkeit optimieren [6].

In der Tat erfolgt die Wasserabgabe der Pflanze zu mehr als 90 % über die Stomata [7]. Neben der Öffnungsweite dieser speziellen Zellen, wirken auch die Wasserpotentialdifferenzen zwischen ihrem Innenraum und dem Ende der Luftgrenzschicht am Blatt auf den Wassertransport zwischen Pflanzenblatt und Atmosphäre. Diese Schnittstelle verdient also besondere Aufmerksamkeit, doch die notwendigen Messtechniken für einen detaillierten Einblick sind nur unzureichend entwickelt [8].

Um die Lücke zu schließen, sollen – soweit bekannt erstmalig – die Transpirationsrate, sowie die Wasserleitfähigkeiten der Stomata und der laminaren Grenzschicht simultan gemessen werden. Darüber hinaus soll die Transpirationsrate eines Pflanzenblatts flächenaufgelöst bestimmt werden, um die Inhomogenität der Transpiration untersuchen zu können, die in der Natur durch Schattenwurf oder inhärentes Stomataverhalten häufig auftritt [9,10]. Die Gesamtheit dieser Messgrößen ermöglicht eine Charakterisierung des Wassertransports zwischen Blatt und Atmosphäre.

Die Frage, wie genau Transpiration, Stomataleitfähigkeit und laminare Grenzschichtleitfähigkeit interagieren, ist experimentell nur unzureichend unbeantwortet [8]. In der bestehenden Messpraxis wird häufig die stomatäre Leitfähigkeit in einer turbulent durchströmten Blattmesskammer bestimmt. Dabei wird die laminare Grenzschicht zerstört, sodass deren Leitfähigkeit als unendlich angenommen werden kann. Es wird nur die Wasserkonzentration der eingehenden und der abfließenden Luft gemessen. Die Luft in den Hohlräumen im Blatt, hinter den Stomata, wird als gesättigt mit Wasserdampf angenommen. Über die Blatttemperatur lässt sich damit die absolute Wasserkonzentration berechnen. Bei Annahme gleicher Konzentration in

der Eingangsluft und an der Blattaußenseite, kann die Wasserleitfähigkeit der Stomata über deren Wasserpotentialdifferenz und die Gesamttranspiration berechnet werden. Die Genauigkeit ist durch die grobe Abschätzung der Wasserpotentiale begrenzt. Auf ähnliche Weise wird die kombinierte Grenzschicht- und Stomataleitfähigkeit bei Gaswechselformen an Blattküvetten nur abgeschätzt, da die Wasserkonzentration außerhalb der Grenzschicht bei dem beschriebenen Verfahren mit der mittleren Wasserkonzentration in der Blattkammer gleichgesetzt wird [11]. Durch ungenaue Temperaturmessung und die vereinfachenden Annahmen für die Konzentrationsunterschiede, entstehen große Fehler bei der Leitfähigkeitsbestimmung [12]. Alternative Methoden zur Abschätzung der Grenzschichtleitfähigkeit benötigen diverse, zusätzliche Vereinfachungen und schwer zu ermittelnde Systemparameter. Beispielsweise setzt eine Methode nach *Grace et al.* die Kenntnis der mittleren Wärmeleitfähigkeit des Pflanzenblattes voraus [13]. Diese und ähnliche Methoden sind teilweise mit Unsicherheiten bis zu 100 % behaftet [14]. Einen alternativen Ansatz, der die experimentellen Probleme der Wasserpotentialmessung umgeht, demonstrierte *K. J. Parkinson* 1984 anhand von befeuchtetem Filterpapier in einer Blattkuvette [15]. Mithilfe des Energieübertrags, der Luftfeuchte und der Temperatur in der Kuvette, wurde die Grenzschichtleitfähigkeit iterativ berechnet. Die Genauigkeit dieser Methode ist durch theoretische Vereinfachungen begrenzt und übertrifft soweit bekannt nicht die zuvor erwähnten konventionellen Methoden.

Solche Widrigkeiten machen die Bestimmung der Stomata- und Grenzschichtleitfähigkeit besonders anspruchsvoll. In der bisherigen Forschung festgestellte Diskrepanzen zwischen den experimentell ermittelten Leitfähigkeiten und den theoretischen Erwartungswerten drängen auf eine Lösung des Problems [16]. Die flächenaufgelöste Untersuchung der Blatttranspiration betreffend, wurden zwar erfolgreiche experimentelle Anstrengungen unternommen, doch werden bislang einzig indirekte Verfahren eingesetzt, wie die Thermographie oder eine Chlorophyllfluoreszenzmessung [17–19]. Direkte Verfahren, darunter herkömmliche Gaswechselsysteme, ermitteln derzeit nur eine über die gesamte Blattfläche integrierte Transpirationsrate [20,21]. Abgesehen von der Messung integrativer Größen, haben die meisten Blattmesskammern eine turbulente Anströmung gemeinsam. Obgleich typische Windgeschwindigkeiten für die meiste Zeit des Tages eine turbulente Grenzschicht an Pflanzenblättern nahe legen, ist die von einer Pflanzenpopulation erfahrenen Windgeschwindigkeit nicht für jedes Blatt einheitlich [22]. Die innen liegenden Blätter werden durch die umliegenden vom Wind abgeschirmt und somit nur langsam umströmt [23,24]. Es herrscht also nicht nur bei Windstille eine langsame oder vernachlässigbare Strömung, die eine laminare Grenzschichtbeschreibung erfordert. Zwar wurde die Bedeutung ruhender Luftschichten um Pflanzenblätter erkannt [25], doch mussten diese gegenüber turbulenten Luftschichten in der experimentellen Forschung vernachlässigt werden [26]. Der Grund ist die deutlich anspruchsvollere Messtechnik, die im Fall laminarer Strömungen notwendig ist, um den Konzentrationsverlauf der Grenzschicht ortsaufgelöst messen zu können. Bei tatsächlich ruhender Luft kann keine zeitaufgelöste Messung der Transpiration und Leitfähigkeit mit Gaswechselkammern erfolgen, da per se kein Gasaustausch stattfindet.

Bei den für diese Arbeit geplanten Wassermessungen direkt in der Blattgrenzschicht, soll auf eine altbewährte Theorie zur Berechnung der Leitfähigkeiten zurückgegriffen werden. Wie bei den eingangs erwähnten Gaswechselkammern üblich, betrachtet man den Wasserhaushalt einer Pflanze als einen Kreislauf mit Wasserfluss, Wasserpotential und Widerständen. Somit lässt sich,

analog zu einem elektrischen Stromkreis, ein Ohm'sches Gesetz formulieren, welches einfache Zusammenhänge der stomatären Leitfähigkeit und Grenzschichtleitfähigkeit mit den Wasserpotentialen und der Transpirationsrate schafft [27]. Als wesentliche Neuerung wird eine ortaufgelöste Messung des Wasserkonzentrationsprofils senkrecht zum Blatt angestrebt, wodurch Präzision und Messrate der zu ermittelnden, charakteristischen Leitfähigkeiten deutlich steigen sollen. Eine **vertikale Ortsauflösung** der Wasserkonzentration innerhalb und außerhalb der Grenzschicht, versetzt den Experimentator zudem in der Lage, auch in laminarer Strömung die Potentialdifferenzen für die Bestimmung der Grenzschichtleitfähigkeit zu quantifizieren. Im gleichen Zug soll durch Mehrkanal-Messungen in einer Ebene in der Blattgrenzschicht eine **horizontale Ortsauflösung** bei der direkten Messung der Blatttranspiration erreicht werden.

Die apparative Umsetzung erfordert die Entwicklung einer neuartigen Blattmesskammer, die optischen Zugang zu den geplanten Messpfaden bietet. Typische Blattmaße machen einen miniaturisierten Spektrometerzugang zu einer Vorbedingung. Als Messmethode wird die Absorptionsspektroskopie mittels abstimmbarer Diodenlaser gewählt (Englisch *tunable diode laser absorption spectroscopy*, kurz *TDLAS*, [28]), die bei der geforderten hohen Präzision und Messrate durch Glasfasertechnik auf genügend kleinem Raum am Pflanzenblatt realisierbar ist [29]. Bei *TDLAS* wird die Wellenlänge des glasfasergekoppelten Diodenlasers mittels Betriebsstrom periodisch verändert. Über die spezifische Absorption eines Gases innerhalb des abgestimmten Wellenlängenbereichs, kann auf dessen mittlere Stoffmenge im Volumen des Laserstrahls geschlossen werden. Die Methode bietet Messraten bis in den Kilohertzbereich und kann Wasserkonzentrationen von weniger als 1 ppm bis in den Bereich gesättigt feuchter Luft mit typisch 40000 ppm erfassen, wobei Absorptionsweglängen im Zentimeterbereich ausreichen [30,31]. Auf dieser Basis soll ein selbstkalibrierendes Blattspektrometer für absolute Wasserkonzentrationsmessungen konstruiert werden.

Die neuen Messmöglichkeiten sollen unter laminarer Anströmung eines Blatts, bei kontrollierten Umweltbedingungen demonstriert werden. Dabei sollen Anströmgeschwindigkeiten zwischen 5 mm/s und 15 mm/s realisierbar sein, damit ein Vergleich mit vorigen Blattmessungen innerhalb der Arbeitsgruppe möglich ist. Dies schafft Rahmenbedingungen für die Konstruktion des neuartigen Blattspektrometers. Der Konzentrationsverlauf unter dem Blatt soll mit Laserstrahlen erfasst werden, von denen sich mindestens 2 innerhalb und 2 außerhalb der laminaren Grenzschicht befinden müssen. In einem modularen Aufbau soll eine austauschbare Hauptmesskammer die Messkanäle beherbergen und das Pflanzenblatt fixieren, während zusätzliche Messkammern die Wasserkonzentration der ein- und ausströmenden Luft erfassen sollten. Die Anordnung der Messkanäle könnte somit bei Bedarf durch Austauschen des Hauptmoduls verändert werden. Eines der Kammermodule soll flächenaufgelöste Messungen der Blatttranspiration ermöglichen. Dazu sollen jeweils mehrere Messkanäle längs und quer zur Blattachse angeordnet werden und sich in einer gedachten Ebene innerhalb der Grenzschicht des Pflanzenblatts befinden. Mit einer solchen Anordnung können anteilige Transpirationsraten und stomatäre Leitfähigkeiten über die direkte Wassermessung am Blatt bestimmt werden.

2. Grundlagen

Zur besseren Nachvollziehbarkeit der vorliegenden Arbeit, werden die Grundlagen der Spektroskopie und der prinzipielle Aufbau der als Laserlichtquellen verwendeten Diodenlaser beschrieben. Eine einführende Betrachtung des Wasserhaushalts von Pflanzen ist obligatorisch, hinsichtlich der später verwendeten, vereinfachenden Modellvorstellungen. Die angeführten Literaturreferenzen und Hinweise auf frühere Veröffentlichungen dieser Arbeitsgruppe sollen auf eine umfassendere Einführung hinweisen, als es an dieser Stelle möglich wäre.

2.1 Grundlagen der Spektroskopie

Die Spektroskopie ist eine der wichtigsten Analysemethoden der Naturwissenschaften. Die ihr zu Grunde liegenden Mechanismen und Verfahren berühren Kernaspekte der modernen Optik, Elektrodynamik und Quantenmechanik [33]. Begründet wurde die Disziplin in Heidelberg, im Jahr 1859, durch den Chemiker *Robert W. Bunsen* und den Physiker *Gustav R. Kirchhoff* [34]. Ihre Idee war es, die Spektrallinien, die in Erscheinung treten wenn Substanzen in eine Flamme gebracht werden, zu charakterisieren und zu katalogisieren und somit eine systematische Methode zur eindeutigen Unterscheidung chemischer Elemente zu entwickeln.

2.1.1 Wechselwirkung von Licht mit Atomen

Die Spektroskopie basiert allgemein auf der Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit elektrisch geladenen Teilchen, im speziellen die Wechselwirkung von Licht mit Atomen oder Molekülen. In einer vereinfachenden Beschreibung wird das Atom bzw. Molekül quantenmechanisch betrachtet, das Licht hingegen in klassischer Näherung als Feld, gemäß den Maxwell-Gleichungen [35]. Auf diese Weise führte *Einstein* 1916 die Licht-Materie-Wechselwirkung auf drei fundamentale Vorgänge zurück: Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission (vgl. Abbildung 2.1). Man betrachte ein abgeschlossenes System aus gleichartigen Atomen im Strahlungsgleichgewicht. Besitzen die Atome zwei Energieniveaus, das untere durch N_1 , das obere durch N_2 Elektronen bevölkert, gelten für schwache Felder die folgenden Gleichungen in 1. Näherung der Störungstheorie.

Absorption

$$(2.1) \quad \frac{dN_2}{dt} = B_{12}\rho(\omega_{21})N_1$$

Spontane Emission

$$(2.2) \quad \frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$$

Stimulierte Emission

$$(2.3) \quad \frac{dN_2}{dt} = -B_{21}\rho(\omega_{12})N_2$$

Dabei sind A_{ij} und B_{ij} die Einsteinkoeffizienten, $\rho(\omega_{ij})$ ist die spektrale Leistungsdichte. Für die B_{ij} lässt sich aus der Dipolnäherung folgender Zusammenhang herleiten.

$$(2.4) \quad B_{21} = B_{12} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) |\langle \Psi_1 | D_{21} | \Psi_2 \rangle|^2$$

Für A_{ij} folgt aus statistischen Überlegungen

$$(2.5) \quad A_{21} = \frac{\hbar\omega_{21}^3}{\pi^2 c^3} B_{21}$$

Für die Absorptionsspektroskopie entscheidend ist also der elektrische Dipoloperator D , bzw. sein Matrixelement für den betrachteten Übergang, denn dieser bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Absorption gemäß Gleichung (2.4).

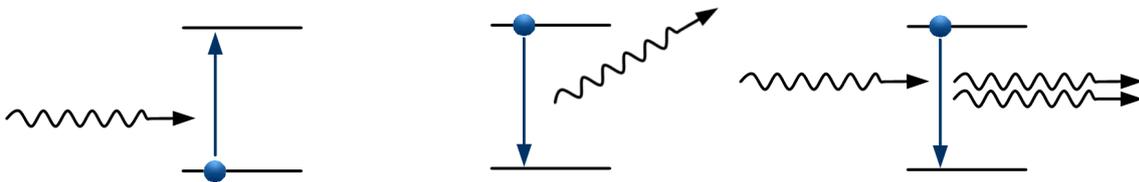


Abbildung 2.1: Die drei grundlegenden Wechselwirkungen zwischen Licht und einem Elektron in einem System mit zwei Energieniveaus. Links Absorption, in der Mitte spontane Emission und rechts induzierte Emission.

2.1.2 Molekülspektroskopie im infraroten Spektralbereich

In der Praxis werden spektroskopisch oft Moleküle nachgewiesen. Betrachtet man die Gesamtenergie eines Moleküls, besteht diese neben den elektronischen Zuständen aus der Schwingungsenergie E_{vib} und Rotationsenergie E_{rot} . Die Energie elektronischer Übergänge entspricht typischerweise dem ultravioletten bis sichtbaren Spektralbereich. Rotations- und Schwingungsübergänge entsprechen dem Infrarotbereich des Spektrums. Auch wenn die Detektion von Wellenlängen im Mikrometerbereich technisch anspruchsvoller ist, sind die Infrarotspektren von Molekülen in der Regel ausgeprägter und charakteristischer als das Spektrum der elektronischen Übergänge.

Rotationsanregung

Bei der Rotation um genau eine Achse und der Vereinfachung eines Moleküls zu einem starren Rotator gilt für die Rotationsenergie:

$$(2.6) \quad E_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

mit dem Trägheitsmoment I und dem gequantelten Drehimpuls L , wobei

$$(2.7) \quad |L| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$$

ist, mit Drehimpulsquantenzahl $J = 0, 1, 2, \dots$. Definiert man die Rotationskonstante $B = \frac{h}{8\pi^2 c L}$ lässt sich die Rotationsenergie in Abhängigkeit von der Drehimpulsquantenzahl schreiben als

$$(2.8) \quad E_{rot} = h \cdot c \cdot B \cdot J(J + 1)$$

Für die Erhöhung der Rotationsenergie um den kleinstmöglichen Schritt J ergibt sich

$$(2.9) \quad \Delta E_{rot}(J \rightarrow J + 1) = 2 \cdot h \cdot c \cdot B \cdot J(J + 1)$$

Tatsächlich bleibt der Achsabstand des Moleküls bei Änderung der Rotationsenergie jedoch nicht konstant. Die eingangs gemachte Vereinfachung zum starren Rotator wird daher in der Theorie durch Korrekturterme für die Rotationsenergie kompensiert.

Vibrationsanregung

Beispielhaft wird die einfachste Schwingung betrachtet, die eines Moleküls zweier gleichartiger Atome. Angenommen die Kraft zwischen den Atomen ändert sich linear mit ihrem Abstand, dann liegt ein harmonischer Oszillator vor, dessen Energie-Eigenwerte sind bekanntlich

$$(2.10) \quad E_{vib}(V) = h\nu \cdot \left(V + \frac{1}{2}\right)$$

Dabei ist ν die Schwingungsfrequenz, $V = 0, 1, 2, \dots$ die Schwingungsquantenzahl. Für den Übergang zwischen zwei benachbarten Schwingungsanregungen mit den Quantenzahlen V und $V + 1$ ergibt sich die Energiedifferenz

$$(2.11) \quad \Delta E_{vib}(V \rightarrow V + 1) = h\nu$$

Die Vereinfachung zum harmonischen Oszillator ist nur für kleine Anregungen sinnvoll. Bei der Betrachtung mehratomiger Moleküle lässt sich die Schwingung als lineare Überlagerung der möglichen Grundschwingungen beschreiben.

Kombinierte Rotations-Vibrationsanregung

Bei einer Gesamtbetrachtung der Anregungszustände eines Moleküls muss die Wechselwirkung zwischen Rotations- und Vibrationsanregungen einbezogen werden, da diese gleichzeitig auftreten können. Während einer Rotation vollführt ein Molekül in der Regel 10 bis 100 Schwingungen. Dadurch ändert sich das Trägheitsmoment fortwährend, was in der Rechnung z.B. durch Annahme einer effektiven Bindungslänge berücksichtigt werden kann. Bei der Spektroskopie beobachtet man neben reinen Rotations- und Vibrationsanregungen gekoppelte *rovibronische* Anregungen. Für eine tiefere Beschreibung der in Unterkapitel 2.1.2 erwähnten Molekülanregungen sei auf [36] verwiesen.

2.1.3 Kenngrößen der Absorption

Die wellenlängenabhängige Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon von einem Ensemble aus Molekülen oder Atomen absorbiert wird, ist die zentrale Größe der Spektroskopie. Experimentatoren beobachten Absorptionslinien, die genau genommen keine Linien sind, sondern eine spezifische Form und Fläche haben. Um mit spektroskopischen Methoden Stoffmengen kalibrierungsfrei zu messen, ist ein gutes theoretisches Verständnis der Absorption notwendig. Für eine detailliertere Beschreibung sei daher auf [37] verwiesen.

Übergangswahrscheinlichkeit molekularer Energiezustände

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Energiezuständen eines Moleküls kann durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ermittelt werden. Es gehen also die Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands in die Gleichung ein. Ein Lösungsansatz ist die sogenannte Dipolnäherung, bei der die Übergangswahrscheinlichkeit letztlich proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelements ist (vgl. 2.1.1).

In den beschriebenen Experimenten wurden Vibrations- und Rotationsübergänge betrachtet, sodass elektronische Übergänge bei den theoretischen Überlegungen nicht berücksichtigt werden müssen. Im Fall des harmonischen Oszillators ergibt sich für einen Rotationsübergang die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$, für einen Vibrationsübergang $\Delta V = \pm 1$. Im Fall des anharmonischen Oszillators sind Übergänge mit $\Delta V = \pm 2, \pm 3, \dots$ erlaubt, die Obertöne genannt werden und eine deutlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit als die Grundsicherungen haben. Bei Molekülen mit mehr als zwei Atomen entstehen aus mehreren Grundsicherungen kombinierte Anregungen. Diese Kombinationssicherungen liegen zusammen mit den Obertonsicherungen im *nahinfraroten* Spektralbereich, der für die Messmethode TDLAS am besten zugänglich ist [28]. Die Grundsicherungen haben niedrigere Energien und liegen im *mittelinfraroten* Spektralbereich.

Linienstärke

In der Spektroskopie betrachtet man in der Regel keine isolierten Moleküle, sondern Ensembles von statistisch relevanter Größe. Zusammen mit der fundamentalen Übergangswahrscheinlichkeit geht daher das statistische Vorliegen der betrachteten Energiezustände in die Stärke der eingangs erwähnten Absorptionslinie ein. Die Besetzung der Energiezustände wird von einer Boltzmann-Verteilung beschrieben. Die Anzahl N_i der Moleküle im Energiezustand E_i ist also

$$(2.12) \quad N_i = g_i \cdot \frac{N}{Q(T)} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_b T}}$$

mit Entartungsgrad g_i , Molekülanzahl N , Zustandssumme $Q(T)$, Temperatur T und Boltzmann-Konstante k_b . Die Zustandssumme ist

$$(2.13) \quad Q(T) = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_b T}}$$

Die Linienstärke S ist schließlich gegeben durch das Übergangsmatrixelement R und den Besetzungsunterschied der Zustände i und j ,

$$(2.14) \quad S(T) = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 hc} \nu_{if} \frac{g_i}{g_f} \frac{1}{Q(T)} e^{\frac{h\nu_{if}}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_B T}}\right) |R|^2$$

wobei die Frequenz ν_{if} der Energiedifferenz des Übergangs in Wellenzahlen entspricht.

Temperaturabhängigkeit der Linienstärke

Aus Gleichung (2.14) wird deutlich, dass die Linienstärke durch die Abhängigkeit von der Besetzungsverteilung temperaturabhängig ist. Soll eine Stoffmenge aus einer beobachteten Absorptionslinie ermittelt werden, muss – neben der Linienform – die Linienstärke bekannt sein. In der Praxis ist diese nur für eine bestimmte Temperatur T_{ref} bekannt, kann jedoch für die jeweiligen experimentellen Umweltbedingungen bei Kenntnis der Energiedifferenz wie folgt umgerechnet werden.

$$(2.15) \quad S(T) = S(T_{ref}) \cdot \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \cdot e^{\frac{E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_B T_{ref}}}}$$

Die Stärke einer Absorptionslinie wurde z.B. in den Datenbanken *HITRAN*, *HITEMP* und *GEISA* für eine Referenztemperatur von 296 K publiziert [38–40]. Damit lässt sich die erwartete Linienstärke für eine beliebige Temperatur berechnen oder die Fortpflanzung eines Temperaturmessfehlers in die vermeintliche Linienstärke abschätzen.

Natürliche Linienbreite

Durch die Heisenberg'sche Unschärfe besitzt die Energiedifferenz zweier Zustände eine fundamentale Verbreiterung. Gemäß der berühmten Energie-Zeit-Ungleichung ist die minimale Energieunschärfe umgekehrt proportional zur Lebensdauer des angeregten Zustands innerhalb des betrachteten Übergangs. In Bezug auf eine Absorptionslinie spricht man von der natürlichen Linienbreite γ_{nat} ; ihre Form g_{nat} wird durch folgende Lorentz-Funktion beschrieben

$$(2.16) \quad g_{nat}(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{nat}}{((\nu - \nu_0)^2 + \gamma_{nat}^2)}$$

mit der zentralen Wellenlänge γ_{nat} . Bei der Betrachtung eines Molekülensembles treten weitere Verbreiterungseffekte in Erscheinung, die aus der Wechselwirkung zwischen den Teilchen hervorgehen. Bei Normaldruck und -temperatur übersteigt letztgenannte Verbreiterung die natürliche Linienbreite deutlich und ist daher für die durchgeführten Messungen von vorrangiger Bedeutung.

Doppler-Verbreiterung

Bei Rückkehr zur einleitenden Betrachtung eines Gases im thermischen Gleichgewicht ist die Relativbewegung der Moleküle zur Lichtquelle zu beachten. Abhängig von der individuellen Geschwindigkeit wird auf ein Molekül treffende Strahlung vom Dopplereffekt frequenzverschoben. Eine Absorption bei der Frequenz ν_0 kann in der Folge von einer Lichtquelle der Frequenz ν angeregt werden, sofern die Doppler-Verschiebung den Frequenzunterschied gerade kompensiert. Die Bedingung ist erfüllt, wenn

$$(2.17) \quad \nu = \nu_0 \pm k_x \cdot v_x = \nu_0 \cdot \left(1 \pm \frac{2\pi v_x}{c}\right)$$

ist, mit der Komponente des Wellenvektors in Bewegungsrichtung des Moleküls k_x , der Molekülgeschwindigkeit v_x und der Lichtgeschwindigkeit c im Medium. Die Anzahl der Moleküle in einem Gas, die durch Licht der Frequenz ν angeregt werden können, ist also abhängig von der Geschwindigkeitsverteilung, die bei einem Gas im thermischen Gleichgewicht bekanntlich von der Maxwell'schen Verteilung statistisch wiedergegeben wird. Die durch Doppler-Verbreiterung verursachte Form der Absorptionslinie g_D ergibt sich damit zu

$$(2.18) \quad g_{nat}(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot e^{-\frac{\ln(2)(\nu - \nu_0)^2}{\gamma_D^2}}$$

γ_D ist die sogenannte Dopplerbreite der Absorptionslinie, in welche die Temperatur T und die Molekülmasse M eingehen.

$$(2.19) \quad \gamma_D = \frac{2\nu_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2k_b T \cdot \ln(2)}{M}}$$

Kennzeichnend für eine Verbreiterung dieser Art ist, dass die Moleküle je nach Geschwindigkeit individuell zur Verbreiterung der Absorptionslinie beitragen, wogegen die natürliche Linienbreite von jedem Molekül gleichermaßen verursacht wird. Man bezeichnet den Effekt der Mechanismen erster Art daher als inhomogene Verbreiterung, jenen zweiter Art als homogene Verbreiterung.

Druckverbreiterung

Nähern sich Molekülen einander hinreichend, kommt es zu einer uneinheitlichen Verschiebung der Energieniveaus. In diesem Zeitraum finden Anregungen also bei gegenüber dem freien Zustand verschobenen Energien statt. Effektiv verbreitern sich somit die Absorptionslinien. Ein übliches Szenario für eine nennenswerte Verschiebung der Energieniveaus ist der Stoß zweier Moleküle. In einem Gas bei Raumtemperatur ist die verursachte Linienverbreiterung ab einem Druck von etwa 10 mbar nicht mehr vernachlässigbar [41]. Im Rahmen dieser Arbeit muss der Verbreiterungseffekt also näher betrachtet werden.

Die genaue Energieniveauverschiebung hängt von der Art der beteiligten Moleküle und von der Natur und Reichweite der Wechselwirkung ab. Zusammengenommen kommt es zu mehreren Einflüssen auf die Linienform, die sich überlagern. Für ihre Beschreibung gibt es verschiedene theoretische Modelle, für die auf die Literatur verwiesen sei [42,43]. An dieser Stelle wird mit einer vereinfachten Betrachtung des Stoßprozesses begonnen, unter Annahme einer konstanten Stoßrate, klingt die Autokorrelation des elektrischen Feldes exponentiell ab. Die Absorptionslinie ist Lorentz-förmig. Eine gemessene Breite $\gamma_{p,0}$ bei Druck p_0 und gegebener Temperatur T_0 , kann wie folgt in eine Lorentzbreite γ_p bei anderen Gasbedingungen p und T umgerechnet werden.

$$(2.20) \quad \gamma_p(p, T) = \gamma_{p,0} \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^s$$

In der Umrechnung manifestiert sich die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Stoßrate, wobei der Exponent s sich aus der klassischen, kinetischen Gastheorie zu $s = 0,5$ ergibt. Werden nicht nur gleichartige Moleküle betrachtet, muss die zuvor beschriebene Verbreiterung von einem Lorentz-förmigen Anteil der betrachteten Molekülspezies $\gamma_{p,0,eigen}$ um die Anteile fremder Molekülspezies i erweitert werden.

$$(2.21) \quad \gamma_p(p, T) = (\gamma_{p,0,\text{eigen}} \cdot p_{\text{eigen}} + \sum_i \gamma_{p,0,i} \cdot p_i) \left(\frac{T_0}{T}\right)^s$$

Dabei sind p_{eigen} und die p_i die Partialdrücke der jeweiligen Spezies.

Gemischte Linienform

Bei atmosphärischen Umweltbedingungen sind die Doppler- und Druckverbreiterung die dominierenden Verbreiterungsmechanismen. Die kombinierte Linienform g_{Voigt} kann durch ein sogenanntes Voigt-Profil beschrieben werden, beim dem es sich um eine Faltung der Lorentz-förmigen Druckverbreiterung mit der Gauß-förmigen Dopplerverbreiterung handelt.

$$(2.22) \quad g_{\text{Voigt}}(\nu - \nu_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_p(\nu') \cdot g_D((\nu - \nu_0) - \nu') d\nu'$$

Das Integral ist analytisch nicht lösbar, es gibt jedoch verschiedene erfolgreiche Ansätze für eine numerische Berechnung oder analytische Näherung [44–46]. Für niedrige Drücke nähert sich das Voigt-Profil einem Gauß-Profil an, für hohe Drücke einem Lorentz-Profil.

Zwischen dem Voigt-Profil und gemessenen Profilen gibt es Abweichungen, die jedoch bei den meisten Messmethoden und typischen Umweltbedingungen nicht registriert werden können [47]. Weitergehende mathematische Beschreibungen der gemischten Linienform berücksichtigen quantenmechanische Effekte und Abweichungen von der idealen Gastheorie. So zum Beispiel den *Dicke narrowing* genannten Effekt, bei dem es sich um eine Verengung der Doppler-Verbreiterung durch eine genauere Beschreibung des Stoßvorgangs handelt [48]. Je nach Masse der Fremdspezies, die für Druckverbreiterung sorgt, kann die Linienform durch ein sogenanntes Galatry- oder Rautian-Profil genauer beschrieben werden [49,50]. Ferner sind eine beobachtbare, druckabhängige Verschiebung der Absorptionslinie und eine Asymmetrie bezüglich der zentralen Wellenlänge nicht im Voigt-Profil enthalten. Bei niedrigen Drücken konnte zumal die Absorptionslinienform durch Berücksichtigung weiterer Stoßprozesse näher beschrieben werden [51,52]. Für die gegebenen Umweltbedingungen und experimentellen Anforderungen kann jedoch das Voigt-Profil als hinreichend für die Auswertung der Messdaten dieser Arbeit erachtet werden [53].

2.2 Methoden der Spektroskopie

Die moderne Spektroskopie entwickelt sich in verschiedene Richtungen, mit jeweils eigenen Schwerpunkten und Zielsetzungen, zum Beispiel Absolutmessungen von Stoffmengen [54], Messungen von Spurengasen mit Volumenanteilen im Billionstelbereich (ppt) [55] oder isotopenaufgelöste Stoffanalysen [56]. Die Innovationen der rund 150-jährigen Geschichte der Spektroskopie umfassen die Bereiche Lichtquelle, Detektion, Lichtweg und Kenntnis der physikalischen Vorgänge. Selbstverständlich erlaubt es das Maß kaum über die unmittelbar in dieser Arbeit verwendeten Techniken hinauszugehen. Unumgänglich ist eine knappe Erläuterung der Absorptionsspektroskopie und verwendeten Lichtquellen, einem *Diodenlaser*.

2.2.1 Absorptionsspektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie, um die es sich auch bei der verwendeten Messmethode *TDLAS* handelt, wird Licht von einer Probe in charakteristischer Weise abgeschwächt, wobei die frequenzabhängige Abschwächung Aufschluss über die Stoffe und Stoffmengen in der Probe gibt. Die Abschwächung A ist das Verhältnis aus *verlorener* zu eingestrahelter Lichtleistung I_0 , und wird am praktikabelsten über die Messgröße der Intensität I nach Durchlaufen der Probe, der Transmission T definiert werden.

$$(2.23) \quad T = \frac{I}{I_0}$$

$$(2.24) \quad A = 1 - T = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

Lambert-Beer'sches Gesetz

Der Bezug der soeben beschriebenen Abschwächung zur Stoffmenge wird über das Lambert-Beer'sche Gesetz hergestellt. Es besagt, dass die Abschwächung bei homogener Absorption proportional zum zurückgelegten Lichtweg ist.

$$(2.25) \quad \frac{dI(x)}{dx} = -\varepsilon(\nu) \cdot I(x)$$

Dabei ist der Extinktionskoeffizient ε wie folgt definiert.

$$(2.26) \quad \varepsilon(\nu) = \sigma(\nu) \cdot n_{abs} = S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot n$$

$\sigma(\nu)$ ist der Absorptionsquerschnitt, der sich aus Multiplikation der Linienstärke $S(T)$ mit der Linienform $g(\nu - \nu_0)$ berechnet, n ist die Absorberdichte. Ist n homogen, die im absorbierenden Medium zurückgelegte Strecke l , ergibt die Lösung der Differentialgleichung (2.25) die Gleichung

$$(2.27) \quad I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot n \cdot l}$$

In dieser Form wird die Gleichung als erweitertes Lambert-Beer'sches Gesetz bezeichnet. Durch Umstellen und Logarithmieren der Gleichung (2.27) erhält man die optische Dichte, die für diese Arbeit definiert ist als

$$(2.28) \quad OD_e = -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) = -\ln(T) = S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot n \cdot l$$

In diesem Fall ist die optische Dichte gleich der als Extinktion bezeichneten Größe. In vielen Fällen wird die Definition allerdings so gewählt, dass sich der Exponent aus Gleichung (2.27) auf die Basis 10 bezieht, die optische Dichte wird dann als OD abgekürzt. Durch Integration über die Frequenz ν und Anwendung des idealen Gasgesetzes erhält man folgenden Ausdruck für die Absorberkonzentration c .

$$(2.29) \quad c = \frac{n}{n_{ges}} = \frac{k_B T}{p} \cdot \frac{1}{S(T) \cdot l} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} OD_e(\nu) d\nu$$

Über diesen Ausdruck lässt sich also die Stoffkonzentration durch Kenntnis oder Messung der frequenzabhängigen Extinktion, der Linienstärke, der Absorptionsweglänge, des Drucks und der Temperatur bestimmen. Die Linienstärke bei einer Referenztemperatur und bei TDLAS typischerweise die Absorptionsweglänge sind konstant, die übrigen Größen werden gemessen.

2.2.2 Diodenlaser

Bei der Spektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (Englisch *tunable diode laser absorption spectroscopy*, kurz *TDLAS*, [28]) wird die Extinktion nicht simultan für alle betrachteten Frequenzen gemessen, sondern in zeitlicher Abfolge, während die Frequenz der Lichtquelle, des Diodenlasers, fortwährend geändert wird.

Bei einem Diodenlaser wird das aktive Lasermedium durch den Übergangsbereich zwischen zwei Halbleitern gebildet. Die nötige Energie für einen Inversionszustand liefert ein elektrischer Strom. Der optische Resonator und die genaue Bauart des Lasers lassen sich nicht mehr allgemein für alle Diodenlaser beschreiben, sodass für ein technisches Verständnis der TDLAS etwas genauer auf die spezielle Funktionsweise der verwendeten Lichtquelle eingegangen werden muss. Die allgemeinen Grundlagen des Lasers finden in dieser Einleitung keinen Platz, werden aber z.B. von Svelto und Siegman ausführlich dargelegt [57,58].

Entwicklung des Diodenlasers

Die Geschichte des Diodenlasers beginnt bereits mit einer Idee aus dem Jahr 1953 [59]. Doch die Forschung intensivierte sich erst in der Folge der ersten praktischen Demonstration, dass Laser prinzipiell möglich sind [60]. Es entbrannte ein regelrechter Wettlauf, den die Gruppe um Hall im September 1962 für sich entscheiden konnte [61,62]. Die nächsten Schritte galten der Effizienzsteigerung und der Ausdehnung des mit Halbleiterlasern verfügbaren Wellenlängenbereichs. Den Durchbruch brachte eine innovative Anordnung der Halbleiter, bei der unterschiedliche Halbleitermaterialien sich in dünnen Schichten abwechseln. Für die Entwicklung dieser sogenannten *Halbleiterheterostrukturen* erhielten *Zhores I. Alferov* und *Herbert Kroemer* im Jahr 2000 gemeinsam den Nobelpreis für Physik, denn die Umsetzung ihrer Idee erwies sich als Wegbereiter für die in den 1970er Jahren beginnende revolutionäre Entwicklung der Hochgeschwindigkeits- und Optoelektronik [63]. *Alferovs* eigene Arbeitsgruppe am *Joffe-Institut* und fast zeitgleich Arbeitsgruppen an den *Bell Laboratories* konnten die Idee der Heterostrukturen bald verwirklichen [64].

Prinzip des Diodenlasers

Auf eine physikalische Betrachtung zurückkommend, entspricht der Diodenlaser einem Spezialfall des Festkörperlasers. Speziell ist dabei, dass die laseraktiven Atome nicht in geringer Menge als Fremdatome vorliegen, sondern Hauptbestandteil des Halbleitermaterials sind, aus dem Diodenlaser aufgebaut sind. Durch die gegenseitige Beeinflussung der typisch 10^{-10} m entfernten laseraktiven Atome spalten sich dessen Energieniveaus vielfältig auf. In ihrer Gesamtheit werden die diskreten Niveaus zu breiten Bändern. Das *Pauli*-Prinzip bietet den quantenmechanischen Beschreibungsansatz für dieses Verhalten [65]. Bei einem Halbleiter gibt es zwischen den Bändern einen für Elektronen quantenmechanisch verbotenen Bereich, der daher *Bandlücke* genannt wird. Dies ist nicht unbedingt intuitiv verständlich, kann jedoch mit Verweis auf das altbekannte Prinzip der Bragg-Beugung an einem Kristall im Analogieschluss belegt werden [66]. Wie Licht, werden auch Elektronen am Gitter gebeugt. Dem berühmten Fall der Totalreflektion von Röntgenstrahlung am Kristall gemäß Bragg entspräche in dieser Analogie der verbotene Bereich für Elektronen mit einem bestimmten Wellenlängenverhältnis in Bezug auf die effektive Gitterkonstante des Halbleiterkristalls [67].

Die Bandlücke bildet den Laserübergang; ein Elektron kann sie durch Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung überwinden. Doch gehorcht die Verteilung der Elektronen im System der *Fermi-Dirac*-Statistik, sodass eine für Laser notwendige Besetzungsinversion nicht ohne weiteres erreicht werden kann. Unter Annahme von Wechselwirkungsfreiheit ist die Wahrscheinlichkeit $W(E)$, mit der ein Zustand der Energie E besetzt wird, aus der in allgemeiner Form als *Fermi*-Statistik bekannten Gleichung (2.30) berechenbar,

$$(2.30) \quad W(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}$$

wobei k_B die *Boltzmann*-Konstante und T die Temperatur ist. Das Fermi-Niveau E_F ist die Energie, bei der $W(E_F) = 1/2$ ist. Für den Grenzwert des absoluten Nullpunkts ergibt sich mathematisch

$$(2.31) \quad \lim_{T \rightarrow 0} W(E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E < E_F \\ 0 & \text{für } E > E_F \end{cases}$$

Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der Energiebänder, wie sie für Metalle, Halbleiter und Isolatoren charakteristisch sind. Die Breite und der Abstand der Bänder hängen von dem Material ab. Bei einem nicht-entarteten Halbleiter liegt die Energie des Fermi-Niveaus $E = E_F$ innerhalb der Bandlücke. In dem betrachteten Grenzfall des absoluten Temperaturnullpunkts wäre das Leitungsband leer, der Halbleiter würde zum Isolator. Bei einer thermischen Besetzung des Leitungsbandes mit Elektronen wird der Halbleiter zu einem in der Regel schwachen Leiter.

Der Schlüssel um eine Besetzungsinversion schaffen zu können liegt in der Dotierung des Halbleitermaterials. In einem Teil des Ausgangsmaterials wird durch *n-Dotierung* die Anzahl der Elektronen im Leitungsband erhöht, in dem anderen Teil durch *p-Dotierung* die Anzahl der *Löcher* (Atome mit nicht vollständiger Elektronenbesetzung) im Valenzband erhöht. Bringt man beide

Materialien in Kontakt und legt eine positive Spannung in Durchlassrichtung an, rekombinieren Löcher und Elektronen im p-n-Übergangsbereich unter spontaner Emission elektromagnetischer Strahlung [68]. Die Rekombination kann auch unter stimulierter Emission stattfinden. Der gedankliche Schritt von der bislang skizzierten Leuchtdiode zum Laser ist klein. Wird durch Spiegel, im einfachsten Fall Rückreflektion an den Enden des Halbleitermaterials, ein optischer Resonator erzeugt, bleibt nur noch die Laserbedingung zu erfüllen, d.h. die aus dem Inversionsverhältnis abgeleitete optische Verstärkung muss die Verluste übertreffen.

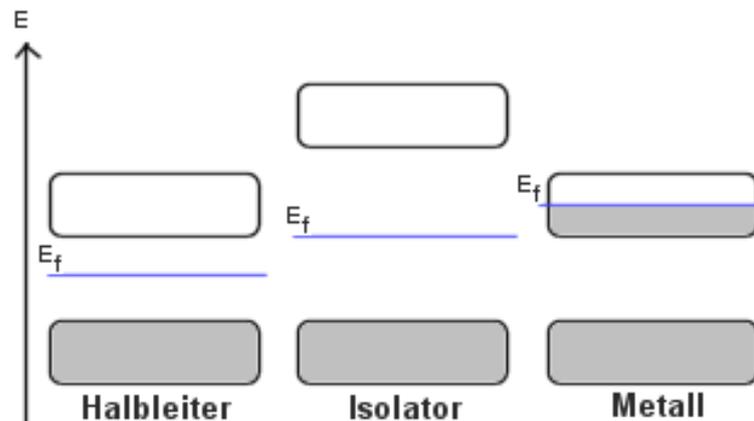


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Valenzbands und Leitungsbands in einem Halbleiter, Isolator und Metall, mit Bandlücke E_{VL} , Fermienergie E_F und Besetzung der Grundzustände in grau.

Solange ein Strom fließt, ist das System nicht im thermischen Gleichgewicht. Es kommt zu einer Aufspaltung der Fermi-Energie im p-n-Übergangsbereich. Dieses Ungleichgewicht ermöglicht eine mit der nur für den Gleichgewichtszustand geltenden Fermi-Dirac-Statistik theoretisch vereinbare Besetzungsinversion. Die notwendige Bedingung für Besetzungsinversion in einem p-n-Halbleiterübergang ist nach [69]

$$(2.32) \quad E_F(n) - E_F(p) > E_L - E_V$$

Mit den Fermienergien $E_F(n)$ und $E_F(p)$ des jeweiligen Halbleitermaterials und den Energien E_L und E_V des Leitungs- bzw. Valenzbands. Typischerweise kommt es innerhalb eines 1 μm breiten Grenzbereichs zwischen p- und n-dotiertem Halbleiter zu lasertauglichen Bedingungen. Die Energie für das sogenannte *Pumpen* des Lasers kann über hochenergetischen Elektronenbeschuss, elektromagnetische Strahlung oder über Injizieren von Minoritätsträgern zugeführt werden [70]. Am praktikabelsten ist die Zufuhr über Minoritätsträger, bei den üblichen Materialien sind dies Elektronen. Zur Vergrößerung des laseraktiven Bereichs lassen sich mehrere p-n-Übergänge in einer Laserdiode realisieren.

Die technische Umsetzung des Diodenlaserprinzips folgte mehreren Wegen. Der Versuch einer Klassifizierung kann mit der Einteilung in zwei Gruppen beginnen, die sich über die optische Achse des Resonators definieren. In der einen Gruppe sind Laserdioden mit optischer Achse des Resonators **senkrecht zu** den p-n-Übergangsebenen. Laser dieser Gruppen werden daher VCSEL genannt, für *vertical cavity surface emitting laser*. In die andere Gruppe gehören die Laser mit Resonatorachse **in** der p-n-Ebene. Diese werden zusammenfassend als kantenemittierende Laser

bezeichnet. Als verallgemeinerte Eigenschaft der Klasse der VCSELs lässt sich festhalten, dass VCSELs ein modensprungfreies Abstimmverhalten über einen größeren Wellenlängenbereich besitzen, als kantenemittierende Laser. Kantenemitter haben dagegen höhere Ausgangsleistungen im transversal-einmodigen Betrieb. Je nach spektroskopischer Anwendung kann beides zum Vorteil gereichen. VCSELs entwickelten sich seit den 1990er Jahren beschleunigt, aufgrund inhärenter Eigenschaften, die sie für die Telekommunikationstechnik interessant machten, allen voran das Potential für geringere Produktionskosten gegenüber bis dato eingesetzten Lasermodellen [71].

Die Kantenemitter lassen sich weiter in Unterklassen einteilen, angefangen mit der einfachsten des *Fabry-Perot*-Typ-Lasers (FP-Laser). Bei FP-Lasern bilden die Endflächen des Halbleitermaterials die spiegelnden Endflächen des Resonators; es werden longitudinale Moden geführt, die einem halbzahligen Vielfachen der Resonatorlänge entsprechen. Dadurch sind mehrmodige Emission und Modendynamik gängig und machen den Laser für viele Arten der Laserspektroskopie ungeeignet [72]. Modenstabilere Emission versprechen *Distributed Feedback Laser* (DFB-Laser), welche auch im Rahmen dieser Arbeit für die TDLAS eingesetzt wurden.

Distributed feedback laser (DFB-Laser)

Bei DFB-Lasern wird die Interferenzbedingung für die longitudinalen Lasermoden durch einen längs der Strahlrichtung periodisch modulierten Brechungsindex verschärft. Die Moden, die definitionsgemäß diese Bedingung erfüllen, haben einen größeren Wellenlängenabstand zueinander als beim einfachen FP-Laser. Bei gleichem Verstärkungsprofil bedeutet dies eine geringere Modendynamik. Frühe kommerzielle Produktionen von Lasern dieser Art brachten während des Aufwuchsprozesses periodisch Materialien mit abweichendem Brechungsindex in die aktive Schicht ein. Da diese Fremdmaterialien das weitere Aufwachsen beeinflussten, konnte das Ergebnis nicht mit der aus anderen Laserproduktionen gewohnten Genauigkeit vorhergesagt werden. Zudem erhöhte das Verfahren spürbar die Produktionskosten pro Laserdiode [72]. Einen Ausweg bot das neuere Verfahren des *Verlustgitterschreibens*, bei dem die Epitaxie wie bei den technisch ausgereifteren FP-Lasern abgeschlossen wird¹. Erst dann wird die periodische Struktur erzeugt. Dazu wird das Material neben der späteren Resonatorachse weitgehend abgetragen; auf die entstehenden Flächen wird ein Metallgitter quer zur Ausbreitungsrichtung aufgebracht (vgl. Abbildung 2.3) [73]. Aufgrund der Ausdehnung der Wellenfunktion wechselwirkt Licht im eigentlichen Resonator auch mit dem außerhalb befindlichen Gitter [74]. Ist eine Welle im Resonator nicht in Resonanz mit dem externen Gitter, erfährt sie über ihr evaneszentes Feld eine Abschwächung, die sie zugunsten anderer, resonanter, Moden in der Modenentwicklung des Lasers unterdrückt. Über die Gitterperiodizität lässt sich die Emissionswellenlänge des Lasers gut planen.

¹ Aufgrund ihres massenhaften Einsatzes in der Unterhaltungselektronik sind die Fertigungsanlagen für FP-Laser vergleichsweise günstig bzw. gut ausgelastet und technisch ausgereift [71].

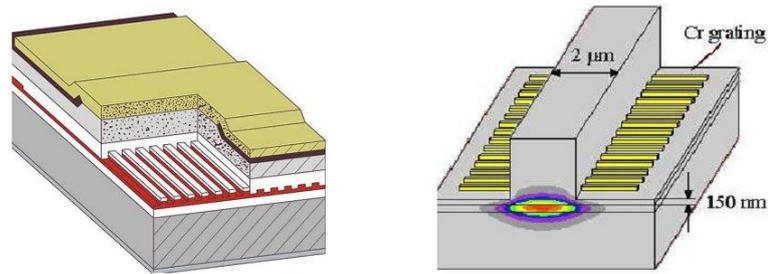


Abbildung 2.3: Das Bild links ist die schematische Darstellung eines DFB-Lasers mit epitaktisch aufgebrachtem Brechungsindexgitter zur Modenselektion. Rechts ist ein neuerer DFB-Laser-Typ, mit nachträglich aufgebrachtem Verlustgitter aus Metall zum gleichen Zweck. Bildquelle: [72].

Viele Bauformen von Lasern fanden im vorliegenden Textabschnitt keine Erwähnung [75]. An dieser Stelle sei kurz erwähnt, dass auch andere Lasertypen Potential für die TDLAS haben, zum Beispiel eine neue Generation sogenannter *Quantenkaskadenlaser*, die bei Raumtemperatur betrieben werden können [76,77]. Je nach Anwendung, bietet die Palette an Lasern der Absorptionsspektroskopie eine breite Basis für das Erschließen des charakteristischen infraroten Spektralbereichs [78,79]. Der letzte Abschnitt dieses Unterkapitels widmet sich stattdessen der Frequenzabstimmung von DFB-Lasern, bei der es sich um einen Kernaspekt der durchgeführten TDLAS handelt.

2.2.3 Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern

Die Verquickung von industrieller Nachfrage und Massenproduktion mit technologischer Weiterentwicklung und Kostenminimierung hat Diodenlaser nebenbei für die Forschung attraktiver gemacht. Folgende grundlegende und entwickelte Eigenschaften können als Vorteil für die Spektroskopie eingesetzt werden: die kleinen Abmessungen (typische Kantenlängen in der Größenordnung von $100\ \mu\text{m}$), das schnelle Abstimmen der Emissionswellenlänge (Repetitionsfrequenzen in der Größenordnung von MHz), sowie Wirkungsgrade von typischerweise 50 %, welche eine Temperaturstabilisierung bei relativ geringer Wärmeabfuhr ermöglichen und den Feldeinsatz begünstigen [67], [70].

Für die Spektroskopie ist die Wellenlänge des verwendeten Lasers der wichtigste Parameter. Entsprechend den relativ breiten Energiebändern des aktiven Mediums, ist Laserbetrieb in einem großen Wellenlängenbereich möglich. Bereits im Fertigungsprozess werden die möglichen Wellenlängenbereiche für Laseremission festgelegt. Dies geschieht über die **Wahl des Halbleitermaterials und seiner Dotierung**, welche wiederum Einfluss auf die Größe der Bandlücke und die Breite der Bänder haben. Technisch ist derzeit ein (nicht kontinuierlicher) Wellenlängenbereich von mindestens 760 nm bis 3000 nm realisierbar [79], wobei Leuchtdioden bis zu Wellenlängen von 16000 nm auf eine Ausdehnung des mit Diodenlasern abdeckbaren Spektralbereichs schließen lassen [67].

Ist die Auswahl einer Fertigungsart getroffen, bleibt die Abstimmmöglichkeit über die Resonatortemperatur oder die Pumpleistung. Bei **Temperaturänderung** ändert sich die Bandlücke im aktiven Lasermedium. Temperaturerhöhung führt bei handelsüblichen III-V-dotierten Diodenlasern zur Verkleinerung der Bandlücke und damit zur Vergrößerung der mittleren Wellenlänge des Verstärkungsprofils [72]. Gleichzeitig ändert sich aufgrund thermischer

Ausdehnung die Resonatorlänge. Die longitudinalen Lasermoden verschieben sich also im Wellenlängenraum. Der Temperatureffekt auf die Wellenlänge kann aufgrund der komplizierten Modendynamik kaum vorausgesagt werden, aber Messungen zeigen, dass eine Verschiebung der Emissionswellenlänge um einige Nanometer bei wenigen 10 °C Temperaturänderung zu erwarten ist [7][80]. Bei der Erhöhung der **Pumpleistung** wird allgemein auch Wärme in das System eingebracht, welche wiederum zu den soeben angesprochenen Effekten führt. Bei Pumpen durch Stromfluss, ist zusätzlich die Erhöhung der Ladungsträgerdichte in Betracht zu ziehen. Diese führt zu einer Änderung der effektiven Brechungsindizes der Halbleitermaterialien, welche wiederum die Bandlücke definieren (vgl. 0). Im Vergleich zur Temperaturänderung ist durch die Ladungsträgerdichteänderung eine schnelle Reaktion der Emissionswellenlänge zu erwarten.

Zur Vollständigkeit sei erwähnt, dass die **Resonatorlänge** natürlich auch mechanisch geändert werden kann. Technisch einfach umsetzbar ist dies bei sogenannten *external cavity* Diodenlasern, also Lasern, mit einem Resonatorteil außerhalb des Halbleitermaterials. Der teils externe Resonator kann zum Beispiel durch Verschieben eines frei stehenden Resonatorendspiegels in seiner Länge verändert werden, was nach dem gleichen Prinzip wie bei thermischer Resonatorausdehnung Einfluss auf das Emissionsspektrum hat [81,82].

2.3 Pflanzen

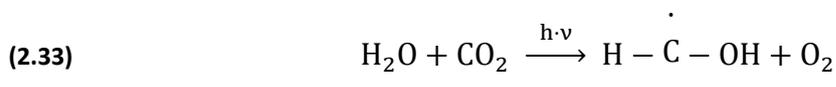
Die Wissenschaft der Pflanzen ist eine der ältesten Forschungsrichtungen. Akademische und praktische Fragestellungen fanden seit jeher Eingang in die Botanik. Neben der Bedeutung für Anbau und Zucht, ist die Bedeutung für das Klima ein vielbeachteter Schnittpunkt mit der menschlichen Gesellschaft [83]. Die rund 300.000 Pflanzenarten auf der Erde leisten einen entscheidenden Beitrag zum Erdklima [84]. Die wichtigen atmosphärischen Gase Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid gehören zu den Hauptakteuren im Pflanzenstoffwechsel.

2.3.1 Metabolismus

Seit mehr als 3 Milliarden Jahren ist die Sonne primäre Energiequelle für Leben auf der Erde [85]. Mithilfe ihres Lichts stellen Pflanzen bzw. ihre einzelligen Vorläufer aus Kohlendioxid und Wasser komplexe Kohlenhydrate wie Stärke und Zucker her. Diese Photosynthese findet in den Chloroplasten statt und bedient sich des Farbstoffs Chlorophyll, Hauptbestandteil zweier Pigmente, die einen großen Teil des Sonnenlichts absorbieren.

Photosynthese

Die pflanzliche Photosynthese ist der umsatzstärkste Syntheseprozess dieses Planeten. Rund 10^{14} kg Kohlenstoff werden jährlich zu organischen Verbindungen umgesetzt [86]. Der Photosyntheseprozess kann in folgend genannten Abschnitten beschrieben werden, der photochemischen Reaktion, dem Elektronentransport und der letztlichen Synthese komplexerer Kohlenstoffverbindungen. Vereinfacht, wird Kohlendioxid und Wasser in ein Kohlenhydrat-Monomer und Sauerstoff umgewandelt, mit der Netto-Reaktionsgleichung



Addiert man die Bindungsenergie der Moleküle, ergibt sich 2526 kJ/mol bei den Edukten, 2072 kJ/mol bei den Produkten. Die Energiedifferenz wird der freien Enthalpie zugeschrieben. Im Fall von konstantem Druck und konstanter Temperatur entspricht sie der Gibbs'schen freien Energie. Diese Energiemenge wird bei der Rückreaktion von Glukose und Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxid wieder freigesetzt. Einer Abschätzung gemäß werden für die Reaktion rund 1400 kJ in Form von Licht benötigt, was zu einem Wirkungsgrad der Photosynthese von 34 % führt [53]. Bei rotem Licht (680 nm Wellenlänge) entspricht das rund 8 Photonen pro fixiertes Kohlendioxidmolekül. Die Energieeffizienz ist damit einem technischen Prozess vergleichbar bis etwas höher.

Chlorophyll

Für die Absorption der benötigten Lichtleistung ist Chlorophyll verantwortlich. Genauer gesagt handelt es sich bei Chlorophyll um die Bezeichnung sich strukturell ähnelnder, komplexer, organischer Verbindungen, die inzwischen aufgeklärt sind und durch ein Suffix am Namen eindeutig benannt werden [87].

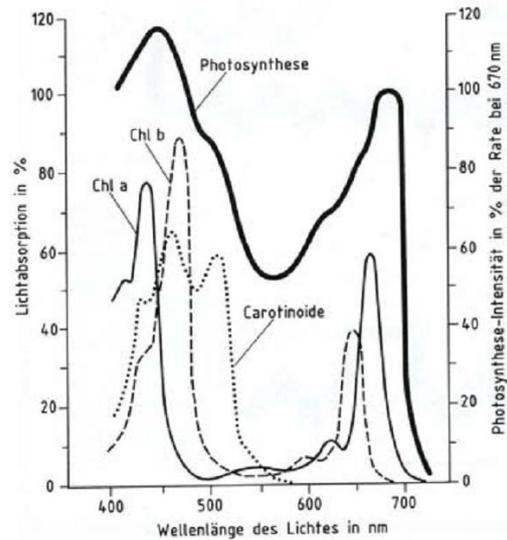
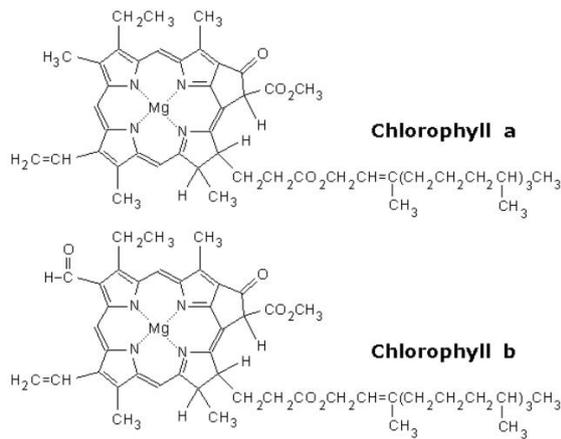


Abbildung 2.4: Links, die jeweilige Strukturformel eines Chlorophyll a und b Moleküls. Rechts, die Absorptionsspektren von Chlorophyll a und b, der Carotinoide und die effektive Gesamtabsorption anhand der wellenlängenabhängigen Photosyntheseaktivität. Bildquelle: [53].

Die Derivate haben leicht verschiedene Absorptionsspektren, was bei der Wahl einer geeigneten Lichtquelle in Laborexperimenten beachtet werden sollte. Allgemein weisen Chlorophylle zwei Bereiche starker Absorption auf, einen um 700 nm, den anderen um 400 nm [88]. Die Bereiche werden in der Literatur als Q_y -Bande bzw. Soret-Bande bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft die Strukturformel zweier Chlorophyllderivate und ausgewählte Absorptionsspektren.

Für eine weitergehende Einführung in die Photosynthese muss an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden [89,90]. Stattdessen ist es notwendig, speziell die Rolle des Wassers im Pflanzenstoffwechsel eingehender zu betrachten.

2.3.2 Rolle des Wassers

Ein eigener Zweig der Pflanzenforschung widmet sich speziell der *Evapotranspiration*, auf Größenskalen von intrazellulären Abläufen bis zu kleinen Populationen [91]. Unter diesem Begriff versteht man in der Hydrologie die Gesamtverdunstung und -transpiration, also die Summe der Wasseremissionen von Erdboden, Wasseroberflächen und Pflanzen.

Evapotranspiration

Die Wassernutzung eines Gebiets und der Anteil eines Niederschlags in diesem Gebiet, der über Flüsse abfließt, wird durch Versickerung und meist wesentlich durch Evapotranspiration (ET) beeinflusst. Diese Wechselbeziehung kann durch einen mathematisch einfachen Zusammenhang veranschaulicht werden, wobei N die Niederschlagsmenge ist, F der Abfluss und V die Bodenversickerung, dann ist ΔS die effektiv gespeicherte Wassermenge im betrachteten Zeitraum.

$$(2.34) \quad ET = N - F - V - \Delta S$$

Der Anteil des jährlichen Niederschlags, der als ET wieder in die Atmosphäre gelangt wird häufig als Kenngröße des Wasserhaushalts herangezogen. In ariden Klimazonen ist der Anteil fast 100 %, in humiden Klimazonen deutlich kleiner. Damit zusammenhängend kann festgehalten werden, dass die Absolutmenge der ET in ariden Zonen durch den Gesamtniederschlag begrenzt ist, in humiden Zonen durch den Energieeintrag [27]. Für die Vereinigten Staaten von Amerika ist ein mittleres Verhältnis ET/N von 70 % gemessen, für den Bundesstaat Arizona, mit seinem trockenen Wüsten- und Halbwüstenklima, ist das Verhältnis 95 % [92]. Der in die ET eingehende Summand Vegetation spielt eine Schlüsselrolle und geht über die Gleichung (2.34) in den gesamten Wasserhaushalt der Erde ein.

Der Beitrag der Vegetation

Die vorliegende Arbeit behandelt speziell die Wasserabgabe von Pflanzen, die hauptsächlich über die Blätter erfolgt. Man spricht in diesem Zusammenhang von *Transpiration*, die als effektive Wasserabgabe eines Pflanzenblatts durch Evaporation definiert ist, wobei Evaporation als Übergang von flüssigem Wasser eines Reservoirs zu gasförmigem Wasser in der Atmosphäre verstanden wird. Im Gegensatz zum Austrocknen geht Transpiration stets einher mit den Vorgängen Energieaufnahme durch die transpirierende Oberfläche, Zufuhr flüssigen Wassers, Abgabe gasförmigen Wassers [27]. Die Wasserabgabe am Blatt erfolgt in der Regel über die *Stomata*, einige Mikrometer große Öffnungen, die den Gasaustausch mit der Umwelt über die Öffnungsgröße begrenzen können [93]. Ihre Entwicklung war vermutlich evolutionär erfolgreich, da sie die Austrocknung von Pflanzen vermindern und trotzdem gerade genug Kohlendioxid in die Pflanze gelangen lassen, um eine hohe Photosyntheserate aufrecht zu erhalten [94]. Sie sind der Hauptmechanismus zur kurzfristigen Steuerung der Transpiration und Photosyntheseaktivität [95]. Der folgende Abschnitt soll eine kurze Erläuterung des Wassertransports in Pflanzen geben.

Wassertransport in einer Pflanze

Um den Wasserfluss aus dem Boden, durch Pflanzen, in die Atmosphäre zu verstehen, kann man sich ein hydraulisches System vorstellen. Eine detaillierte Abhandlung geben K. N. Brooks et al. in ihrem Buch über Hydrologie [27], an welches die hier gegebene Kurzerklärung angelehnt ist. Der Weg des Wassers führt vom Boden in die Wurzeln, über diese in das Xylem, und schließlich in die Blätter, wo es in die Gasphase übergehen und entweichen kann [96]. Bei dem letztgenannten Vorgang, auf den sich diese Dissertationsschrift konzentriert, spielen folgende Bereiche eine Rolle: das Gewebe innerhalb der Blätter, die Stomata, sowie der Übergangsbereich zwischen Blattoberfläche und *freier* Atmosphäre.

Für die rechnerische Beschreibung der Systemzusammenhänge kann in erster Näherung auf das Ohm'sche Gesetz für elektrischen Reihenschaltungen zurückgegriffen werden (vgl. Abbildung 2.5). Hierzu müssen mehrere Vereinfachungen gemacht werden. Der Boden wird als regelbarer Widerstand angesehen, dessen Widerstandswert mit dem Wassergehalt des Bodens sinkt und sich zusätzlich über den Übergangsbereich zum Wurzelwerk bestimmt. Die treibende Kraft geht von dem *Wasserpotential* aus. Darunter ist die minimale Arbeit zu verstehen, die aufgewendet werden muss bzw. gewonnen wird um eine Einheit Wasser zwischen den beiden potentialdefinierenden Punkten zu bewegen, abzüglich der Energie, die für die Bewegung der gleichen Menge Wasser ohne Berücksichtigung der Umwelteinflüsse nötig wäre. Die Definition ist an das zweite Hauptgesetz der Thermodynamik angelehnt [27]. Das Potential eines Systems, das die freie Energie eines Stoffes einschränkt, hat definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen.

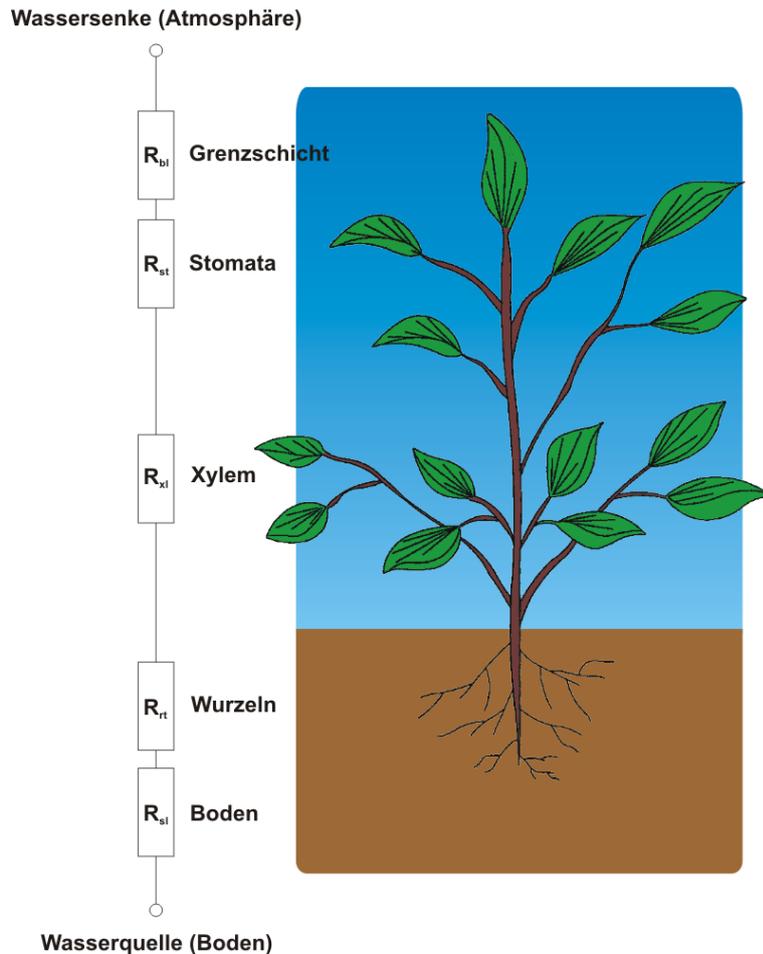


Abbildung 2.5: Modellhafte Vorstellung für den Wassertransport in einer Pflanze. Das hydraulische System kann in Analogie zu einer elektrischen Reihenschaltung mit dem Ohm'schen Gesetz beschrieben werden.

Für das Wasserpotential des Bodens Ψ_{sl} gilt

$$(2.35) \quad \Psi_{sl} = \Psi_g + \Psi_p + \Psi_o + \Psi_t + \Psi_m$$

wobei Ψ_g das Gravitationspotential ist, Ψ_p das Potential des Drucks, Ψ_o das des osmotischen Drucks, Ψ_t das thermische Potential und schließlich ist Ψ_m das Matrixpotential, das durch Kapillarkräfte und Adsorption im Boden hervorgerufen wird. Aus dem Wasserpotential des Bodens ergibt sich eine Flussgeschwindigkeit des Bodenwasser zu den Wurzeln v von

$$(2.36) \quad v = \frac{\Delta\Psi}{r_s} = k_v \frac{d\Psi}{dx}$$

wobei r_s der Widerstand zwischen den betrachteten Potentialpunkten ist, der sich auch als Leitfähigkeit k_v ausdrücken lässt. $\frac{d\Psi}{dx}$ ist das Differential des Wasserpotentials in Bezug auf die Entfernung x zweier Punkte in seinem örtlichen Verlauf. Die Gleichung (2.36) führt die erwähnte Analogie zu dem Ohm'schen Gesetz sogleich vor Augen.

Nach dem Übertritt aus dem Erdreich in die Pflanze beeinflussen andere Kräfte den Wasserfluss. Eine analog zu Gleichung (2.35) aufgestellte Potentialgleichung lautet innerhalb der Pflanze

$$(2.37) \quad \Psi_{\text{pl}} = \Psi_g^{\text{pl}} + \Psi_p^{\text{pl}} + \Psi_o^{\text{pl}} + \Psi_t^{\text{pl}} + \Psi_m^{\text{pl}}$$

wobei die einzelnen Potentiale wie zuvor definiert sind, sich nun jedoch auf das Pflanzeninnere beziehen. Bei der numerischen Behandlung wird laut [27] meist eine einheitliche Temperatur in der Pflanze angenommen, was die vorstehende Gleichung durch Wegfall des Terms Ψ_t^{pl} , für das thermische Potential, vereinfacht. In der Pflanzenmatrix ebenfalls vernachlässigbar ist das Matrixpotential Ψ_m^{pl} . Die durch Ψ_g^{pl} berücksichtigte Gravitation kann nicht allgemein vernachlässigt werden, jedoch im Spezialfall relativ kleiner Pflanzen, zu der auch die im Rahmen der vorliegenden Dissertation herangezogenen Messpflanzen gehörten. Damit bleiben nur die beiden Potentiale, die den osmotischen Druck und den Gasdruck repräsentieren, als relevante Summanden für das Gesamtpotential, das den Wasserfluss in der Pflanze verursacht. Die Flussgeschwindigkeit kann wie bereits in Gleichung (2.36) analog zum Ohm'schen Gesetz formuliert werden.

Das Pflanzenblatt schließlich, als Produktionseinheit der Pflanze, ist Ziel des Wasser- und Nährstoffflusses (vgl. Reaktionsgleichung (2.33)). Durch die in der Regel höheren Stoffkonzentrationen im Pflanzenblatt bewirkt das osmotische Potential einen Wasserfluss in Richtung Blatt. Dieses kann durch Entweichen von Wasser und das folgenden Druckpotential noch erhöht werden. Die Stomata können somit regulierend auf den Wassertransport durch das gesamte System rückwirken.

Dieser letzte Teil des Transportwegs wird nun genauer betrachtet, da er der eigentliche Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit ist. Wasser verdunstet unter Aufnahme von Energie von einer flüssigen Oberfläche. Der Abtransport erfolgt im einfachsten Fall über Diffusion von der wassergesättigten Oberfläche in die wasserärmere Atmosphäre. Ist das Wasser aus der unmittelbaren Oberflächennähe entwichen, ist meistens Konvektion der dominante Transportprozess. Betrachtet man die freie Atmosphäre als beliebig tiefe Wassersenke, spielen die Vorgänge ab hier für die Transportkette keine Rolle mehr. Die Bedingung für Evaporation von dem Wasserreservoir, kann formuliert werden, als höherer Dampfdruck des Reservoirs im Vergleich zur angrenzenden Atmosphäre. Die Dampfdruckdifferenz zweier Orte wurde folglich häufig als Größe in empirischen Formeln herangezogen, so zum Beispiel für die Transpiration J eines Reservoirs nach einer empirische Formel von *Dunne* [97]

$$(2.38) \quad J = k \cdot (p_1(\text{H}_2\text{O}) - p_2(\text{H}_2\text{O})) \cdot f(v_{\text{Wind}})$$

Darin ist k eine empirisch bestimmte Konstante, p_1 und p_2 sind die Dampfdrücke, $f(v_{\text{Wind}})$ ist eine Funktion der Windgeschwindigkeit. Die Formel eignet sich um passive Systeme im Gleichgewicht zu beschreiben. Für komplex regulierte Systeme wie Pflanzen eignet sie sich nicht. Die einfachsten Modelle, die sich für komplexe Systeme eignen, gehen davon aus, dass die Transpiration linear mit dem Dampfdruckdefizit steigt und reziprok mit dem entgegengebrachten Widerstand sinkt. Als Gleichung geschrieben,

$$(2.39) \quad J = \frac{p_1(\text{H}_2\text{O}) - p_2(\text{H}_2\text{O})}{R_{1-2}}$$

In dem Widerstand R_{1-2} enthalten sind der Widerstand der Stomata im Blatt, die zwischen Wasserreservoir und Blattaußenseite liegen, die Widerstände der blattnahen Luftschicht und der blattfernen Luftschicht, der Atmosphäre.

Vor dem Austritt in die Atmosphäre geht das Wasser in den gasförmigen Aggregatzustand über und wird in den Stomata vorgelagerten Hohlräumen gespeichert. Um in die Atmosphäre zu gelangen, bieten sich der Weg durch die Stomata und der Weg durch die Epidermis. Der Weg durch die Epidermis setzt einen hohen Widerstand r_{ep} , sodass in den meisten Fällen mit einer fast ausschließlichen Wasserabgabe durch die Stomata zu rechnen ist, was Experimente bestätigten [80]. Nur wenn die Stomata dicht geschlossen sind, gewinnt die epidermale Transpiration an Gewicht, in der Botanik meist als cuticuläre Transpiration bezeichnet [93,98]. In der Regel kann also der Gesamtwiderstand r_{Blatt} , den die Blattoberfläche dem transpirierenden Wasser entgegensetzt, mit dem Widerstand der Stomata r_{st} gleichgesetzt werden, der letzte Term in Gleichung (2.40) fällt weg. Es wird vermutet, dass der epidermale Widerstand 80 bis 200 Mal höher ist, als der stomatare [99].

$$(2.40) \quad \frac{1}{r_{\text{Blatt}}} = \frac{1}{r_{st}} + \frac{1}{r_{ep}}$$

Die veränderliche Stomataöffnung reguliert maßgeblich den Blattwiderstand. Für den Endeffekt auf die Transpiration muss jedoch die Beeinflussung durch den Widerstand der blattnahen Luftschicht berücksichtigt werden. Der Widerstand ist in der elektrischen Schaltkreisanalogie in Reihe mit dem Blattwiderstand geschaltet (vgl. Abbildung 2.5). Je nach Natur der Grenzschicht dominiert ihr Widerstand oder der Widerstand der Stomata das Transpirationsverhalten. Zum Verständnis der Blatttranspiration muss folglich auch die blattnahe Grenzschicht betrachtet werden. Die ultimative Begrenzung der Transpirationsrate ist offensichtlich die Bodenfeuchte, denn Wasser kann nur aus dem Blatt entweichen, solange Nachschub aus dem Boden geliefert wird, der das Potentialgleichgewicht aufrechterhält.

2.3.3 Blattnahe Grenzschicht

Der Verlauf der Stoffkonzentrationen im Abstand zum Blatt ist die Ausprägung einer Konzentrationsdifferenz zwischen Blattoberfläche und *freier* Atmosphäre. Im Fall einer laminaren Luftanströmung ist Diffusion der dominante Transportprozess innerhalb des Grenzbereichs. Die wichtigsten und bestuntersuchten Stoffe in diesem Austauschprozess sind CO_2 , O_2 und H_2O [21]. Im Folgenden soll es vornehmlich um die H_2O -Abgabe gehen, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Theoretische Behandlung

Gemäß dem Grenzschichtkonzept beschreibt man Strömungen mit hohen Reynolds-Zahlen (Re) an Oberflächen in zwei Bereichen. In dem allgemein deutlich ausgedehnteren, oberflächenfernen Bereich kann die Strömung näherungsweise mit dem Grenzfall $Re = \infty$ mathematisch behandelt werden. In dem anderen, oberflächennahen Bereich darf die Viskosität nicht vernachlässigt

werden und sorgt in der Theorie für die Strömungsgeschwindigkeit null direkt an der Wandoberfläche. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen ist desto ausgedehnter, je größer die Viskosität ist (also je kleiner die Reynolds-Zahl ist) [100].

Es ist der innere, reibungsdominierte Bereich, den man als *Grenzschicht* bezeichnet (seltener auch als *Reibungsschicht*). Begrifflich wurde sie bei einem mathematischen Kongress in Heidelberg in die wissenschaftliche Gemeinschaft eingeführt [101]. Die im August 1904 von Ludwig Prandtl ausgesprochene Bezeichnung setzte sich bald durch². Ursprünglich ging es bei der Grenzschicht um die Geschwindigkeitsverteilung nahe einer Oberfläche. Dann wurde auch deren Einfluss an evaporierenden Oberflächen systematisch beschrieben und untersucht [102]. Für die weitere Betrachtung müssen zwei Arten von Grenzschichten unterschieden werden, die sich aus der Strömungsform ergeben. Die Strömung kann turbulent oder laminar sein und dieses Verhalten setzt sich auch in der Grenzschicht fort. Man spricht analog von turbulenten und laminaren Grenzschichten. In der Natur treten beide Grenzschichtarten an Blättern auf, doch Ziel dieser Arbeit war die Blattuntersuchung bei laminaren Strömungen [103]. Die folgende theoretische Behandlung von Grenzschichten bezieht sich also stets auf den laminaren Fall. Theoretische Überlegungen zu turbulenten Grenzschichten finden sich in frühen Veröffentlichungen von Davies et al. [104].

Modell für Diffusion aus rundem Stoma durch Grenzschicht

Ein Modell nach *Troyer* nimmt sich konkreter Fragestellungen zu laminaren Grenzschichten an Pflanzenblättern an [105]. Das Modell beschreibt ein einzelnes Stoma, welches durch eine Grenzschicht der Dicke h von der idealisierten, konvektionsdominierten Atmosphäre getrennt ist. Die Atmosphäre sei isotrop, es herrsche überall die gleiche Gaskonzentration, auch das diffundierende Gas betreffend. Die Grenzschicht hingegen zeigt idealisiert nur Diffusion. Die Diffusionsrate sei konstant.

Ein ähnliches Problem aus dem Bereich der Elektrostatik wurde von *Kuz'min* gelöst und gibt eine Orientierung für das hier vorliegende Problem [106]. Als Parameter wird der Durchmesser der Stomaöffnung a eingeführt. Statt des Äquivalents zur Emissionsrate E enthält der von *Kuz'min* präsentierte Ansatz einen relativen Wert, der E/E_0 entspricht, wobei E_0 die theoretische Emissionsrate des Stomas in rein diffusionsgesteuerter Umgebung ist, also quasi bei unendlich dicker Grenzschicht. Die Lösung für ein Verhältnis E/E_0 ist dann die Lösung des folgenden Integrals über die *Fredholm*-Funktion f und die genannten Modellparameter entlang dem Abstand y vom Blatt [107].

$$(2.41) \quad \frac{E}{E_0} = \int_0^1 f\left(\frac{a}{h}y\right) dy$$

Eine numerisch berechnete Lösung wurde für beispielhafte Punkte von *Troyer* präsentiert. Dieser theoretische Verlauf kann später mit Messergebnissen verglichen werden.

² Die erste Abhandlung über ein Grenzschichtphänomen wird inzwischen *Boussinesq* zugeschrieben, einem Autodidakten und späteren Professor für Physik und Mechanik an der Pariser Sorbonne. Er veröffentlichte 1903 eine Arbeit zum Wärmetransport nahe Oberflächen [173].

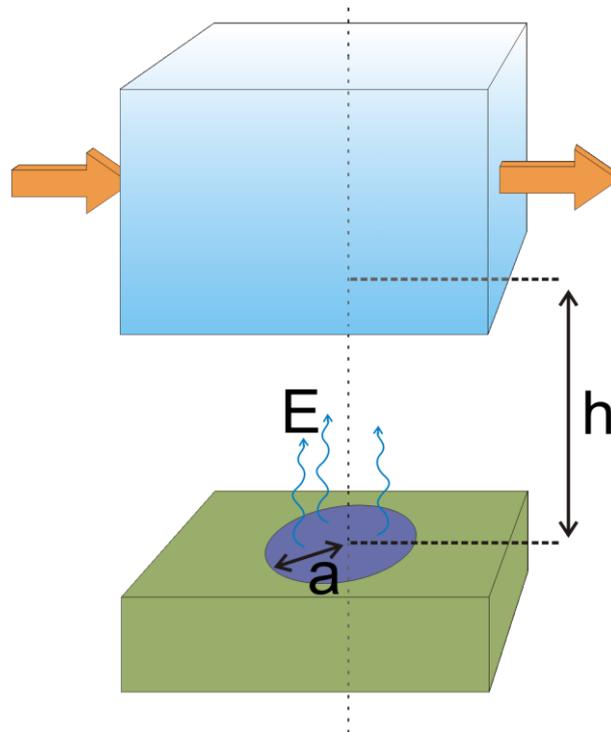


Abbildung 2.6: Skizze zu dem Modell nach *Troyer* für die Diffusion aus einem kreisförmigen Stoma durch eine laminare Grenzschicht in eine konvektionsdominierte Atmosphäre.

2.3.4 Einflüsse auf die Blatttranspiration

Die im vorangehenden Unterkapitel beschriebene Grenzschichtdicke und der Grenzschichtwiderstand verhalten sich invers zur Anströmgeschwindigkeit. Bei sehr langsamen Anströmgeschwindigkeiten erwartet man einen verhältnismäßig großen Widerstand, sodass der stomatare Widerstand wenig Einfluss auf die Transpiration hat. Im Gegensatz dazu hat der stomatare Widerstand bei hohen Windgeschwindigkeiten entscheidenden Einfluss auf die Wasseremission.

Doch wie lässt sich die Stomatareaktion im Zusammenspiel mit den Potentialdifferenzen und den zahlreichen weiteren Umwelteinflüssen verstehen oder gar voraussagen? Über die Transpiration gibt es eine Rückkopplung zu den Steuermechanismen für die Stomataöffnung, welche die Situation derart komplex macht, dass bis dato kein anerkanntes Paradigma in der wissenschaftlichen Disziplin existiert. Generell haben folgende Größen einen nachgewiesenen oder vermuteten Einfluss auf die Transpiration: Licht, Temperatur, Druck, Strömungsverhalten der Grenzschicht, Wasser- und Kohlendioxidkonzentrationen entlang des Transportwegs, biochemische Signalstoffe. Um die zahlreichen Einflüsse im Zusammenhang mit den Stomatabewegungen zu verstehen, entwickelten sich diverse Theorien. Wie zuvor angedeutet, nimmt man an, dass Stomata den Wasserverlust pro aufgenommene Menge Kohlendioxid minimieren [108,109]. Später ergänzte man diese Vorstellung um den Einfluss des aktuellen Wasserstatus der Pflanze. Wassermangel oder verminderte Wassertransportfähigkeit in der Pflanze verändern die optimalen Stoffwechselraten [110]. Im Extremfall sollten die Stomata somit einen Schaden durch Austrocknung vermeiden können [111]. Die Temperatur sollte im Regelbereich der Verdunstungskühlung optimal eingestellt werden [112,113]. Wie genau diese

Optimierungsparameter gewichtet werden ist unklar. *Jarvis* schlug 1976 vor, die stomatäre Leitfähigkeit allgemein über die folgenden Abhängigkeiten zu beschreiben, da eine quantitative Beschreibung nach damaligem, wie derzeitigem Stand der Forschung nicht möglich war/ist [114].

$$(2.42) \quad g_{st}(I, T, p, \Delta c_{H_2O}, c_{CO_2}) = g_0 \cdot f_1(I) \cdot f_2(T) \cdot f_3(p) \cdot f_4(\Delta c_{H_2O}) \cdot f_5(c_{CO_2})$$

Mit den Abhängigkeitsgrößen effektiver Lichteinfall I , Temperatur T , Druck p , Wasserdampfdruckdefizit Δc_{H_2O} , Kohlendioxidkonzentration der Umgebung c_{CO_2} , sowie der blattspezifischen Konstante g_0 . Doch diese frühe Beschreibung erfasst nicht die Komplexität der Wirklichkeit. Das Verhalten der Stomata entspricht nachweislich nicht einer Reaktion in einer Richtung, sondern vielmehr einem Regelkreis. Es gibt Rückkopplungen mit der Transpirationsrate und Assimilationsrate [94]. D.h. die Funktionen f_i in Formel (2.42) sind nicht unabhängig.

Ein Beispiel für eine direkte Reaktion der Stomata ist nachweislich die Wasserkonzentration außerhalb des Blatts. Was dem Effekt zugrunde liegt ist seit langem Thema der Pflanzenforschung [115]. Messungen an isolierten Epidermen zeigen, dass die Reaktion unabhängig von Signalen aus dem Blattinneren erfolgt [116].

In Anbetracht dieser vielfältigen und weiterer, teils widersprüchlicher, Überlegungen, ist eine systematische Untersuchung der Pflanzenreaktionen notwendig. Einen ersten Schritt ging Monteith [117], der eine Reaktion der stomatärer Leitfähigkeit auf die Transpirationsrate favorisiert, deren Proportionalität von der maximalen Leitfähigkeit und der maximalen Transpirationsrate abhängt. Diese beiden oberen Schranken sind wiederum von zahlreichen Umweltparametern abhängig. Solche systematischen Reaktionskataloge lassen sich durch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messtechnik verfeinern und erweitern und liefern eine wichtige Prüfinstanz für theoretische Beschreibungen des Pflanzenwasserhaushalts.

3. Entwicklung und Charakterisierung einer Mehrkanal-Blattmesskammer

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit erfolgte Entwicklung einer Apparatur für räumlich aufgelöste, absolute Wassermessungen in der Grenzschicht eines Pflanzenblatts wird in diesem Kapitel in den Kernaspekten nachvollzogen.

3.1 Aufbau eines TDL-Spektrometers

3.1.1 Linienauswahl

Vorbedingung für die spektroskopische Messung ist die Auswahl einer oder mehrerer geeigneter Absorptionslinien von Wasser in Luft. Diese Eignung wird erlangt, wenn die benötigte Messgenauigkeit und Selektivität bei gegebenen Umweltbedingungen gewährleistet ist und zugleich die implizierten technischen Anforderungen erfüllbar sind. Für die Signalstärke und darüber die Nachweisempfindlichkeit ist die Linienstärke entscheidend (vgl. Unterkapitel 2.1.3), Selektivität wird am einfachsten durch eine spektral isolierte Absorptionslinie erreicht, die nicht durch das Absorptionssignal anderer Spezies und benachbarter eigener Linien beeinflusst wird. Bei mehr als 30.000 erfassten Wasserlinien in der *HITRAN*-Datenbank und den zusätzlich zu berücksichtigenden Absorptionslinien der Fremdspezies, wäre der Eignungstest eine Herkulesaufgabe für eine Person. Um trotzdem möglichst alle technisch zugänglichen Absorptionslinien abzuwägen wurde eine innerhalb der Arbeitsgruppe geschriebene Software zur Linienselektion verwendet [118].

Dabei galt es die Rahmenbedingungen zu beachten. Die Temperatur während der Messungen wurde auf einen Bereich zwischen 285 K und 305 K geschätzt, der Druck auf 990 hPa bis 1020 hPa. Die Absorptionsweglänge war durch typische Blattdimensionen auf etwa 5 cm bis 15 cm beschränkt. Auf dieser Strecke mussten Wasserkonzentrationen zwischen rund 500 ppm und 40.000 ppm detektiert werden. Potentiell störende Fremdspezies waren alle atmosphärischen Moleküle, wie sie auch in *HITRAN* erfasst sind [38,119]. Mithilfe der Linienselektionssoftware, mit Zugriff auf die *HITRAN*-Datenbank, wurde eine Wasserabsorptionslinie im nahinfraroten Oberton- und Kombinationsband bei 1,4 μm ausgewählt. Diese Linie 000-101/110-211 wurde bereits erfolgreich für TDLAS-Messungen verwendet und eignet sich dank der Wellenlänge 1369,97 nm (in Wellenzahlen 7299,43 cm^{-1}) für Laser, Detektoren und Glasfasertechnologien aus dem Telekommunikationsbereich [80], [120]. Sie besitzt eine Linienstärke von $1,5 \cdot 10^{-20} \frac{\text{cm}}{\text{Molekül}}$ bei der Referenztemperatur 296 K. Mit einem Computerprogramm wurde die Form der Linie unter den vorgenannten Umgebungsbedingungen simuliert [121]. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.1 isoliert dargestellt, in Abbildung 3.2 relativ zu den umliegenden Absorptionsbändern.

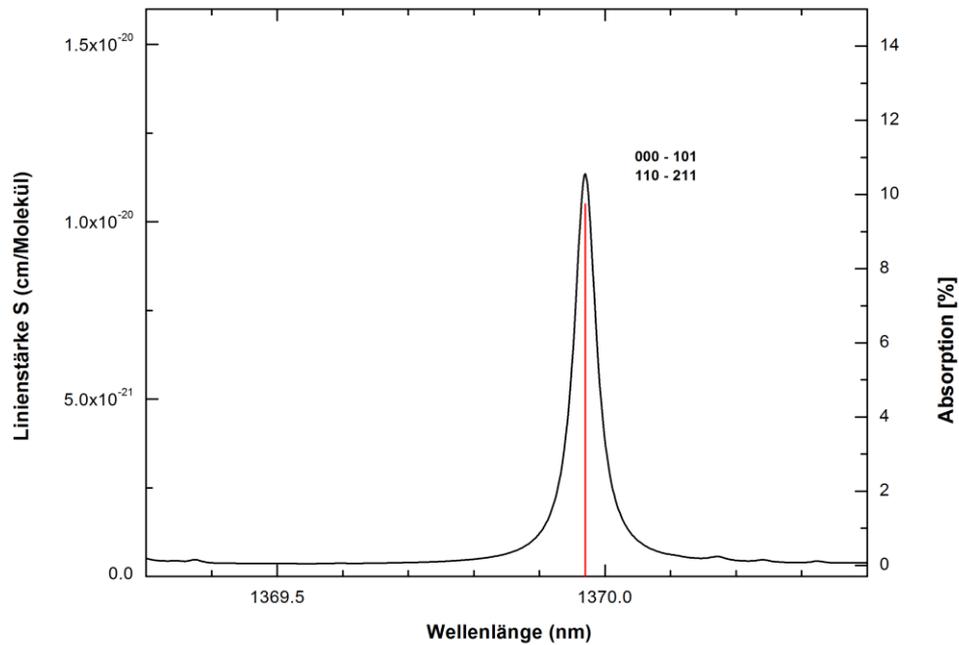


Abbildung 3.1: Simuliertes H₂O-Spektrum in Wellenlängenbereich um die ausgewählte Absorptionslinie 000-101/110-211 bei 1369,97 nm. Es wurden 15 cm Absorptionsweglänge angenommen, 1 Vol.-% H₂O bei Standarddruck und -temperatur (1013,25 hPa, 296 K).

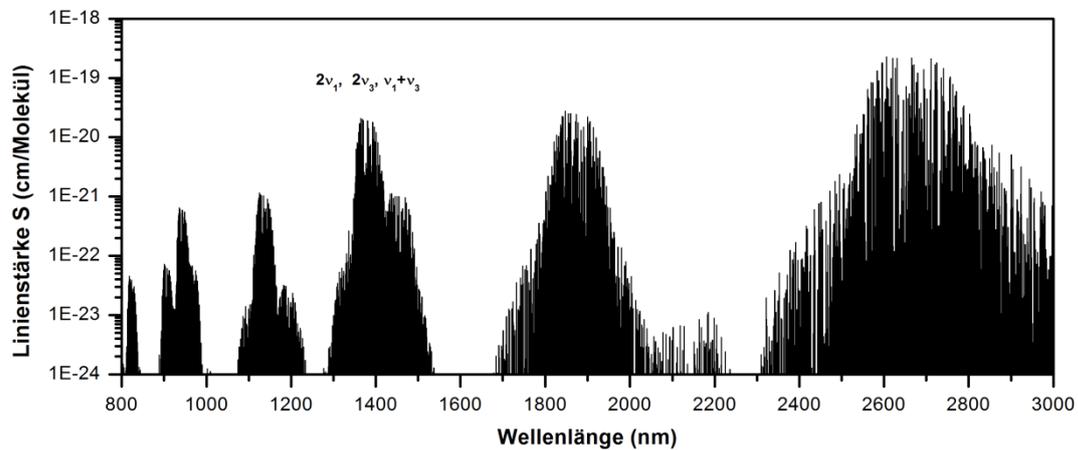


Abbildung 3.2: In HITRAN tabellierte H₂O-Linien im für Diodenlaser zugänglichen Wellenlängenbereich von 800 nm bis 3000 nm [122]. Die beschriftete Absorptionsbande um 1400 nm beinhaltet die für Messungen gewählte Absorptionslinie.

Auf die gleiche Weise wurde eine Absorptionslinie von Methan ausgewählt, genau genommen ein Linientripel bei $6046,9 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4). Mit Methan voreingestellter Konzentration sollten Kalibrierungsmessungen am Aufbau durchgeführt werden.

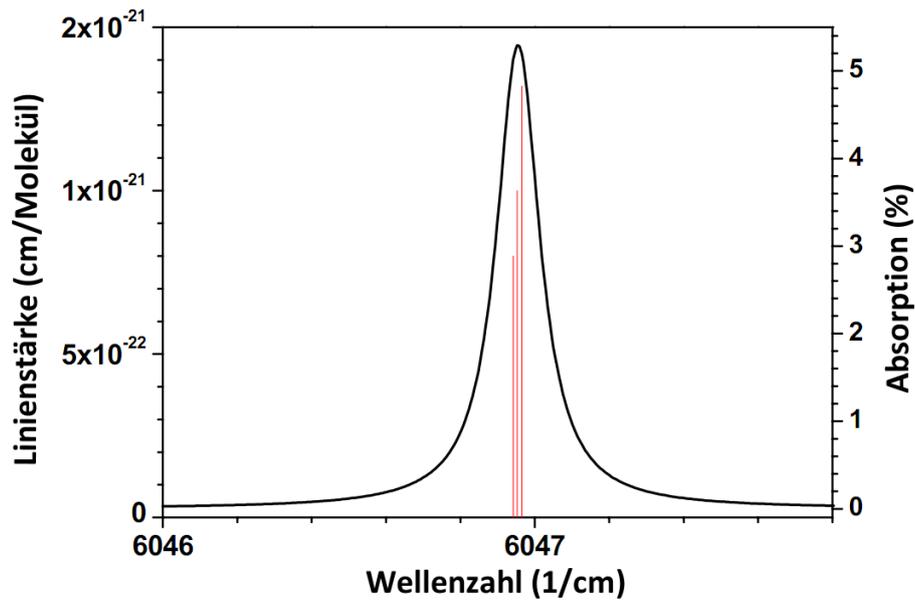


Abbildung 3.3: Simuliertes CH₄-Spektrum in Wellenzahlbereich um das ausgewählte Absorptionslinientripel bei 6046,9 cm⁻¹. Es wurden 15 cm Absorptionsweglänge angenommen, 1 Vol.-% CH₄ bei Standarddruck und -temperatur (1013,25 hPa, 296 K). Bildquelle: [7].

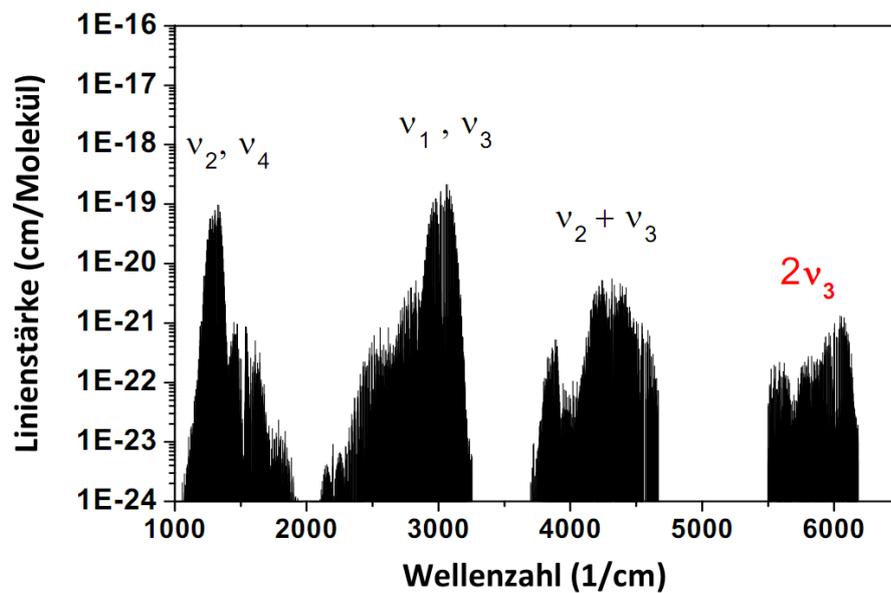


Abbildung 3.4: In HITRAN tabellierte CH₄-Absorptionslinien im Wellenzahlbereich von 1000 cm⁻¹ bis 6500 cm⁻¹ [122]. Die rot beschriftete, rechte Absorptionsbande um 6000 cm⁻¹ beinhaltet die für Messungen gewählte Absorptionslinie. Bildquelle: [7].

3.1.2 Lichtquelle

Für die in Unterkapitel 3.1.1 ausgewählte Wasserabsorptionslinie wurde ein bereits erfolgreich innerhalb der Arbeitsgruppe verwendeter Lasertyp eingesetzt. Ein DFB-Diodenlaser vom Typ *NLK 1E5GAAA* der Firma *NTT Electronics*. Die Wellenlänge wurde über den Stromfluss moduliert, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, denn diese Modulationsart erlaubt ausreichend hohe Messraten für eine spätere Zeitauflösung von weniger als 1 s [123]. Statt die Wellenlänge während jeder Messung zu ermitteln und aufzuzeichnen, wurde der Laser einmalig hinsichtlich seiner Abstimmigenschaften charakterisiert. Um diese Charakterisierung über längere Messreihen verwenden zu können, muss die zeitliche Stabilität der Lasereigenschaften gewährleistet sein. Dies wurde durch Messungen von *Hunsmann* abgesichert, der eine mittlere Abweichung der Strom-Wellenlängen-Kennlinie von 0,2 % bei Wiederholung innerhalb eines Monats fand, 0,5 % innerhalb eines Zeitraums von 4 Jahren [7].

Lasercharakterisierung

Zur Messung der Laserwellenlänge wurde eine Kombination des Geräts Wavemeter WA-1000 der Firma Burleigh mit einem Fabry-Perot-Etalon verwendet, wobei das Wavemeter einen Absolutwert für die Wellenlänge lieferte, das Etalon einen quasi instantanen Relativwert, über seine regelmäßigen Interferenzstrukturen mit sich ändernder Wellenlänge. Durch diese Gerätekombination konnte auch bei schneller Strommodulation der Wellenlängenverlauf erfasst werden. Nach einer groben Einstellung der Emissionswellenlänge über den konstanten Betriebsstrom des Lasermoduls und der stabilisierten Temperatur, wurde mit einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Software die Kalibrierungskurve der Wellenlänge aufgezeichnet, in Abhängigkeit der Abstimmfrequenz, des Stroms und der Temperatur [124]. Mit einer Referenzzelle für Wasser (*Wavelength Reference H2O-15*) wurde der Emissionsbereich des Lasers fein eingestellt, sodass eine optimale Deckung der ausgewählten Absorptionslinie gewährleistet war.

Als Betriebsparameter wurde eine Strommodulation durch eine Dreiecksrampe der Frequenz 139,8 Hz gewählt, das Signal mit einem Funktionsgenerator *Model DS345* von *Stanford Research Systems* aufmoduliert. Die Temperatur wurde mit einer PID-Regelung eines *Peltier*-Elements im Lasermodul auf 294,76 K stabilisiert, da ein Gleichgewicht zwischen zugeführter und abgeführter Wärme sich bei ständiger Modulation ohne aktive Regelung nicht einstellen würde. Zur Stromversorgung diente ein Lasertreiber der Firma *Tektronix* vom Typ *Pro8000*, mit den Modulen *TED8020* und *LDC8002*. Bei niedrigen Betriebsströmen wird die Laserschwelle unterschritten, sodass in jedem Modulationszyklus eine Phase ohne stimulierte Emission existiert. Eine hohe Präzision bei der Lasercharakterisierung wird sich in der Fehlerbilanz positiv auswirken und legt den Grundstein für geringe systematische Fehler.

In der Abbildung 3.5 ist die spektrale Emission des Lasers zu einem Zeitpunkt zu sehen, in Abbildung 3.6 dieselbe Emission auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. Bisherige Überlegungen gingen davon aus, dass der Laser exakt bei einer Wellenlänge emittiert. Dies ist strenggenommen natürlich nicht der Fall. Das Verhältnis der über die zentrale Lasermode abgestrahlten Wellenlänge zu den übrigen Moden wird *side mode supression ratio* genannt. Im Datenblatt des Laserherstellers wird es mit 45,68 dB angegeben.

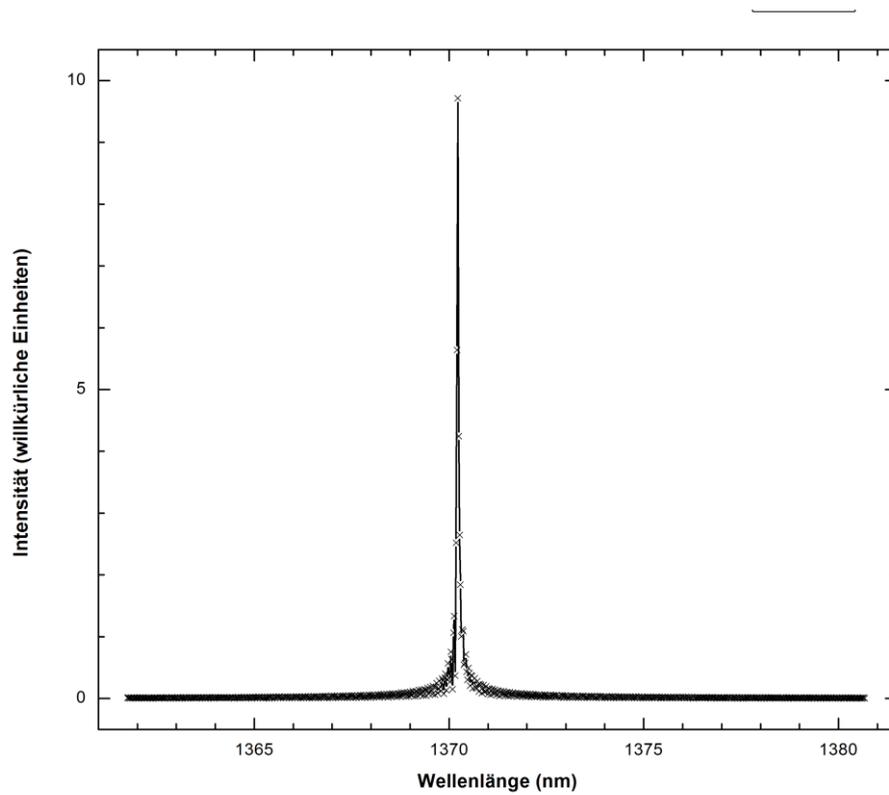


Abbildung 3.5: Verhältnis der spektralen Leistungsdichte der zentralen Lasermode zu den Seitenmoden. Lineare Skala. Das Herstellerdatenblatt nennt einen Wert von 45,68 dB.

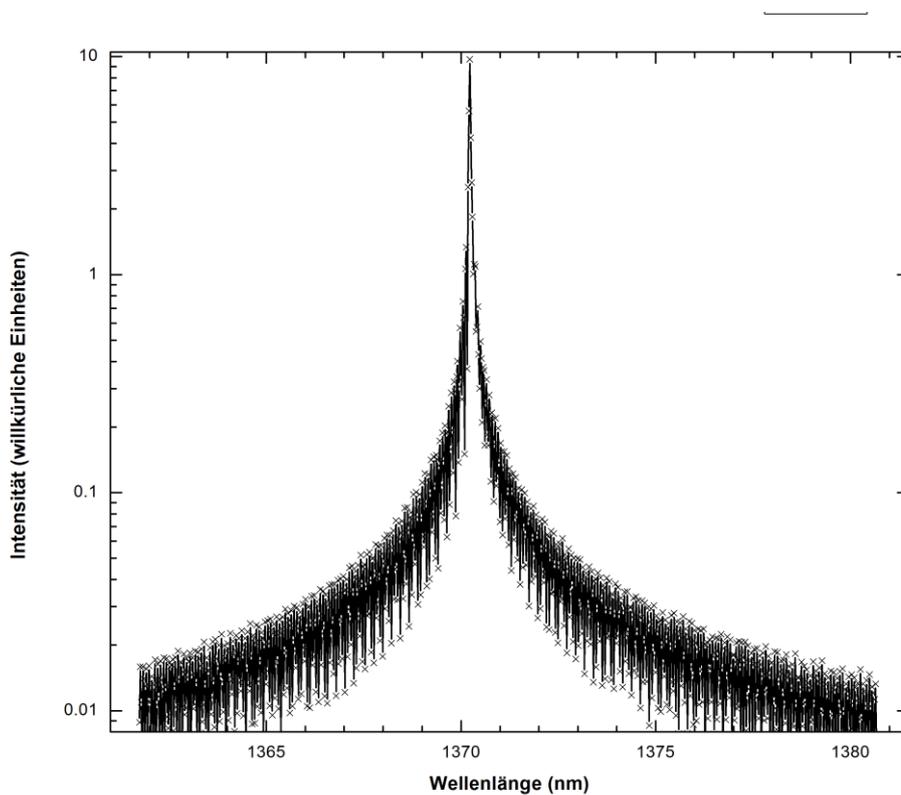


Abbildung 3.6: Verhältnis der spektralen Leistungsdichte der zentralen Lasermode zu den Seitenmoden. Logarithmische Skala. Das Herstellerdatenblatt nennt einen Wert von 45,68 dB.

Vermeidung von Störfaktoren

Einen weiteren systematischen Fehler stellt die Absorption durch Wasser außerhalb des eigentlichen Messvolumens dar. Zur Vermeidung wurde ein Glasfasergekoppelter Laser verwendet, denn in die massive Glasfaser dringt kein Außenwasser ein. Das adsorbierte Wasser an der Glasoberfläche der Endfläche hat keine messbare Auswirkung. Allerdings wird die Glasfaser nicht in direkten Kontakt mit dem Halbleiterlaser im Gehäuse gebracht, sondern koppelt erst nach kurzer freier Wegstrecke an das emittierte Laserlicht. Offenbar dringt Außenwasser in das Lasergehäuse ein, denn der Störeffekt ist messbar³. Aus diesem Grund wurde das komplette Lasergehäuse samt Glasfaserkopplung in einer luftdichten Kunststoffbox untergebracht, die nur einen Ausgang für die Glasfaser, sowie für die Luftzu- und abfuhr hat. Über einen Adsorptionstrockner für Luft (Firma *Kaeser*, Typ *DC 1.5*), mit einer vorgeschalteten Kühlfalle, wurde das äußere Lasergehäuse stetig mit weniger als 200 ppm Wasser enthaltender Luft gespült.

Analog zu dem Laser bei 1370 nm für eine Wasserabsorptionslinie wurde die Betriebsparameter des Lasers für eine Methan-Absorptionslinie eingestellt und sein dynamisches Abstimmverhalten unter Strommodulation bei stabilisierter Temperatur charakterisiert. Für Methanmessungen wurde ein Laser vom Typ *NLK1U5E1AA* der Firma *NTT Electronics* verwendet. Die Betriebstemperatur wurde auf 34,00 °C geregelt, bei einer Modulationsfrequenz von 139,800 Hz.

3.1.3 Detektion

Zur Detektion des Laserlichts wurde jeweils eine Photodiode der Firma *Hamamatsu* vom Typ *G8370* auf Indium-Gallium-Arsenid-Basis eingesetzt. Die Detektoren besitzen eine aktive Fläche von 1 mm², bei kompakten Gehäusemaßen, durch die sie sich leicht in einen Versuchsaufbau einfügen ließen. Die Detektoren besaßen eine Photosensitivität von rund 0,9 A/W bei 1370 nm und waren in einem Bereich von mindestens 900 nm bis 1700 nm sensitiv, wodurch sie sowohl für Wasser-, als auch für Methanmessungen mit den ausgewählten Lasern verwendet werden konnten. Die Stromsignale des Detektors wurden mit einem *Transimpedanzwandler* in Spannungssignale umgewandelt. Dazu wurden rauscharme Verstärker *DLPCA-200* der Firma *Femto* mit 500 kHz Bandbreite eingesetzt. Als Wandlungsfaktor wurde je nach Signalstärke 10³ oder 10⁴ eingestellt [125]. Für die Stromversorgung der Verstärker wurden eigens hochstabile Netzgeräte entworfen und bauen gelassen.

3.1.4 Signalverarbeitung

Datenaufzeichnung

Das verstärkte Signal der Photodetektoren wurden über den Anschlussblock *BNC-2090* von *National Instruments* von der Messkarte *NI PCI-6251*, ebenfalls *National Instruments*, digitalisiert und anschließend elektronisch gespeichert. Dabei wurden die Analogsignale mit 16 bit und einer Datenrate von 10⁵ s⁻¹ pro Messkanal abgebildet, was gut 700 Datenpunkten pro Abstimmzyklus entspricht. Die Synchronisation der Stromrampe mit dem Zeitindex der Datenaufzeichnung wurde mit einem Triggersignal des Funktionsgenerators erreicht.

³ Laut Hersteller wird das Laserlicht mit einer Optik in die Faser gekoppelt. Der Halbleiter selbst befindet sich in einer Schutzatmosphäre mit höchstens 5000 ppm Wasser, die hermetisch abgeschlossen ist. Offenbar liegt der Lichtweg von der Optik bis zur Faser außerhalb dieser Schutzatmosphäre und ist der Umgebungsluft ausgesetzt.

Datenauswertung

Die Messdaten wurden mit der von *National Instruments* entwickelten Programmiersprache *LabVIEW* ausgewertet. Dabei wurde auf eine existierende, in der Arbeitsgruppe entwickelte und bewährte, Auswertesoftware zurückgegriffen [126]. Zu Beginn der Auswertung, wurde anhand des Zeitraums ohne Laserbetrieb innerhalb jedes Zyklus eine Untergrundkorrektur durchgeführt, d.h. das Signal ohne Laserbetrieb wurde als Nullpunkt definiert. Anschließend wurde die Form der Laserkennlinie ohne Absorption anhand der absorptionslinienfernen Bereich extrapoliert. Die Differenz zwischen dieser extrapolierten Kurve und der tatsächlichen Messkurve entsprach dem Absorptionssignal. Für die Berechnung der Absorberdichte muss Gleichung (2.2.5) aus Abschnitt 2.2.1 um die geschilderten Korrekturterme ergänzt werden.

$$(3.1.1) \quad I(\nu) = I_0(\nu) \cdot T(t) \cdot e^{-S(T) \cdot g(\nu - \nu_0) \cdot n \cdot l} + E(t)$$

Dabei ist $E(t)$ die Untergrundkorrektur, der Faktor $T(t)$ beschreibt die Modulation von I_0 durch das Stromabstimmverhalten des Lasers. Über die Kalibrierungskurve des Lasers wurde das Absorptionssignal von Zeit- in Frequenzkoordinaten transformiert. Die Umstellung nach der Absorberdichte und die Umrechnung in eine Konzentration erfolgte wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben unter Verwendung von Messdaten für Druck und Temperatur. Der Schlüssel, um ohne Kalibrierung einen Absolutwert für die Konzentration zu erhalten, war die korrekte Beschreibung der Linienformfunktion $g(\nu - \nu_0)$. Unter Vorgabe spektroskopischer Parameter, sowie von Druck und Temperatur, wurde ein Voigt-Profil an die gemessene Linienform angepasst. Die Auswertesoftware verwendete dazu einen *Levenberg-Marquart*-Algorithmus. Nach dem zuvor geschilderten Prinzip, ließ sich auch der Einfluss des Absorptionssignals zusätzlicher Absorptionslinien einbeziehen, sodass theoretisch eine Störung der Hauptlinie durch benachbarte Absorptionslinien über der Anpassungsfunktion eliminiert werden konnte.

Für die Auswertung der Daten von Wassermessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit stets 19 Absorptionslinien des Wassers berücksichtigt, neben der Hauptlinie die 18 Absorptionslinien der spektralen Umgebung, die den stärksten Einfluss auf die betrachtete Linienform haben. Für die Linienstärken wurden Messdaten von *Hunsmann* verwendet, dessen Messfehler geringer angenommen wurde, als bei Daten aus veröffentlichten, spektroskopischen Datenbanken [127]. Die Linienverbreiterungen durch Druck und Dopplereffekt wurden von der Software berechnen lassen, um die Anzahl der freien Anpassungsparameter sinnvoll zu reduzieren. Die Fremdverbreiterung in einer Luftmatrix, sowie der Temperaturkoeffizient der Druckverbreiterung, wurden aus vorgenannten spektroskopischen Messungen entnommen [127]. Der Wert für die Eigenverbreiterung wurde der *HITRAN*-Datenbank entnommen [38]. Sofern es die für die pflanzenphysiologische Auswertung benötigte Datenrate erlaubte, wurden die Rohdaten zur Rauschreduzierung bis zu 100-fach gemittelt. Die effektive Aufnahmezeit wurde meist in dem Bereich zwischen 1 Hz und 0,1 Hz eingestellt.

Die Methanmessungen wurden nach dem gleichen Prinzip ausgewertet. Es wurden die 3 Absorptionslinien des ausgewählten Linientripels angepasst. Die Koeffizient für die Fremdverbreiterung wurde in diesem Fall von *Gharavi et al.* übernommen, deren Daten mit Fehlern von maximal 1 % behaftet sind, wohingegen die betreffenden Liniendaten in der *HITRAN*-Datenbank Fehlergrenzen von 30 % aufweisen [128], [38]. Für die übrigen Koeffizient wurden auf die *HITRAN*-Werte zurückgegriffen.

3.2 Entwicklung einer Mehrkanal-Blattmesskammer

Die in Kapitel 1 gesteckten Ziele für Wassermessungen in der laminaren Grenzschicht eines Pflanzenblatts führten dank Vorarbeiten von *Hunsmann* [7] zu den mit *Friedel* [32] im Rahmen dieser Arbeit entworfenen und eingesetzten Blattmesskammern. Anknüpfend an die bereits erfolgreich durchgeführten Messungen mit 4 parallelen Messkanälen in Strömungsrichtung unter einem Pflanzenblatt [7], wurden flächenaufgelöste Messungen durchgeführt, unter Verwendung von 8 Messkanälen, jeweils 4 parallel, 4 senkrecht zur Strömungsrichtung, alle in einer Ebene direkt unter dem Pflanzenblatt. Die gegenseitige Beeinflussung in zwei Raumrichtungen benachbarter Blattgebiete konnte somit untersucht werden. Eine weitere, neuartige Messkammer diente der Untersuchung der Wasserkonzentration in verschiedenen Abständen zum Pflanzenblatt. Dazu wurden 6 untereinander äquidistante Messkanäle unter dem Pflanzenmessblatt positioniert. Aus dieser Anordnung konnten Informationen über die blattnahe Grenzschicht gewonnen werden. Zusätzlich wurde die Möglichkeit von 4 weiteren Messkanälen, parallel zur Blattoberfläche und Strömungsrichtung vorgesehen. Die genaue Funktionsweise des Gesamtsystems ergibt sich aus den abschnittweisen Erläuterungen der folgenden Unterkapitel, die in ihrer Reihenfolge Entwicklung, Konstruktion und Charakterisierung nachzeichnen sollen.

3.2.1 Miniaturisierung durch Glasfaserkopplung

Die geringen Blattmaße bei den gewünschten 8 bis 10 Messkanälen in Blattnähe erforderten eine Miniaturisierung der Optik. Dazu wurde auf die von *Hunsmann* eingeführte Glasfaserkopplung der Blattmesskammer zurückgegriffen [80], unter Verwendung kommerziell erhältlicher Glasfaserkomponenten.

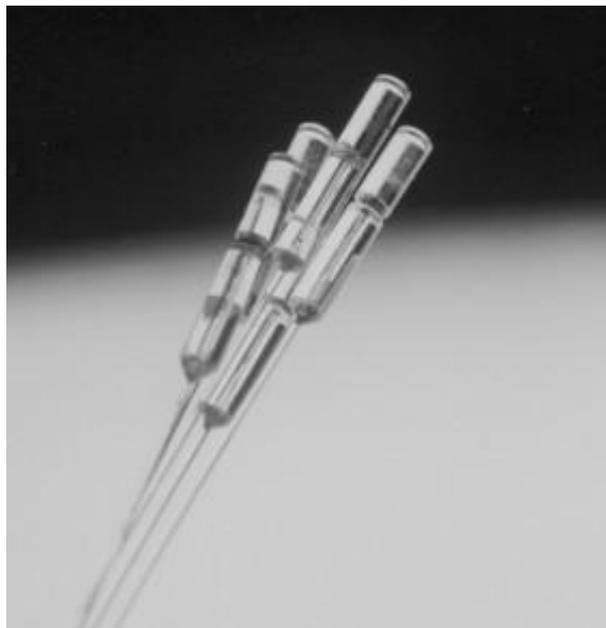


Abbildung 3.7: Faserstück mit angespleißter GRIN-Linse, welche das austretende Laserlicht kollimierte. Die Linse maß 3,2 mm in der Länge, 1,25 mm im Durchmesser und hatte laut Hersteller eine Dämpfung von 0,5 dB inklusive Spleißkontakt. [Bildquelle: Lightpath Technologies]

Das fasergekoppelte Laserlicht wurde dazu mittels einmodiger Silikatglasfaser vom Typ Corning SMF-28 zum Experiment geführt, wo es mit 2 Faserteilern der Marke Colorchip auf 16 einzelne Fasern verteilt wurde [129]. Die optischen Verbindung zwischen den Glasfaserkomponenten wurden mit Kontaktsteckverbindungen hergestellt, die parasitäre Wasserabsorption war somit minimal. An das Ende der zur Messkammer geführten Faser wurde ein Faserstück mit angespleißter GRIN-Linse gekoppelt (Gradientenindexlinse, Typ *GT_SMFP-100-025-20-C5* der Firma *Grintech*), welche das austretende Laserlicht kollimierte. Die Linse maß 3,2 mm in der Länge, 1,25 mm im Durchmesser und hatte laut Hersteller eine Dämpfung von 0,5 dB inklusive Spleißkontakt. Als zusätzlicher Vorteil erwies sich die angegebene Dämpfung von 55 dB in Gegenrichtung, die die Rückkopplung - eine potentielle Beeinflussung der Laserdynamik - entsprechend verminderte. Um die Detektorausleuchtung abzuschätzen, wurde das Strahlprofil des 1370 nm-Laserlichts in verschiedenen Abständen zur GRIN-Linse vermessen. Dazu wurde eine Kamera mit pyroelektrischer Detektionsfläche von 12,4 x 12,4 mm² aus 124 x 124 Pixels auf LiTaO₃-Basis verwendet, die für Wellenlängen von 1060 nm bis über 3000 nm spezifiziert war (*Spiricon Pyrocam III*). Das Strahlprofil war Gaußförmig und ist für den Abstand 232 mm in Abbildung 3.8 gezeigt. Der Strahldurchmesser ($1/e^2$) betrug in diesem Abstand 1,13 mm. Die Strahlaufweitung ist in einem Diagramm des Strahlradius gegen den Abstand von der Linse dargestellt. Durch Anpassung der Funktion zur Gauß'schen Strahlaufweitung ergibt sich die Strahldivergenz in Abbildung 3.9 [32].

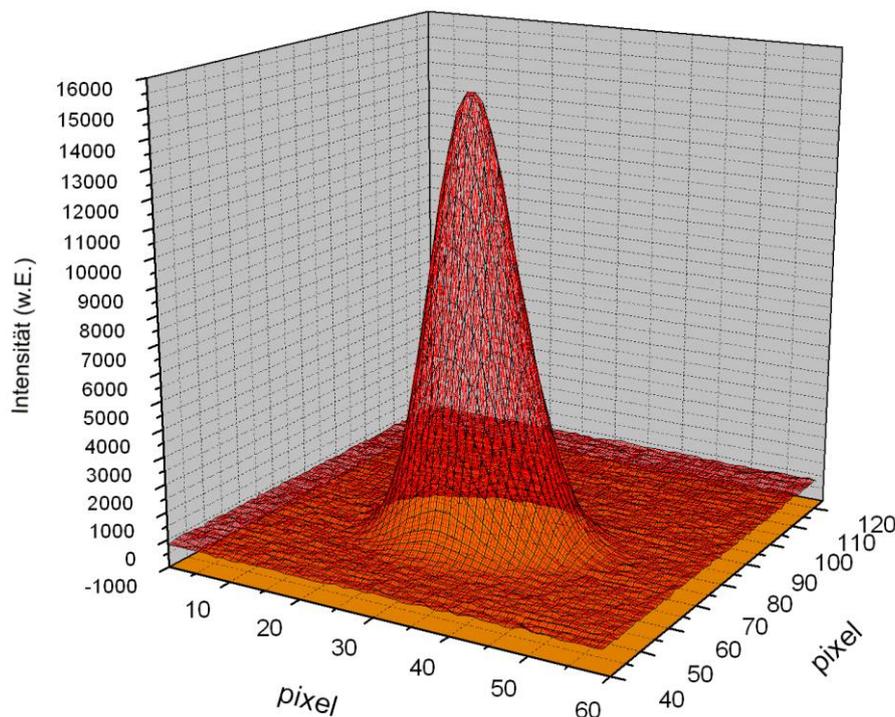


Abbildung 3.8: Strahlprofil des verwendeten 1370 nm-Lasers 232 mm hinter einer glasfasergekoppelten GRIN-Linse, gemessen mit der pyroelektrischen Kamera *Pyrocam III* der Firma *Spiricon*. 124 Pixel entsprechen einer Länge von 12,4 mm.

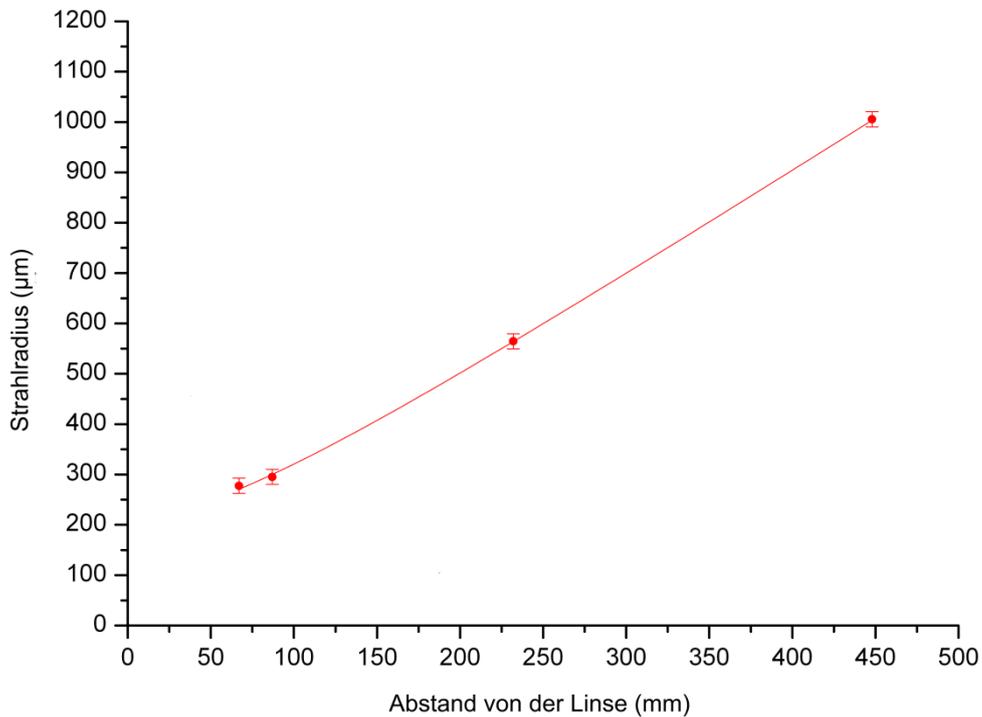


Abbildung 3.9: Aus dem Strahlradius in Abhängigkeit vom Abstand zur GRIN-Linse ergibt sich mit einer Anpassungsfunktion die Strahldivergenz.

Für die angestrebten Absorptionsweglängen von etwa 5 cm und 7 cm, bedeutet das einen Strahldurchmesser von 2,2 mm bzw. 3,1 mm. Die kreisförmige Auftrettsfläche des Strahls kann also die quadratische Detektorfläche von 1 mm x 1 mm vollständig ausleuchten, ohne dabei auf die Kanten des Detektorgehäuses zu treffen. Die Paarung von resultierendem Strahldurchmesser und Detektor eignete sich somit für eine rauscharme und störfreie Detektion [130].

Die Linse wurde direkt in einer Aufnahmehalterung aus einem nach vorne konischen Kunststoffzylinder gehalten, der wiederum in eine Kugelhalterung eingeklebt wurde. Die Linse selbst konnte jederzeit entfernt oder wieder eingesetzt werden. Die Kugelhalterung konnte über einen Bereich von etwa 45° in jede Richtung aus ihrer Ausgangslage senkrecht zur Seitenwand der Messkammer verkippt und dort fixiert werden (Abbildung 3.10). Gegenüber der Kugelgelenkhalterungen, in die Kammerwand eingelassen, befand sich jeweils eine Photodiode vom in 3.1.3 beschriebenen Typ. Dank der Kugelhalterung konnte der Laserstrahl sehr genau auf die Photodiode ausgerichtet werden, Interferenzen durch Rückreflexion an den Flächen um den Detektor und Kanteneffekte wurden somit minimiert [130].



Abbildung 3.10: Kugelgelenkhalterung für die GRIN-Linsen-Aufnahme, einem vorne konisch zulaufenden Kunststoffröhrchen. Nach Justierung des Strahl auf den Detektor konnte das Kugelgelenk fixiert werden.

3.2.2 Modulares Messkammersystem

Die Gesamtmesskammer ist modular aufgebaut und besteht aus einer Gaseingangs- und Gasausgangskammer, in der, ebenfalls mittels fasergekoppelten GRIN-Linsen, Gaskonzentrationen gemessen werden konnten, sowie aus der Hauptmesskammer, auf die das Pflanzenblatt aufgebracht wurde. Optional konnte eine zusätzliche Messkammer, direkt über der Hauptmesskammer, angebracht werden, um die Transpiration beider Blattseiten zu messen. Die *Vorkammern* waren mit Anschlüssen für Gaszu- bzw. -ableitungen von 4 mm Innendurchmesser ausgestattet. Sie konnten wahlweise mit Systemen der Firmen *Gyrolok* oder *Swagelok* kombiniert werden. Durch in die Vorkammer reichende Röhrchen mit 1 mm messenden, seitlichen Bohrungen, wurde das einströmende Gas möglichst gleichmäßig in der Eingangskammer verteilt. Die Kammer konnte durch eine Platte aus Sintermaterial von der Hauptkammer getrennt werden, wodurch eine Laminarisierung der Strömung erreicht wurde. Schließlich konnte das Gas über die Ausgangskammer aus dem System gespült werden. Die Dimensionen der Messkammern wurden durch die verwendeten Pflanzenblätter und erwarteten Grenzschichtverläufe vorgegeben. Die Außenmaße der Hauptmesskammer, der eigentlichen Blattmesskammer, betragen 80 x 60 x 40 mm, die der Nebenhauptmesskammern jeweils 40 x 60 x 30 mm, bei einer Profilstärke von 4 mm. Die Module wurden aus Aluminium gefertigt und konnten untereinander durch Dichtungen aus Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR-70) oder abgedichtet werden. Eine CAD-Visualisierung der beiden Messkammervarianten findet sich in Abbildung 3.11 bzw. Abbildung 3.12. Das Pflanzenblatt wurde auf den oberen Rand der Hauptmesskammer gelegt, die Kontaktfläche mit einer dauerplastischen Dichtmasse abgedichtet (*Terostat-IX* der Firma *Henkel*) und mit einem oberen, aufsetzbaren Rahmen mit minimal nötigem Anpressdruck fixiert.



Abbildung 3.11: CAD-Visualisierung des Messkammersystems für die flächenaufgelöste Gasmessung parallel zur Blattoberfläche mittels 4 + 4 gekreuzter Lasermesskanäle. Vorgelagert sind Messkammern für die Gaskonzentrationen der eingehenden und ausgehenden Luft. Die Hauptkammer misst 80 x 60 x 40 mm.

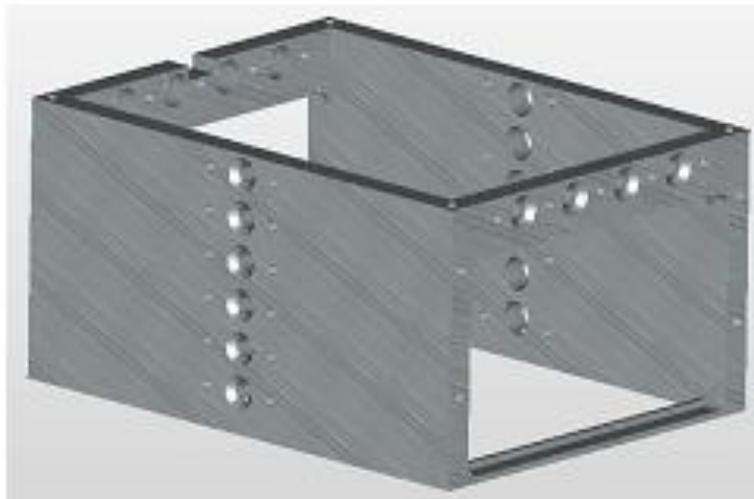


Abbildung 3.12: CAD-Visualisierung eines Messkammermoduls für die Gasmessung in 6 Abständen zur Blattoberfläche. Optional kann zusätzlich die Konzentration entlang von vier Pfaden parallel zur Strömungsrichtung, 3 mm unter der Blattoberfläche gemessen werden. Die Kammer misst 80 x 60 x 40 mm.

Aus dieser Konstruktion ergeben sich Absorptionsweglängen von 72 mm und 52 mm längs bzw. quer zur Blattachse. Die Messkanäle direkt unterhalb des Blattes verlaufen in 3 mm Entfernung zur Oberkante der Messkammer, auf der das Blatt direkt auflag. Bei der Messkammer mit vertikal zum Blatt angeordneten Messkanälen waren zusätzlich Messkanäle in den Entfernungen 9,4 mm, 15,8 mm, 22,2 mm, 28,6 mm, 35,0 mm vorhanden (vgl. Abbildung 3.13). Durch die unten offene Hauptmesskammer war die Option eines optischen Zugangs für erweiterte Messungen geschaffen.

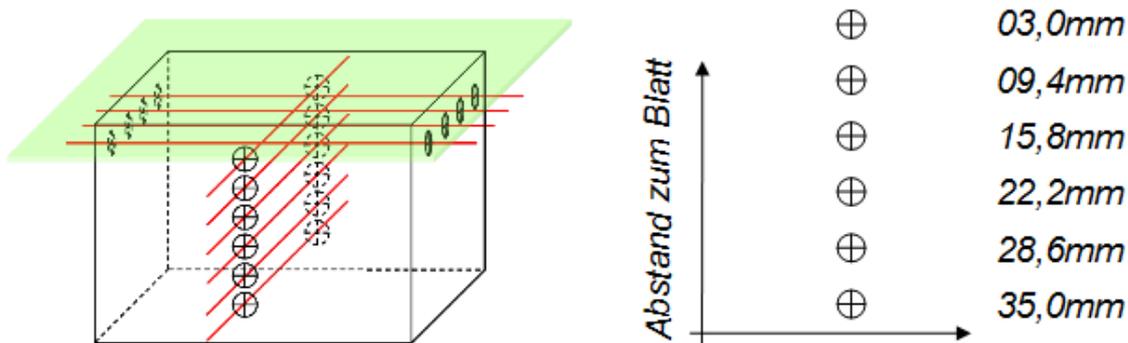


Abbildung 3.13: Skizze der Hauptmesskammer für die vertikale Auflösung der Wasserkonzentration unter dem Pflanzenblatt. Die roten Linien links stellen die Laserstrahlverläufe dar, die grüne Fläche das Blatt. Rechts sind die Abstände der Messkanäle eingetragen.

In der Seitenwand der Eingangs- bzw. Ausgangskammer war auf gleiche Weise wie in der Hauptkammer ein Messkanal untergebracht, der in den Experimenten von herausragender Bedeutung war, denn mit den dortigen Messungswerten konnte der Konzentrationsunterschied der Luft nach Durchlaufen der Hauptmesskammer bestimmt werden.

3.2.3 Temperatur- und Drucksensoren

Um die Absorptionslinienform korrekt in die Auswertung der Gaskonzentration entlang der Messkanäle einbeziehen zu können, müssen die Temperatur und der Druck entlang der Messstrecken bekannt sein (vgl. 3.1.4). Außerdem muss die Temperatur der Blattunterseite bekannt sein, um auf den Dampfdruck im Pflanzenblatt schließen zu können (vgl. 2.3.2).

Typischerweise ist mit Temperaturänderungen im Bereich weniger °C um die typische Raumtemperatur von 20 °C zu rechnen, die in einem Zeitraum von mindestens einer Minute stattfinden, z.B. bei schneller Transpirationskühlung, ansonsten deutlich langsamer. Die Sensoren sollten möglichst kompakt sein, um weder die Strömung zu beeinflussen, noch Wärme von Kontaktstellen mit dem Blatt abzuleiten. Als geeignet erwiesen sich Thermoelemente der Firma *Thermocoax* vom Typ E. Die Daten wurden durch das Gerät *MERL-TC 009080144* der Firma *Meilhaus* über die USB-Schnittstelle an den Messrechner übertragen und aufgezeichnet. Für die Druckmessung wurde der Sensor *PTB101C* von *Vaisala* verwendet. Aufgrund der Abmessungen von Drucksensoren, selbst der von miniaturisierten Varianten, wurde der Druck nur *global* für die gesamte Messkammer festgestellt, wobei der Sensor über ein kurzes Schlauchstück mit 4 mm Durchmesser mit der Messkammer in Verbindung stand, wo er der anströmenden Luft keinen direkten Widerstand bot. Der Druck in den luftgefüllten Hohlräumen hinter den Stomata wurde als der Globaldruck angenommen, wobei dies aufgrund der kleinen Verbindungsöffnung zwischen beiden Volumina nur eine Näherung darstellen kann. Der Fehler der Temperaturmessung war hingegen kleiner. Die verwendeten Thermoelemente zeigten in einer Testmessung einen statistischen Fehler von $\pm 0,05$ K. Die Absolutgenauigkeit betrug laut Hersteller rund $\pm 0,1$ K bei einem kalibrierten Thermoelement. Zusätzliche Fehler treten hier durch die Annahme konstanter Temperatur im Gasvolumen der jeweiligen Messkammer auf, sowie durch die Annahme der Temperatur in den Hohlräumen hinter den Stomata als die an der Blattunterseite, außen, gemessene Temperatur.

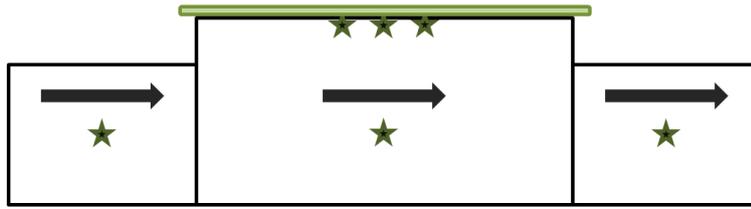


Abbildung 3.14: Schematische Positionen der Temperatursensoren innerhalb des Messkammersystems. Links die Eingangskammer, rechts die Ausgangskammer, in der Mitte die Hauptmesskammer mit aufliegendem Pflanzenblatt. An der Blattunterseite befinden sich 3 Messpositionen. Ein Temperaturmesswert wird in der Mitte jeder Einzelkammer genommen.

Für eine umfassende Temperaturmessung wurden insgesamt 7 Temperatursensoren am Experiment platziert. Davon drei direkt unterhalb des Pflanzenblatts anliegend, einer in der Mitte der Hauptmesskammer, jeweils einer in der Mitte der Eingangs- bzw. Ausgangsmesskammer und einer nahe der Pflanze, frei in der Umgebungsluft (vgl. Abbildung 3.14). Für die Auswertung wurden die drei blattnahen Sensoren geprüft, waren die Werte innerhalb von 1 °C in Einklang, so wurde der Mittelwert gebildet und für die Auswertung verwendet. Andernfalls wurden die Sensoren neu auf der Blattunterseite platziert, sodass sie keine störende Blattader berührten. Durch die Mittelung wurde der statistische Fehler verkleinert, des Weiteren ist die Blatttemperatur durch die natürliche Verteilung der Stomata und Störeffekte durch die Wände der Messkammer inhomogen [9,10]. Die Verwendung eines einzigen Temperatursensors zur Ermittlung der Blatttemperatur wurde daher in anderen Experimenten kritisiert und soll bei diesem Experiment vermieden werden [12].

3.2.4 Regelung der Umweltbedingungen

Wie im Abschnitt 2.3.4 erwähnt, spielen die Umgebungsparameter Temperatur, Feuchte und Kohlendioxidkonzentration eine wichtige Rolle für den Pflanzenstoffwechsel. Diese Parameter waren primär Eigenschaften der anströmenden Luft. Besonderes Augenmerk musste folglich auf die Präparation der Anströmung gelegt werden. Kernstück dieser Bemühungen war ein Küvettensystem der Firma WALZ (mit den Modulen *CMS-400*, *BINOS-100/4P*, sowie *RSV41* und *RSV42*).

Raumluft mit variierendem, nicht geregeltem Wasseranteil und Kohlendioxidanteil wurde mittels einer Gaswaschflasche mit Wasser auf annähernd 100 % relative Feuchte gebracht. In einer anschließenden Kühlfalle wurde bei regelbarer Temperatur unterhalb der Raumtemperatur, durch Ausfrieren des überschüssigen Wassers, gesättigt-feuchte Luft mit berechenbarem Wasseranteil hergestellt. Vor Verlassen des WALZ-Systems konnte die Luft auf eine einstellbare Temperatur aufgeheizt werden, wodurch sich nur noch die relative Luftfeuchte änderte.

Bei den durchgeführten Experimenten wurde die ausströmende Luft stets auf Raumtemperatur gebracht, der die Pflanze als Ganzes ausgesetzt war. Dies wurde in erster Instanz durch die erwähnte Temperaturregelung des WALZ-Systems bewerkstelligt. Für eine genauere Angleichung an die Raumtemperatur und eine stabilere Temperatur, wurde die präparierte Luft nachträglich durch einen etwa 3 m langen Schlangenkühler aus Kupfer geleitet, welcher sich in einem frei im Raum stehenden Wasserbad befand. Die Labortemperatur konnte zusätzlich durch eine

Klimaanlage geregelt werden, sodass auch Messungen von mehreren Stunden Dauer bei wohldefinierten Umweltbedingungen durchgeführt werden konnten.

Der Fluss konnte über eine interne Membranpumpe des WALZ-Systems zwischen 0 l/min und 1,2 l/min eingestellt werden. Wie die Temperatur, wurde auch der Fluss in zweiter Instanz feinreguliert. Hierzu wurden Massenflussregler der Firma *Tylan* verwendet, wobei dem Ziel der Stabilität der Fließgeschwindigkeit Vorrang vor dessen absoluter Quantifizierung gegeben wurde, denn letztere wird durch die nicht genau bekannten Strömungseigenschaften relativiert (vgl. Unterkapitel 2.3.3).

Die Kohlenstoffdioxidkonzentration wurde nicht künstlich vorgegeben. Zeitliche Schwankungen sind also zu erwarten, wobei die natürliche Kohlendioxidkonzentration über den Tag relativ gleichbleibend ist [131,132]. Bei vielen Pflanzen gibt es eine Plateauphase wichtiger Stoffwechselreaktionen, in welcher diese wenig empfindlich auf Änderungen der Kohlendioxidkonzentration der Umgebung reagieren [6]. Der gewiss vorhandene Resteffekt auf die der Pflanze ließe sich mit vorgemischter Luft bekannter Kohlenstoffdioxidkonzentration minimieren.

Auch der Druck wurde nicht reguliert, der Raumdruck im Labor unterlag den üblichen Wetterbedingten Schwankungen, die innerhalb typischer Messzeiten unterhalb von 1 hPa lagen. Bei deutlichen Änderungen der Anströmgeschwindigkeit schwankte der Druck in der Messkammer um weniger als 5 hPa. Verglichen mit der Messungenauigkeit des Drucksensors von ca. 1 hPa ist diese Schwankung tolerierbar.

3.2.5 Laminarisierung der Strömung

Eine wichtige Voraussetzung für diese Arbeit ist eine nicht-turbulente, laminare Strömung unterhalb des Pflanzenblatts, innerhalb der Hauptkammer, denn gerade für dieses Strömungsverhalten, das niedrigen Windgeschwindigkeiten entspricht, sollte eine Messmethode geschaffen werden (siehe Kapitel 1). Die erste Reihe von Experimenten, die an der Messkammer mit 8 gekreuzten Strahlen in einer Ebene durchgeführt wurde, sollte Aussagen über die räumlich inhomogene Transpiration von Pflanzenblättern machen. Dazu ist es unerlässlich, dass die durchströmende Luft in der Messumgebung direkt unterhalb des Pflanzenblatts nicht verwirbelt wird. Die zweite Experimentierreihe beschäftigte sich mit der laminaren Grenzschicht unterhalb des Pflanzenblatts, die schon dem Wortsinn nach eine laminare Strömung voraussetzt, wie in Unterkapitel 2.3.3 näher beschrieben wurde.

Die zuerst formulierte Bedingung einer nicht am Pflanzenblatt verwirbelnden Strömung wurde in vorangegangenen Arbeiten durch dünne Plättchen zur Führung der Strömung erfüllt [7]. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Hauptmesskammern wurde auf solche Elemente zur Strömungsführung bewusst verzichtet, da die gewünschte Messung mit Laserstrahlen quer zur Strömungsrichtung Konzeptänderungen erfordert hätte, die den experimentellen Erfolg kompromittiert hätten. Um eine optisch freie Strecke für die Laserstrahlen quer zur Flussrichtung zu haben, hätte man z.B. unterbrochene oder im Nahinfraroten transparente Bleche einsetzen müssen. Im ersten Fall wäre eine Nichtvermischung der Luft in den einzelnen Kanälen fraglich gewesen, der zweite Fall hätte durch unvermeidbare Etalons das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert. Deshalb wurde der Weg gegangen, die Strömung durch die Hauptkammer zu

laminarisieren. Aufgrund der geringen Maße der Zelle, die einen mobilen Einsatz ermöglichten, konnte kein beliebiger experimenteller Aufwand zu diesem Ende getrieben werden. Letztlich wurde mithilfe einer Sinterplatte von 31 x 52 mm² Querschnittsfläche eine ausreichend laminare Strömung erzeugt. Dazu wurde die vorbereitete Luft zunächst durch PE-Schläuche mit 4 mm Innendurchmesser zur Pflanzenmesskammer geleitet, bei welcher sie durch ein Y-Stück von zwei gegenüberliegenden Seiten in die Vormesskammer gelangte. Der Einlass bestand aus je einem Aluminiumröhrchen, das fast über die gesamte Breite der Vormesskammer in diese hineinragte. Die Außenfläche der Röhrchen war mit 1 mm durchmessenden Löchern versehen, die radial einen Abstand von 90° zueinander hatten und längs einen Abstand von 5 mm. Die erzeugte Strömung in der Vorkammer wurde als turbulent angenommen. Zwischen Vorkammer und Hauptkammer wurde die besagte Sinterplatte passgenau angebracht, die aus rostfreiem Edelstahl 2 mm stark gefertigt wurde und mit einer Porengröße von 150 µm spezifiziert war (Firma *Tridelta Siperm*, Werkstoff *SIPERM R*) (vgl. Abbildung 3.15). Ab der Mittelebene der Hauptmesskammer ist der Strömungsverlauf symmetrisch und wird daher in Abflussrichtung nicht extra beschrieben werden.

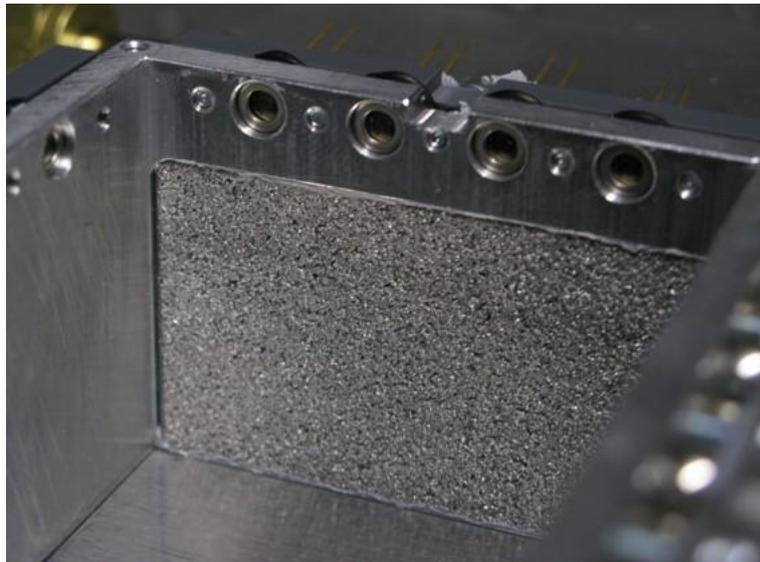


Abbildung 3.15: Blick auf die 2 mm starke Platte aus Sintermaterial mit 150 µm Porengröße, durch die gleichmäßig Luft aus der Eingangskammer in die Hauptmesskammer dringt.

Die Sinterplatte sollte gleichmäßig von der eingehenden Luft durchströmt werden. Um sich von der Natur des Durchflusses zu überzeugen, wurde eine simple Vormessung des rückseitigen Geschwindigkeitsfelds der Sinterplatte gemacht, während auf der Vorderseite eine turbulente Anströmung erzeugt wurde. Aus Platzgründen wurde diese Messung außerhalb der später verwendeten Hauptmesskammer durchgeführt. Mit einem Geschwindigkeitssensor der Firma *Testo* an einer x-y-Verschiebeeinheit wurde ein flächenaufgelöstes Geschwindigkeitsprofil 14 mm hinter der Sinterplatte aufgenommen. Dabei wurde eine Fläche von 10 x 10 mm² mit einer Schrittweite von 0,5 mm für beide Raumrichtungen vermessen. Die Durchschnittsgeschwindigkeit betrug 0,9 m/s. Ein Modell von *Hütt* und *Neff* lieferte einen gut vergleichbaren Relativwert für die Homogenität des Geschwindigkeitsfelds [133]. Dieser Homogenitätskoeffizient H kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 1 maximale

Homogenität bedeutet. Für das vermessene Geschwindigkeitsfeld betrug der Homogenitätskoeffizient $H = 0,87 \pm 0,02$. Eine wichtige Voraussetzung für eine laminare Strömung ist mit diesem Grad an Homogenität erfüllt. Der Charakterisierung und Validierung der konstruierten Messkammer widmen sich die nachfolgenden Abschnitte.

3.3 Charakterisierung der Mehrkanal-Blattmesskammer

Nachdem die Einzelkomponenten und die Entwicklungsphase des Blattspektrometers in den vorangehenden Kapiteln behandelt wurden, widmet sich der vorliegende Abschnitt dem zusammengesetzten System. Das Flussdiagramm in Abbildung 3.16 veranschaulicht seine Funktionsweise. In den folgenden Teilabschnitten soll das Messsystem zunächst hinsichtlich seiner Konzentrationsmessungen charakterisiert werden, anschließend hinsichtlich der Regulierung der Umweltbedingungen.

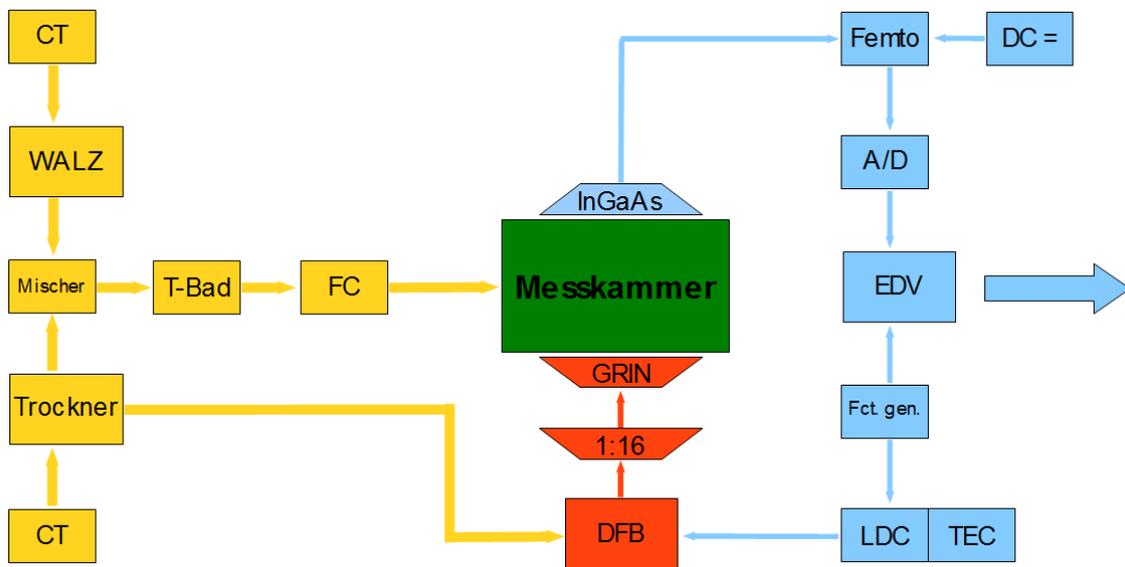


Abbildung 3.16: Flussdiagramm des Messsystems mit Blattkammer im Zentrum. Von links nach rechts bedeuten CT: Kühlfalle, WALZ: WALZ-Küvettenystem, Mischer: System aus Gashähnen, Trockner: Adsorptionslufttrockner, InGaAs: Photodioden, GRIN: GRIN-Linsen, 1:16: Faserweiche, DFB: Diodenlaser, Femto: Stromverstärker, DC=: stabilisierte Stromquelle, A/D: Analog-Digital-Wandlung, EDV: Datenaufzeichnung und Datenauswertung, Fct. gen.: Funktionsgenerator, LDC: Laserstromregler, TEC: Temperaturregler.

3.3.1 Zeitauflösung

Für die Untersuchungen der pflanzlichen Transpirationsdynamik reichte eine zeitliche Auflösung von wenigen Sekunden aus. Die Reaktionszeit und der Reaktionsverlauf der Pflanze auf lokale Umweltveränderungen beträgt mehrere Sekunden bis Minuten [7]. Inhomogene Stomataeigenschaften ändern sich so langsam, dass eine Zeitauflösung von wenigen Minuten ausreichen würde, um diese sichtbar zu machen [134].

Die verwendete TDLAS-Apparatur konnte im geschwindigkeitsoptimierten Betrieb der Aufzeichnungssoftware bei 50-facher Mittelung der Rohdaten mit einer Rate von 1,3 Hz Messdaten aufzeichnen. Die Messrate skaliert dabei nicht linear mit der Mittelungszahl, da für sehr schnelle Datenraten die Datenverarbeitung durch den Bus und das Speichermedium verzögert wird. Ohne Mittelung der Rohdaten wurde eine Messrate von 12 Hz erreicht, was jedoch zur Datenreduzierung nicht bei Pflanzenmessungen eingesetzt wurde. Auch bei der Auswertung vergleichsweise schneller Pflanzenreaktionen erwies sich Zeitauflösung unter einem Hz wie eingangs vermutet als ausreichend.

3.3.2 Absorptionsweglängen

Die Absorptionslänge geht unmittelbar in die Bestimmung der Absorberdichte aus dem Extinktionssignal ein (vgl. Unterkapitel 2.2.1). Ein Fehler bei der Längenbestimmung pflanzt sich also als systematischer Fehler in die ermittelten Gaskonzentrationen fort. Zur Fehlerminimierung musste die Lichtweglänge also möglichst präzise gemessen werden. Die Maße der Messzelle gaben nur einen ersten Näherungswert, denn die genaue Position der GRIN-Linsen und Detektorflächen war allgemein nicht bündig mit den Kammerinnenwänden. Eine sehr gute Messgenauigkeit konnte mit Anlegen eines einfachen Messschiebers erreicht werden, der Gesamtfehler wurde dabei auf ± 1 mm geschätzt. Allerdings waren die Messkanäle teilweise nicht für solche Messungen zugänglich.

Daher wurde der kritische Zusammenhang zwischen Absorptionsstrecke und Stoffkonzentration im Umkehrschluss genutzt, um anhand von Methan bekannter Konzentration die Absorptionslänge nachträglich so zu kalibrieren, dass die Zielkonzentration gemessen wurde. Als Prüfgas wurde Methan in synthetischer Luft der Firma Linde verwendet (Flaschennummer 2700265), die Methankonzentration war mit 1 % mit relativer Abweichung von 2 % spezifiziert. Laser, Absorptionslinie und spektroskopische Auswertung entsprachen den Angaben aus Unterkapitel 3.1. Die so ermittelten Absorptionsweglängen für jeden Messkanal wurden in den anschließenden Messungen der Wasserkonzentration an Blättern verwendet. Wenn zwischenzeitlich ein Strahlengang nachjustiert werden musste, wurde die methanbasierte Kalibrierung der Weglängen erneut durchgeführt. Durch die eingesetzte Glasfasertechnik konnte ein Laser an das System gekoppelt werden, ohne die Optik der Blattmesskammer verändern zu müssen.

Die gemessenen Absorptionsweglängen betragen 50,4 mm bis 54,4 mm quer zur Strömungsrichtung, 69,4 mm bis 74,8 mm längs zur Strömungsrichtung, mit 25-fach gemittelten Konzentrationsmesswerten und 100-fach gemittelten Weglängen, nach rund 10 Minuten Vorlaufzeit des Methanflusses von 1000 ml/min. Allein aus der Konzentrationsunsicherheit beim Prüfgas ergibt sich für die ermittelten Weglängen eine Fehlergrenze von 2 %.

3.3.3 Allan-Varianz

Der statistische Fehler eine Messgröße kann durch Mittelung mehrerer Messungen verkleinert werden. Bei idealisiertem Rauschen verhält sich die statistische Abweichung eines Messwerts zur Anzahl k der Mittelungen wie folgt.

$$(3.1) \quad \Delta_x \sim \frac{1}{\sqrt{k}}$$

Theoretisch ist beliebige Verbesserung der Messgenauigkeit mit der Zahl der gemittelten Messwerte möglich, doch in realen Systemen existiert eine Begrenzung durch langsame Drifteffekte der Messgröße. Ab einer bestimmten Mittelungszahl überwiegt der Fehler durch die Drift der Messgröße die Fehlerreduzierung des statistischen Rauschens. Es existiert folglich ein Optimum für die Messgenauigkeit. Bei einem Spektrometer ist bei diesem Optimum die Nachweisempfindlichkeit am höchsten.

Typische statistische Rauscheffekte des eingesetzten Spektrometers sind die Streuung der Temperatur- und Druckmesswert, das Detektorrauschen und elektronisches Rauschen. Als Drifteffekte, die eine lange Mittelungszeit unvorteilhaft machen, kommen tatsächliche Temperatur- und Druckschwankungen in Frage, die sich über die Linienform und das ideale Gasgesetz in den Messwert fortpflanzen, sowie die nicht komplett unterdrückbare Modendynamik des Lasers, Drifts in den Steuersignalen des Lasertreibers und tatsächliche Konzentrationsschwankungen des konzentrationsstabil angenommenen Messgases. Es gilt die optimale Mittelungszahl für das Spektrometer bei typischen Rahmenbedingungen zu finden. Ein geeignetes Konzept dazu führte *Allan* 1966 im Zusammenhang mit der Charakterisierung von Frequenzstandards ein [135]. Inzwischen wird in vielen Bereichen der Messtechnik standardmäßig auf die nun *Allan-Varianz* genannte Methode zurückgegriffen [136]. Im ersten Schritt musste dabei die charakteristische Allan-Abweichung $\sigma_a(k)$ für jede Mittelungsanzahl k ermittelt werden. die Abweichung wurde aus dem Mittelwert der quadratischen Abweichung aufeinanderfolgender, k -fach gemittelter Messgrößen x_i gebildet, als Gleichung geschrieben gilt für die quadratische Allan-Abweichung

$$(3.2) \quad \langle \sigma_y^2(k) \rangle = \frac{1}{2 \binom{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}-1} \left(y_{j+1}(k) - y_j(k) \right)^2$$

wobei N die Anzahl der unabhängigen Messwerte x_i im Datensatz ist, mit $i=1,2,\dots,N$. Bei den y_j handelt es sich um die Mittelwerte von x_i mit der Mittelungsanzahl k .

$$(3.3) \quad y_j(k) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (x_{(j-1) \cdot k + i})$$

Die Allan-Abweichung wird im Folgenden abkürzend definiert als

$$(3.4) \quad \sigma_a := \sqrt{\langle \sigma_y^2(k) \rangle}$$

Als Datenbasis wurden an dem Blattspektrometer 30 Minuten lang ungemittelte Spektren aufgenommen. Bei einer Messrate von 12 Hz umfasste der Datensatz also gut 20.000 Messwerte pro Messkanal. Die eingehende Luftfeuchte wurde über das WALZ-System bei einem Taupunkt

von 4 °C in der Kühlfalle stabilisiert und mit 1105 ml/min Volumenfluss durch die Blattkammer geleitet. Die Labortemperatur wurde von der Klimaanlage stabilisiert, der Umgebungsdruck wurde nicht geregelt. Die in 3.1 beschriebene Wasserabsorptionslinie wurde spektroskopiert. Die zeitliche Stabilität der Messwerte ist in Abbildung 3.17 demonstriert. Während Temperatur und Wasserkonzentration um einen Mittelwert zu schwanken scheinen erkennt man eine Drift des Drucks. Die Mittelwerte betragen jeweils 7425 ppm \pm 32 ppm Wasserkonzentration, 23,51 °C \pm 0,11 °C Temperatur und 1001,46 hPa \pm 0,21 hPa Druck.

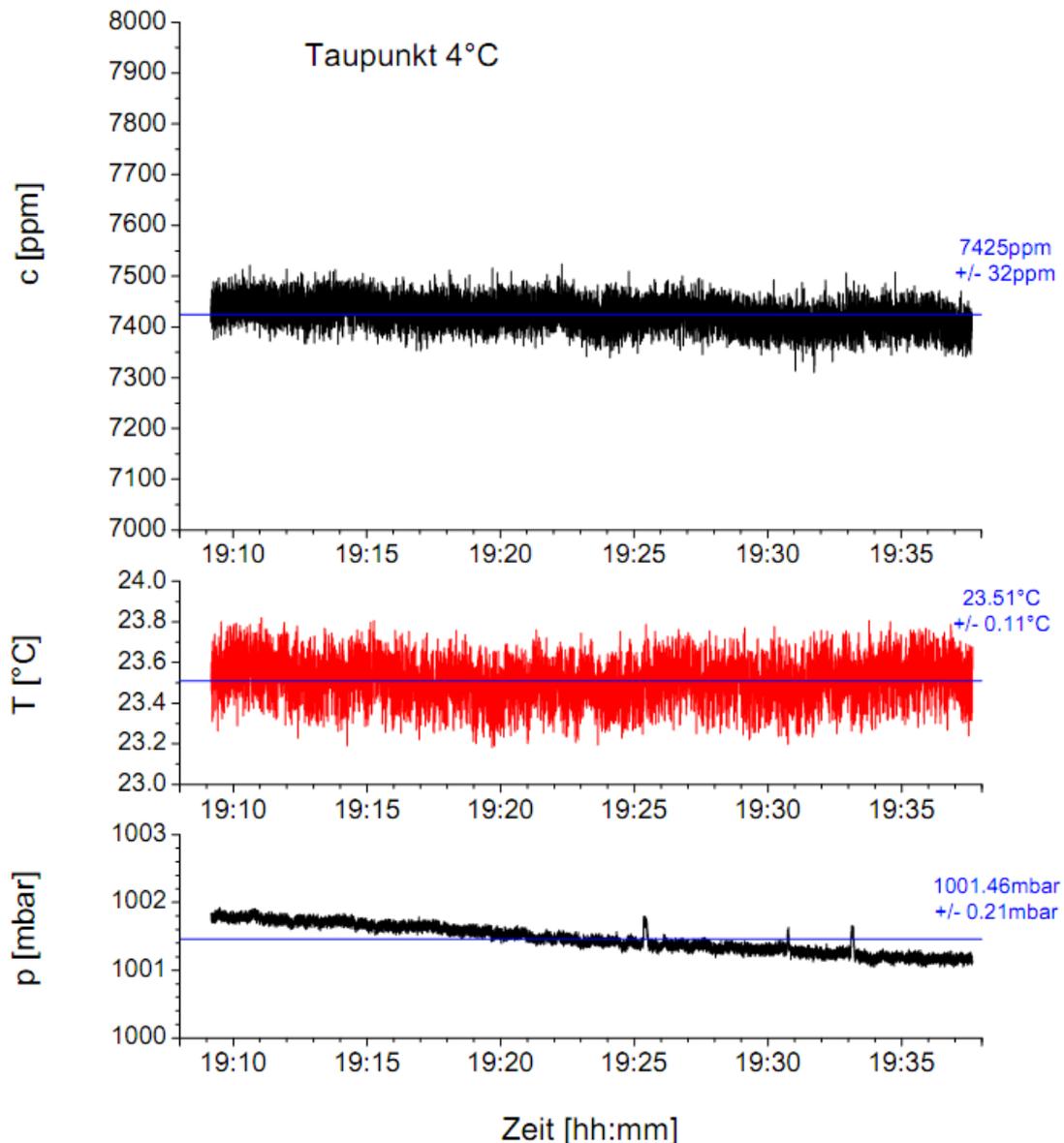


Abbildung 3.17: Zeitlicher Verlauf von Wasserkonzentration, Druck und Temperatur in der Datenbasis für die Bestimmung der optimalen Mittelungszahl nach Allan. Die Rohsignale wurden ungemittelt mit einer Frequenz von 12 Hz aufgenommen.

In einer konsequenter Weise *Allan-Plot* genannten Darstellung wird die *Allan-Abweichung* gegen die Mittelungszahl jeweils logarithmisch aufgetragen. Die Allan-Abweichungen des aufgezeichneten Datensatzes wurden zu einer solchen Darstellung verarbeitet (Abbildung 3.18).

Die Flanke bei kleinen Mittelungszahlen entspricht der Verbesserung der Genauigkeit mit zunehmender Mittelung, wohingegen die rechte Flanke eine Verschlechterung durch Drifteffekte anzeigt. Das Minimum der *Allan-Abweichung* bei 173 ist genau die gesuchte optimale Mittelungszahl für eine maximale Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers. Bei gegebener Messrate entspricht das einer Messzeit von 14,4 s. Für andere Messkanäle im Spektrometer lag die optimale Mittelungszahl bei maximal 413, die Messzeit damit bei 38,3 s. Die exakte optimale Mittelungszahl hängt bei jeder Messung erneut von den momentanen Rausch- und Driftverhältnissen ab, sowie von der gewählten Messzeit. Die angegebenen Werte geben jedoch eine Größenordnung für die optimale Datenaufnahme für maximale Nachweisempfindlichkeit. Die tatsächlich gewählte Mittelungszahl und Messrate kann auf Grundlage des *Allan-Plots* als Kompromiss in Richtung hoher Zeitauflösung gestaltet werden, je nach experimenteller Anforderung. Im Fall des behandelten Pflanzenspektrometers ist die Vorgabe einer Zeitauflösung im Bereich weniger Sekunden maßgebend. Sofern möglich wurde die Messzeit bei Messungen an Pflanzen in den 10-Sekunden-Bereich ausgedehnt. Messzeiten von einer Sekunde wurden nur wenn unbedingt notwendig unterschritten.

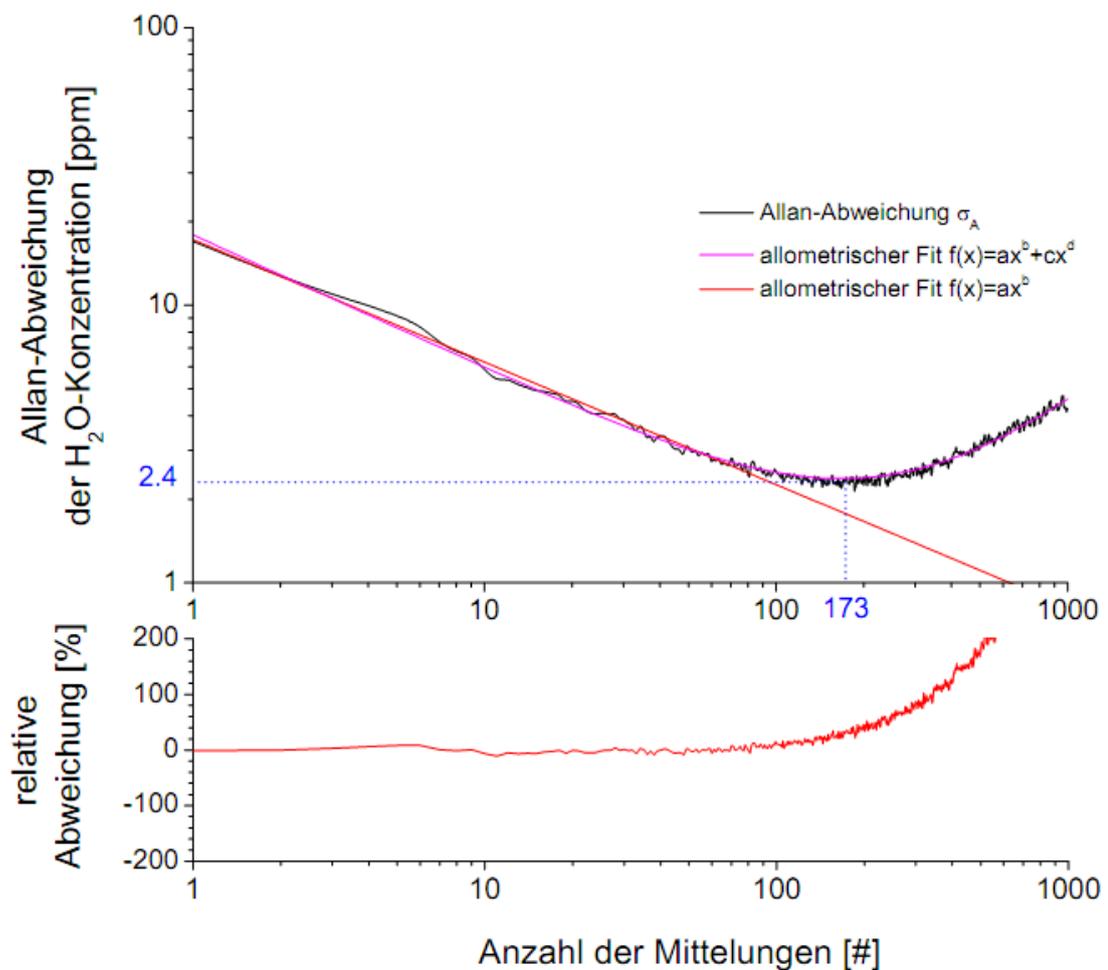


Abbildung 3.18: Der sogenannte Allan-Plot ist ein doppelt-logarithmischer Auftrag der Allan-Abweichung gegen die Mittelungszahl. Die Flanke bei kleinen Mittelungszahlen kennzeichnet eine Verbesserung der Genauigkeit mit zunehmender Mittelung, während die rechte Flanke eine Verschlechterung durch Drifteffekte anzeigt. Ihr Minimum liegt bei der gesuchten optimalen Mittelungszahl für eine maximale Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers.

3.3.4 Empfindlichkeit und Messbereich

Die TDLAS ermöglicht im Allgemeinen Messungen in einem breiten Konzentrationsbereich. Bei Pflanzenmessungen traten Wasserkonzentrationen von wenigen 100 ppm in trockener Luft bis zu 40.000 ppm in gesättigt feuchter Luft auf. Zu ihrer Detektion muss die Absorptionslinie sich in einem Fall deutlich von Hintergrundrauschen abheben, in dem anderen Fall darf die Linie nicht in Sättigung gehen, d.h. das Laserlicht darf nie vollständig absorbiert werden, da sonst die Datengrundlage zur Ermittlung der Linienform fehlt. Die Grenzen dieses Messbereichs, ohne zwischenzeitliche Änderung der Betriebsparameter durch den Experimentator, werden in diesem Abschnitt ausgelotet.

Zu diesem Zweck wurden nacheinander möglichst hohe und niedrige Gaskonzentrationen in die Messkammer geleitet. Anhand des Signal-Rausch-Verhältnisses des kleinen Absorptionssignals, konnte die Nachweisgrenze abgeschätzt werden. Das Residuum der Anpassung der Linienform bei dem starken Absorptionssignal konnte eine beginnende Sättigung der Absorptionslinie anzeigen.

Zunächst wurde eine Messung an Methan durchgeführt. Vom Hersteller auf über 99,5 % Reinheit spezifiziertes Methan wurde unter Raumdruck in die Messzelle geleitet. Durch einen Dreiwegehahn konnte der Methanfluss durch methanarmen Stickstoff abgewechselt werden. Die mit 25-facher Mittelung aufgenommenen Absorptionssignale samt Residuum sind in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 exemplarisch für zwei Methankonzentrationen dargestellt. Es wurden Methankonzentrationen von 998336 ± 1138 ppm bzw. 1124 ± 281 ppm gemessen. Die Fehler wurden dabei aus dem Signal-Rausch-Verhältnis ermittelt, wobei das *Rauschen* durch das Residuum der Absorptionslinienanpassung repräsentiert wurde. Bei der niedrigen Methankonzentration war die Nachweisgrenze annähernd erreicht, das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) betrug 4. Das Residuum wurde von einer Interferenzstruktur bestimmt, die zu einem Etalon in der Länge der Absorptionsstrecke passte. Auf das SNR zurückkommend, das Signal war also bei rund 281 ppm so groß wie die einfache Standardabweichung des Rauschens (1σ). Nimmt man dies als Definition der Nachweisgrenze, beträgt der belegte Dynamikumfang des Systems 998055 ppm.

Die für Methan durchgeführte Prozedur wurde für Wasser wiederholt, wobei getrocknete Luft und feuchte Luft des WALZ-Systems gemessen wurde. Abbildung 3.21 und Abbildung 3.22 zeigen exemplarisch zwei Messsignale bei stark unterschiedlichen Wasserkonzentrationen. Es wurden Wasserkonzentrationen von 19480 ± 32 ppm bzw. 242 ± 9 ppm gemessen. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug bei der trockenen Luft 9. Die Nachweisgrenze (1σ) betrug somit 27 ppm. Der belegte Dynamikumfang des Systems war somit 19453 ppm. Spätere Blattmessungen erweiterten den belegten Dynamikumfang auf 38173 ppm, mit der Messung von 38200 ppm Wasser. Bei Berücksichtigung der optimalen Mittelungszahl nach der Allan-Varianz, kann im Mittel für alle Messkanäle der Blattkammer abgeschätzt werden, dass sich das Rauschen auf 50 % reduzieren lässt, sofern man die *Allan-Abweichung* mit der Standardabweichung direkt vergleicht. Somit sinkt auch die theoretisch mögliche Nachweisgrenze um die Hälfte auf 14 ppm (1σ).

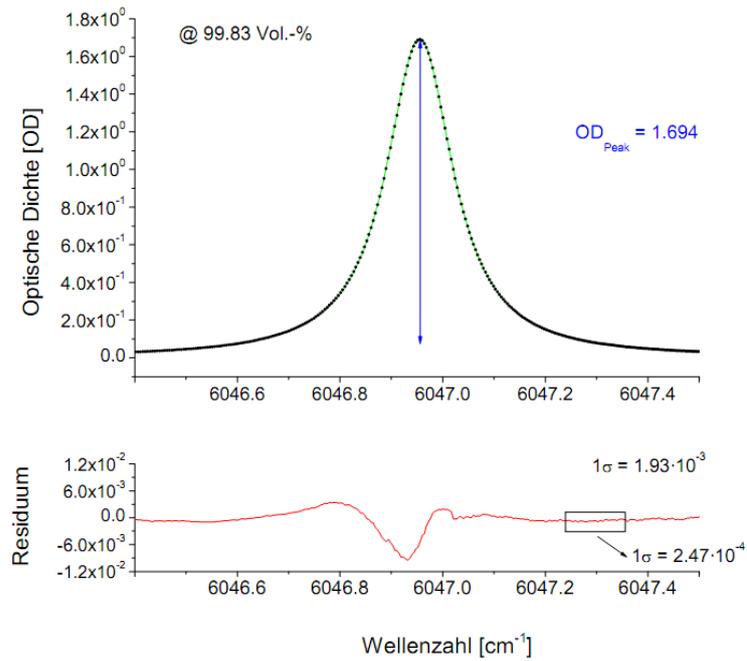


Abbildung 3.19: Exemplarische Messung der Methankonzentration von rund 99,8 Vol.-% bzw. 998336 ± 1138 ppm. Die Messung erfolgte mit 25-facher Mittelung, das Absorptionssignal hatte ein Signal-Rausch-Verhältnis von 877 bei einer optischen Dichte von 1,694.

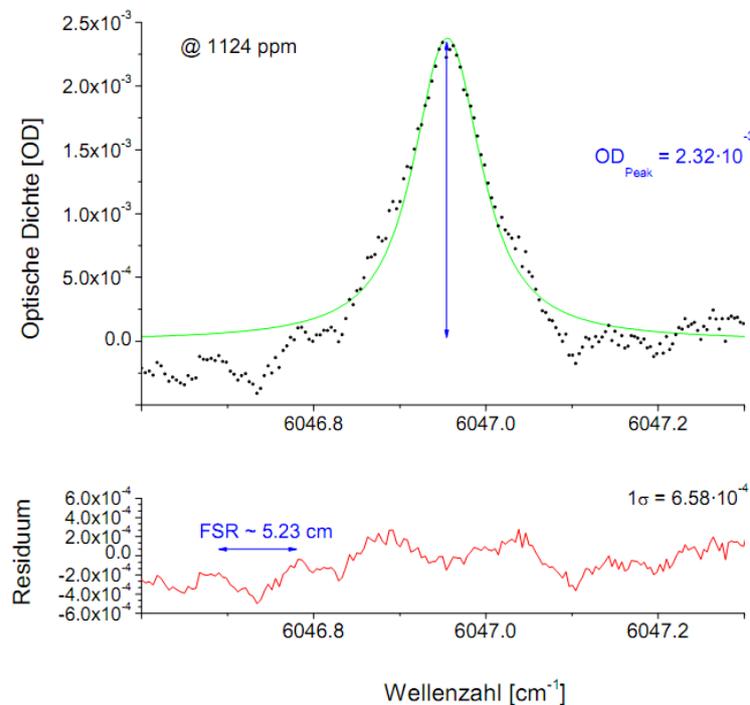


Abbildung 3.20: Exemplarische Messung der Methankonzentration von rund 0,1 Vol.-% bzw. 1124 ± 281 ppm. Die Messung erfolgte mit 25-facher Mittelung, das Absorptionssignal hatte ein Signal-Rausch-Verhältnis von 4 bei einer optischen Dichte von 2,32 · 10⁻³.

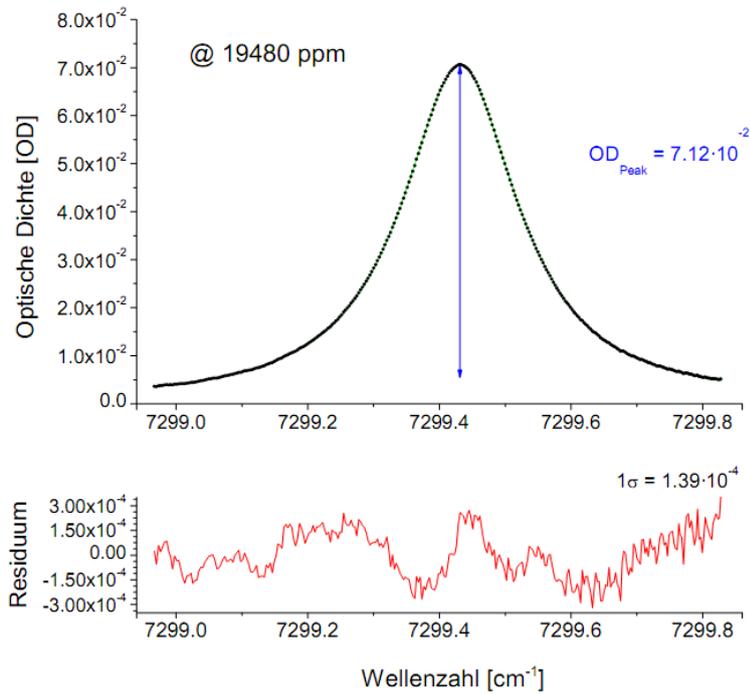


Abbildung 3.21: Exemplarische Messung der Wasserkonzentration von 19480 ± 38 ppm. Die Messung erfolgte mit 25-facher Mittelung, das Absorptionssignal hatte ein Signal-Rausch-Verhältnis von 512 bei einer optischen Dichte von $7,12 \cdot 10^{-2}$.

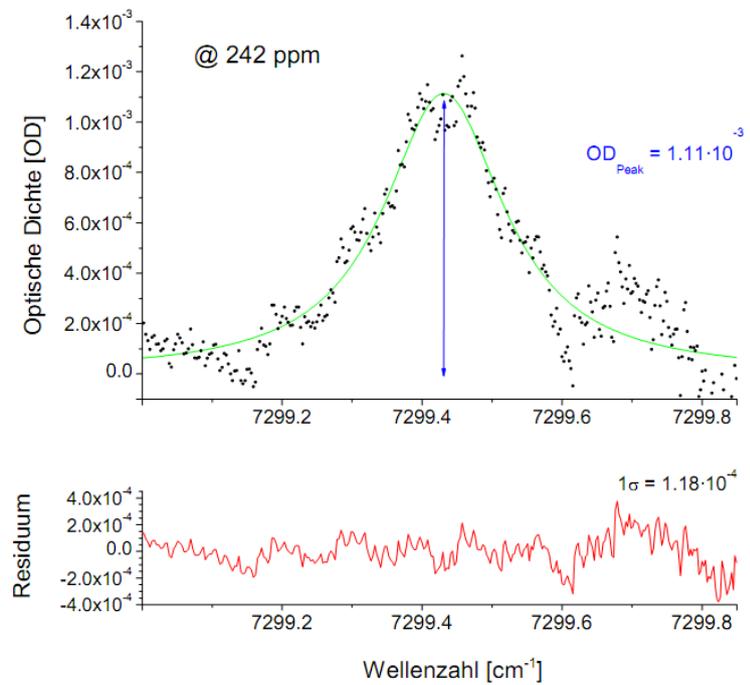


Abbildung 3.22: Exemplarische Messung der Wasserkonzentration von 242 ± 9 ppm. Die Messung erfolgte mit 25-facher Mittelung, das Absorptionssignal hatte ein Signal-Rausch-Verhältnis von 9 bei einer optischen Dichte von $1,11 \cdot 10^{-3}$.

Die Nachweisempfindlichkeit ist nicht durch die stabilen Strukturen des Residuums begrenzt, sondern durch das tatsächliche Rauschen [137]. In den Arbeiten von *Hunsmann* und *Wunderle* aus dieser Arbeitsgruppe wurde die Stabilität typischer TDLAS-Residuen untersucht [7,53]. Durch die alleinige Berücksichtigung des unterliegenden Rauschens des Residuums kann im Fall von Wasser, das bei 20.000 ppm ein um etwa Faktor 3 kleineres, nicht strukturiertes Rauschen aufweist, die tatsächliche Präzision zu 13 ppm vermutet werden. Die Richtigkeit des Messwerts bleibt von dieser Überlegung jedoch unbeeinflusst.

3.3.5 Fehlerbetrachtung

In dem vorangehenden Abschnitt wurde die hohe Präzision der Messmethode demonstriert. Um die Richtigkeit der Konzentrationsmesswerte beurteilen zu können, muss jedoch mehr als nur das Signal-Rausch-Verhältnis berücksichtigt werden.

Als potentielle Fehlerquellen wurden bereits die Fehlergrenzen spektroskopischer Liniendaten genannt, die Nicht-Berücksichtigung einiger Faktoren für die Absorptionslinienform und -position im angepassten Voigt-Profil. Außerdem die Fehler in der Temperatur- und Druckmessung, der Absorptionslänge und in der Kalibrierungskurve des Lasers. Zusätzlich messen die Detektoren in geringem Maße Streulicht von benachbarten Messkanälen.

Für einen ähnlichen Aufbau wurde mit diesen Überlegungen eine Fehlergrenze von 4 % für die absolute Wasserkonzentration ermittelt [7]. Mit einem ähnlich großen Fehler war auch bei diesem Aufbau zu rechnen. Angesichts der Zielmessgrößen, nämlich Transpirationsrate, stomatäre Leitfähigkeit und Grenzschichtleitfähigkeit, war der genaue Fehlerbeitrag der Wasserkonzentration jedoch zu vernachlässigen, da der größte Fehler durch die vereinfachten pflanzenphysiologischen Herleitungen zu erwarten war, wie aus Abschnitt 2.3.4 hervorging und wie tiefer gehend, in den nachfolgenden, zunehmend botanisch ausgerichteten Kapiteln erläutert wird.

3.3.6 Stabilität der Umweltbedingungen

Dieser Abschnitt präsentiert eine knappe Validierung der Regulierungsmöglichkeiten bzw. Änderungs- und Messmöglichkeiten der künstlichen Umweltbedingungen des Pflanzenblatts. Dem Druck wird kein Unterkapitel gewidmet, da er nicht aktiv reguliert wurde. Die korrekte Funktionsweise des Sensors konnte aber anhand der empfindlichen Reaktion auf Änderung des Luftstroms durch die Zelle und anhand des Abgleichs mit einem eigenständigen, unabhängig kalibrierten Sensor für den Raumdruck angenommen werden.

Temperatur

Im experimentellen Betrieb machten sich die verschiedenen Einflüsse der simulierten Umweltbedingungen und der Blattreaktion deutlich auf die Temperaturen hinter der Lufteingangskammer bemerkbar. Die Abbildung 3.23 zeigt den Temperaturverlauf in der Blattmesskammer bei einer exemplarischen Messung. In dieser Messung ist die Pflanze zunächst in relativer Dunkelheit, das vermessene Pflanzenblatt wird nur von Streulicht der Raumbeleuchtung erhellt. Unter solchen, statischen Bedingungen lagen die Messwerte stets in einem Temperaturband der Breite 0,5 °C. Die gemessenen Temperaturen der Hauptkammermitte, der Lufteingangs- und der Luftausgangskammer für sich genommen,

unterschieden sich während dieser Phase nie um mehr als 0,2 °C. Die gleiche Schwankungsbreite gilt auch für die 3 Temperaturmesspunkte an der Blattunterseite, nur dass dessen Temperaturen insgesamt 0,2 °C bis 0,3 °C höher liegen, was auf Stoffwechselaktivität des Pflanzenblatts oder eine leicht höhere Raumtemperatur hindeutet.

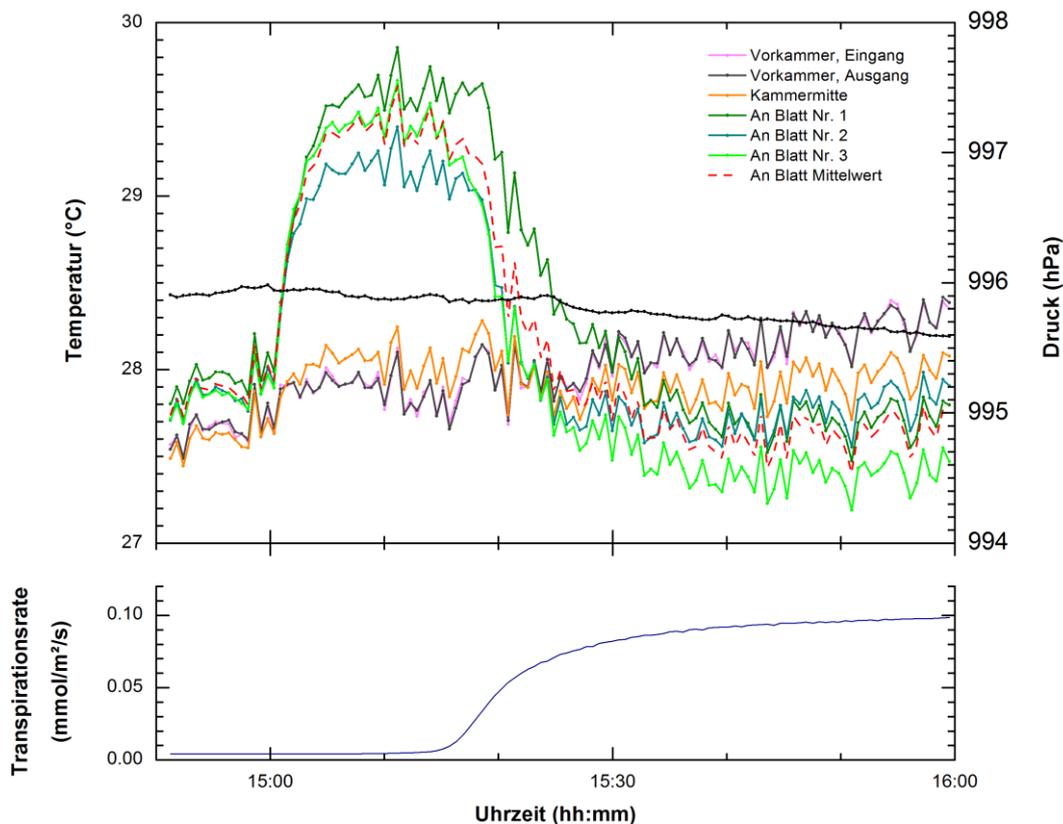


Abbildung 3.23: Temperaturverlauf an verschiedenen Punkten in den Messkammern. Unten ist die Transpiration eines eingespannten Pflanzenblatts aufgetragen. Um 15:00 Uhr wird das Pflanzenblatt beleuchtet. Die Temperaturverläufe repräsentieren den Wärmeübertrag durch die Lichtquelle und die Transpirationskühlung des Pflanzenblatts.

Um 15:00 Uhr wurde eine LED-Lichtquelle in etwa 15 cm Abstand zum Pflanzenblatt eingeschaltet. Der Wärmeübertrag auf das System ist kurze Zeit später dem Temperaturverlauf zu entnehmen. Dem entgegen wirkte nach einigen Minuten die Kühlung durch Transpiration des Blatts, die um 15:20 Uhr die Blatttemperatur unter den Ausgangswert sinken ließ. In der Hauptmesskammer und der Ausgangskammer wurden Mischtemperaturen gemessen.

Der Temperaturen der 3 Messpunkte direkt am Pflanzenblatt weichen um nicht mehr als 3,5 % voneinander ab. In diesem Fall kann also von einer korrekten Platzierung der Sensoren an der Epidermis ausgegangen werden, ohne Störeinflüsse einer Blattader.

Feuchte

Der Feuchtestabilisierung durch das WALZ-System wird in Abbildung 3.24 deutlich. Man sieht zum Vergleich die Wasserkonzentration nicht regulierter Raumluft, welche über dieselbe Pumpe und Temperaturstabilisierung (vgl. Abschnitt 3.2.4) in die Blattmesskammer geleitet wurde. Die

Standardabweichung der absoluten Wasserkonzentration in feuchteregulierter Luft betrug 26 ppm, entsprechend 0,2 % bei einer Feuchte von durchschnittlich 14244 ppm. Auffällig ist eine leichte Drift der Konzentration, sowie rund einstündige Abschnitte einander ähnelnder Konzentrationsverläufe, die auf eine periodische, grobe Regelung durch das WALZ-System hinweisen, vermutlich um Änderungen der Labortemperatur in ihrem Effekt auf die Wasserkonzentration der Ausgangsluft zu kompensieren.

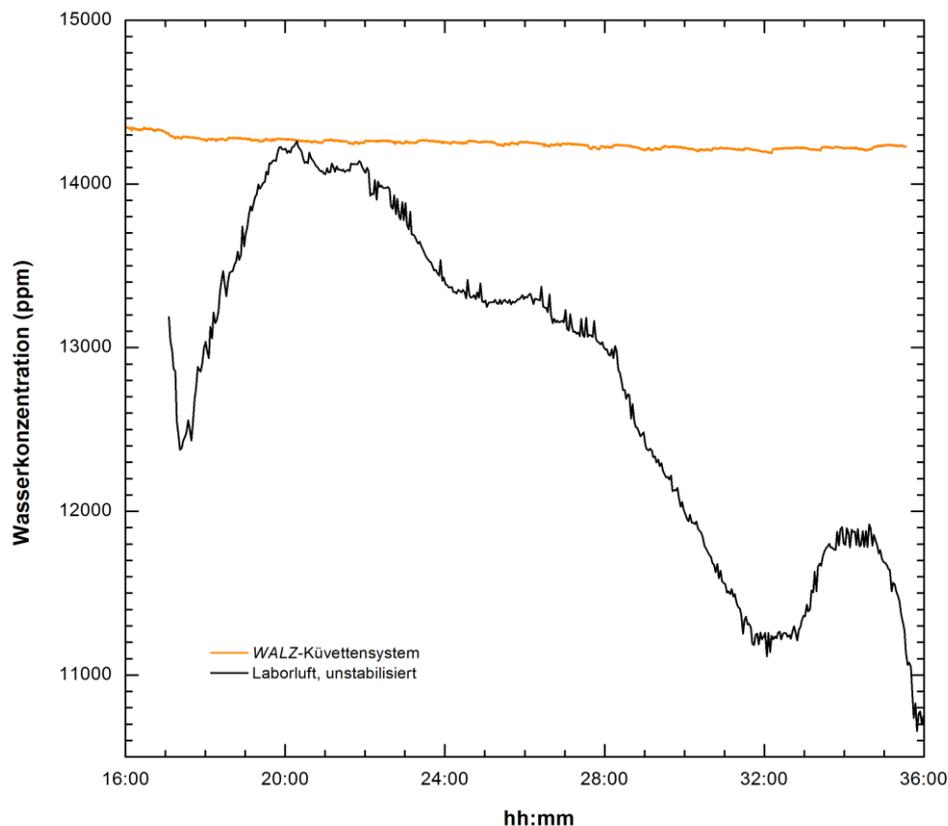


Abbildung 3.24: Zeitlicher Verlauf (relative Tageszeit, fortlaufend) der absoluten Wasserkonzentration in der Eingangsluft der Pflanzenmesskammer. Im Vergleich zwischen nicht-regulierter Raumluft (schwarz) und durch das WALZ-System regulierter Raumluft (orange) erkennt man deutlich den Erfolg der Stabilisierung des Wassergehalts.

Dichtheit

Leckage der Messkammer kann eine Drift oder einen systematischen Fehler der gemessenen Wasserkonzentration erzeugen. Die Luftdichtheit der Blattkammer sollte daher quantifiziert werden. Statt des Pflanzenblatts wurde eine Platte aus Aluminium auf der Hauptmesskammer fixiert, da an dieser Stelle Dichtheit der Messkammer an sich, nicht die des Pflanzenblatts charakterisiert werden sollte. Nach 30-minütiger Spülung der Kammer mit Stickstoff wurden der Zu- und Ablauf mit Kugelhähnen gesperrt. Die eindringende Außenluft konnte über ihren Wassergehalt gemessen werden (vgl. Abbildung 3.25).

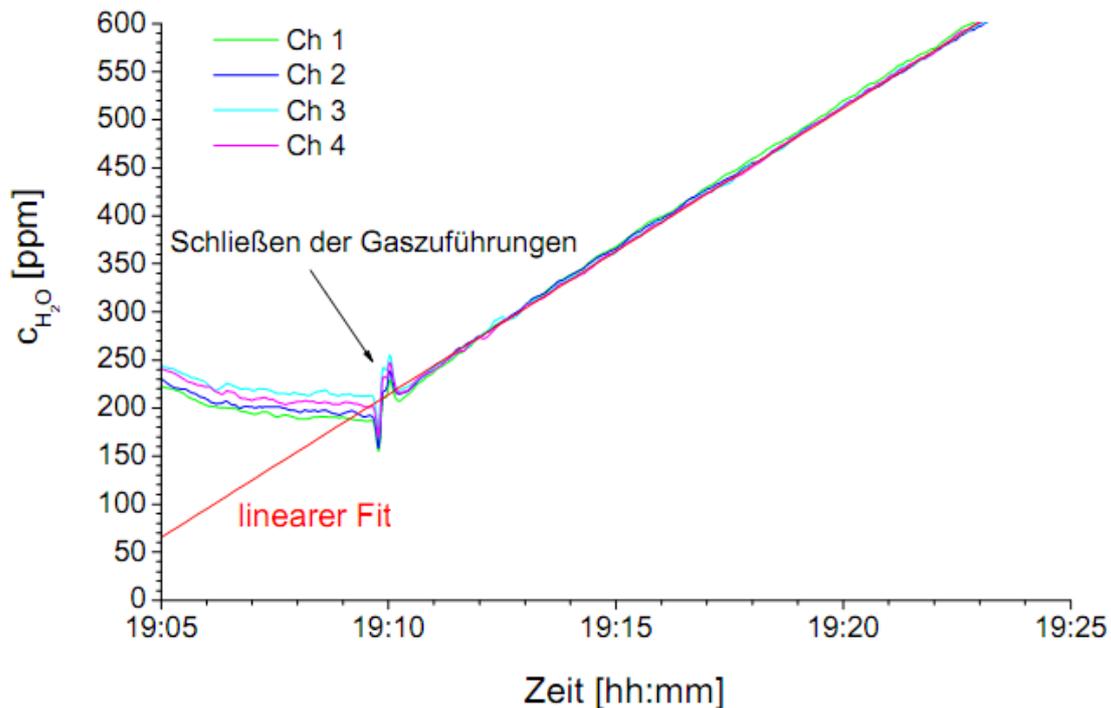


Abbildung 3.25: Die Wasserkonzentrationsentwicklung in der mit Stickstoff gefüllten Messkammer zeigt das Eindringen von feuchter Umgebungsluft. Durch Verwendung einer Aluminiumplatte statt eines Pflanzenblatts und Messung der Umgebungsfeuchte konnte so die Dichtheit der Messkammer quantifiziert werden. Bei 1000 hPa und 25 °C in Kammer und Umgebung betrug die Leckage etwa 0,5 ml/min, entsprechend 0,3 % des Kammervolumens.

Der statistische Teilchenaustausch zwischen Kammer und Umgebung ist bei gleichem Druck, Temperatur und vergleichbaren Gaszusammensetzungen konstant. Ist die Wasserkonzentration in der Kammer deutlich niedriger als in der Umgebung, ist die austretende Wassermenge vernachlässigbar, die effektive Wasserkonzentrationszunahme in der Kammer also konstant. Für Wasserkonzentrationen unter 600 ppm in der Messkammer ist entsprechend die Wasserzunahme in der Kammer linear und proportional zur Leckrate. Es wurde eine Zunahme von 29,8 ppm/min mit einer mittleren Abweichung von 0,1 ppm/min gemessen. Die Umgebungsbedingungen wurden mit einem Sensor der Firma *Testo* zu 35 % relative Feuchte, 25 °C Temperatur, 1000 hPa Druck. Der Luftaustausch erfolgt also mit einer Rate von etwa 0,5 ml/min, bezogen auf das Kammervolumen sind das 0,3 %.

Angesichts der zu den erwarteten räumlichen und zeitlichen Wasserkonzentrationsunterschieden von mehreren 100 ppm bis 1000 ppm und der Leckage durch das Pflanzenblatt erscheint die Dichtheit der Messkammer ausreichend. Für eine genauere Betrachtung müsste auch die Flussgeschwindigkeit während einer Messung berücksichtigt werden. Bei hoher Geschwindigkeit wächst der Staudruck in der Kammer, der Druckunterschied zur Umgebung geht wiederum in die Leckrate ein. Bei geringen Flüssen, mit etwa gleichem Druck innerhalb und außerhalb der Zelle, wächst der Störeinfluss mit sinkender Fließgeschwindigkeit, da sich die Austauschzeit des durchströmenden Gases mit der Umgebung erhöht. Es wurde vermutet, dass auch bei den maximal und minimal verwendeten Flüssen die Leckage der Messkammer keinen nennenswerten Einfluss auf die Messergebnisse hatte.

3.3.7 Strömungsverhalten

Der Luftstrom durch die Hauptmesskammer wurde wie in 3.2.5 beschrieben laminarisiert. Eine direkte Verifizierung würde eine orts aufgelöste Messung der lokalen Fließgeschwindigkeit bedeuten, was jedoch aufgrund des kleinen und schwer zugänglichen Messvolumens, sowie der geringen Flüsse nicht möglich war.

Innerhalb des vollständig zusammengesetzten Messsystems konnte aber immerhin eine indirekte Überprüfung durchgeführt werden. Befindet sich ein Blatt oder allgemein formuliert eine gasemittierende Oberfläche auf der Messkammer, findet ein Stofftransport durch Diffusion oder Konvektion in die Messkammer statt. Die Art des Stofftransports in einer Luftströmung durch die Messkammer hängt vornehmlich von der Menge des austretenden Gases, seiner Reynoldszahl, sowie der Geschwindigkeit und Reynoldszahl der durch die Kammer strömenden Luft ab (vgl. Abschnitt 2.3.3).

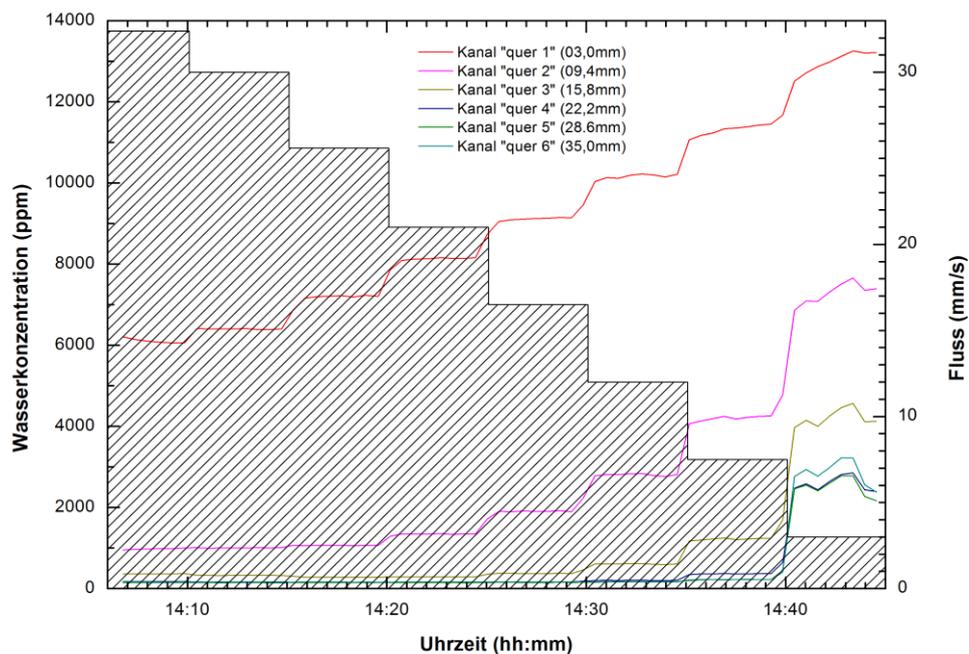


Abbildung 3.26: Wasserkonzentration einzelner Messkanäle in verschiedenen Abständen zu einem gleichmäßig wasseremittierenden Papierblatt im zeitlichen Verlauf. Als Balkendiagramm ist der stufenweise reduzierte Luftfluss dargestellt. Bei niedrigen Flüssen beginnt die Konzentration zu fluktuieren, was ein Indiz für konvektionsdominierten Transport des emittierten Wassers ist.

In einer Messung wurde eine Strömung von Luft wohldefinierter Feuchte, Temperatur und Geschwindigkeit durch die Pflanzenmesszelle geleitet. Auf der Hauptmesskammer wurde ein befeuchtetes Blatt Papier aufgebracht, dass allgemein ein heterogenes Wasseremissionsverhalten erwarten lässt. Die gemessene Wasserkonzentration entlang der einzelnen Lasermesskanäle vertikal zum Blatt wurde aufgezeichnet und gleichzeitig die Anströmgeschwindigkeit der Luft stufenweise variiert. Es zeigte sich, dass die gemessenen Wasserkonzentrationen für Flüsse

zwischen 12,0 mm/s und 30,0 mm/s stetig waren, d.h. die relativen Schwankungen innerhalb eines Zeitintervalls von 300 s kleiner als 2 % waren. Ab einem Fluss 7,5 mm/s und weniger wurden die zeitlichen Schwankungen der Wasserkonzentration beträchtlich größer. So beziffert die Schwankungsbreite der Konzentration für einen Fluss von 3,0 mm/s in einem 300 s Intervall 780 ppm, entsprechend 6 %. Dieses Verhalten war ein starkes Indiz dafür, dass bei dieser Flussgeschwindigkeiten die Konvektion, und damit auch Turbulenzen, das Strömungsverhalten dominieren. Folglich fand eine Art Phasenübergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung zwischen 3,0 mm/s und 7,5 mm/s statt.

Die Konzentrationsverläufe wurden als Indiz gewertet, dass eine laminare Strömung mit diffusionsdominierter Grenzschicht in der Hauptmesskammer erzeugt werden kann⁴. Das Verfahren wurde bereits von *Grace* für den indirekten Schluss auf die Art der Grenzschicht verwendet [26].

Gastauschzeit

Charakteristisch für eine fluidespülte Kammer ist die Zeit, in der ein festgelegter Anteil des Fluids ausgetauscht wird. Um diese Kenngröße für die verwendete Blattkammer zu bestimmen, wurde trockene und feuchte Luft als gut unterscheidbares Spülgas verwendet, und die Zeit für eine Konzentrationsänderung von 90% der maximalen Konzentrationsdifferenz gemessen.

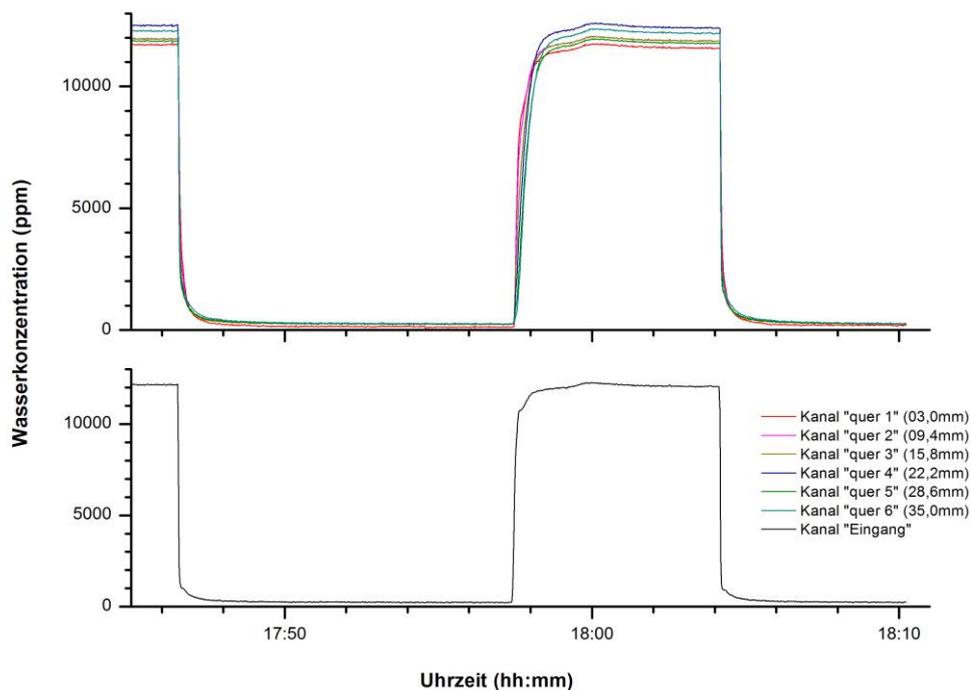


Abbildung 3.27: Wasserkonzentrationsmessung bei abwechselnder Spülung der Messkammer mit 1012 ml/min trockener (ca. 100 ppm) und feuchter (ca. 12.000 ppm) Luft.

⁴ Die zugrunde liegenden Messdaten werden in Abschnitt 4.1.2 hinsichtlich des Grenzschichtverlaufs weiterführend ausgewertet. Dort finden sich auch ausführlichere Angaben zu dem genauen Versuchsaufbau, sowie eine Diskussion des optimalen Flusses für Pflanzenblattmessungen.

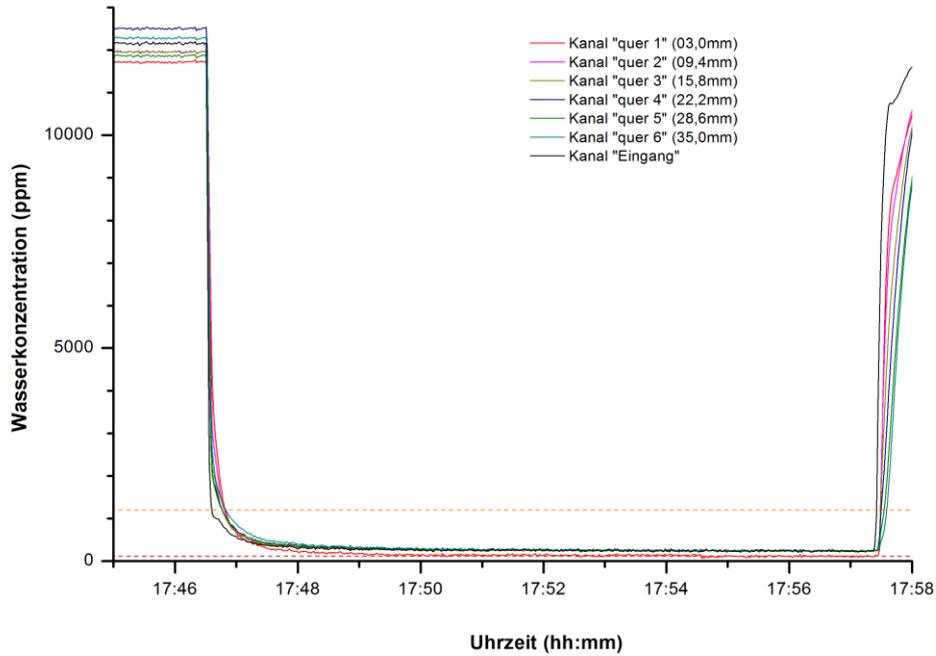


Abbildung 3.28: Konzentrationsänderung bei schneller Umstellung des Spülgases von feuchter auf trockene Luft, jeweils 1012 ml/min Fluss. Aus der Zeit, in der sich die Ausgangskonzentration der Zielkonzentration zu 90 % angenähert hat, wurde die Gastauschzeit berechnet.

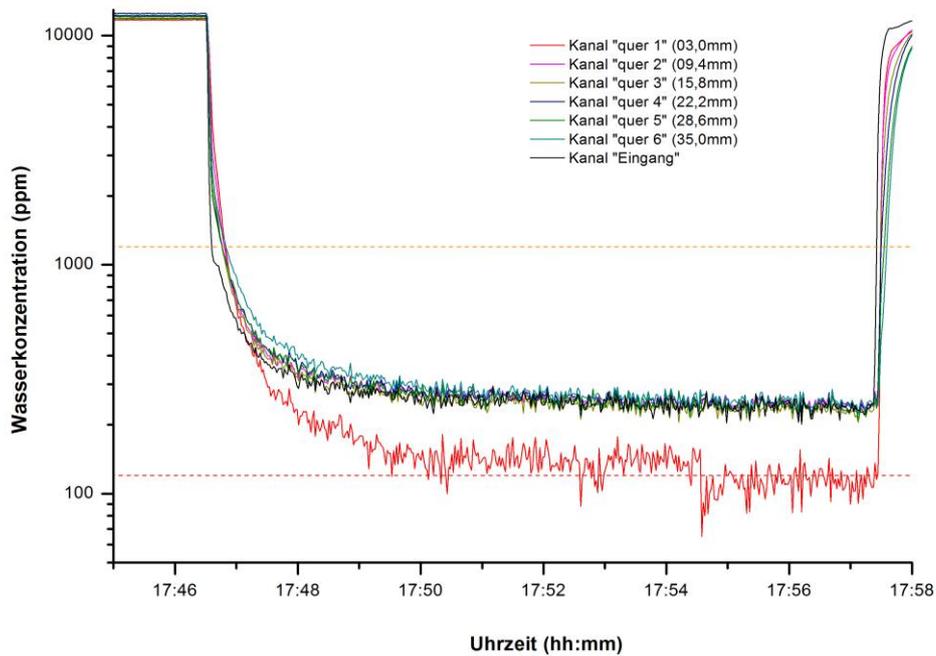


Abbildung 3.29: Logarithmische Darstellung der Konzentrationsänderung bei schneller Umstellung des Spülgases von feuchter auf trockene Luft, jeweils 1012 ml/min Fluss. Aus der Zeit, in der sich die Ausgangskonzentration der Zielkonzentration zu 90 % angenähert hat, wurde die Gastauschzeit berechnet.

Als Quelle für feuchte Luft mit ca. 12.000 ppm Wasser diene wie zuvor das WALZ-System, für trockene Luft mit ca. 100 ppm der in 3.2.4 beschriebene Lufttrockner. Das Messsystem wurde so aufgebaut, wie es bei Pflanzenmessungen verwendet wurde, mit dem Unterschied, dass statt eines Pflanzenblatts eine Aluminiumplatte auf der Kammer fixiert wurde. Diese Vereinfachung reduziert den systematischen Fehler durch Leckage auf die gesuchte Größe, der stattdessen erwartete Einfluss durch das andere Strömungsverhalten an der Aluminiumoberfläche im Vergleich zur Blattoberfläche wurde geringer eingeschätzt. Bei konstanter Flussgeschwindigkeit durch die Zelle wurde mittels Dreivegehahn zwischen den oben genannten Gasquellen umgeschaltet. Die Umschaltzeit wurde in der Datenauswertung als beliebig klein angenommen, da der Innendurchmesser der Leitungen mit 4 mm gering gegenüber den Maßen der Messzelle war. Die Wasserkonzentration in der Messzelle wurde entlang von 6 Messkanälen vertikal in der Hauptkammer und je einem Messkanal in der Eingangs- und Ausgangskammer gemessen. Die Zeitauflösung wurde mit 38 s relativ gering gewählt, damit durch die höhere Mittelungszahl die Präzision bei der Bestimmung von Wasserkonzentrationen nahe der Nachweisgrenze steigt.

Es ergeben sich die Gasaustauschzeiten in Abbildung 3.30. Aufgrund der Schwierigkeit die genaue Zielkonzentration festzulegen, ist die charakteristische Spülzeit der Messkammer bei 1012 ml/min Volumenfluss für das 90 %-ige Erreichen dieser Konzentration aussagekräftiger als die 99 %-Marke. Die Marke wird beim Wechsel von feuchter auf trockene Luft in der Hauptmesskammer nach ca. 17 s erreicht, entsprechend einer Spülmenge des 2-fachen Messkammervolumens. Im umgekehrten Fall, dem Wechsel von trockener auf feuchte Luft, wurden ca. 40 s bzw. 4,7-faches Kammervolumen gemessen. Aufgrund der stärker schwankenden Wasserkonzentration fiel die Definition der Zielkonzentration schwer, sodass dieser Messwert der Gastauschzeit weniger genau ist. Die ermittelten Gastauschzeiten können mit einer älteren Messung verglichen werden, bei der Rahmen einer Diplomarbeit die Zeit für eine Wasserkonzentrationsänderung um 97 % bei einem Volumenfluss von 1303 ml/min als 9,5 s gemessen wurde. Da die Gastauschzeit nicht als linear zum Volumenfluss angenommen werden kann, sind die Messwerte nicht direkt vergleichbar, liegen jedoch relativ nahe beieinander.

Die endliche Gastauschzeit muss bei Pflanzenmessungen im Hinterkopf behalten werden. Soll die Reaktion der Pflanze auf eine sich ändernde Eingangskonzentration von Wasser untersucht werden, so erfährt die Pflanze lediglich die stetige Änderung über einen Zeitraum der Größenordnung 10 s. Umgekehrt wird auch eine hypothetische abrupte Änderung der Wasserabgabe des Pflanzenblatts nicht scharf durch die Messung abgebildet. Vereinfacht man das System gedanklich handelt es sich bei dem Effekt um eine *Gerätefunktion*, mit der bei einem idealen System die *Messfunktion* rechnerisch *bereinigt* werden kann. Doch eine solche Vereinfachung unterschlägt den ähnlich groß erwarteten Fehler durch die langsamere Strömung an dem Blatt. Da die Luft gemäß der Theorie aus 2.3.3 und der Charakterisierung aus 3.3.6 laminar durch die Zelle strömt, wurde erwartet, dass die Gasvolumina mit längster Verweildauer sich nahe an den Oberflächen in der Messkammer befinden. Zu diesen Oberflächen zählt das Pflanzenblatt, was bedeutet, dass die individuelle Gastauschzeit für Grenzschicht am Messblatt größer ist, als die globale Gastauschzeit für die Messzelle. Oder anders ausgedrückt, Gas muss erst durch die Grenzschicht diffundieren, bevor es abtransportiert werden kann (und umgekehrt für den Antransport). Da der Effekt mit angemessenem Aufwand nicht quantifizierbar ist, wurde er bei der Interpretation der Blattmessungen als nur qualitativ bekannte Fehlerquelle berücksichtigt.

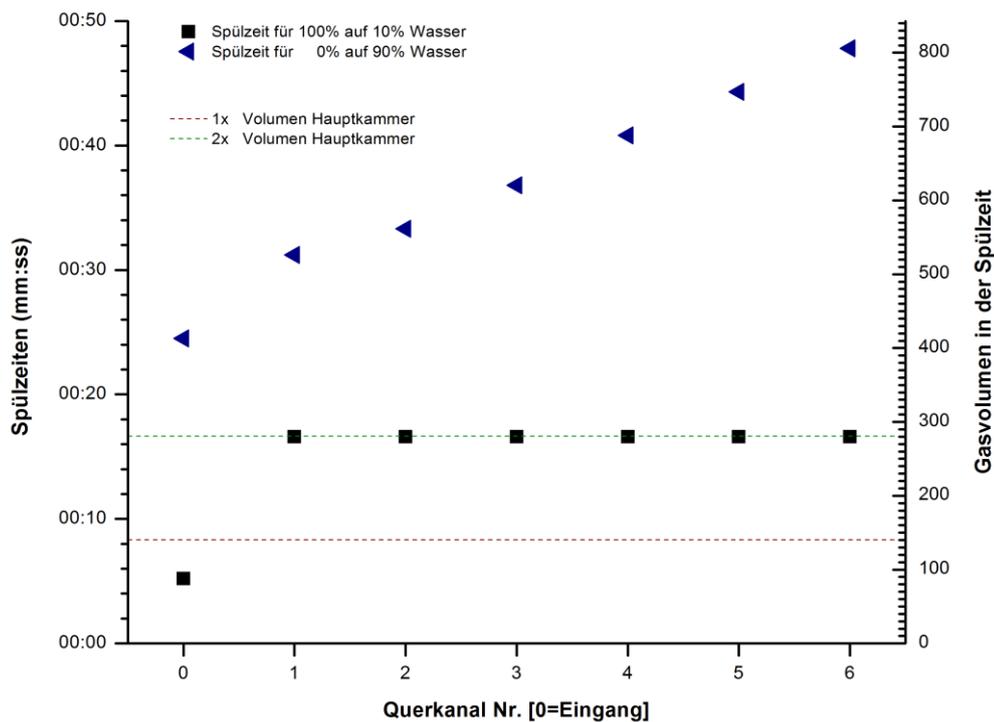


Abbildung 3.30: Gastauschzeiten der Blattmesskammer bei Wechsel zwischen trockener (ca. 100 ppm) und feuchter (ca. 12.000 ppm) Luft mit 1012 ml/min Volumenfluss. Aufgrund der Schwierigkeit die genaue Zielkonzentration festzulegen, ist das 90 %ige Erreichen dieser Konzentration für die Charakterisierung der Messkammer aussagekräftiger als die 99 %-Marke. Spülzeit 100 %-10 % gemittelt für Nr. 1 bis 6.

3.4 Auswertung pflanzenphysiologische Größen

Die elektronische Datenauswertung kann in zwei wesentliche Schritte unterteilt werden. Den ersten Schritt stellt die spektrometrische Auswertung dar, welche in Abschnitt 3.1.4 erörtert wurde. In einem zweiten Schritt sollen pflanzenphysiologisch relevante Kenngrößen aus den gewonnenen Rohkonzentrationswerten abgeleitet werden, unter Zuhilfenahme weiterer Messgrößen und Prämissen. Vornehmlich zu bestimmen sind die Transpirationsrate, die Leitfähigkeiten der Stomata und der Grenzschicht, die Grenzschichtdicke, sowie ggf. abgeleitete Größen, jeweils in Abhängigkeit von charakteristischen Systemparametern.

Der zweite Schritt erfolgte auf der theoretischen Grundlage zum pflanzlichen Wasserhaushalt aus Kapitel 2.3 und wurde praktisch mit Hilfe einer eigenentwickelten Auswertesoftware umgesetzt. Im Folgenden wird die Auswertesoftware kurz mit ihrem Entwicklungsnamen *BDP* benannt. Als geeignete Basis für die Programmierung erwies sich die kommerzielle Software *Matlab* Version 7.11.0 der Firma *The MathWorks*, aufgrund ihrer Optimierung für numerische Berechnungen [138]. Die Messgrößen Zeit, Konzentration, Druck und Temperatur wurden aus einer Datei in eine Matrix eingelesen. Über eine grafische Benutzeroberfläche wurde je nach Bedarf die in den folgenden Abschnitten erläuterten Auswertungen durchgeführt.

3.4.1 Bestimmung der Transpirationsrate

Die mittlere Transpirationsrate J der emittierenden Oberfläche ist definiert durch

$$(3.5) \quad J = \frac{N}{t}$$

als die Stoffmenge N , die in der Zeit t abgegeben wurde. Sie wird bei Pflanzenblattmessungen meist in den Einheiten $\frac{\text{mmol}}{\text{s}\cdot\text{m}^2}$ oder $\frac{\mu\text{mol}}{\text{s}\cdot\text{m}^2}$ angegeben.

Während die Hauptmesskammer von Luft durchströmt wird, kann aus der gemessenen Konzentration der eingehenden Luft c_{ein} und ausgehenden Luft c_{aus} auf die abgegebene Stoffmenge geschlossen werden. Über den Fluss und die Messzeit t lässt sich damit die gesamte abtransportierte Stoffmenge berechnen. Sei N_{ges} die gesamte abtransportierte Teilchenzahl, dann ist nach idealem Gasgesetz und mit dem Fluss als Volumen V pro Zeit

$$(3.6) \quad N_{\text{ges}} = \frac{pV}{k_B T} = \frac{pf t}{k_B T}$$

Aus einem Teilchenanteil wie beispielsweise der gemessenen Wasserkonzentration ergibt sich die Wassermenge zu

$$(3.7) \quad N(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot N_{\text{ges}}$$

Nun wird angenommen, dass sich die Konzentration in der Blattmesskammer nur durch Austausch mit der emittierenden Oberfläche ändert. Für eine erste Überlegung soll außerdem die Annahme gemacht werden, dass die abgegebene Stoffmenge instantan und vollständig durch die Ausgangskammer abtransportiert wird, wobei der Stoff in der Ausgangskammer homogen verteilt ist. Die Transpirationsrate ergibt sich dann zu

$$(3.8) \quad J = \frac{pf \cdot (c_{\text{aus}} - c_{\text{ein}})}{k_B T}$$

Wird die anfängliche Annahme gelockert, und der Luftstrom benötigt die Zeit $\Delta t = t_2 - t_1$ zwischen den Messpunkten für die Ausgangs- und Eingangskonzentration, dann ist bei konstantem Fluss

$$(3.9) \quad J = \frac{pf \cdot (c_{\text{aus}}(t_2) - c_{\text{ein}}(t_1))}{k_B T}$$

Zeitversatz durch endliche Strömungsgeschwindigkeit

In der *BDP*-Software konnte die Transpirationsrate wahlweise mit oder ohne Zeitversatz, entsprechend den Formeln (3.8) bzw. (3.9) berechnet werden. Für die Berechnung des Zeitversatzes wurden zwei Theorien implementiert und dem Benutzer zur Auswahl gestellt, sowie die Möglichkeit einen Zeitversatz manuell vorzugeben oder extern einzulesen. Die Transpirationsrate in den durchgeführten Blattmessungen wurde mit einem Zeitversatz berechnet, dem die Annahme zugrunde liegt dass ein Volumenelement die Hauptmesskammer mit gleichmäßigem Geschwindigkeitsfeld quer zur Strömungsrichtung durchläuft. Die aufgenommene Stoffmenge bezieht sich dann auf den mittleren Zeitpunkt $t_0 + \Delta t/2$. Für die Eingangs- und Ausgangskammer wurde eine turbulente Strömung angenommen, die

Durchlaufzeit des Luftstroms wurde nicht berücksichtigt. Die Durchlaufzeit Δt ergibt sich also aus dem Volumen der Hauptmesskammer und dem Volumenfluss.

Bei einer einfachen Messung wurde eine beispielhafte Berechnung der Transpirationsrate mit und ohne Kompensation der Durchlaufzeit des Luftvolumens durchgeführt. Die Wasserkonzentration der Eingangsluft wurde während der Messung so abrupt wie möglich geändert. Bei der emittierenden Oberfläche handelte es sich um ein Pflanzenblatt. Die Konzentrationsänderung wurde wie erwartet mit einem zeitlichen Versatz zunächst in der Eingangskammer, dann in der Hauptkammer und schließlich in der Ausgangskammer registriert. Eingangsluft, der Hauptkammer und Messkammer für die Ausgangsluft (vgl. Abbildung 3.31). Der so bestimmte zeitliche Versatz lag zwischen 8s und 10s, die Ungenauigkeit entstand hauptsächlich durch die begrenzte Menge der Datenpunkte und den tatsächlich stetigen, nicht abrupten, Verlauf der Konzentrationsstufe. Der mit der oben ausgewählten Theorie berechnete und implementierte Zeitversatz betrug 11s. In dieser Messung entspricht das 7 Datenpunkten. In Anbetracht der soeben erwähnten Fehlerquellen und der rechnerischen Vereinfachung der eigentlich nicht perfekt gleichmäßigen Strömung, ist die rund 20 %-ige Abweichung zwischen experimentell und theoretisch bestimmtem Zeitversatz akzeptabel. Die Abbildung 3.32 veranschaulicht die Möglichkeiten und Grenzen der rechnerischen Korrektur der Transpirationsrate. Zwar lässt sich das Übersprechen nicht komplett vermeiden, aber seine Dauer wurde verkürzt.

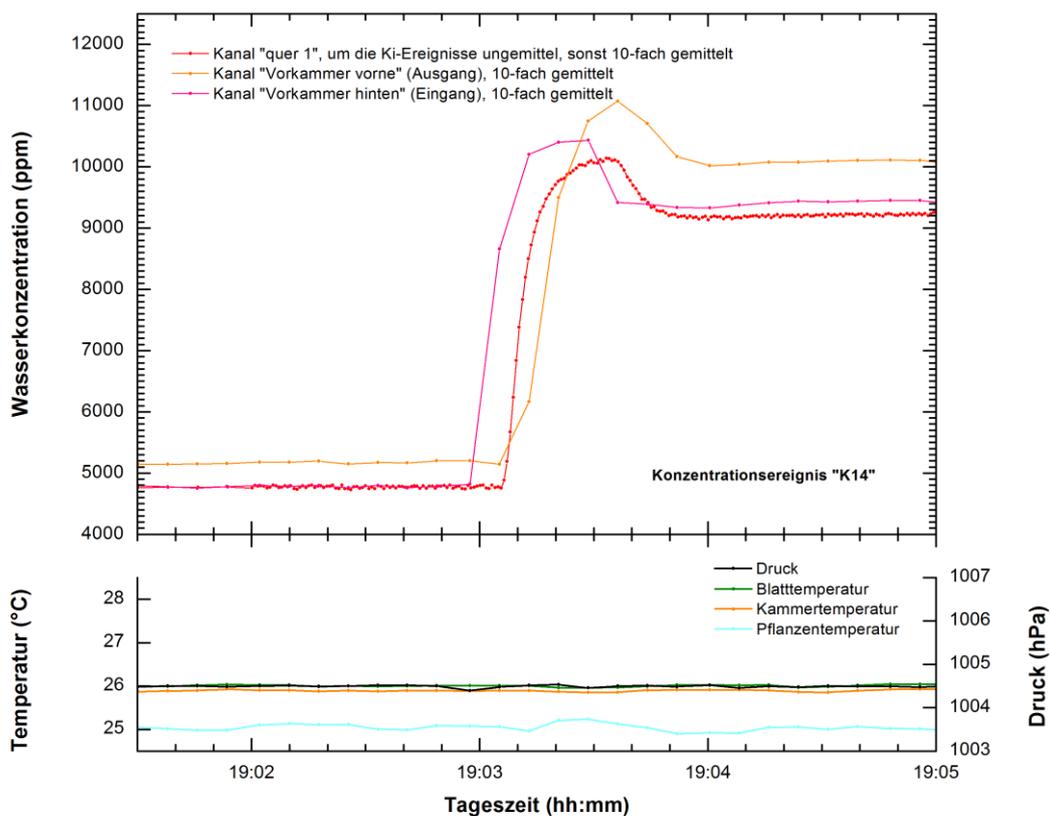


Abbildung 3.31: Wasserkonzentrationen vor, in und hinter der Hauptmesskammer. Bei einer sprunghaften Änderung der Eingangsfeuchte erkennt man, wie sich das Luftvolumen durch die Messkammern bewegt.

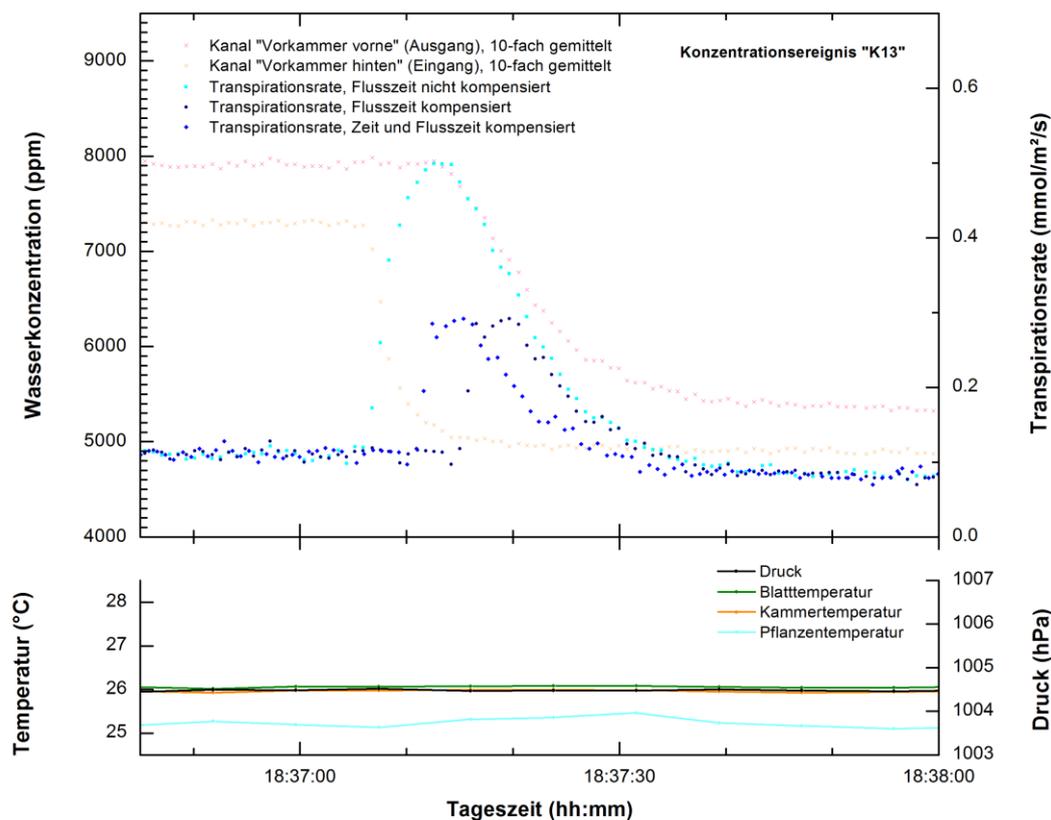


Abbildung 3.32: Wasserkonzentrationen vor und hinter der Hauptmesskammer. Die direkt daraus berechnete Transpirationsrate weicht stark vom tatsächlichen Wert ab, während sich eine sprunghafte Änderung der Eingangskonzentration bis zur Ausgangsmesskammer bewegt. Die Ursache ist der Zeitversatz im Bezug von Ausgangs- auf Eingangskonzentration. Die Möglichkeiten der rechnerischen Korrektur werden durch die verschieden berechneten Transpirationsverläufe veranschaulicht.

Auch wenn die Methode der Zeitversatz-Kompensation Artefakte durch schnelle Änderungen der Eingangsfeuchte oder Transpirationrate nicht vollständig vermeidet, sollte auf die Methode zurückgegriffen werden. Bei langsamen Änderungen, die bei Blattmessungen die Regel sind, wird die Messgenauigkeit durch diesen rechnerisch einfachen Schritt erhöht. Für abrupte Konzentrationsänderungen kann aus dieser Testmessung der Schluss gezogen werden, dass sich aus den direkt anschließenden Konzentrationswerten keine zuverlässige Transpirationsrate ergibt.

Transpirationsrate in ruhender Luft

Das Hauptkammermodul mit mehreren vertikal angeordneten Messkanälen bot die Möglichkeit, die Transpirationsrate des Blatts bei Luftstillstand, aus der Zunahme der Wasserkonzentration zu bestimmen. Die Berechnung ist dabei wesentlich einfacher als bei der Methode für die durchströmte Kammer. Gemäß Gleichung (3.5) ergibt sich die Transpirationsrate direkt aus der Erhöhung der Wassermenge seit der letzten Messung, dividiert durch die Messrate. Die Wassermenge wird aus den gemessenen Konzentrationen und dem idealen Gasgesetz aus den Gleichungen (3.6) und (3.7) berechnet. Jeder Messkanal in der Hauptkammer steht dabei für ein Teilvolumen, dessen mittlere Konzentration er angibt. Das Gesamtvolumen der Hauptkammer wurde in allen Messungen so aufgeteilt, dass jeder Punkt durch den nächsten Messkanal repräsentiert wird. Da sich zeigte, dass emittiertes Wasser sehr schnell durch die Sinterplatten in

die Eingangs- und Ausgangskammer diffundiert, wurde Standardmäßig das Volumen dieser Kammern in die Rechnungen einbezogen, wobei deren mittlere Konzentrationen jeweils durch den einzelnen Messkanal in ihnen repräsentiert wurde.

3.4.2 Bestimmung der stomatären Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der stomatären Leitfähigkeit wurde auf die bewährte Methode der Berechnung über die Potentialdifferenz um ein Stoma und der Transpirationsrate zurückgegriffen. Die zugrunde liegende Analogie zum Ohm'schen Gesetz wurde im Abschnitt 2.3.4 ausführlich dargelegt. Aus der dort eingeführten Gleichung (2.39) erhält man

$$(3.10) \quad g_{st} = \frac{\Delta p(\text{H}_2\text{O})}{p_{ges}} \cdot J = \Delta c(\text{H}_2\text{O}) \cdot J$$

wobei g_{st} die gesuchte stomatäre Leitfähigkeit ist, also das Inverse des zuvor eingeführten stomatären Widerstands. Δp ist das Dampfdruckdefizit zwischen dem Hohlraum hinter den Stomata und der Blattaußenseite, er wird bezogen auf den Umgebungsdruck p_{ges} . Damit entspricht der Bruch bei einem idealen Gas einem Stoffmengenanteil.

Die Transpirationsrate kann wie in 3.4.1 beschrieben ermittelt werden. Es bleibt also die Bestimmung von $c_{innen}(\text{H}_2\text{O})$ und $c_{außen}(\text{H}_2\text{O})$ mit

$$(3.11) \quad \Delta c(\text{H}_2\text{O}) = c_{innen}(\text{H}_2\text{O}) - c_{außen}(\text{H}_2\text{O})$$

Da die Luftfeuchte des Blattinnenraums hinter den Stomata nicht direkt gemessen wurde, verwendete die Software eine oft eingesetzte Näherung, bei der die Luft im Blattinneren als gesättigt feucht angenommen wird [139]. Die absolute Feuchte wassergesättigter Luft lässt sich über die Temperatur und den Druck berechnen, wobei in den Auswertungen näherungsweise der globale Druck der Messkammer und das arithmetische Mittel der 3 Temperaturmesswerte an der Blattunterseite gewählt wurde. Maximale relative Luftfeuchte entspricht genau dem Sättigungswasserdampfdruck. Für die elektronische Datenverarbeitung bietet es sich an, diesen nicht aus Tabellen zu entnehmen, sondern über eine Näherungsformel zu berechnen. Dies wird in der Regel mit empirischen Formeln gemacht, deren prominenteste sind die Magnus-Formel, die Goff-Gratch-Murray Formel und die Clausius-Clapeyron Gleichung. Für die erfolgten Auswertungen wurde eine *Magnus*-Formel verwendet, deren erste Variante 1844 von *Heinrich Gustav Magnus* aufgestellt wurde und seitdem mehrmals durch genauere Werte ergänzt wurde. Folgende Variante der *Magnus*-Formel, im Jahr 1990 vom Fachbereich 3.2 der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt veröffentlicht, wurde in die Software implementiert [140].

$$(3.12) \quad p_s(T) = 6,122 \cdot e^{\frac{17,26 \cdot T_c}{243,12 + T_c}} \cdot [hPa]$$

In dieser üblichen Schreibweise ist T_c die Temperatur T in Celsius. Die Abweichung zu experimentell bestimmten, in [141] tabellierten Werten beträgt für den Temperaturbereich -20 °C bis 374 °C maximal 4,3% (größter Fehler bei 290 °C), für den hier relevanten Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C ist Abweichung nicht größer als 0,22 %. Als nächstes wurde aus dem mit der Formel (3.12) erhaltenen Wasserdampfdruck ein Stoffmengenanteil

berechnet. Der erste Schritt war die Berechnung der Massendichte des Wassers ρ_w durch eine in der Meteorologie etablierte Näherungsformel.

$$\rho_w = \frac{p_s}{R_w \cdot T}$$

Dabei ist R_w die individuelle Gaskonstante für Wasserdampf mit dem Wert $461,5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Mit dem Molgewicht von Wasser und dem idealen Gasgesetz erhält man schließlich die gesuchte Konzentration $c_{\text{innen}}(\text{H}_2\text{O})$.

Für die Außenwasserkonzentration, am anderen Ende des Wasserpotentials um ein Stoma, bietet sich eine einfache Möglichkeit. Bei Blattkammern mit turbulenter Strömung wird normalerweise die mittlere Konzentration in der Kammer als Konzentration an der Blattaußenseite angenommen [12]. Für Blattkammern mit laminarer Strömung wurde in dieser Arbeitsgruppe bislang die Konzentration eines Messkanals 3 mm unter dem Blatt, also in der laminaren Grenzschicht, verwendet, was eine gute Näherung darstellt [7]. So wurde auch im Fall des horizontal auflösenden Messkammermoduls verfahren, bei dem 8 Messkanäle im Abstand von 3 mm zur Blattunterseite angeordnet sind. Das Modul für vertikal zum Blatt auflösende Konzentrationsmessungen bot jedoch die Möglichkeit, die Wasserkonzentration direkt am Blatt noch genauer zu ermitteln. Bei Messungen mit zweitgenanntem Modul wurde daher die Konzentration am Blatt aus Extrapolation anhand einer linearen Anpassung der Messkanäle innerhalb der laminaren Grenzschicht gewählt. Welche Kanäle das waren, wurde vom Benutzer vorgegeben. Anhand der ersten Messungen mit diesem Modul wurde klar, dass die beiden blattnächsten Messkanäle die Bedingung sicher erfüllen (die entsprechenden Messungen werden in Abschnitt 4.3.1 erläutert).

Die stomatäre Leitfähigkeit ist in Wirklichkeit natürlich nicht einheitlich für das gesamte Pflanzenblatt. Wie auch bei der anderen wichtigen Bestimmungsgröße der Auswertung, der Grenzschichtleitfähigkeit, handelt es sich um effektive Werte, die aus einer arithmetisch gemittelten Auswahlzone berechnet wurden [142].

3.4.3 Bestimmung der Grenzschichtdicke

Für den nächsten, logischen Schritt, die Bestimmung der Grenzschichtleitfähigkeit, muss zunächst bekannt sein, wie weit sich die Grenzschicht erstreckt. Die Komplexität der Ermittlung der Grenzschichtdicke und das akademische Interesse an seiner Vermessung rechtfertigen ein eigenes Unterkapitel für die entsprechende Funktion der *BDP*-Software.

Für ein komplexes System wie die Blattkammer, ist die theoretische Beschreibung der Konzentrationsgrenzschicht am Blatt nicht ohne weiteres möglich (vgl. Abschnitt 2.3.3). Dennoch kann mit nur 6 Konzentrationsmesspunkte im vertikalen Grenzschichtverlauf eine Abschätzung zu deren Dicke gemacht werden, die eine hinreichend genaue Bestimmung der Grenzschichtleitfähigkeit an einem Pflanzenblatt zulässt. Als einfacher Ansatz wurde eine lineare Anpassung der Konzentrationswerte innerhalb und außerhalb der Grenzschicht gewählt, deren Schnittpunkt stellt die *Nernst'sche* Definition der Grenzschichtdicke dar [143].

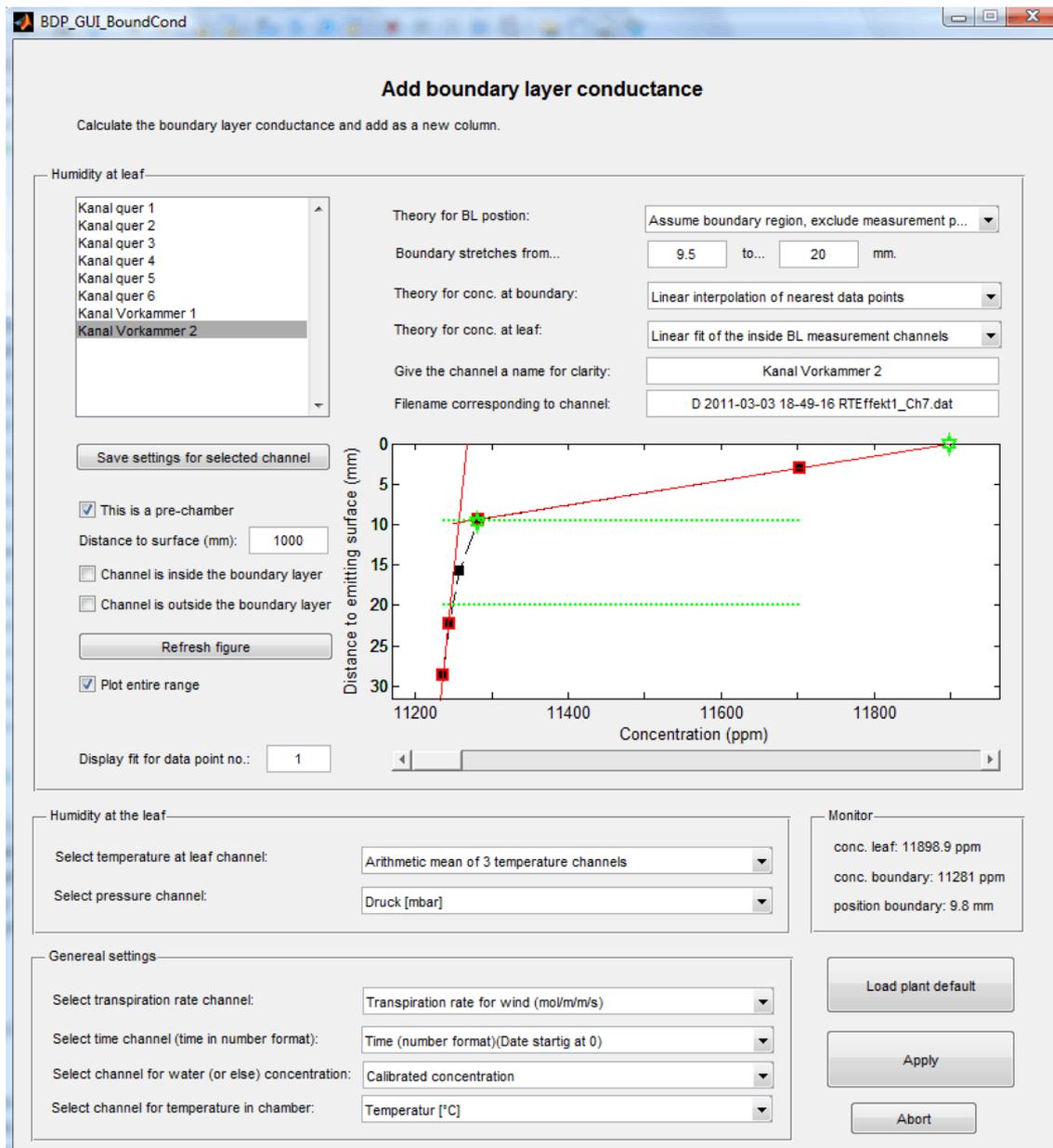


Abbildung 3.33: Teil der Benutzeroberfläche der BDP-Software zur Ermittlung der Grenzschichtdicke, die wiederum zur Ermittlung der Grenzschichtleitfähigkeit verwendet wurde. Verschiedene Anpassungen für Konzentrationsmesswerte in der Grenzschicht ließen sich auswählen. Die grünen Markierungen stehen für die ermittelte Konzentration am Ende der Grenzschicht und an der Unterseite des Pflanzenblatts.

Die Schwierigkeit bestand darin klar definierte Rahmenbedingungen für die a priori Auswahl der Messkanäle innerhalb und außerhalb der Grenzschicht festzulegen. Für die Konstruktion der *Nernst'schen* Grenzschichtdicke gilt es zudem den gekrümmten Konzentrationsverlauf im Übergangsbereich zwischen den Regimes zu vermeiden. Durch Arbeiten von *Wunderle* an Blattgrenzschichten im Windkanal und Charakterisierungsmessungen bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten und Transpirationsraten konnte der Erwartungswert für die Grenzschichtdicke auf einen Bereich zwischen 10 mm und 20 mm für die in 3.3.7 validierten Strömungsgeschwindigkeiten eingegrenzt werden [53,144]. Dieser Bereich konnte der Auswertesoftware vorgegeben werden, worauf hin nur die außerhalb liegenden Kanäle für die lineare Anpassung verwendet wurden, und zwar die beiden blattnächsten Kanäle für den

Grenzschichtbereich, die drei blattfernten Kanäle für den atmosphärischen Bereich. Die Benutzeroberfläche der *BDP*-Software ist zur Veranschaulichung in Abbildung 3.34 gezeigt. Für Strömungsgeschwindigkeiten außerhalb des in 3.3.7 validierten Bereichs konnten mangels Anpassungsmöglichkeiten ein Schätzwert für die Grenzschichtdicke vorgegeben werden. Damit konnte für sehr niedrige und sehr hohe Anströmgeschwindigkeiten immer noch ein Schätzwert für die Grenzschichtleitfähigkeit ermittelt werden. Ein typischer Grenzschichtverlauf bei der standardmäßig in den Blattmessungen verwendeten Anströmgeschwindigkeit ist in Abbildung 3.34 zu sehen.

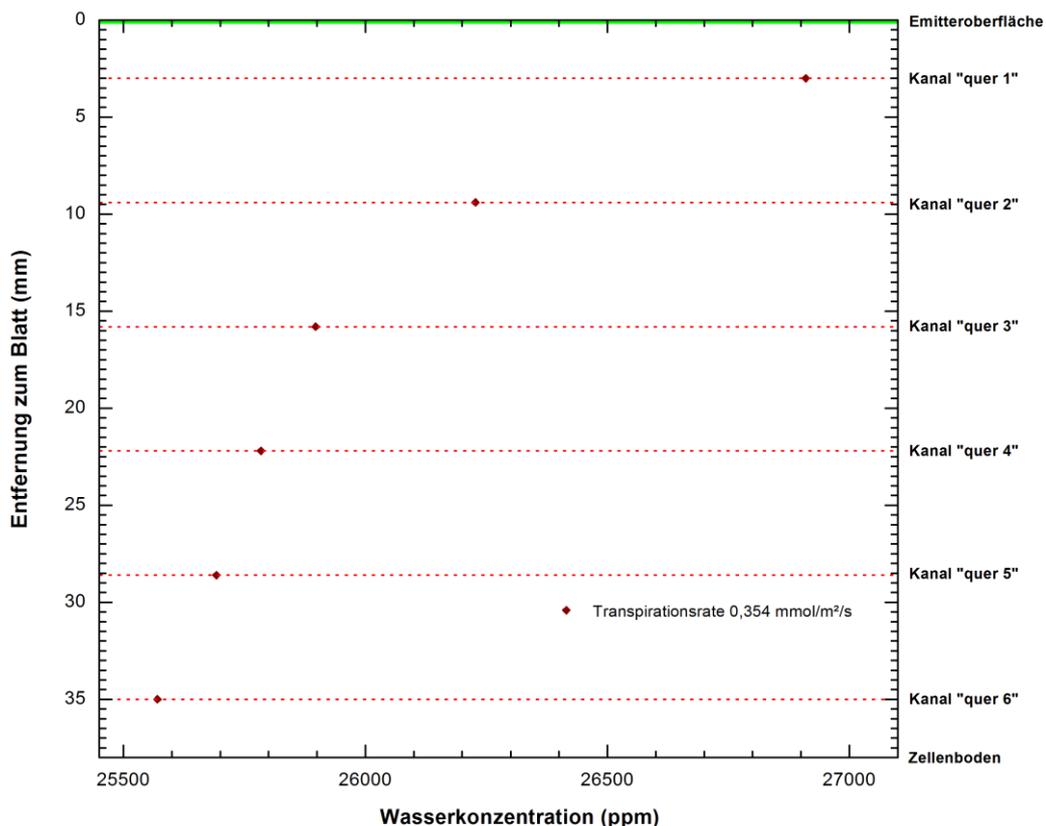


Abbildung 3.34: Typischer vertikaler Konzentrationsverlauf unter einem Pflanzenblatt bei einer Transpirationsrate von 0,35 mmol/m²/s unter laminarer Anströmung feuchter Luft mit rund 25.000 ppm Wasser und einer Geschwindigkeit von 8,44 mm/s. Anhand von 6 Messpunkten sollte eine rudimentäre Bestimmung der Dicke der Diffusionsgrenzschicht auf Grundlage der Nernst'schen Definition durchgeführt werden.

3.4.4 Bestimmung der Grenzschichtleitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der Grenzschicht wurde anhand der vorgestellten Analogie zu einer elektrischen Reihenschaltung berechnet. Analog zu Formel (3.10) konnte die Grenzschichtleitfähigkeit definiert werden als

$$(3.13) \quad g_{bl} = (c_{bl}(\text{H}_2\text{O}) - c_{au\beta en}(\text{H}_2\text{O})) \cdot J$$

Dabei ist $c_{bl}(\text{H}_2\text{O})$ die Konzentration am Ende der Grenzschicht, die aus linearer Interpolation der beiden benachbarten Konzentrationsmesswerte gebildet wurde. Die Grenzschichtdicke wurde wie im vorangehenden Unterkapitel beschrieben ermittelt.

Als Konzentration am Blatt wurde für alle Auswertungen die linear extrapolierte Konzentration aus den beiden blattnächsten Messkanälen verwendet, wie bereits für die Berechnung der Leitfähigkeit der Stomata.

Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Für den Vergleich des gemessenen Zusammenhangs zwischen Grenzschichtdicke, Transpirationsrate und stomatären Leitfähigkeit mit dem durch *Troyer* vorausgesagten, wie in 2.3.3 beschrieben, wurde eine entsprechende Anpassungsfunktion in die *BDP*-Software implementiert.

Die theoretische Emissionsrate eines Stomas in rein diffusionsgesteuerter Umgebung, E_0 , wurde für den gesamten Verlauf einer Messung als konstant angenommen, was allgemein eine grobe Vereinfachung ist. Ebenso wurde die Stomaöffnung a als direkt proportional zur gemessenen stomatären Leitfähigkeit angenommen, wobei zwar ein Zusammenhang der Größen klar belegt ist, dieser in der Praxis jedoch sicher nicht linear ist [145]. Analog zu *Troyers* Auftragung von E/E_0 gegen Grenzschichtdicke d/a wurde für die angestrebte Darstellung die Transpirationsrate (geteilt durch die unbekannte, vorerst 1 gesetzt Konstante E_0) gegen das Verhältnis aus Grenzschichtdicke und stomatärer Leitfähigkeit aufgetragen. Um beide Verläufe direkt miteinander vergleichen zu können, müsste die aufgestellte Differentialgleichung und deren Lösung bekannt sein. Jedoch sind nur numerische Lösungen für einzelne Punkte bekannt [105]. Die veröffentlichten Werte wurden tabellarisch in die *BDP*-Software integriert. Da sich die Theorie auf ein einzelnes Stomata bezieht und die oben erwähnten Vereinfachungen gemacht wurden ist nur noch ein qualitativer, keine quantitativer, Vergleich möglich [146].

Dazu wurde mit *Matlab* der theoretische Verlauf skaliert und mit dem experimentellen Verlauf in Deckung gebracht. Seien x_1, x_2, \dots, x_{15} die Stützstellen mit Stützwerten y_1, y_2, \dots, y_{15} der tabellierten Lösung, dann ist $f_{theor}: x \rightarrow y$ die Funktion, die zwischen den Stützpunkten stückweise linear interpoliert. Die an die Messwerte anzupassende Funktion

$$(3.14) \quad f_{th-fit}(x) = f_{theor}(x \cdot h_{stretch} + h_{shift}) \cdot v_{stretch} + v_{shift}$$

hat die vier freien Parameter $h_{stretch}, h_{shift}, v_{stretch}, v_{shift}$. Seien nun m_1, m_2, \dots, m_n die Messpunkte $m_i = (p_i, q_i)$, dann sollten die obigen Parameter so gewählt werden, dass die Summe der quadratischen Abweichung S minimal wird, wobei

$$(3.15) \quad S = \sum_{i=1}^n \left(q_i - (f_{th-fit}(x_i \cdot h_{stretch} + h_{shift}) \cdot v_{stretch} + v_{shift}) \right)^2$$

Aufgrund der stückweisen Definition der Anpassungsfunktion wäre es nicht praktikabel nach einer analytischen Lösung des Minimierungsproblems zu suchen. Stattdessen kann auf numerische Werkzeuge der Lösungsfindung zugegriffen werden. Konkret wurde die *Nelder-Mead Methode* zur Minimierung eingesetzt. Diese ist in *Matlab* in die Funktion *FMinSearch* implementiert, deren genaues Vorgehen sich an *Lagarias et al.* anlehnt [147]. Es handelt sich dabei um eine unbeschränkte, nicht-lineare, iterative Optimierung, bei der Startwerte vorgegeben werden

müssen. Als Startwerte wurden hierbei jene Parameter berechnet und verwendet, welche den Definitions- und Wertebereich der Anpassungsfunktion f_{th-fit} bei vorgegeben x_i angleicht. Für vollkommen willkürliche Startwerte ist statistisch das unerwünschte Finden eines lokalen Minimums von S wahrscheinlicher [148]. Das Einsetzen der Methode hat gezeigt, dass ein Minimum typischerweise nach 100 bis 500 Iterationsschritten mit einer hinreichenden Präzision gefunden wird.

3.5 Pflanze für die Messungen

Als Pflanze für die Messungen wurde *Epipremnum pinnatum* verwendet, eine schnell wachsende Rankpflanze, die bis zu 16 m lang werden kann und sich somit problemlos dem experimentellen Aufbau anpassen lässt [149]. Ihre Verwendungen bei früheren Untersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe machen die Messergebnisse direkt vergleichbar.

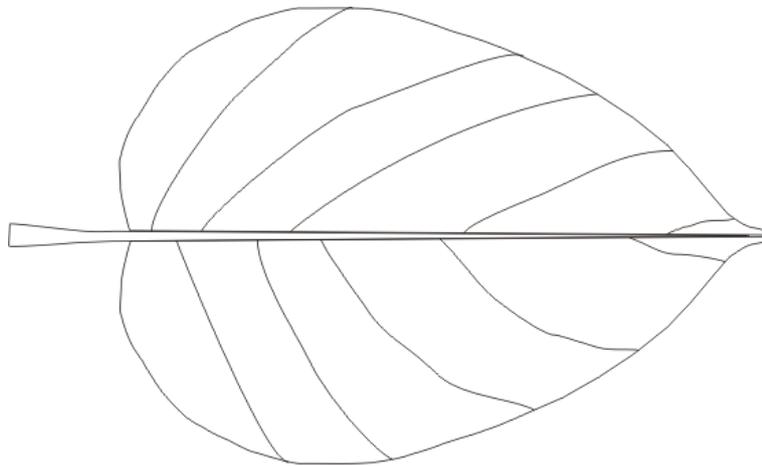


Abbildung 3.35: Skizze der typischen Blattform und des typischen Aderverlaufs bei der für Messungen eingesetzten Pflanze der Art *Epipremnum pinnatum*. Die Maße ausgewachsener Blätter betragen typischerweise 10 cm in der Länge, 8 cm in der Breite.

Die Messungen wurde mit einer Pflanze aus der Aufzucht im Botanischen Garten der Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Dauer der Aufzucht und im etwa 2 Monate im Anschluss befand sich die Pflanze in einem klimatisierten Gewächshaus.

Ab Beginn der Messungen befand sich die Pflanze in einem nicht dauerhaft klimatisierten Labor. Die Temperaturen schwankten tages- und jahreszeitbedingt im Bereich von 15 °C bis 30 °C. Der Druck wurde nicht reguliert und lag zwischen 990 hPa bis 1020 hPa. Die Beleuchtung wurde zeitgesteuert, der künstliche Tag-Nacht-Zyklus hatte die Längen 13 Stunden Tag und 11 Stunden Nacht. Für Messungen wurde dieser Zyklus unterbrochen, die Messungen fanden am *Tag* des künstlichen Rhythmus statt, sofern die Messdauer dies zuließ.

Eine Skizze der typischen Blattform und des typischen Aderverlaufs stellt Abbildung 3.35 dar. Die Maße ausgewachsener Blätter betragen typischerweise 10 cm in der Länge, 8 cm in der Breite. Mit einem optischen Mikroskop vom Typ *VHX-600* der Firma *Keyence* wurde die

Blattoberfläche näher untersucht. Durch die Zählung von 155 ± 20 Stomata unter 1292 ± 110 Zellen wurde Stomataanteil zwischen 9,9 % und 14,3 % an den Gesamtzellen der Blattunterseite ermittelt. Das entspricht einer Flächendichte von $22,3 \pm 2,9 / \text{mm}^2$.

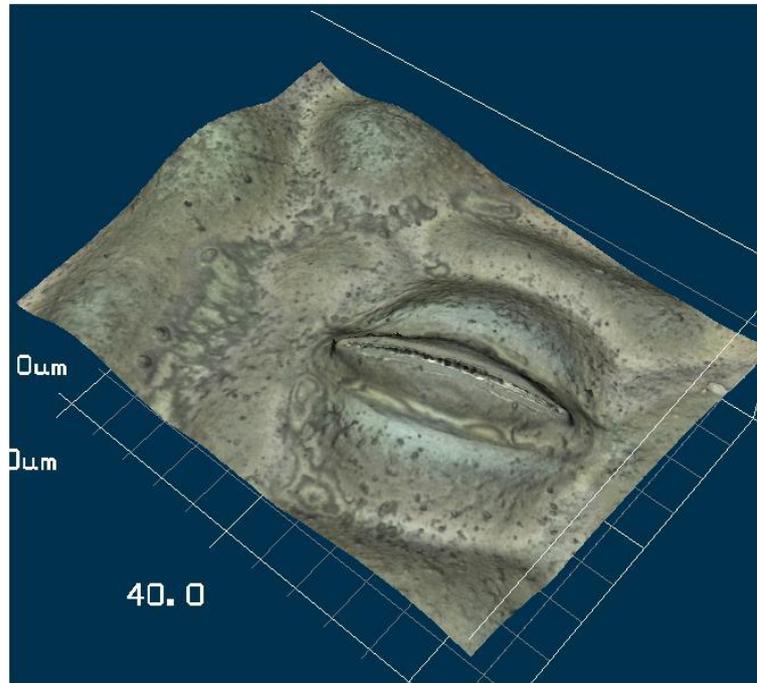


Abbildung 3.36: Aufnahme eines Stomas an der Unterseite des Messblatts der Art *Epipremnum pinnatum*. Die Aufnahme erfolgte mit einem Laserscan-Farbmikroskop der Firma Keyence.

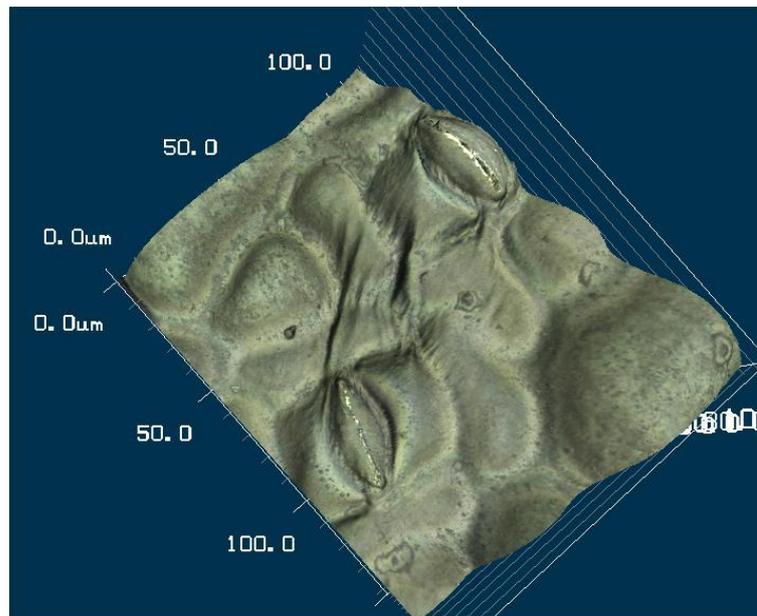


Abbildung 3.37: Aufnahme zweier Stomata an der Unterseite des Messblatts der Art *Epipremnum pinnatum*. Die Aufnahme erfolgte mit einem Laserscan-Farbmikroskop der Firma Keyence.

Zusätzlich wurden zwei Bilder der Unterseite eines zuvor für Messungen verwendeten Blatts gemacht. Mit einem Laserscan-Farbmikroskop vom Typ *VK-9700* der Firma *Keyence* wurde die Blattoberfläche mit einer räumlichen Auflösung von 1 nm vermessen. In der Software des Herstellers konnte dem Höhenprofil ein gleichzeitig aufgenommenes Farbbild mit geringerer Auflösung überlagert werden. Abbildung 3.36 und Abbildung 3.37 zeigen die mikroskopischen Aufnahmen der Epidermis mit einem Stoma bzw. zwei Stomata im betrachteten Ausschnitt der Unterseite des Blatt. Die Stomata haben eine innerhalb von 5 % einheitliche Größe von $20\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$ und sind zum Aufnahmezeitpunkt fast vollständig geschlossen.

3.5.1 Blatthalterung

Zwar wird das Blatt lebend, an der kompletten Pflanze sitzend, in die Messapparatur eingespannt, doch ist es unumgänglich, sich Gedanken über die Abweichungen zu den natürlichen Bedingungen und die Folgen auf die Messergebnisse zu machen.

Zum einen ist das Blatt in direktem Kontakt mit der Messzelle, wohingegen es in natürlicher Umgebung frei schwebend in der Luft hängt. Die Kontaktfläche entspricht dem oberen Rand der Messkammer. Um den Wärmeübertrag zu minimieren und gleichzeitig für eine Abdichtung zu sorgen wurde auf den Rand eine etwa 1 mm dicke, schlecht wärmeleitfähige, dauerplastische Masse mit Handelsnamen *Terostat-IX* (Firma *Henkel*) aufgebracht.

Zum anderen ist der Anströmwinkel der Luft auf 0° fixiert. Allgemein sind für beliebige Winkel eine kompliziertere Grenzschichtdynamik und andere Stoffwechselraten zu erwarten. Glücklicherweise zeigten Experimente, dass der tatsächliche Einfluss des Anströmwinkels auf den Pflanzenstoffwechsel gering ist [150,151]. Auch bei einem sich ändernden Winkel, bei im Wind flatternden Blättern, wurde nur ein geringer Effekt auf den Pflanzenstoffwechsel gemessen [26,103].

Die Fixierung des Blatts auf der Zelle konnte durch verschiedene Varianten von Aluminiumrahmen erfolgen. Zur Verfügung stand auch eine speziell konstruierte Miniaturmesskammer mit lichtdurchlässiger Decke, zur Messung der Transpirationsrate der Blattoberseite [32].

3.5.2 Beleuchtung der Messpflanze und des Messblatts

Licht ist ein notwendiger Stimulus für die Stoffwechselaktivität einer Pflanze. Unumgänglich wird einem Messsystem über Licht auch indirekt Wärme zugeführt. Beide Größen haben einen Effekt auf das zu beobachtende Wasseremissionsverhalten einer Pflanze.

Bei den durchgeführten Experimenten wurden beide experimentelle Parameter so gut es ging entkoppelt. Dazu wurde eine spezielle Lichtquelle verwendet, dessen Spektrum die photosyntheserelevanten Wellenlängenbereiche betont (vgl. 2.3.1). Eine neu entwickelte Variante der bereits zuvor in der Arbeitsgruppe verwendeten Lichtquelle der Firma *LED Grow-Master global* mit der Bezeichnung *4LGM5* zeigte die gewünschten Strahlungseigenschaften, welche aus Abbildung 3.38 hervorgehen. Zusätzlich ist die bei sehr gut vergleichbaren Blattmessungen von *Hunsmann* und *Wunderle* verwendete Lichtquelle gezeigt (als 1. Generation bezeichnet) [7,53]. Die Transmission eines Pflanzenblatts der Art *Epipremnum aureum* bei Beleuchtung mit einer starken

Weißlichtquelle (Halogenstrahler, Typ *HF500*, 500 W Leistung) zeigt Abbildung 3.39. Durch die spektralen Grenzen der Lichtquelle und durch Wärmestrahlung ist das Spektrum nur ein schwacher, aber anschaulicher Beleg für das in 2.3.1 vorhergesagte Absorptionsspektrum und die spektral passende Lichtquelle. Die Aufnahme der Lampenspektren wurde in allen Fällen mit einer *Ocean Optics* Spektrometer vom Typ *USB2000+* durchgeführt, das im Wellenlängenbereich 339,5 nm bis 1023,7 nm spezifiziert ist. Für die Auswertung wurde das Dunkelrauschen des Spektrometers abgezogen.

Die verwendeten Lichtquellen bestanden jeweils aus einer speziell angeordneten Gruppe von LEDs drei verschiedener Typen. Diese kleinsten Einheiten aus Platine mit direkt aufgelöteten LEDs und externer Stromquelle wurden in eigens konstruierte Gehäuse gefasst, die einen flexiblen Einsatz am Experiment ermöglichten. Der Abstand, Einstrahlwinkel und die Auftrettsfläche des Lichts konnte in gewissen Grenzen frei variiert werden. Zusätzlich zu diesen Einzelstrahlern zur gezielten Beleuchtung einzelner Pflanzenblätter, wurde eine Anordnung von drei Leisten, die jeweils 5 der LED-Gruppen beherbergten, eingesetzt, um die gesamte Messpflanze zu beleuchten.

Eine erste Abschätzung für den Temperatureinfluss der Beleuchtung wurde bereits in 3.3.6 gezeigt, wo die Empfindlichkeit der Temperatursensoren demonstriert. Kurz nach Einschalten des Lichts stieg die Temperatur an, bis Transpirationskühlung einsetzte. Bei den herrschenden Umweltbedingungen führte das Einschalten von 3 LED-Einzelstrahlern im Abstand von ca. 15 cm zu einem Pflanzenblatt zu einer Erwärmung um 1,5 °C direkt an dessen Unterseite. Der Luftfluss von 30,4 ml/min durch die Messkammer erwärmte sich in 20 mm Entfernung von der Blattunterseite nicht messbar.

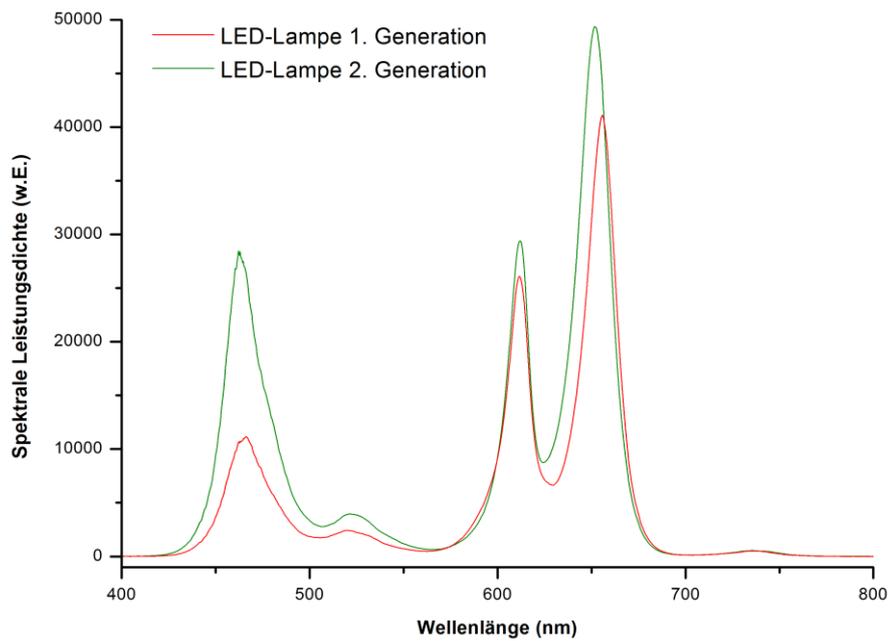


Abbildung 3.38: Spektrum der LED-Pflanzenbeleuchtung. Die Lampen 2. Generation wurden während der Messungen zur gezielten Beleuchtung der Messpflanze verwendet.

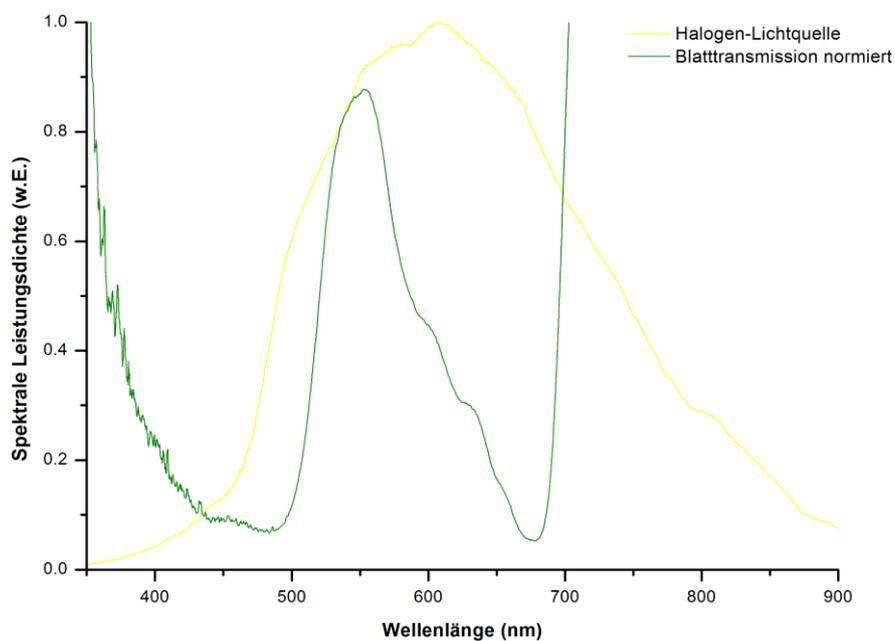


Abbildung 3.39: Transmission eines Pflanzenblatts der Art *Epipremnum aureum* (grün), normiert auf die Lichtquelle. Aufgrund der Wärmeentwicklung und der geringen Spektralbreite der Lichtquelle bietet die Messung nur eine sehr grobe Abschätzung der Absorptionseigenschaften

4. Validierung und Einsatz der Mehrkanal-Blattmesskammer

Das abschließende Kapitel der vorliegenden Arbeit demonstriert die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des entwickelten Pflanzenblatthygrometers. Die durchgeführten Messungen sind in jeweils einem Unterkapitel präsentiert, in denen sich eine kurze Einleitung mit dem Aufbau und Ziel der Messung findet, sowie eine vereinheitlichte Tabelle mit den wichtigsten Messbedingungen.

Zur Veranschaulichung werden zwei Fotos in den Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 gezeigt, von denen eines die Messkammer zeigt, das andere zusätzlich Messpflanze, Beleuchtung, Fasertechnik und Stromverstärker. Die vereinzelt gemachten Modifikationen des Aufbaus sind in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben.



Abbildung 4.1: Foto des experimentellen Aufbaus. Im Zentrum die Blattmesskammer mit darauf fixiertem Blatt. Oben im Bild die LED-Beleuchtung, rechts die Messpflanze und Stromverstärker, im Vordergrund die Glasfaser-Kopplungsbuchsen.

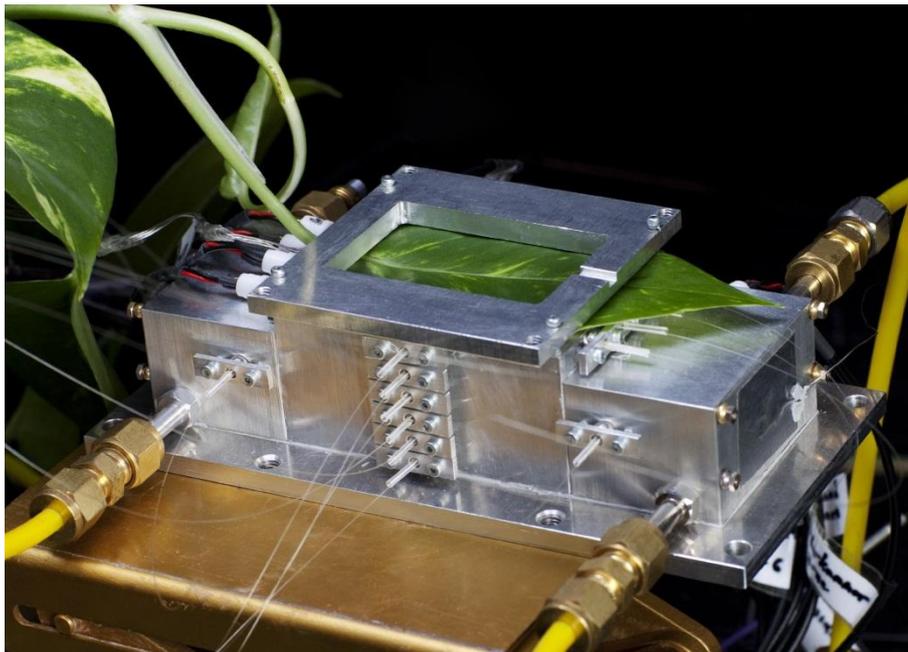


Abbildung 4.2: Detailsicht aus dem experimentellen Aufbau. Auf dem zentralen Modul der Messkammer ist ein Pflanzenblatt durch einen breiten Rahmen fixiert. Darunter befinden sich 6 glasfasergekoppelte GRIN-Linsen für die vertikal aufgelöste Messung in der Grenzschicht. Rechts und links des Blatts befinden sich die Messkammern für die ein- bzw. ausströmende Luft.

4.1 Validierung des Messsystems anhand eines Phantoms

4.1.1 Einfaches befeuchten des Phantoms

Um das aufgebaute Messsystem unter vereinfachten Bedingungen zu testen, wurde ein Papierblatt als Wasseremittierende Oberfläche verwendet. Die Transpirationsrate⁵ wurde während dreimaliger Zugabe und Verdunstung von Wasser gemessen.

Ein handelsübliches Papierblatt mit Kantenmaßen 67 mm x 86 mm und einer Dichte von 80 g/m² wurde auf der Messzelle gehalten. Entlang der Kanten der Zelle wurde mit *Terostat* abgedichtet. Die Messzelle wurde mit getrockneter Luft gespült (vgl. 3.2.4), der Massenfluss mit einem Flussregler der Firma *Tylan* eingestellt und konstant gehalten. Nach etwa 10 Minuten Spülen mit trockener Luft wurden 1,5 ml Wasser auf das Papier gebracht. Nach Ende des Trocknungsvorgangs wurden 0,1 ml Wasser aufgebracht und kurz darauf erneut 5 ml Wasser.

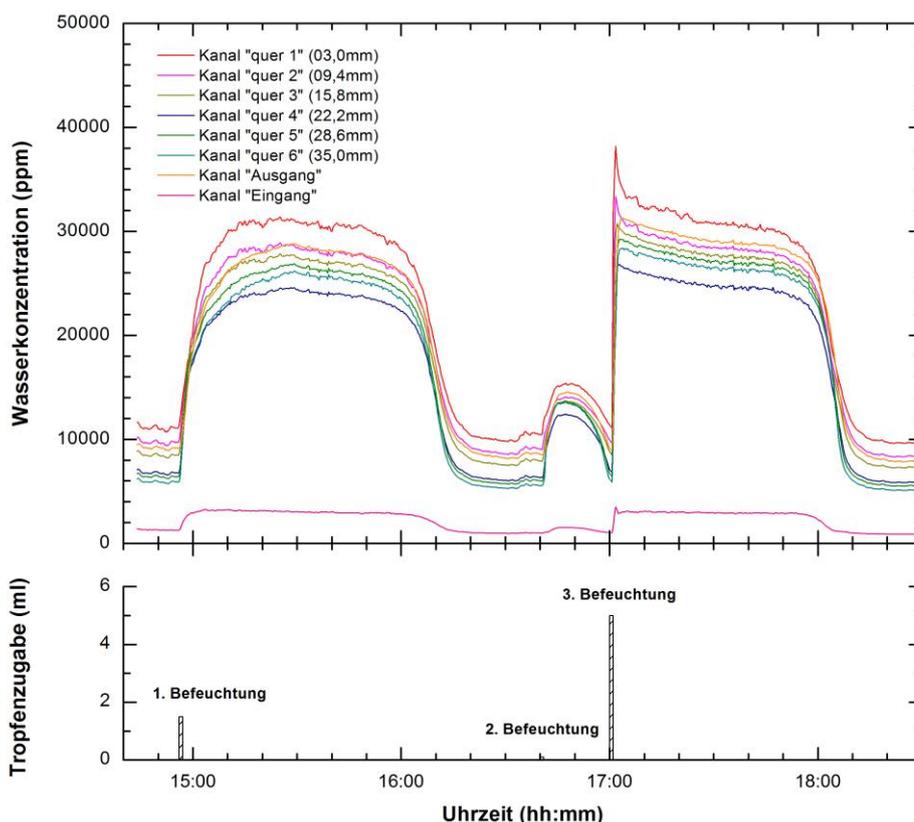


Abbildung 4.3: Gesamter Messverlauf bis zur vollständigen Trocknung nach der letzten Tropfenzugabe. Oben sind die absoluten Wasserkonzentrationen entlang der einzelnen Messkanäle dargestellt. Unten ist die zu der jeweiligen Uhrzeit zugegebene Wassermenge aufgetragen.

⁵ Der streng genommen anders reservierte Terminus Transpiration wird in diesem Zusammenhang für Wasserverdunstung aus einem Papierblatt verwendet, um die bezweckte Analogie zu Pflanzenblättern zu unterstreichen.

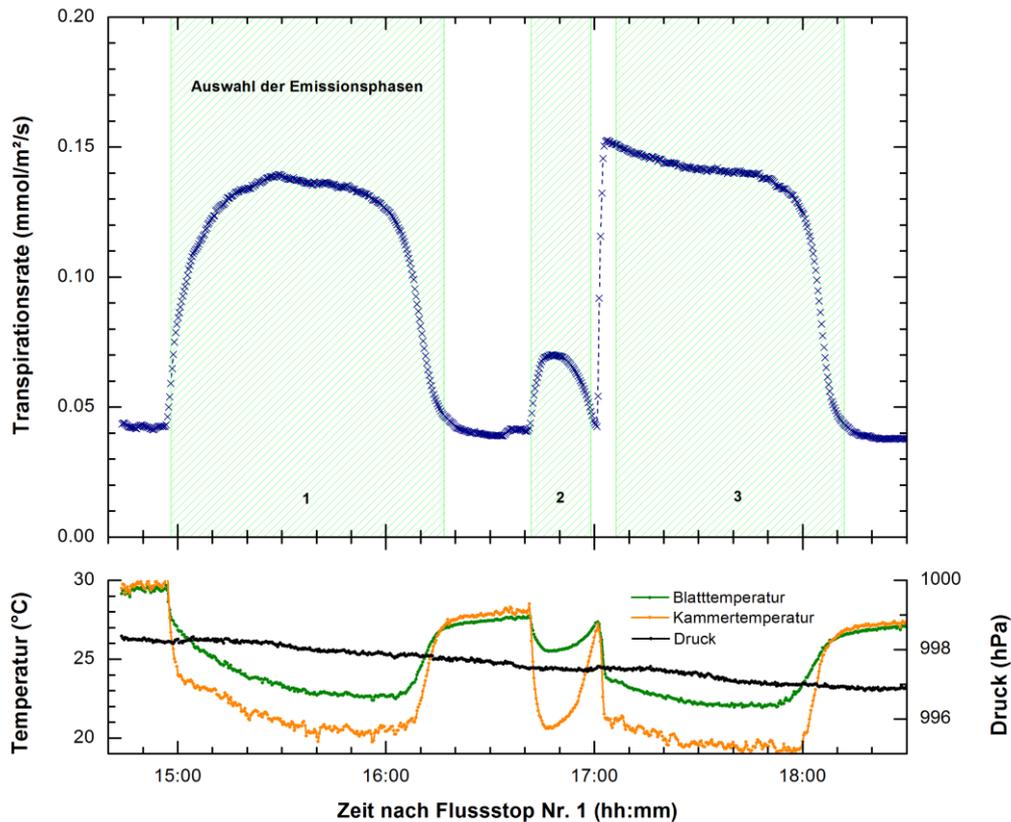


Abbildung 4.4: Transpirationsrate des Papierblatts während wiederholter Befeuchtung und anschließenden Trocknung. Grün schraffiert und nummeriert sind die Daten, die in der Auswertung der Grenzschichtleitfähigkeit herangezogen wurden. Unten sind Temperaturverläufe und der Druckverlauf in der Messkammer aufgetragen.

Eine Übersicht der Wasserkonzentrationen während des Messverlaufs bis zur vollständigen Trocknung nach der letzten Wasserzugabe gibt Abbildung 4.3. Daraus ließen sich gemäß 3.4.1 die in Abbildung 4.4 gezeigten Transpirationsraten berechnen.

Die in den Einzelkanälen gemessenen Wasserkonzentrationen entsprechen den Erwartungen. Die Konzentration nimmt mit Blattnähe zu, was auf die Diffusion feuchter Umgebungsluft durch das Papierblatt und deren Abtransport im laminaren Luftstrom zurückzuführen ist. Befeuchten des Papiers führt zu einer deutlichen Erhöhung der gemessenen Wasserkonzentrationen und gleichzeitiger Verdunstungskühlung. Auffällig ist, dass ein Teil des Wassers in die Eingangskammer dringt.

Da das Papier während der Messungen trocknete, kann keine Blattleitfähigkeit, analog zu stomatären Leitfähigkeit, berechnet werden, da die Annahme gesättigt Feuchter Luft im Papier nicht gemacht werden kann. Das Verhalten in Relation zur Grenzschichtleitfähigkeit ist zu unregelmäßig um interpretiert zu werden. Für die Bereiche mit geringer Transpiration konnte die Grenzschichtdicke nicht mehr zuverlässig ermittelt werden, da diese vermutlich kleiner wurde, als der Abstand des zweiten Messkanals vom Blatt aus gezählt.

4.1.2 Flussänderungen an Phantom mit Wasserreservoir

Im Gegensatz zu einem Pflanzenblatt mit dem Erdboden als Wasserreservoir, kann das Papierphantom direkt mit einem Reservoir verbunden werden. Nur die Leitfähigkeiten des Papiers und der Grenzschicht sind somit für den Wasserfluss durch das System relevant. Sämtliche Leitfähigkeiten des Systems können simultan gemessen werden. Anhand des Phantoms sollten die in vorigen Experimenten (vgl. [7,32,80]) verwendeten Volumenflüsse von rund 1000 ml/min hinsichtlich Ihrer Verwendbarkeit mit diesem Messaufbau validiert werden.

Hierzu wurde ein ausreichend aufnahmefähiges Wasserreservoir aus saugfähigem Material in direkten Kontakt zur Papieroberseite angebracht. Unter der Annahme gesättigter Luftfeuchte in den Papierporen an der Blattunterseite, konnte der Teil der Papierleitfähigkeit berechnet werden, der gemäß 2.3 der stomatären Leitfähigkeit entspricht. Die Transpiration des Phantoms wurde bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten trockener Luft untersucht. Der Gasfluss wurde durch Einstellen der Flussregler stufenweise geändert.

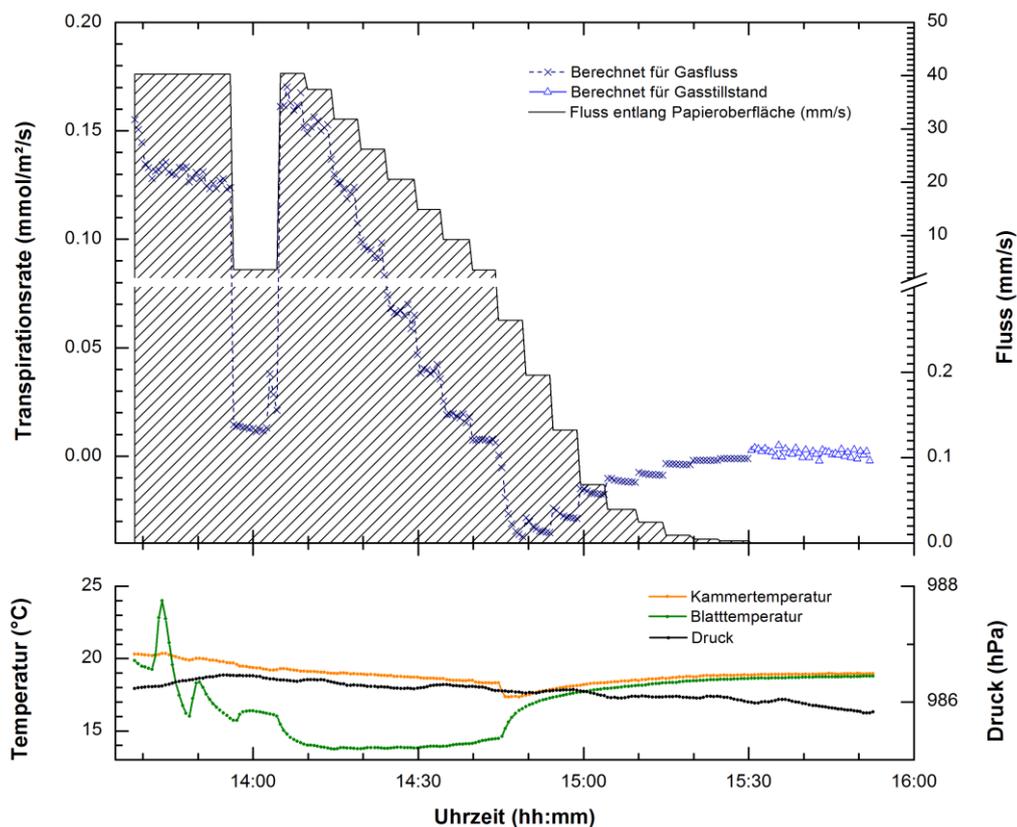


Abbildung 4.5: Die gemessene Transpirationsrate einer konstant feuchten Papieroberfläche für unterschiedliche Anströmgeschwindigkeiten zwischen 0 mm/s und 32,4 mm/s. Unten sind Temperaturen und Druck aufgetragen.

Einen Überblick der Transpirationsrate nach anfänglicher Füllung des Wasserreservoirs gibt Abbildung 4.5. Darin erkennt man die unmittelbare Reaktion der wie zuvor berechneten Transpirationsrate auf die Änderungen der Anströmgeschwindigkeit. Die Transpiration nahm zunächst proportional zum Fluss ab bzw. zu. Jedoch nur bis zu einem Fluss von 0,26 mm/s.

Unter dem nächstkleineren Fluss von 0,2 mm/s nimmt die Transpiration wieder zu und ist zu noch kleineren Flüssen hin scheinbar antiproportional zu diesen. Für die Zeit des Luftstillstands in der Messkammer wurde die Transpirationsrate wie in 3.4.1 beschrieben berechnet. Die im unteren Teil der Abbildung gezeigten Temperaturverläufe erklären sich in den ersten 15 min des Experiments mit dem Füllen des Wasserreservoirs, in der restlichen Zeit mit Transpirationskühlung und den kleinen Schwankungen der Raumtemperatur und der Temperaturschwankung der anströmenden Luft. Der Druck schwankt vernachlässigbar in einem Bereich von weniger als 1 hPa.

Entspricht das Grenzschichtprofil, also die Wasserkonzentration gegen die Entfernung vom Blatt aufgetragen, der in 2.3.3 vorgestellten Form, ist das ein Hinweis auf eine laminare, diffusionsdominierte Strömung. In Abbildung 4.6 entsprechen alle Profile für Flüsse schneller als 3,0 mm/s den Erwartungen. Das Profil für den Fluss von 3,0 mm/s und die kleineren Flüsse entsprechen zunehmend weniger dem erwarteten Konzentrationsverlauf.

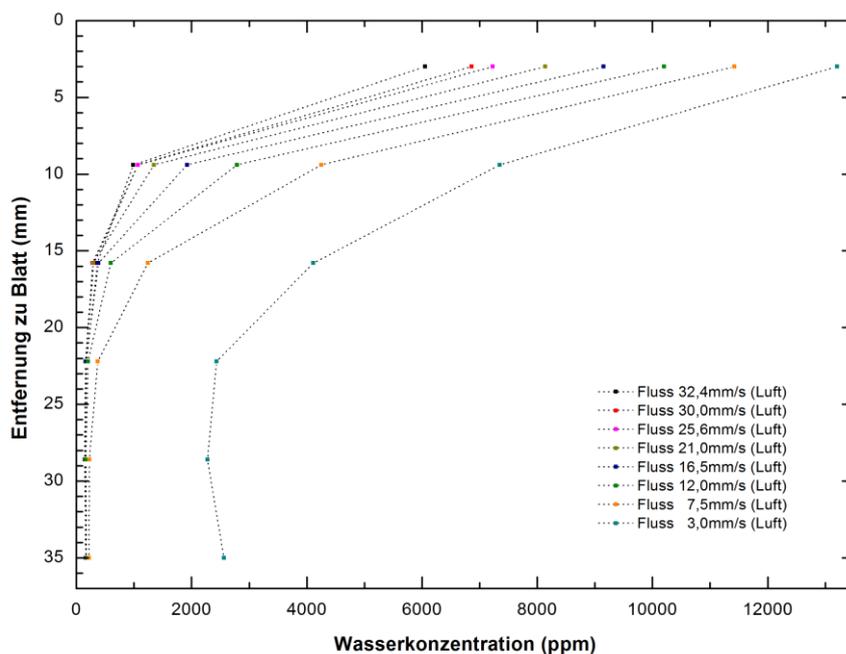


Abbildung 4.6: Grenzschichtprofile unter einem Papierblatt während der Anströmung trockener Luft mit verschiedenen Fließgeschwindigkeiten von mindestens 3,0 mm/s.

Diese Beobachtung bestätigte sich beim Blick auf Wasserkonzentrationen im zeitlichen Verlauf. Aus Abbildung 4.7 ist unmittelbar ersichtlich, dass sich die Konzentrationen während eines konstant eingestellten Flusses wenig änderten. Offenbar stellte sich ein stabiles Gleichgewicht in dem System ein. Bei Flüssen zwischen 12,0 mm/s und 30,0 mm/s schwankte die Wasserkonzentration um weniger als 2 % innerhalb der 300 s langen Zeitintervalle mit konstantem Fluss. Für Flüsse von 12,0 mm/s oder weniger war das System jedoch dynamischer. Die gemessenen Konzentrationen zeigten für 3,0 mm/s so Schwankungen von 780 ppm,

entsprechend 6 %, in einem Zeitintervall von 300 s. Die Messungen eignete sich nicht mehr gut für eine Anpassung des Grenzschichtprofils. Die minimale Flussgeschwindigkeit für eine wünschenswerte Genauigkeit liegt also zwischen 3,0 mm/s und 7,5 mm/s. Eine Abschätzung der maximalen Flussgeschwindigkeit für sinnvolle Grenzschichtmessungen ist durch die Bauart der Messzelle gegeben, denn die Position der vertikal zum Blatt angeordneten Messkanäle ist auf die Flussgeschwindigkeit der früheren Messreihen ausgelegt. Mindestens zwei Messkanäle sollten außerhalb der Grenzschicht liegen, um eine rudimentäre lineare Anpassung vornehmen zu können. Der zweitdichteste Messkanal befindet sich 9,4 mm von der emittierenden Oberfläche entfernt. Sobald die Grenzschichtdicke 10 mm unterschreitet sind die linearen Anpassungen daher mit einer dominierenden Unsicherheit belastet. Wenn man eine Abschätzung auf Grundlage des experimentellen Verlaufs der ermittelten Grenzschichtdicke macht (vgl. Abbildung 4.8), stellt man fest, dass die Grenzschicht ab einem Fluss von mehr als 25,6 mm/s nicht mehr dünner wird und bei 10,5 mm stagniert. Dies könnte ein Artefakt der begrenzten Kanalanzahl sein. Um eine korrekte Abschätzung sicherzustellen, sollte der Fluss auf nicht mehr als 21,0 mm/s, der ersten Wert unterhalb dieser Stagnationsgrenze, geregelt werden.

Zusammenfassend folgt aus diesen Betrachtungen, dass für möglichst präzise Messungen der Grenzschichteigenschaften, wie Dicke, Konzentrationsprofil und Leitfähigkeit, Flüsse zwischen mindestens 3,0 mm/s und 7,5 mm/s und maximal 21,0 mm/s bis 25,6 mm/s notwendig sind. Der in vorigen Messungen verwendete Volumenfluss von rund 1000 ml/min, entsprechend 8,44 mm/s in dieser Messapparatur, erfüllt diese Kriterien.

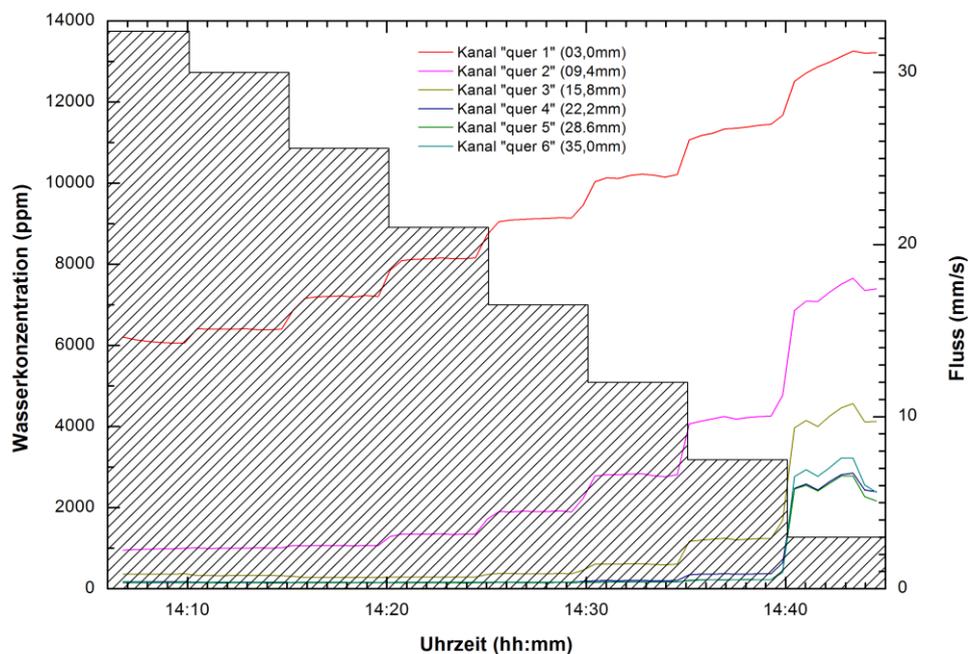


Abbildung 4.7: Wasserkonzentration einzelner Messkanäle in verschiedenen Abständen zum wasseremittierenden Papierblatt im zeitlichen Verlauf. Als Balkendiagramm ist die stufenweise reduzierte Anströmgeschwindigkeit dargestellt, wobei nur der Ausschnitt der Messung gewählt wurde.

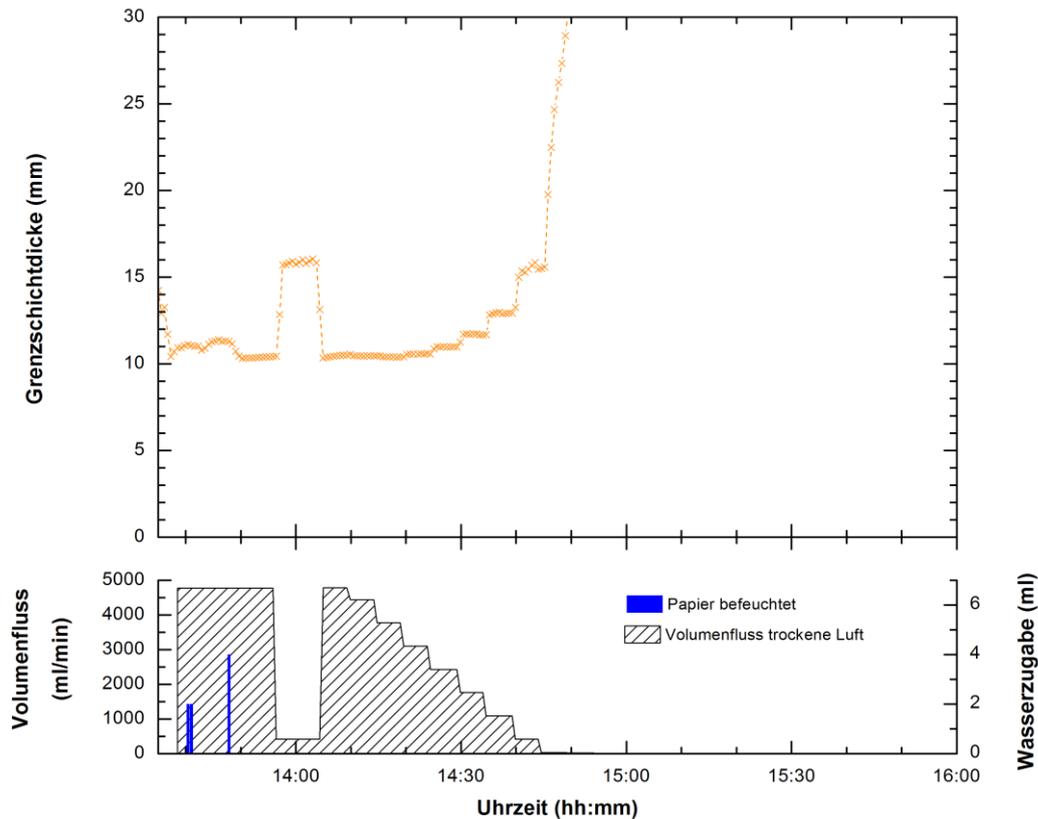


Abbildung 4.8: Grenzsichtdicke unter dem Papierblatt im zeitlichen Verlauf, unter verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten trockener Luft. Unten ist die Transpirationsrate des Blatts aufgetragen. Die Grenzsichtdicke kann nur für bestimmte Fussgeschwindigkeiten sinnvoll ermittelt werden. Die Stagnation der Grenzsichtdicke bei großen Flüssen, zu Beginn des Messzeitraums, und ihr Wachsen über sinnvolle Schranken bei sehr kleinen Flüssen, gegen Ende der Messung, sind Artefakte der Optimierung der Zelle auf Flussgeschwindigkeit von rund 8,5 mm/s.

Für die Berechnung der Leitfähigkeiten des Papierphantoms wurde der Zeitraum ab der vollständigen Füllung des Wasserreservoirs bis zum Unterschreiten eines Flusses von 3,0 mm/s ausgewertet (vgl. Abbildung 4.9).

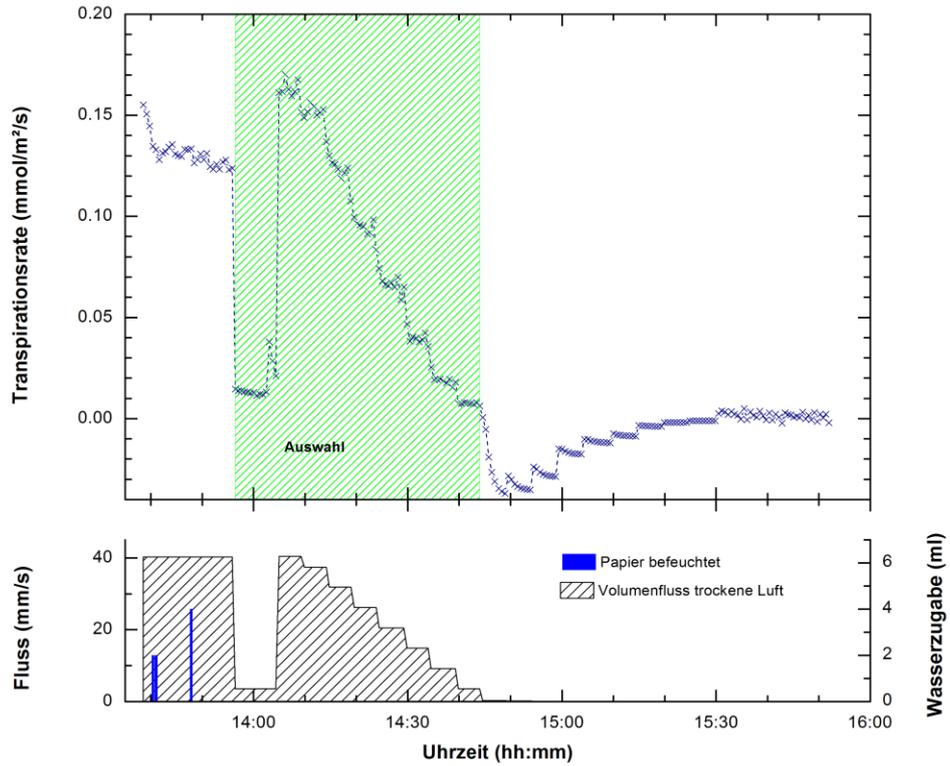


Abbildung 4.9: Der dargestellte Zeitraum wurde für die Auswertung der Messdaten als sinnvoll erachtet. Oben ist die Transpirationsrate des Papierblatts gezeigt, unten der Fluss und die anfängliche Wasserzugabe.

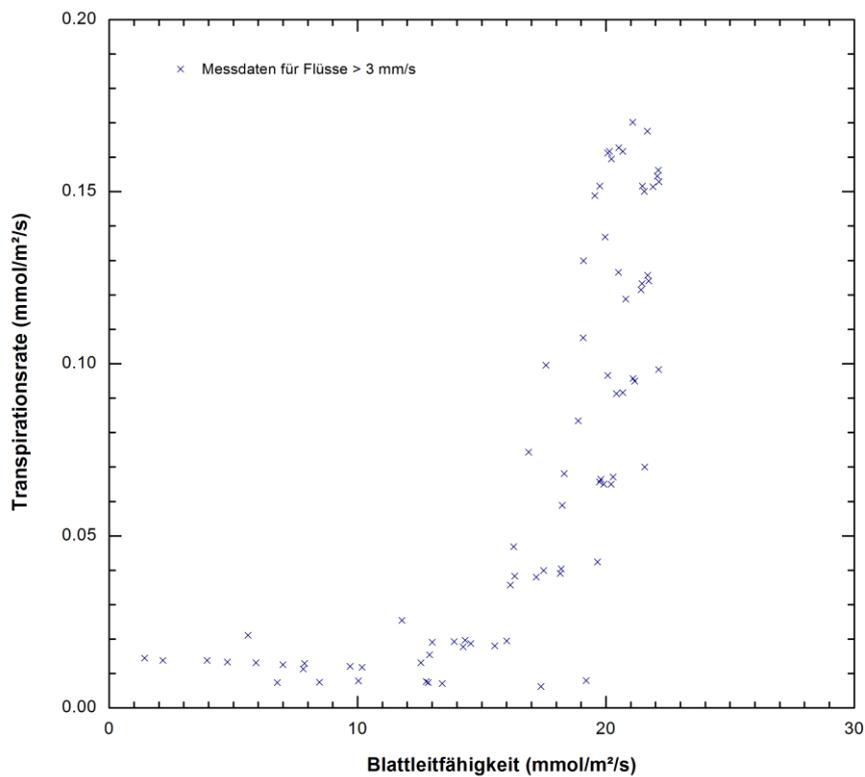


Abbildung 4.10: Transpirationsrate des Papierblatts aufgetragen gegen die Blattleitfähigkeit für den ausgewählten Auswertzeitraum.

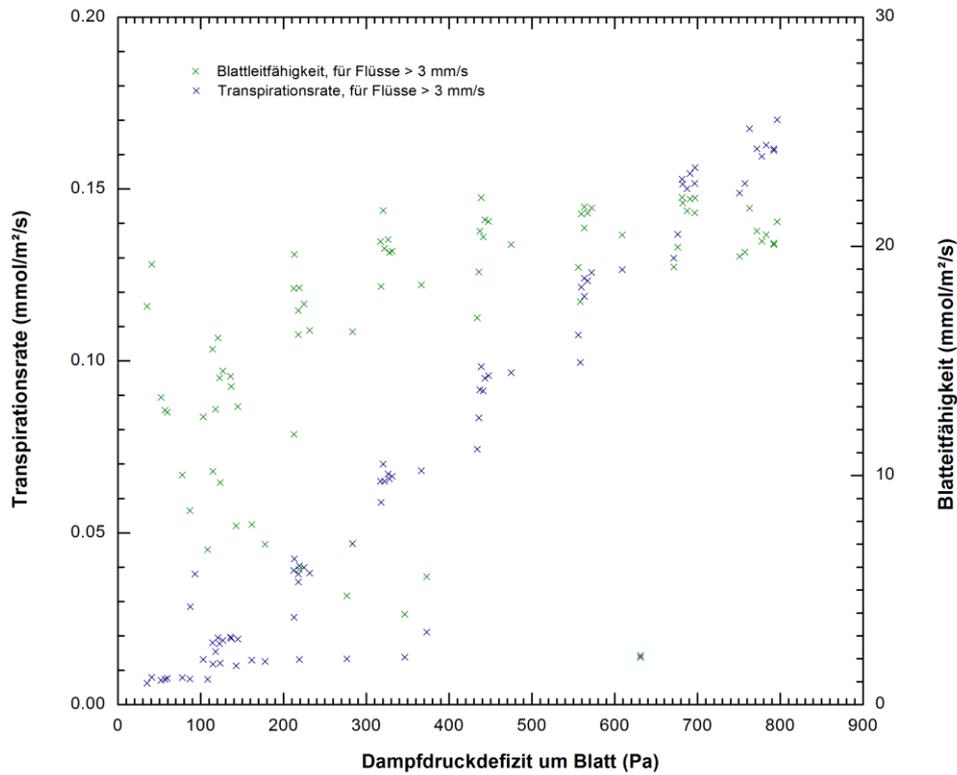


Abbildung 4.11: Transpirationsrate des Papierblatts und seine Leitfähigkeit aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite für den ausgewählten Auswertzeitraum.

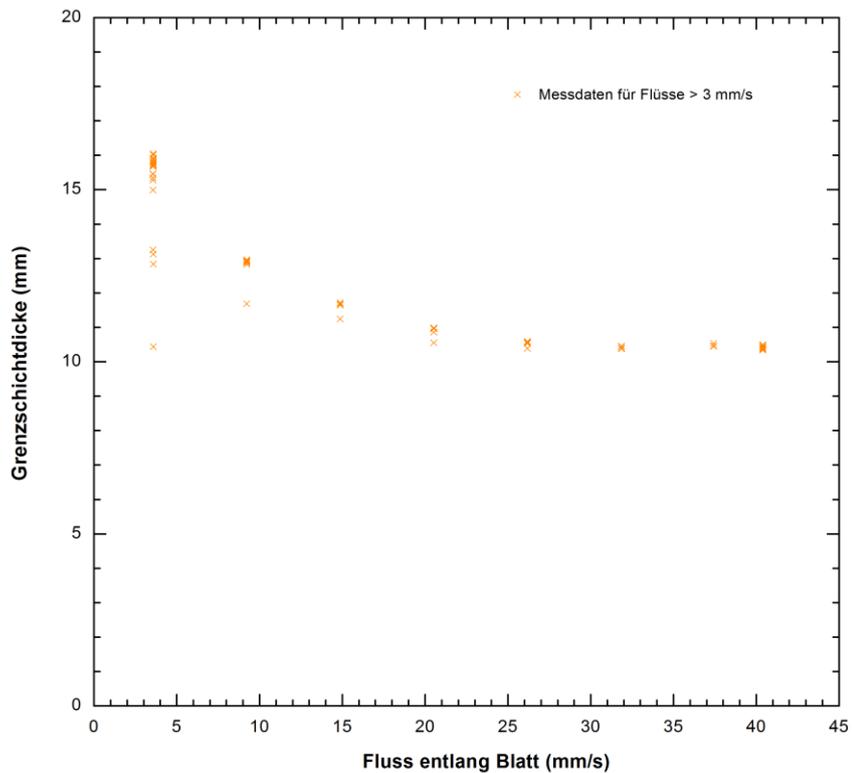


Abbildung 4.12: Dicke der laminaren Grenzschicht unter einem wasseremittierenden Papierblatt bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten trockener Luft.

Wie aus Abbildung 4.10 hervorgeht, ist die Transpiration null, bis zu einer Leitfähigkeit von ca. $15 \frac{\text{mmol}}{\text{m}^2\text{s}}$, wonach ein steiler Anstieg erfolgt. Stetig verhält sich die Transpirationsrate in Bezug auf das Dampfdruckdefizit um das Papierblatt (Abbildung 4.11). Die Leitfähigkeit steigt im Bereich bis ca. 100 Pa steil an, um dann relativ konstant bei ca. $20 \frac{\text{mmol}}{\text{m}^2\text{s}}$ zu bleiben.

Die Grenzschichtdicke weist gemäß Erwartung und zuvor beschriebenen Messerfahrungen signifikante Ungenauigkeiten auf. Dennoch wurde der erwartete Trend reproduziert, dass die Grenzschichtdicke mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt. Die Zunahme der Transpirationsrate mit dem Fluss wirkt wiederum grenzschichtvergrößernd. Doch offenbar überwiegt der erstgenannte Effekt. Für Flüsse $<3 \text{ mm/s}$ ist die Dicke vergleichsweise breit verteilt. Diese können mit der generellen Ungenauigkeit der Methode erklärt werden, oder mit nicht optimalen Strömungsverhältnissen in der Messkammer bei besonders niedrigen Flüssen.

Bei Messungen von Blättern im Windkanal durch *Wunderle* unterschritt die Grenzschichtdicke extrapoliert erst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1100 mm/s eine Dicke von 3 mm [53]. Die entsprechend starke Vermutung, dass auch in den konstruierten Blattmesskammern die Messkanäle in 3 mm Abstand zur Blattoberfläche bei einem Standardfluss von 8,44 mm/s (als Volumenfluss 1000 ml/min) deutlich innerhalb der blattdominierten Grenzschicht lagen, und nicht im umgebungsdominierten Außenbereich, konnte anhand dieser Messung gezeigt werden. Die Platzierung der Messkanäle für die horizontal aufgelöste Messung 3 mm unter einem Pflanzenblatt wurde somit validiert. Auch die Aussagekraft früherer Blattmessungen innerhalb der Arbeitsgruppe konnte somit bestätigt werden [7].

Mithilfe der Grenzschichtdicke wurde die Grenzschichtleitfähigkeit ausgewertet (Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14). Die Transpirationsrate steigt linear mit der Grenzschichtleitfähigkeit und sinkt linear mit dem Dampfdruckdefizit. Gegen das Dampfdruckdefizit aufgetragen sinkt auch die Grenzschichtleitfähigkeit linear, bis sie bei etwa 1300 Pa null erreicht.

Nach Abschluss der Validierungsmessungen an einem Papierphantom lässt sich sagen, dass der Versuchsaufbau optimal mit den in vorigen Aufbauten verwendeten Anströmgeschwindigkeiten funktioniert und den direkten Vergleich mit älteren Messergebnissen erlaubt. In diesem Bereich lässt sich die Grenzschichtdicke abschätzen und somit die Wasserkonzentration direkt am Ende der Grenzschicht bestimmen. Im Gegensatz zu anderen Verfahren der Leitfähigkeitsbestimmung liefert diese Methode eine deutliche Steigerung der Genauigkeit.

Im Vergleich zu den Messungen der Grenzschichtdicke von *Wunderle*, bei Flussgeschwindigkeiten zwischen 100 mm/s und 900 mm/s in einem Windkanal, ist ein starker Anstieg zu den sehr langsamen Geschwindigkeiten zu vermerken [53].

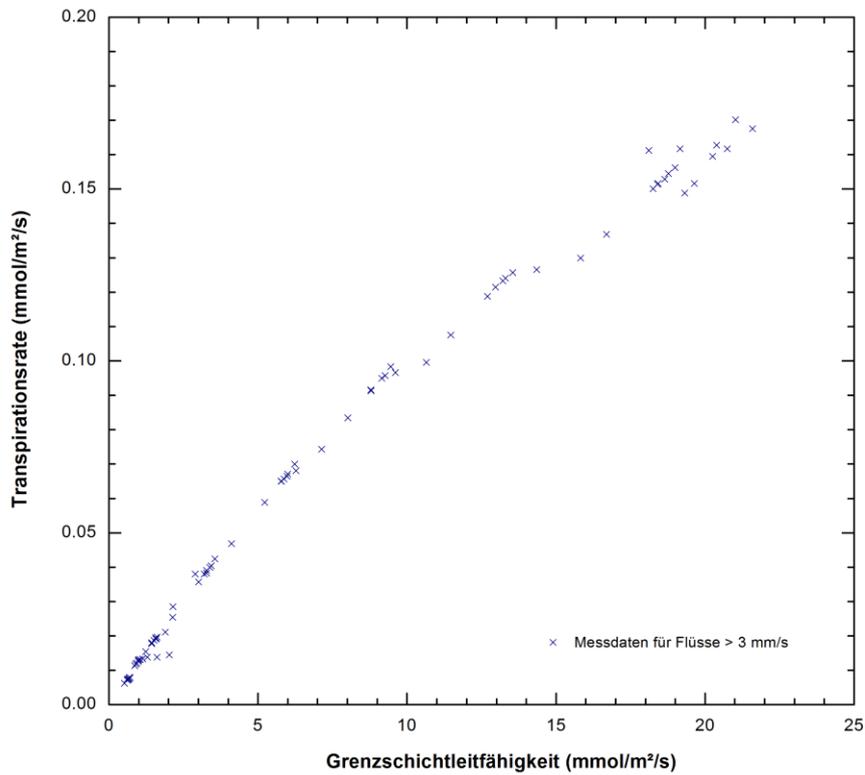


Abbildung 4.13: Transpirationsrate gegen die Leitfähigkeit der laminaren Grenzschicht zwischen Papierblatt und Messkammeratmosphäre.

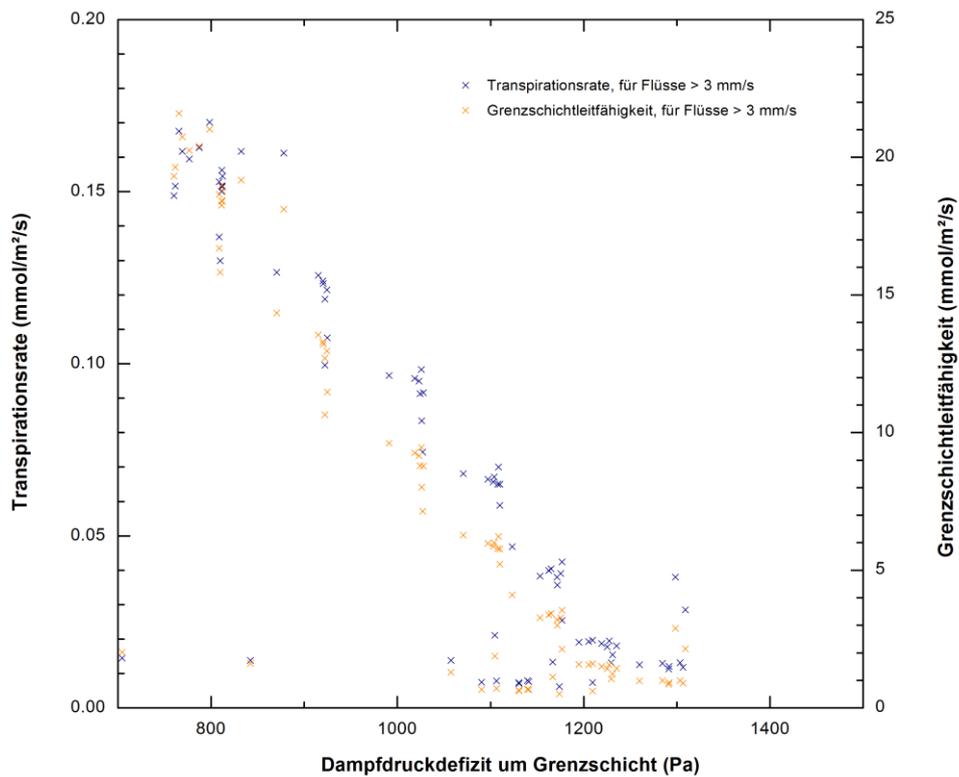


Abbildung 4.14: Transpirationsrate und Leitfähigkeit der laminaren Grenzschicht zwischen Papierblatt und Messkammeratmosphäre, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um letztgenannten Parameter.

4.2 Validierung der Messung am lebenden Pflanzenblatt

Der Validierung des Messsystems an einem lebenden Pflanzenblatt soll ein einfacher Aufbau dienen, bei dem ein Blatt zunächst im Dunkeln auf der Messkammer liegt, dann beleuchtet wird, bei ansonsten unveränderten Umweltbedingungen. Damit lassen sich die Zeitauflösung und Stetigkeit der Messwerte überprüfen, sowie die Folgen der Temperaturänderung am Blatt auf die berechnete Luftfeuchte in den Stomata.

Als Versuchspflanze diente bei dieser, wie bei allen folgenden Pflanzenblattmessungen, eine aufgezoogene Pflanze der in 3.5 beschriebenen Art *Epipremnum aureum*. Ein an der Sprossachse belassenes Blatt wurde auf die Messkammer aufgebracht und mit *Terostat* zum Metallrahmen hin abgedichtet (zur Halterung siehe 3.5.1). Während der Messung wurde die in 3.5.2 beschriebene Lichtquelle zugeschaltet. Das Licht traf dabei auf die komplette Messpflanze samt Messblatt. Tabelle 1 enthält die standardmäßig erfassten Umweltbedingungen.

Parameter	Wert	Bemerkung
Pflanze	<i>Epipremnum aureum</i>	Intern <i>B1</i> bezeichnet.
Blatt	100 mm lang, 75 mm breit	Intern Blatt <i>A</i> bezeichnet.
Bodenfeuchte	1 Tag vor Messbeginn bewässert	
Tageszeit	14:50 Uhr bis 16:00 Uhr	Simulierter Tag von 6:00 Uhr bis 19:00 Uhr.
Labortemperatur	28,3 °C	Zu Messbeginn.
Laborfeuchte	36,4 %rF	Zu Messbeginn.
Labordruck	996 hPa	Zu Messbeginn.
Spülgas	Getrocknete Luft	Adsorptionstrockner.
Spülgaskonzentration	Ca. 200 ppm Wasser.	
Spülgasfluss	30.4 ml/min.	
Beleuchtung	Streulicht durch Raumbelichtung. Dann 3x1er LED-Lampe über Messblatt, 2x5er LED-Lampe über Pflanze.	

Tabelle 1: Übersicht der standardmäßig aufgezeichneten Umweltbedingungen während der Validierungsmessung mit Pflanzenblatt.

Abbildung 4.15 zeigt den gesamten zeitlichen Verlauf der Messung. Die Erhöhung der gemessenen Wasserkonzentrationen entlang der Einzelkanäle entspricht der gesteigerten Blatttranspiration in Reaktion auf den Lichtimpuls um 15:00 Uhr. Die Stomata öffneten sich (vgl. [152]), wobei die Verzögerung in der zuvor von *Hunsmann* gemessenen Größenordnung für die Pflanzenart *Epipremnum aureum* lag [7]. Die erhöhte Wasserkonzentration in der Eingangsmesskammer nach Einsetzen der Wasseremission vom Blatt, ist ein Indiz für die nicht perfekt laminare Strömung durch die Kammer. Im Vergleich zur Messung an einem Papierblatt ist die Wasserkonzentration in der Hauptmesskammer zu Zeiten vernachlässigbarer Transpiration einheitlicher, was auf eine geringere Gasdurchlässigkeit des Pflanzenblatts schließen lässt. Die gemessene Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit ist in Übereinstimmung mit vorigen Messungen innerhalb der Arbeitsgruppe [7,53] und Messungen anderer Arbeitsgruppen, mit anderen Messtechniken [4].

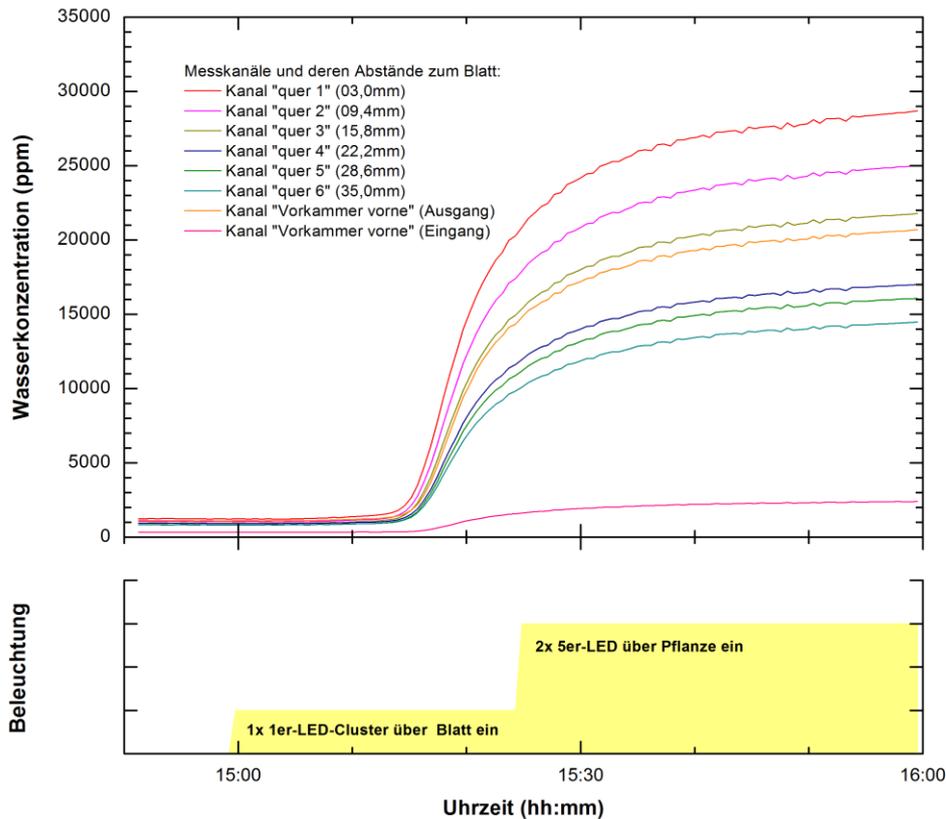


Abbildung 4.15: Gesamter Verlauf der Messung. Die Erhöhung der Luftfeuchte entlang der Einzelkanäle spiegelt das Einsetzen der Blatttranspiration als Reaktion auf den Lichtimpuls wieder.

4.2.1 Proportionalität der Wasserkonzentration eines Einzelmesskanals

Sind die Konzentrationen entlang der Messkanäle der Hauptmesskammer proportional zur Ausgangswasserkonzentration heißt das, man kann von den Messwerten der Einzelkanäle auf die gesamte Wasserabgabe des Pflanzenblattes schließen. Zur Validierung sollen diese Messgrößen gegeneinander aufgetragen werden (vgl. Abbildung 4.16).

Die bei allen Kanälen auffällige Änderung der Steigung bei rund 3000 ppm erklärt sich aus der schnellen Änderung der Transpirationsrate, denn die endliche Zeit, mit der dieser Impuls von der Hauptkammer zur Ausgangskammer wandert, übersetzt sich in ein anderes Verhältnis der gemessenen Konzentrationen. Eine Erhöhung und Absenkung der Wasserkonzentration innerhalb derselben Messung würde zu einer Hysterese der Proportionalitätskurve führen.

Ein sehr geringer Unterschied war zwischen den zuvor genannten Abweichungen der Proportionalitätskurve der jeweiligen vertikal angeordneten Einzelkanäle zu melden. Der folgende Effekt wurde erwartet, erwies sich jedoch offenbar als klein. Vom Blatt emittiertes Wasser wurde zunächst in dem blattnächsten Messkanal detektiert, der sich innerhalb der Grenzschicht befand. Aufgrund der langsamen, laminaren Strömung am Blatt und der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit in blattfernere, schnellere Luftschichten, wurde die Wassermenge nur langsam zum Messkanal in der Ausgangskammer transportiert. Langsam bezieht sich dabei auf den Fluss in der Mitte der Hauptmesskammer. Läge dieser Gangunterschied in einer relevanten

Größenordnung, wäre er in dem gesuchten Unterschied der Proportionalitätskurven manifestiert, sofern an einem dynamischen System gemessen wurde. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Proportionalitätskurven wurde in nachfolgenden Messungen das in 3.4.1 beschriebene Verfahren zur rechnerischen Eliminierung des Zeitversatzes des Konzentrationssignals angewendet.

Der Zusammenhang der Wasserkonzentrationen in der Hauptmesskammer und der Ausgangskammer war in hinreichendem Maß linear. Dies validiert die bereits durch *Friedel* in seiner Diplomarbeit präsentierten Ergebnisse zu der Transpiration einzelnen Blattregionen, welche auf der naheliegenden Annahme basierten, dass die direkt unter dem Blatt gemessene Konzentration auf den Anteil der Blattfläche zur Gesamttranspiration schließen lässt [32]. Die früheren Arbeiten von *Hunsmann* basierten ebenfalls auf dieser Annahme [7].

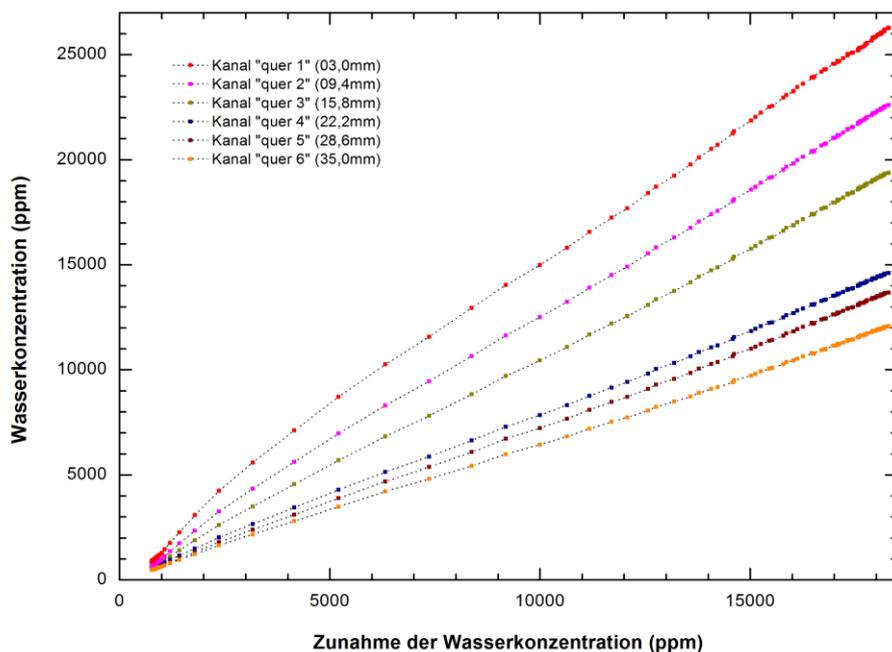


Abbildung 4.16: Darstellung zur Proportionalität von in der Hauptmesskammer gemessenen Wasserkonzentrationen und jenen in der Ausgangskammer gemessenen.

4.2.2 Bestimmung der Leitfähigkeiten von Stomata und Grenzschicht

Für die Berechnung der Leitfähigkeiten wurde die Wasserkonzentration im Blatt, in den Hohlräumen hinter den Stomata, an der Blattunterseite und am atmosphärenseitigen Ende der Grenzschicht bestimmt. Die Konzentrationen sind in Abbildung 4.17 dargestellt, das Verfahren war beispielhaft für alle folgenden Auswertungen. Die sich aus der Sättigungsfeuchte bei gegebener Blatttemperatur und Umgebungsdruck ergebende Wasserkonzentration in den Stomata erhöht sich quasi sofort mit der Beleuchtung. Durch Transpirationskühlung sinkt sie wieder auf ihren ursprünglichen Wert. Dagegen erhöht sich mit einsetzender Transpiration die

Wasserkonzentration an der Blattunterseite und, in geringerem Maße, die Wasserkonzentration am Ende der Grenzschicht.

Nun wurden die Transpirationsrate und die Leitfähigkeit der Stomata bzw. Grenzschicht gemäß 3.4 berechnet. Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit sind in der in Abbildung 4.18 aufgetragen. Um die komplexen Mechanismen der Stomatareaktion mit Theorien und anderen Messungen vergleichen zu können wurden für diese Messung beispielhaft, für folgende Messungen standardmäßig, die folgenden Darstellungen gewählt:

- Transpirationsrate, aufgetragen gegen die stomatäre Leitfähigkeit (Abbildung 4.18)
- Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit, aufgetragen gegen die Dampfdruckdifferenz um die Blattunterseite (Abbildung 4.19)
- Transpirationsrate, aufgetragen gegen die Grenzschichtleitfähigkeit (Abbildung 4.21)
- Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit, aufgetragen gegen die Dampfdruckdifferenz um die Grenzschicht (Abbildung 4.22).

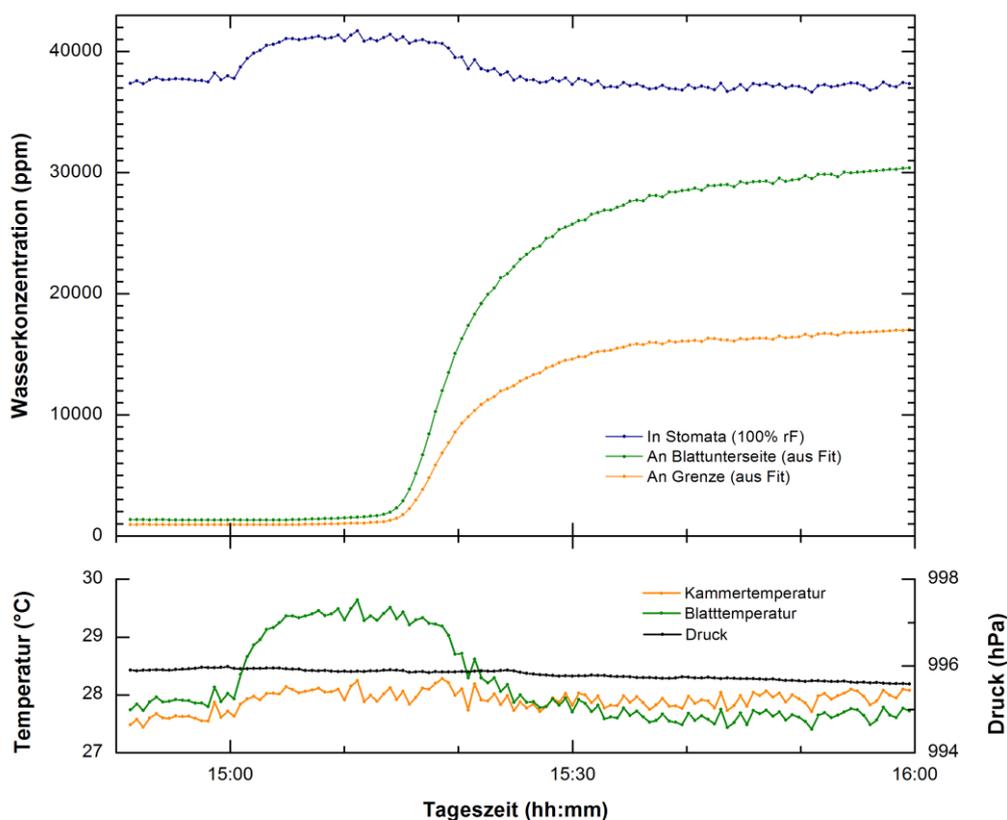


Abbildung 4.17: Wasserkonzentrationen an Stellen unter dem Pflanzenblatt, die für die Berechnung der stomatären Leitfähigkeit und Grenzschichtleitfähigkeit relevant sind. Unten sind der Druck, die Temperatur am Blatt und in der Kammer dargestellt.

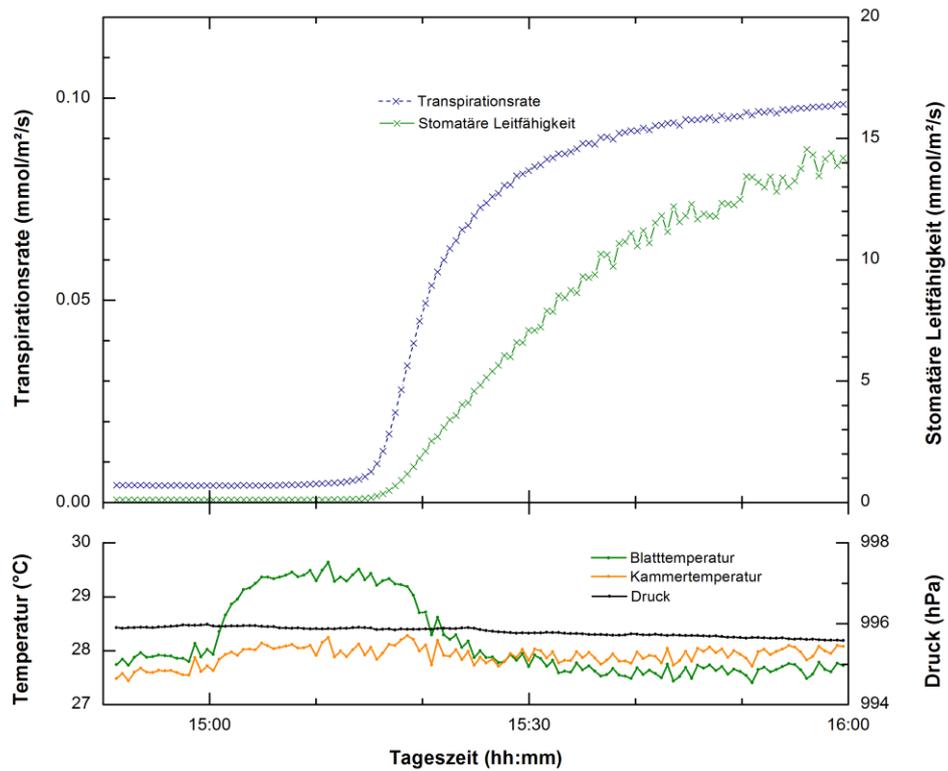


Abbildung 4.18: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit eines Pflanzenblatts unter Anströmung trockener Luft. Um 15:00 Uhr setzt ein fortwährender Lichtstimulus ein. Unten ist der Druck, sowie die Temperatur am Blatt und in der Blattkammer aufgetragen.

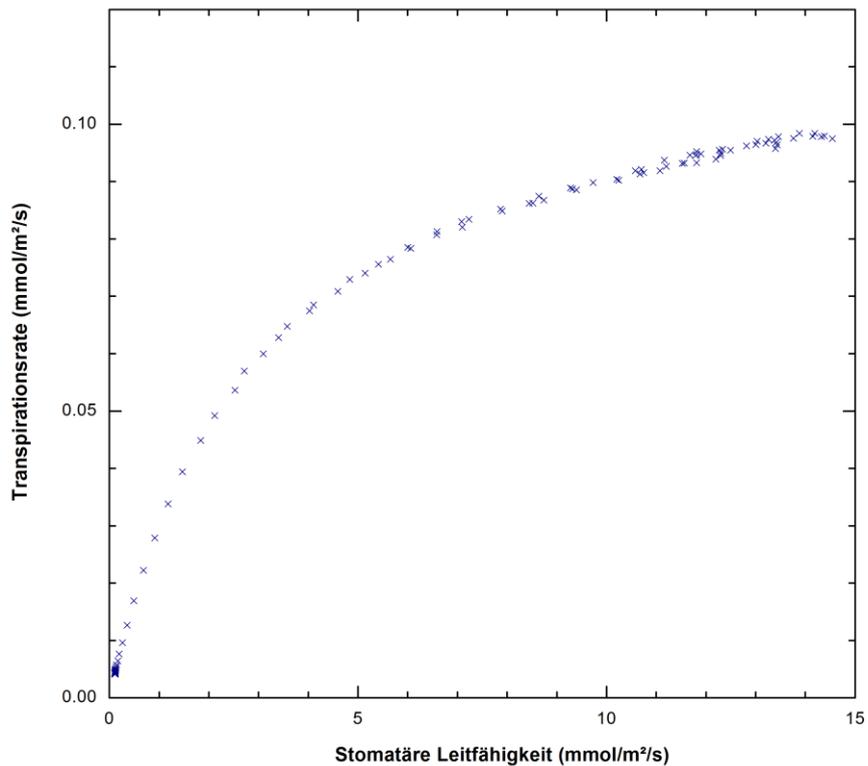


Abbildung 4.19: Transpirationsrate des Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die stomatäre Leitfähigkeit.

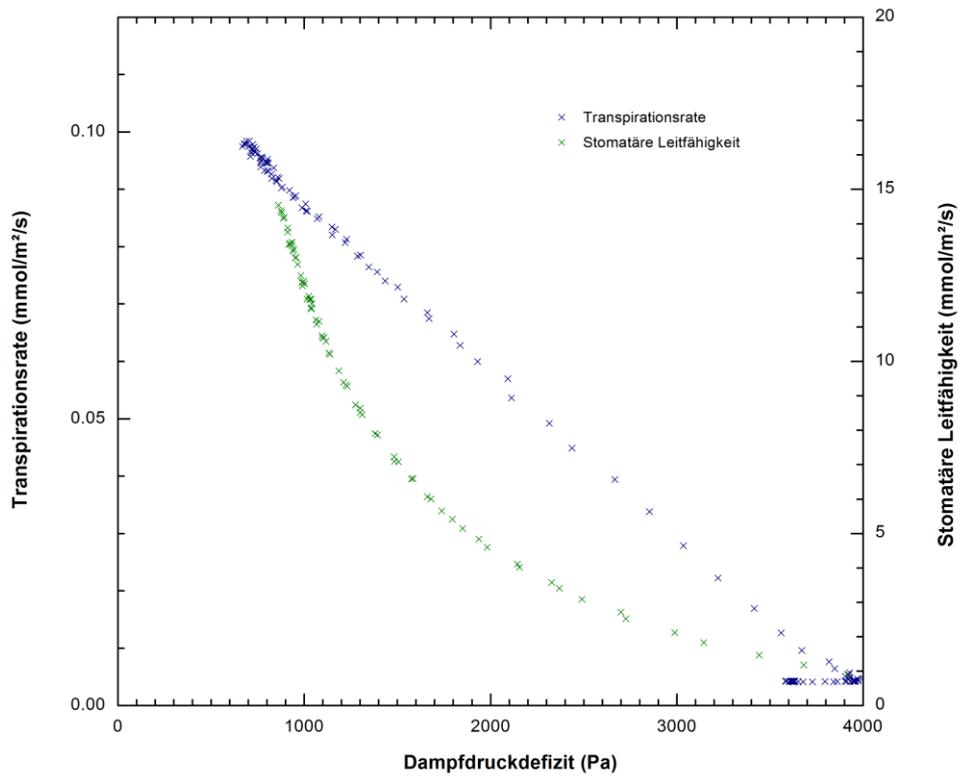


Abbildung 4.20: Transpirationsrate des Pflanzenblatts und stomatäre Leitfähigkeit, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit zwischen Stomatainnerem und Blattunterseite.

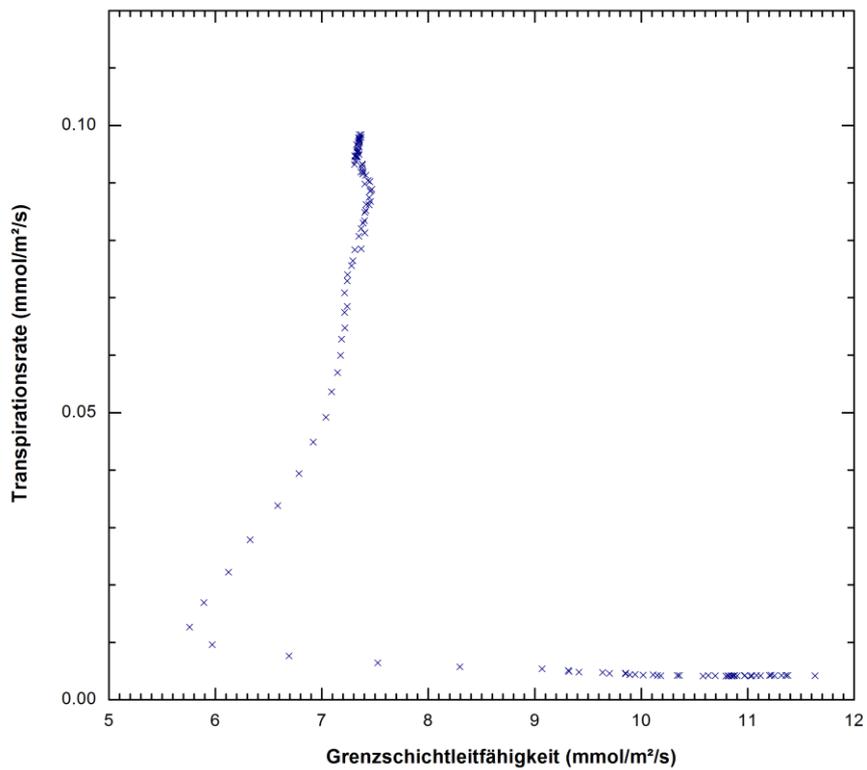


Abbildung 4.21: Die Transpirationsrate aufgetragen gegen die Grenzschichtleitfähigkeit. Beide Größen sind rechnerisch verknüpft über das Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht.

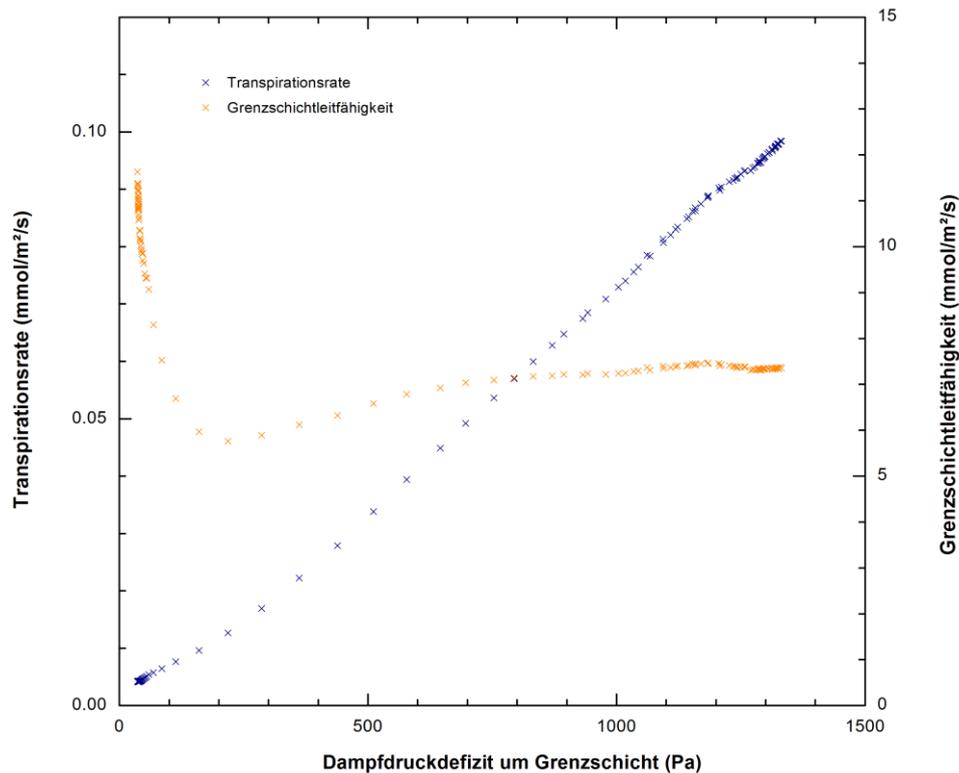


Abbildung 4.22: Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit eines Pflanzenblatts aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht.

Zu Beginn der Messung ist die Transpirationsrate trotz Dunkelheit nicht null. Wenn man annimmt, dass die Stomata vollständig geschlossen sind, handelt es sich bei der Resttranspiration um cuticuläre Transpiration (vgl. Unterkapitel 2.3.2). Die Rate der später einsetzenden, stomatären Transpiration scheint gegen einen fixen Wert zu konvergieren, wobei die Konvergenz aus dem reinen Kurvenverlauf in Abbildung 4.19 spekulativ bleibt. Physikalisch betrachtet ist es selbstverständlich, dass die Transpiration bei gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen nicht beliebig hoch werden kann, selbst wenn ihr kein weiterer Widerstand entgegengebracht würde. Die Konvergenz bereits bei relativ niedriger stomatärer Leitfähigkeit ist auf die geringe Grenzschichtleitfähigkeit zurückzuführen, wie *Meinzer* formulierte [25]. In der zeitlichen Entwicklung in Abbildung 4.18 tritt das Sättigungsverhalten der stomatären Leitfähigkeit weniger stark vor Augen als bei der Transpirationsrate, was gleichbedeutend damit ist, dass das Dampfdruckdefizit zwischen Stomata und Blattunterseite in ähnlichem Maße abnimmt, wie die Transpiration gedämpft wird.

Diesen sprachlich schwer zu fassenden Zusammenhang veranschaulicht Abbildung 4.20 in dem linearen Verlauf der Transpirationsrate, trägt man diese gegen das Dampfdruckdefizit auf. Die stomatäre Leitfähigkeit zeigt einen hyperbolischen Charakter.

Die Grenzschichtleitfähigkeit nimmt in dem Zeitraum, in dem eine Zunahme der Grenzschichtdicke gemessen wurde, um ca. $5 \text{ mmol/m}^2/\text{s}$ ab. In der Darstellung der Transpirationsrate gegen die Grenzschichtleitfähigkeit (Abbildung 4.21) kann man zwei Regimes unterscheiden. Eines, in dem die Transpirationsrate nahe null bleibt, das andere, in dem die

Transpirationsrate stark mit Zunahme der Leitfähigkeit ansteigt. Im Gegensatz zum Anstieg der Transpirationsrate mit zunehmender stomatärer Leitfähigkeit ist hier kein Sättigungsverhalten evident.

Die beiden Regimes setzten sich auch in der Abbildung 4.22 durch, in welcher die Transpirationsrate und die Leitfähigkeit der Blattgrenzschicht gegen das Dampfdruckdefizit um diese Grenzschicht aufgetragen sind. Der Verlauf der Transpirationsrate ist in guter Näherung linear. Der Verlauf reproduziert qualitativ mit anderen Methoden errungene Ergebnisse, die meist weniger Datenpunkte aufweisen [153]. Es ist festzustellen, dass die Zeitauflösung des Messapparats bei weitem ausreicht, um das dynamische Transpirationsverhalten des Pflanzenblatts abzubilden.

Im quantitativen Vergleich wird deutlich, dass das Pflanzenblatt dem Wasser einen größeren und variablen Widerstand entgegengesetzt als das Papierphantom, nämlich nicht weniger als $67 \text{ m}^2\text{s/mol}$, im Gegensatz zu relativ konstanten $50 \text{ m}^2\text{s/mol}$ beim Papierblatt mit Wasserreservoir. Die Änderung des Widerstands beim Blatt lässt auf die erwartete Regulierung durch die Stomata schließen, die sich bei Lichteinfall öffnen.

Der Fakt wird im Vergleich des Weiteren damit belegt, dass die Transpiration am Papierblatt unmittelbar mit einem Dampfdruckdefizit um deren Unterseite eintritt. Beim Pflanzenblatt reichte die Potentialdifferenz nicht aus, erst mit dem Lichtimpuls begann die Transpiration. Dieser Unterschied ist ein noch offenkundigeres Indiz für Regulierung durch die Stomata. Das Pflanzenblatt verschloss in Dunkelheit die Poren, die für fast die gesamte Wasserabgabe zuständig sind.

4.2.3 Grenzschichtdicke in Theorie und Experiment

Die bereits beschriebene Auswertemethode lieferte Grenzschichtdicken zwischen 15 mm und 23 mm (Abbildung 4.23). Abgesehen von fortwährenden Variationen um wenige mm sieht man eine deutliche Vergrößerung um ca. 5 mm, die gleichzeitig mit der Transpiration einsetzt. Der Trend zu einer dünneren Grenzschicht ab 15 Uhr ist ein Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung, dass mit höherer Temperatur die Viskosität des Fluids sinkt, gleichsam die Reibung an der Blattoberfläche, zum Ende einer dünneren Grenzschicht. Die zuvor dargelegte geringe Erwartung an die Genauigkeit des Messverfahrens verbietet jedoch eine derart weitreichende Interpretation. Der deutlicher messbare Anstieg ab 15:15 Uhr lohnt dagegen eine genauere Untersuchung. Erwartet wird ein Anstieg der Grenzschichtdicke mit der Transpirationsrate gemäß der in 2.3.3 wiedergegebenen theoretischen Überlegungen. Eine einfache Darstellung belegt diesen Zusammenhang (Abbildung 4.24).

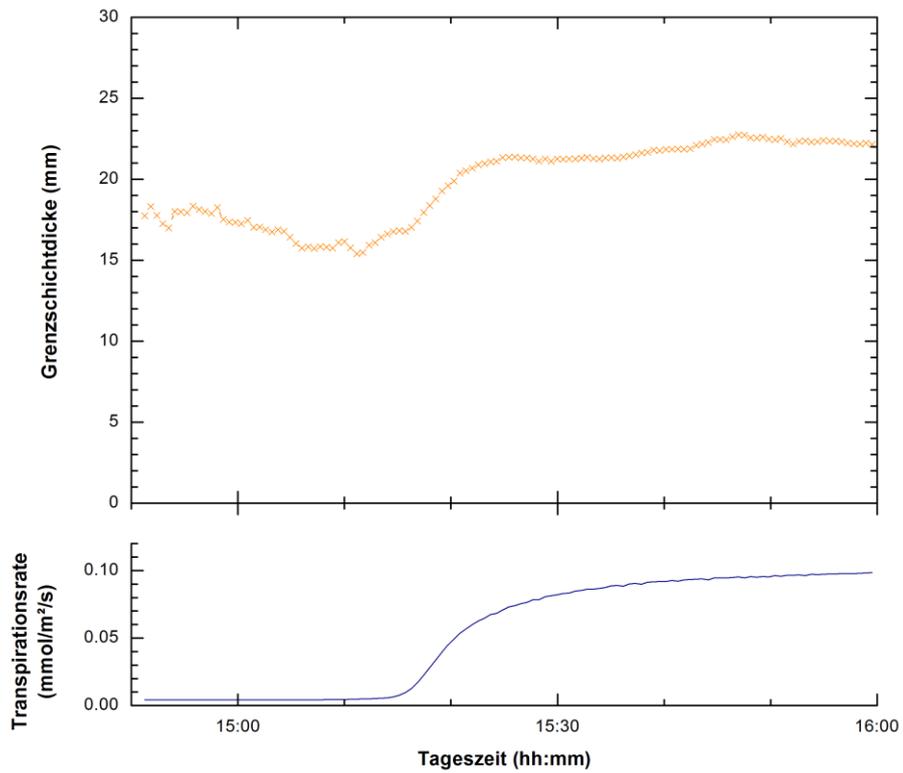


Abbildung 4.23: Die Grenzschichtdicke variiert um wenige mm im zeitlichen Verlauf. Eine deutliche Vergrößerung um ca. 5 mm setzt gleichzeitig mit der Transpiration ein.

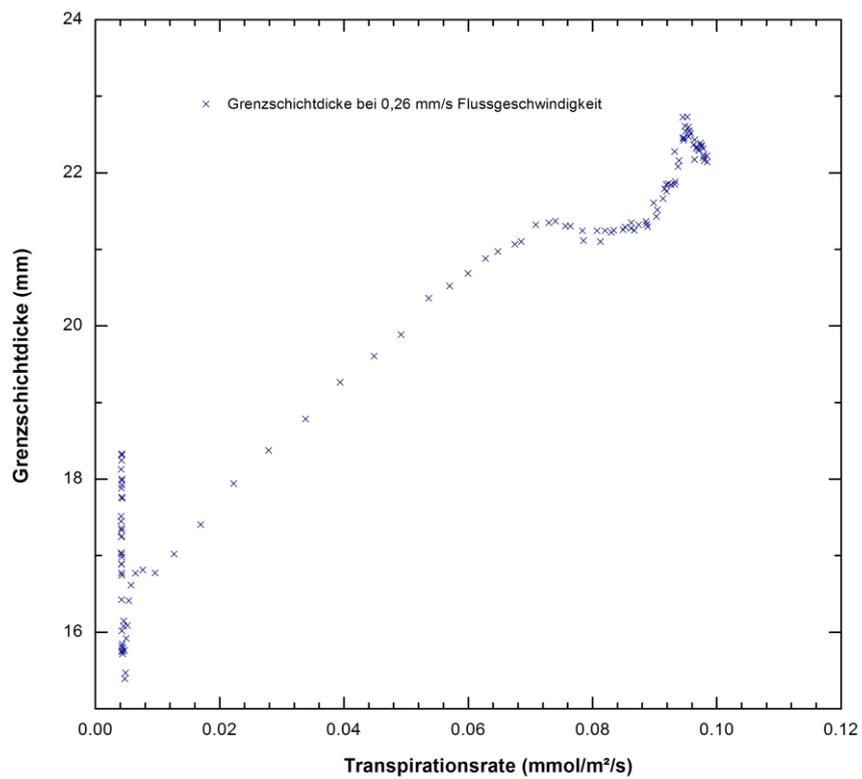


Abbildung 4.24: Dicke der Wasserdampfgrenzschicht unter einem Pflanzenblatt, aufgetragen gegen die Wassertranspirationsrate.

Möchte man das Verhalten der Grenzschicht und der mit ihr zusammenhängenden Parameter mit dem von *Troyer et al.* dargelegten theoretischen Modell [105] vergleichen, müssen zunächst die Vergleichsgrößen sorgfältig gewählt werden. Diese Wahl wurde in 3.4.4 begründet. Abbildung 4.25 zeigt in Rot die stückweise linear interpolierten berechneten und skalierten Punkte von *Troyer et al.* Die Messpunkte sind in blau dargestellt. Die Skalierung erfolgte in 500 Iterationsschritten nach dem in 3.4.4 beschriebenen Verfahren. Die mittlere Abweichung zwischen Messung und qualitativem, theoretischen Verlauf betrug $5,47 \cdot 10^{-7}$, was in ein Verhältnis gesetzt 2,4 % entspricht. Die mittlere quadratische Abweichung betrug $5,88 \cdot 10^{-13}$. Angesichts der starken Vereinfachungen bei der Bestimmung der Messgrößen und der zum Vergleichszweck gemachten Adaptionen, wurde dies als Bestätigung der Theorie gewertet.

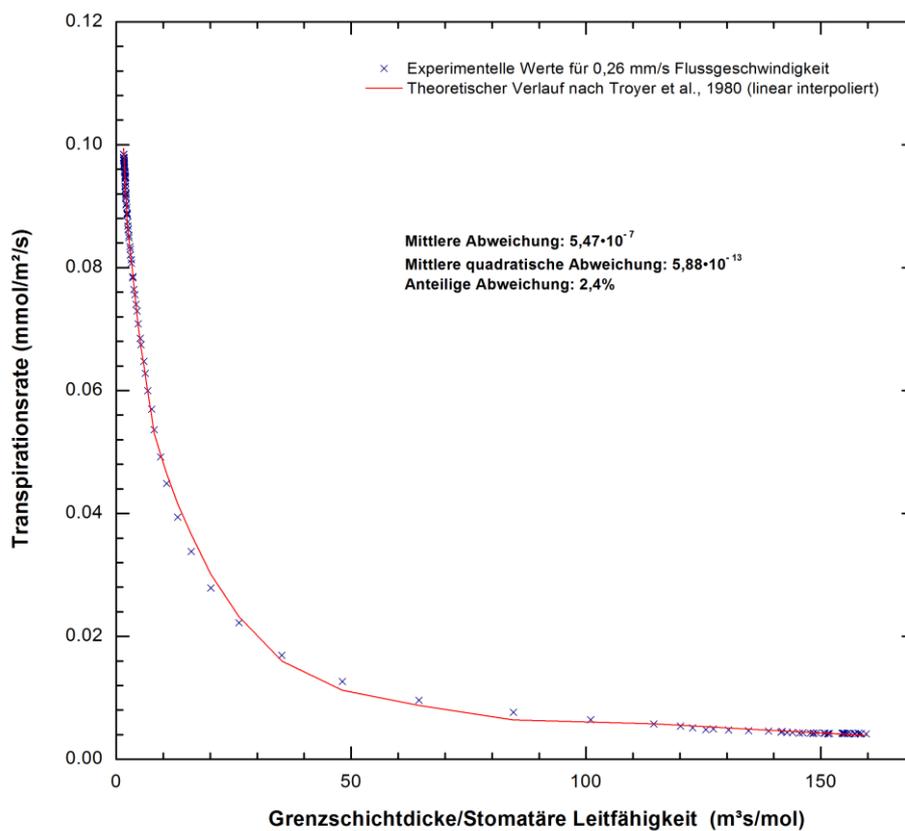


Abbildung 4.25: Die Darstellung der Transpirationsrate in Relation zu dem Verhältnis aus Grenzschichtdicke und stomatärer Leitfähigkeit bietet sich für einen quantitativen Vergleich mit einer Theorie von Troyer et al. an.

4.3 Vertikal orts aufgelöste Blattmessungen bei Modulation der Umweltparameter

Die Entwicklung des neuartigen Hygrometers zielte auf die Möglichkeit simultaner Transpirations- und Leitfähigkeitsmessungen an einem lebenden Pflanzenblatt. Derartige Messungen wurden letztlich realisiert und sind in den folgenden Unterkapiteln am Beispiel jeweils einer Umweltparameteränderung beschrieben.

4.3.1 Änderung der Anströmgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit an einem Pflanzenblatt ändert sich in der Natur mit dem Wind, der auf die gesamte Pflanze trifft, und mit der Abschirmung durch benachbarte Blätter oder Pflanzenteile. Zu Zeiten relativer Windstille und bei innenliegenden Blättern ist mit Windgeschwindigkeiten in der experimentell angestrebten Größenordnung zu rechnen. Der Einfluss unterschiedlicher Windgeschwindigkeiten auf die Transpirationsrate, die stomatare und die Grenzschichtleitfähigkeit sollte in diesem Experiment nachgestellt werden.

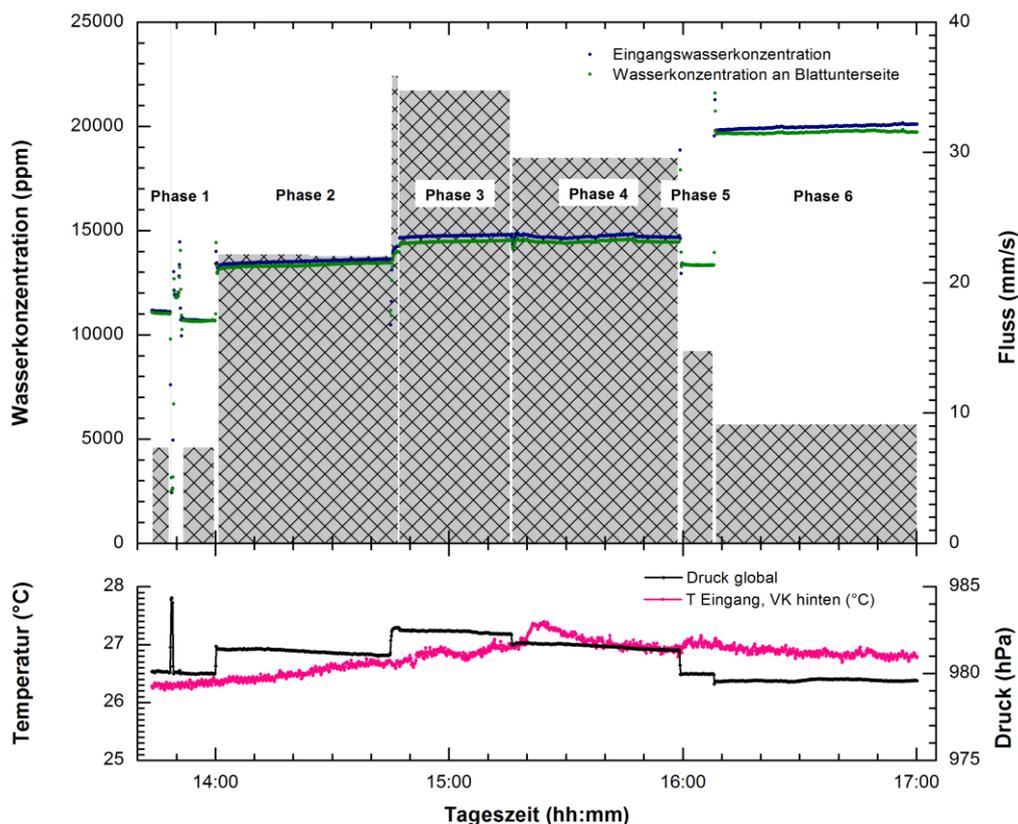


Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf wichtiger Parameter während der gesamten Messung. Oben sind Eingangswasserkonzentration und Wasserkonzentration an Blattunterseite sowie die Flussgeschwindigkeit in der Messkammer gezeigt. Unten sind zur Kontrolle Temperatur und Druck aufgetragen.

Dazu wurde der Fluss der eingehenden feuchte- und temperaturregulierten Luft verändert, wobei die Änderung stufenweise, oberhalb der zuvor für die Messzellenbauart validierten unteren Schranke erfolgte. Es wurde erwartet, dass die Anströmgeschwindigkeit, die Dicke der Grenzschicht und die Wasserkonzentration an der Blattunterseite direkt beeinflusst.

Um die Begrenzung des *WALZ* Küvettensystems auf relativ niedrige Flüsse zu umgehen, wurde dessen feuchteregulierte Luft mit getrockneter Luft vermengt. Das Mischverhältnis wurde durch zwei Flussregler vorgegeben und konstant gehalten. Ein nachgeschalteter, dritter Flussregler diente der Einstellung des kombinierten Gesamtflusses durch die Pflanzenmesskammer. Der Druck wurde dabei durch ein Ventil zwischen den Flussreglern konstant gehalten (siehe Flussdiagramm Abbildung 3.16).

Die realisierten Flussgeschwindigkeiten in der Messzelle sind in Abbildung 4.26 im zeitlichen Verlauf gezeigt. Neben diesen sind die Wasserkonzentrationen in der Eingangsluft und direkt am Pflanzenblatt aufgetragen. Die experimentellen Anstrengungen für eine möglichst gleichbleibende Eingangswasserkonzentration, unabhängig von der Flussgeschwindigkeit, führten zu einer Abweichung von unter 5 % in den Phasen 2, 3, 4 und 5. Die Phasen 1 und 6 liegen außerhalb dieses Rahmens. Die Eingangsgastemperatur schwankt während der Messung in einem Bereich von 1,2 °C (0,5 °C innerhalb der Hauptmesskammer), der Druck in einem 3 hPa-Bereich während der gesamten Messung, um weniger als 1 hPa während jeder der Phasen für sich.

Die zugehörigen Transpirationsraten des Pflanzenblatts sind in Abbildung 4.27 gegen die Zeit aufgetragen. Diese Daten bilden zusammen mit den ermittelten Wasserkonzentrationen an Schlüsselpositionen unterhalb des Pflanzenblatts die Grundlage für die weitere Auswertung der Leitfähigkeiten.

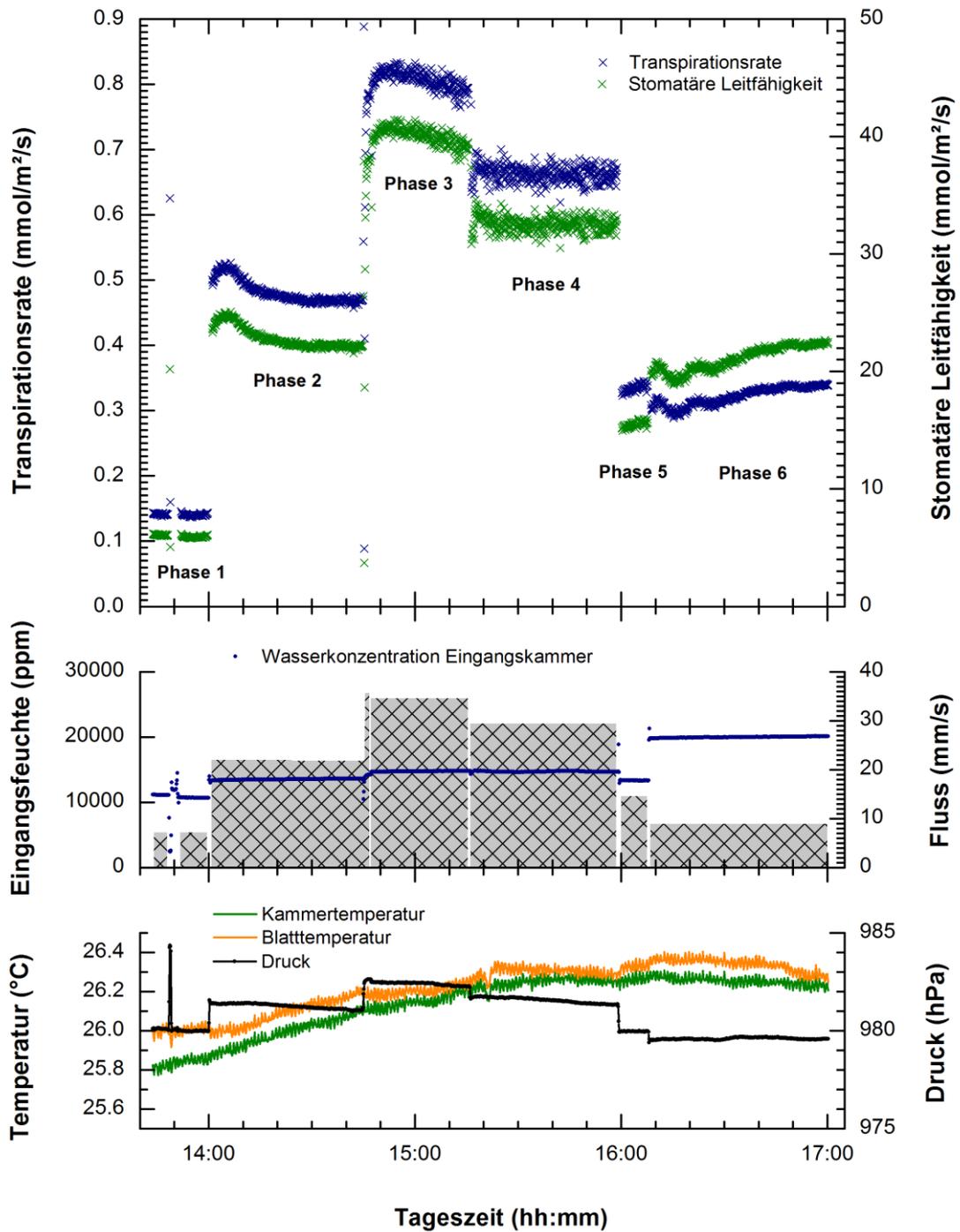


Abbildung 4.27: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit eines Pflanzenblatts unter verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten feuchter Luft. Unten sind zur Kontrolle Temperaturen in der Messkammer, Druck und Eingangsfeuchte aufgetragen.

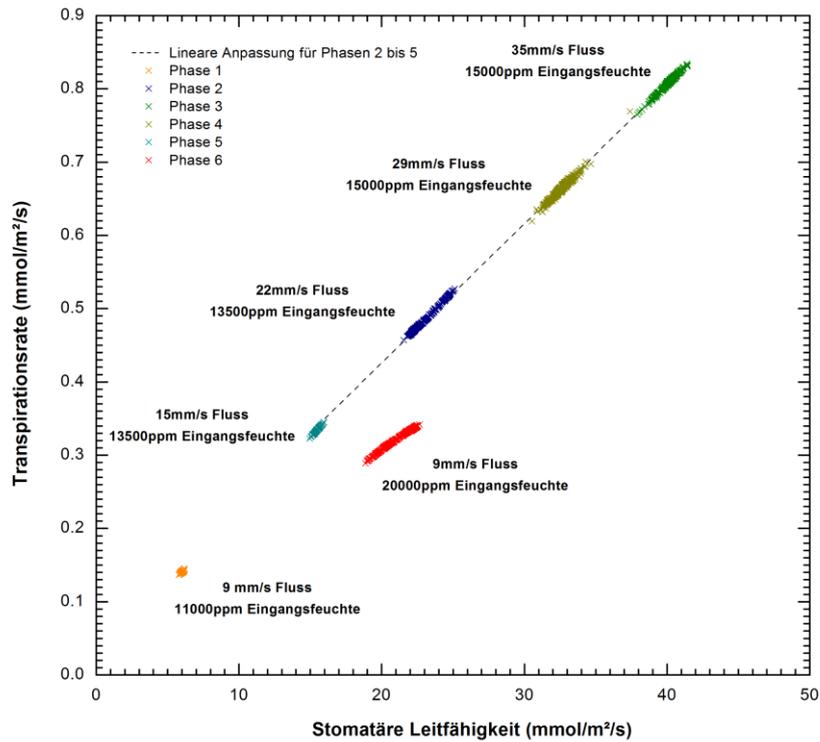


Abbildung 4.28: Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die stomatare Leitfähigkeit. Phasen unterschiedlicher Anströmgeschwindigkeit sind farblich kodiert. Für die Phasen ähnlichen Eingangsfeuchten der anströmenden Luft wurde eine lineare Anpassungsfunktion aufgetragen.

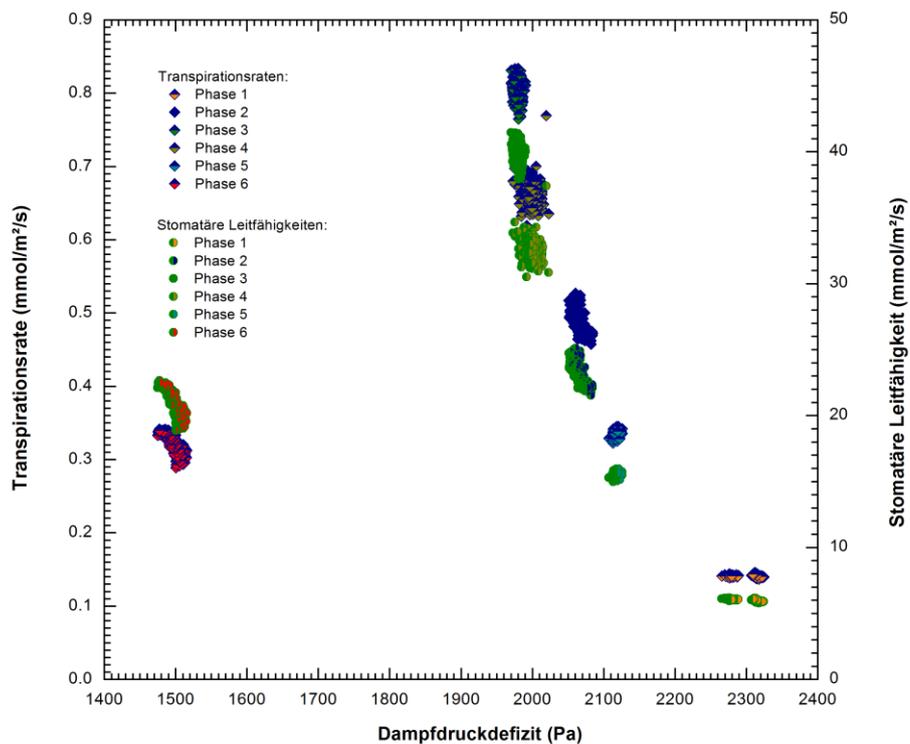


Abbildung 4.29: Transpirationsrate und stomatare Leitfähigkeit eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite. Phasen unterschiedlicher Anströmgeschwindigkeit sind farblich kodiert. Für die Phasen ähnlicher Eingangsfeuchte liegen die Werte auf einer monoton fallenden Kurve.

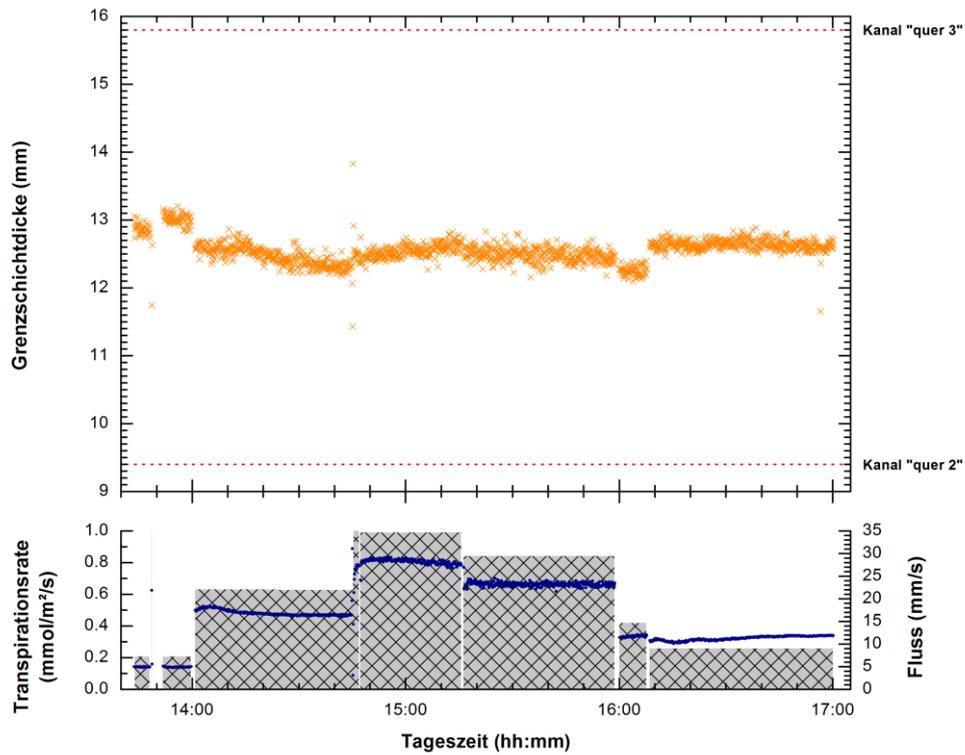


Abbildung 4.30: Grenzschichtdicke unter einem Pflanzenblatt bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten und leicht verschiedenen Eingangsluftfeuchten.

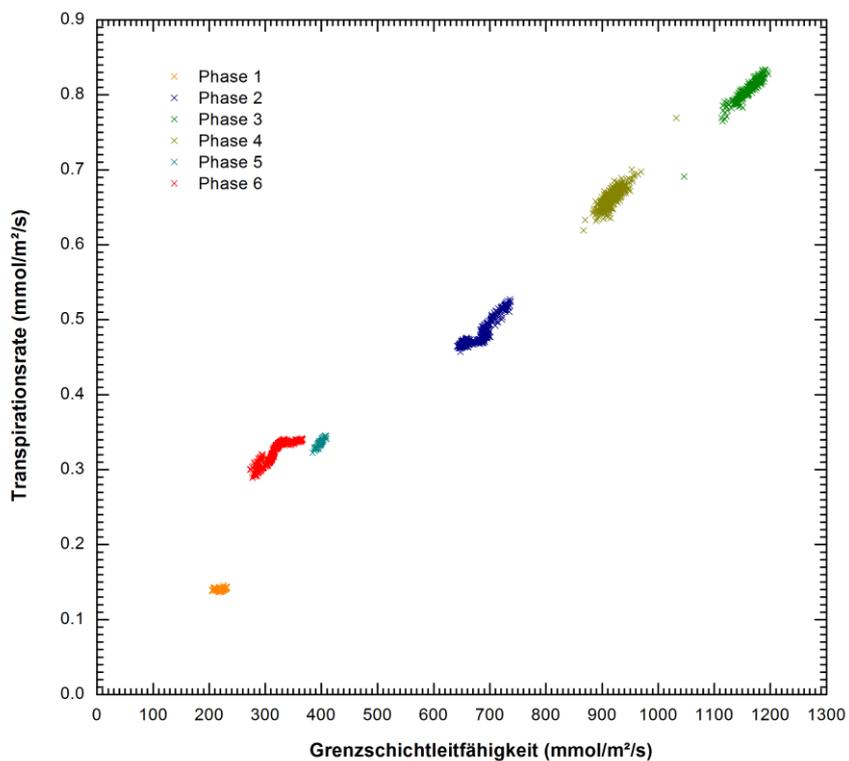


Abbildung 4.31: Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die Grenzschichtleitfähigkeit. Phasen unterschiedlicher Anströmgeschwindigkeit sind farblich kodiert. Die Phasen ähnlicher Eingangsluftfeuchten der anströmenden Luft liegen auf einer Geraden.

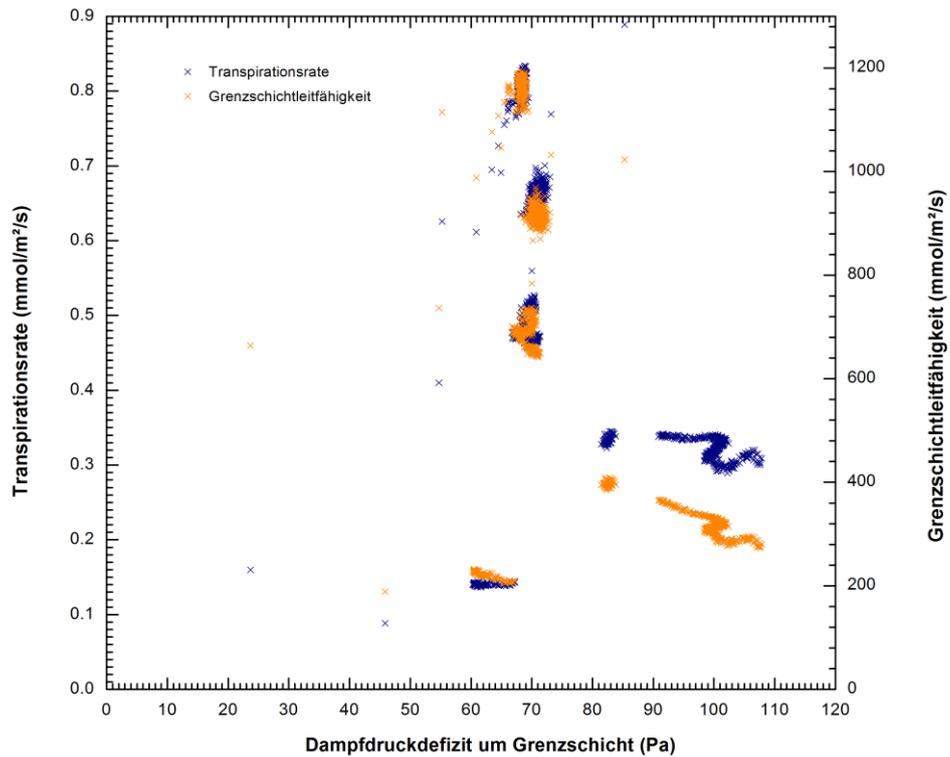


Abbildung 4.32: Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht.

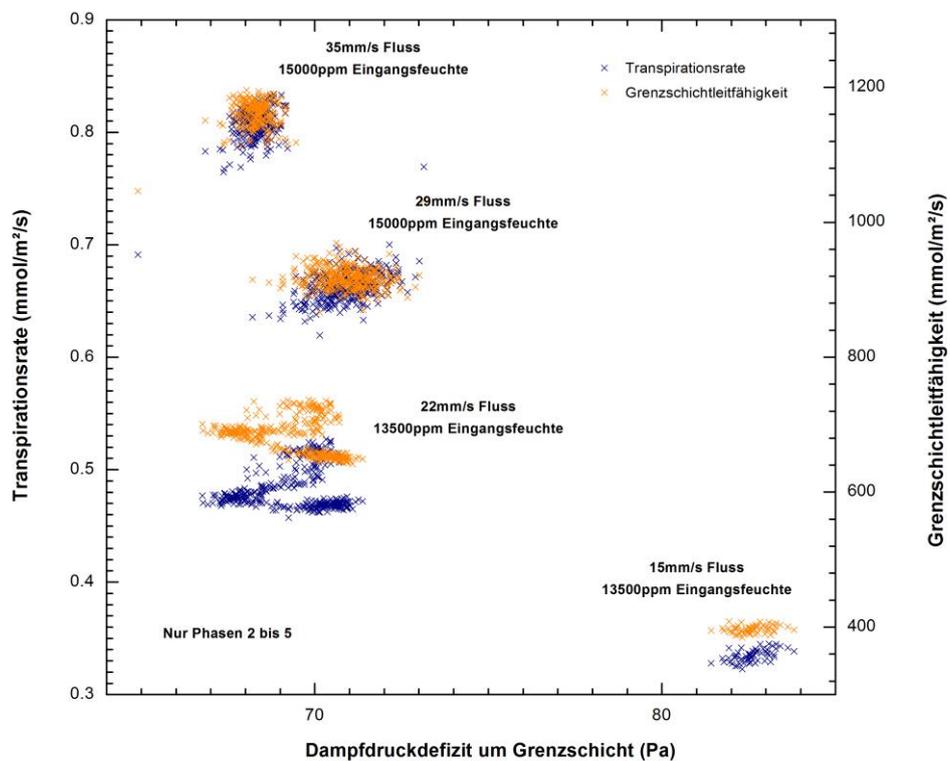


Abbildung 4.33: Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht. Gezeigt ist eine Auswahl der Messphasen, in denen die Eingangsfeuchten vergleichbar groß waren.

Für die Bereiche mit gleicher Eingangsfeuchte bei unterschiedlichen Flüssen zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Transpirationsrate und stomatärer Leitfähigkeit (Abbildung 4.28). Für die Bereiche mit stark abweichender Eingangsfeuchte liegen die Wertepaare nicht auf dieser Geraden.

Ähnlich verhält es sich, wählt man für die Darstellung das Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite als Abszisse, Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit als Ordinate. Die Messwerte der Bereiche ähnlicher Eingangsfeuchte fügen sich zu einer monoton fallenden Kurve, in dessen Verlauf die Messwerte bei anderen Eingangsfeuchten nicht passen.

Wiederum einen linearen Zusammenhang findet man zwischen Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit (vgl. Abbildung 4.31). Das unterschiedliche Verhältnis beider Größen für unterschiedliche Eingangsfeuchte ist in diesem Fall nicht so stark ausgeprägt wie bei dem Auftrag der Transpirationsrate gegen die Leitfähigkeit der Stomata.

Das Verhalten der Transpiration und der Grenzschichtleitfähigkeit in Relation zum Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht ist in Abbildung 4.32 gezeigt, einen Ausschnitt für die experimentellen Phase mit gleicher Eingangsfeuchte zeigt Abbildung 4.33. Ein klares Verhalten lässt sich aus diesen Darstellungen nicht ableiten, sie seien aber zur Vollständigkeit gezeigt.

Betrachtet man den Beginn der Kausalkette mit Rückkopplungen, findet man den direkten Einfluss der Flussgeschwindigkeit auf das Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht tendenziell bestätigt. Bei größerem Fluss wird mehr Wasser von der Blattunterseite abtransportiert, das Dampfdruckdefizit sinkt. Der Effekt muss gleichzeitig zu einer Steigerung des Dampfdruckdefizits um die Stomata führen, denn die gesamte Wasserkonzentrationsdifferenz zwischen anströmender Luft und Stomatainnerem ändert sich nicht. Dieser Verschiebung der Dampfdruckdefizite wirkte die gestiegene Transpirationsrate entgegen, denn sie führt zu einer höheren Wasserkonzentration an der Blattunterseite. Auf die Transpirationsrate bzw. Wasserkonzentrationen im und am Blatt reagieren wiederum die Stomata, sodass die stomatäre Leitfähigkeit in einem komplexen Wechselspiel steht. Der Verlauf der stomatären Leitfähigkeit gegen das Dampfdruckdefizit entspricht dabei der Modellvorhersage von *Buckley et al.* [154].

4.3.2 Änderung der Eingangsfeuchte

Als weiterer Umweltparameter sollte die Eingangsfeuchte unter Konstanthaltung aller übrigen Parameter variiert werden. Mit der Flussänderung im zuvor beschriebenen Experiment ist die Konzentrationsänderung direkt am Blatt gemein; ein Unterschied ist, dass die Grenzschichtdicke sich durch die Änderung der Eingangsfeuchte nicht ändert. Wieder läuft ein komplexes Wechselspiel aus Feuchte am und im Blatt, Transpirationsrate und Leitfähigkeiten der Grenzschicht und Stomata. Durch die gleichzeitige Messung der Transpirationsrate und der Leitfähigkeiten, sollten relevante Daten für die Überprüfung theoretischer Modelle gewonnen werden. Ein weiteres Ziel der Messung war, die sogenannte *wrong way response* zu untersuchen. Bei dem Übergang der Transpirationsrate von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen, der bekannter Weise bei einer abrupten Reduzierung der Luftfeuchte am Blatt verursacht wird, versteht man darunter eine kurzzeitige Änderung der Transpirationsrate in die der eigentlichen Änderung entgegengesetzten Richtung [155]. Diese anfängliche, entgegengesetzte Stomatabewegung wird auf Zeitskalen von 1 s bis 60 s, teilweise darüber, angesiedelt [156].

Um eine schnelle Änderung der Eingangsluftfeuchte unter Beibehaltung aller anderen Gaseigenschaften zu erreichen, wurde in einem ersten Schritt Luft aus dem *WALZ*-Küvettenystem mit getrockneter Luft gemischt. Das Luftgemisch wurde in einem zweiten Schritt durch einen Flussregler in die Messkammer eingelassen. Die im ersten Schritt zugegebene Menge trockener Luft konnte über ein loses Ventil in weniger als einer Sekunde grob eingestellt werden. Durch einen Überdruck der trockenen Luft konnte überschüssiges Gas in die Umgebung entweichen, umgekehrt nur eine statistisch geringe Menge Umgebungsluft in das Gaszufuhrsystem eindringen.

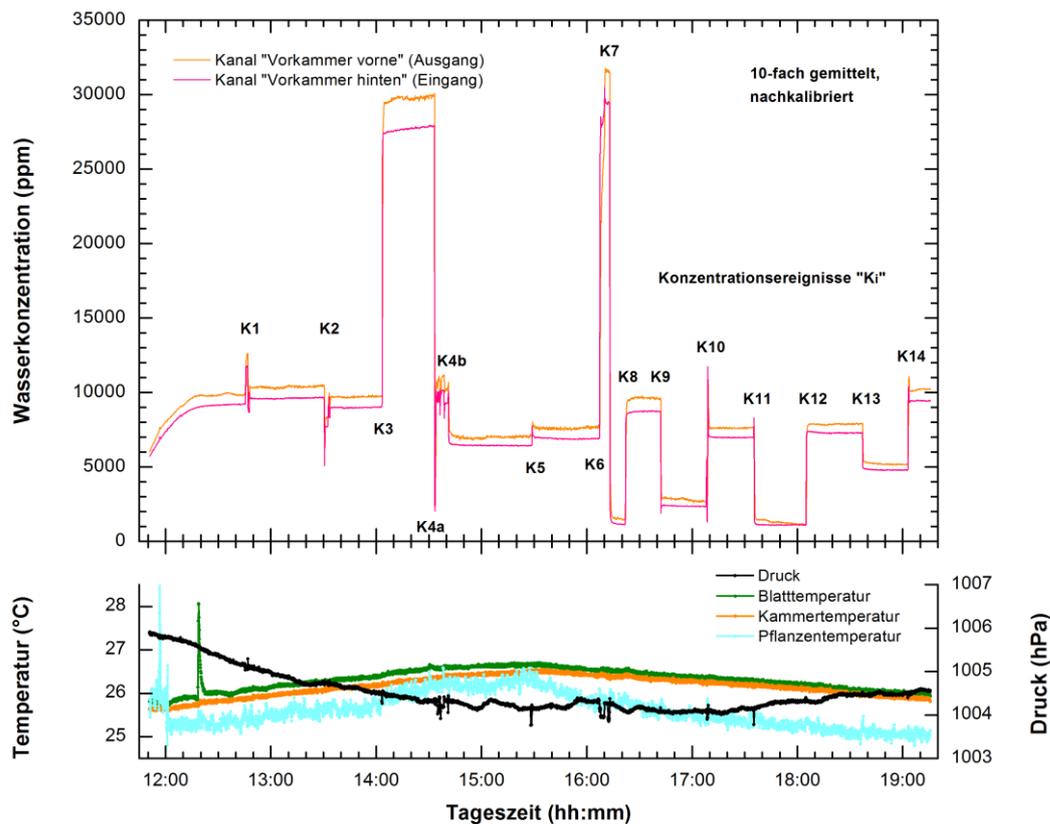


Abbildung 4.34: Überblick des gesamten zeitlichen Verlaufs der Messung. Oben sind die Eingangs- und Ausgangswasserkonzentrationen aufgetragen und gemäß den Zeitpunkten benannt, zu denen die Eingangswasserkonzentration sprunghaft geändert wurde. Unten sind Temperaturen und Druck im Messsystem aufgetragen.

Abbildung 4.34 zeigt den gesamten Verlauf der Messung. Die Daten wurden mit einer Rate von durchschnittlich 1,3 Hz aufgenommen. In den 5 bis 10-minütigen Bereichen um die Konzentrations sprünge wurde mit voller Datendichte ausgewertet, in den weniger dynamischen Bereichen wurde die Datenmenge zur Effizienzsteigerung durch arithmetisches Mitteln auf 1/10 reduziert. Die unmittelbaren Zeitbereiche, in denen die Eingangswasserkonzentration sprunghaft geändert wurde, konnten aus mehreren Gründen nicht für die Auswertung herangezogen werden. Zum Ersten ist während der Dauer der Konzentrationsänderung die Eingangskonzentration in der Messkammer dynamisch und nicht genau bekannt, des Weiteren wird die *Stufe* durch die endliche Gastauschzeit der Messzelle verschmiert (siehe 3.3.7). Und letztens kann die Zeit, die

das Gas zum Durchlaufen der Zelle benötigt, nicht exakt rechnerisch kompensiert werden, sodass die Transpiration zu diesen Zeitpunkten unwahrscheinlich hoch oder niedrig scheint (siehe 3.4.1). Durch rechnerische Korrektur der Gaslaufzeit und Auswahl der auswertbaren Zeitabschnitte sind alle folgenden Auswertungen dieser Messung entstanden. Den beispielhaften Verlauf einer sprunghaften Eingangskonzentrationsänderung zeigt Abbildung 4.35.

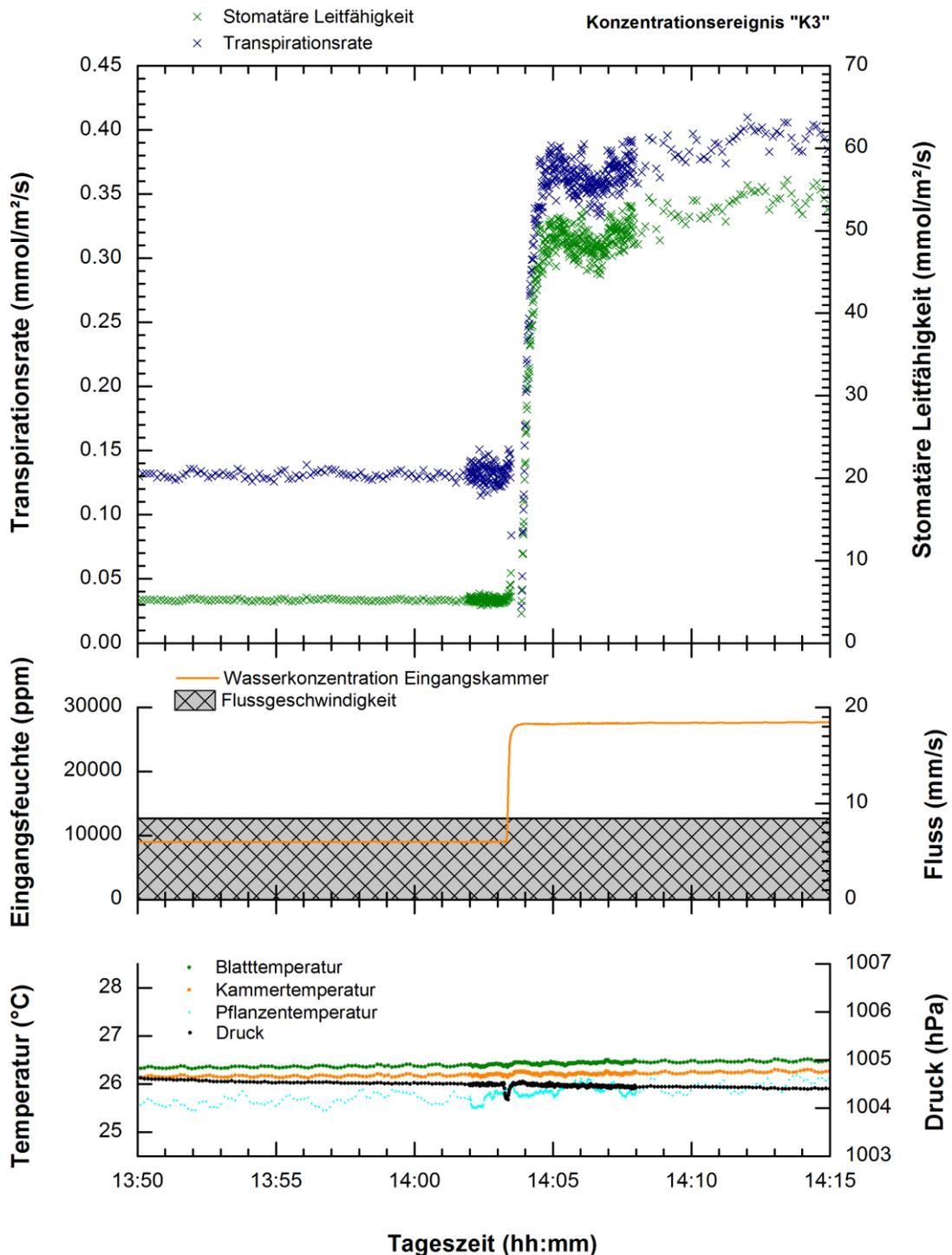


Abbildung 4.35: Beispielhafter Zeitabschnitt aus Abbildung 4.36, in dem die Eingangsfuchte sprunghaft erhöht wird.

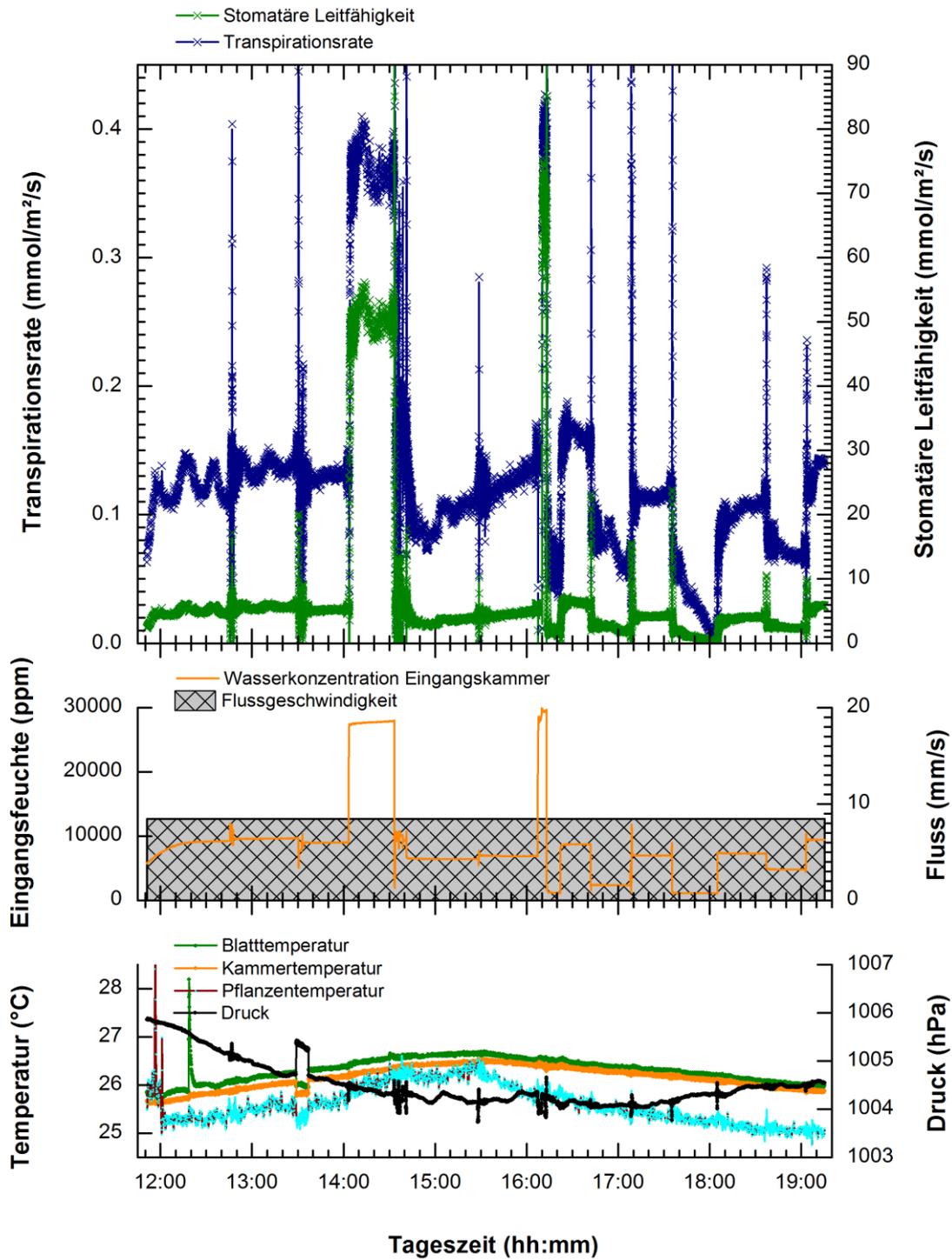


Abbildung 4.36: Zeitlicher Verlauf der ermittelten Transpirationsrate und stomatären Leitfähigkeit. Im Vergleich sind der Fluss (konstant) und die sprunghaft veränderte Eingangsfuchte aufgetragen. Zur Kontrolle sind unten Temperaturen und Druck im System gegeben.

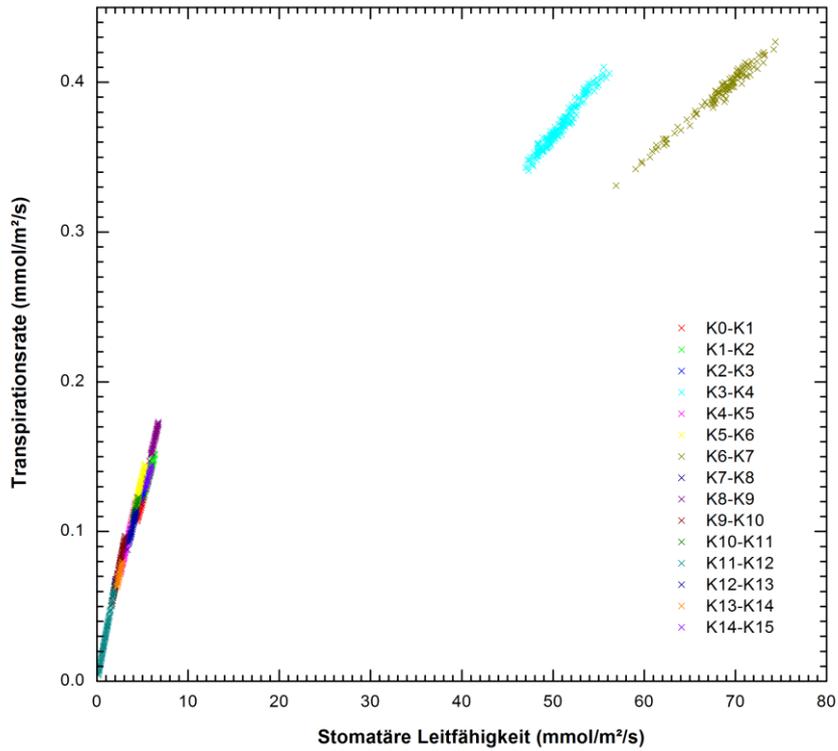


Abbildung 4.37: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit wurden für verschiedene Eingangsfeuchten ins Verhältnis gesetzt.

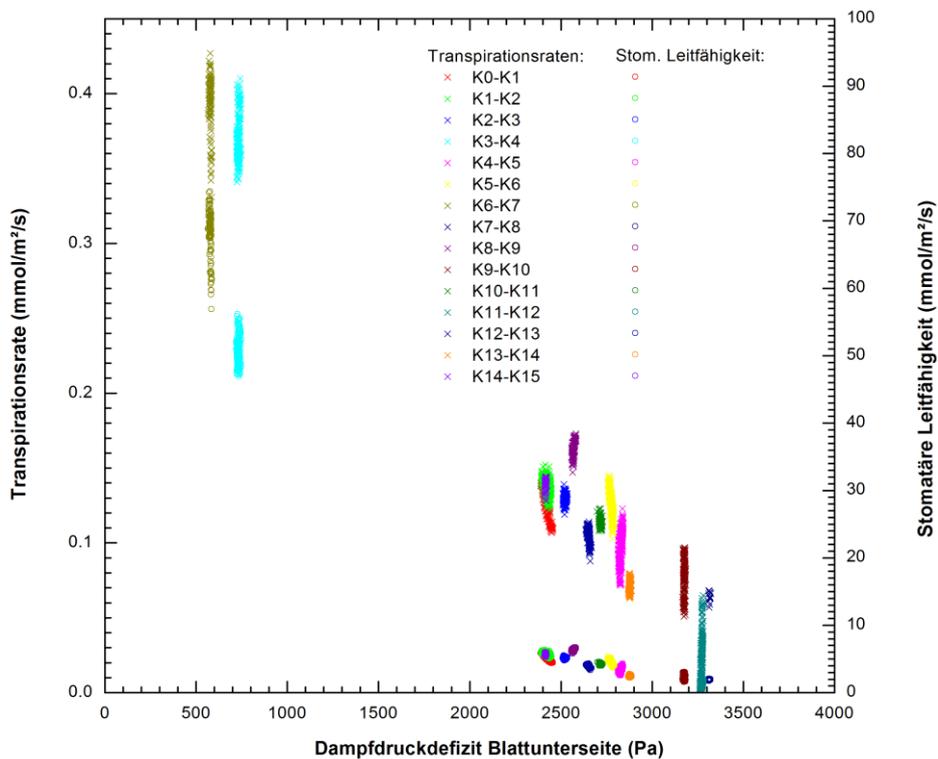


Abbildung 4.38: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit eines Pflanzenblatts aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite. Farbkodiert sind die Zeitabschnitte jeweils anderer konstanter Eingangsfeuchten.

Aus den ermittelten Transpirationsraten (vgl. Abbildung 4.36) und Konzentrationen an Schlüsselpositionen wurden die Leitfähigkeit der Stomata und Grenzschicht in den Zeiträumen stabiler Eingangsfeuchte ermittelt.

Die Transpiration verhält in jedem Abschnitt für sich genommen linear zur Leitfähigkeit der Stomata (vgl. Abbildung 4.37). Zum Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite verhalten sich Transpiration und Stomataleitfähigkeit differenzierter (Abbildung 4.38 und Abbildung 4.38). Es kann festgehalten werden, dass beide Größen einem sinkenden Trend bei steigendem Dampfdruckdefizit unterliegen.

In Abbildung 4.39 wird der Zusammenhang der Transpiration mit der Grenzschichtleitfähigkeit näher betrachtet. Abbildung 4.40 zeigt den Verlauf der Transpiration und Grenzschichtleitfähigkeit relativ zum Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht.

Um den Zusammenhang der gemessenen Blatttranspiration zur jeweiligen Leitfähigkeit der Stomata und Grenzschicht visuell erfassen zu können, zeigt Abbildung 4.41 eine farbkodierte Transpirationsrate, mit den Leitfähigkeiten als Achsen. Soweit sich die begrenzte Datengrundlage interpretieren lässt, kann man sagen, dass bei geringer Transpiration die Abhängigkeit von der stomatären Leitfähigkeit dominiert, wohingegen für stärkere Transpiration die Grenzschichtleitfähigkeit an Einfluss gewinnt.

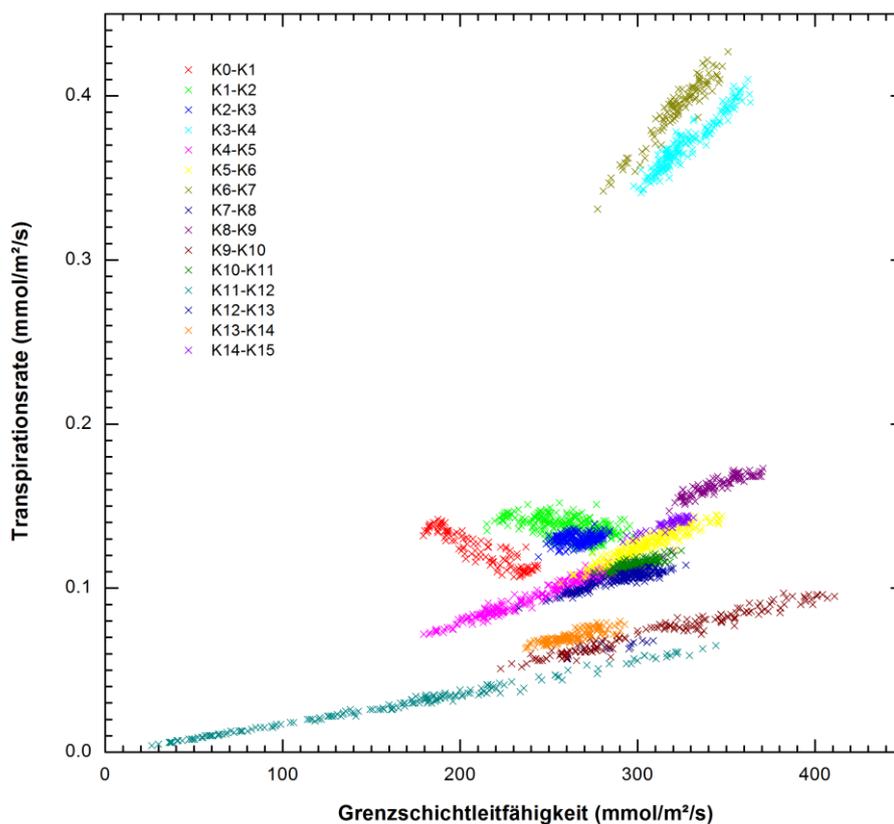


Abbildung 4.39: Transpirationsrate eines Pflanzenblatts bei verschiedenen Eingangsluftfeuchten, ins Verhältnis zur Grenzschichtleitfähigkeit gesetzt. Die Phasen verschiedener Luftfeuchte wurden für die Darstellung farbkodiert.

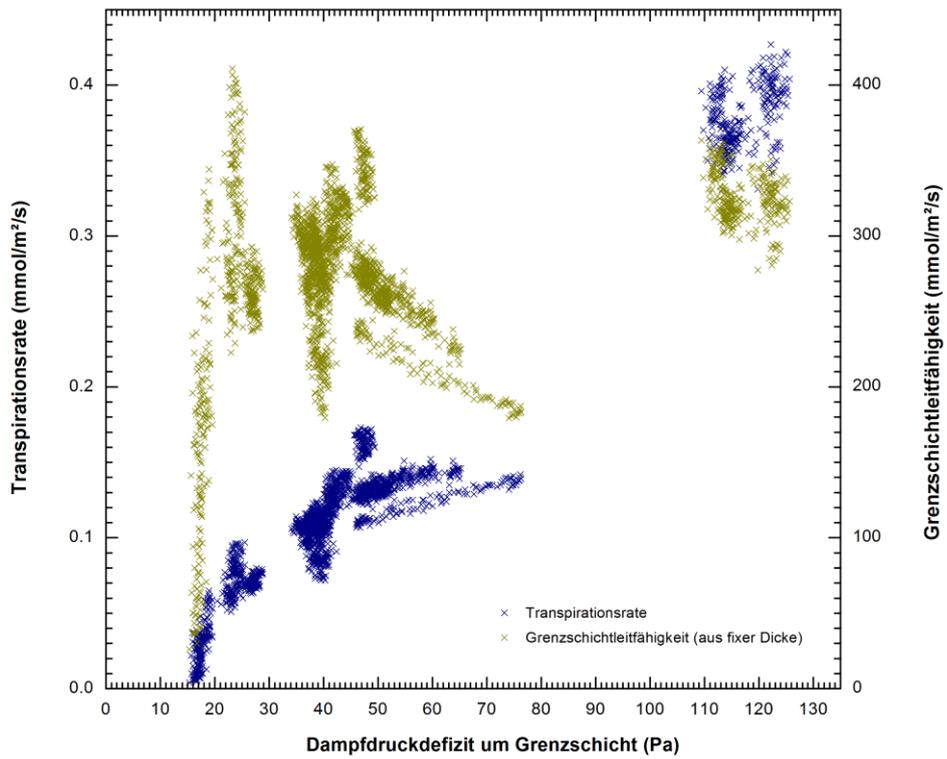


Abbildung 4.40: Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit eines Pflanzenblatts bei verschiedenen Eingangsluftfeuchten, ins Verhältnis zum Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht gesetzt.

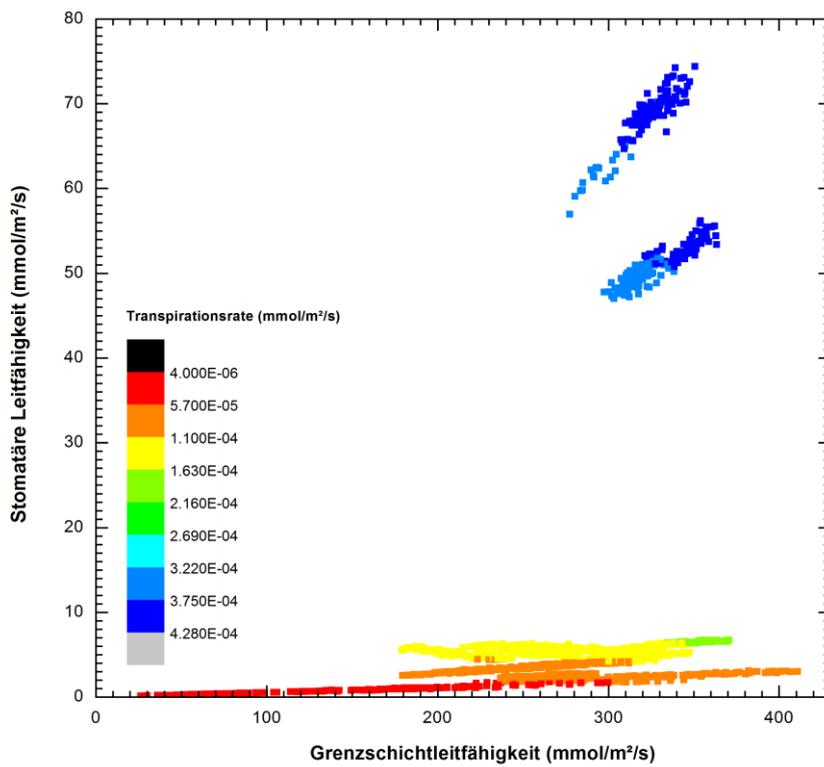


Abbildung 4.41: Farbkodierte Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die jeweilige Leitfähigkeit der Stomata und der Grenzschicht.

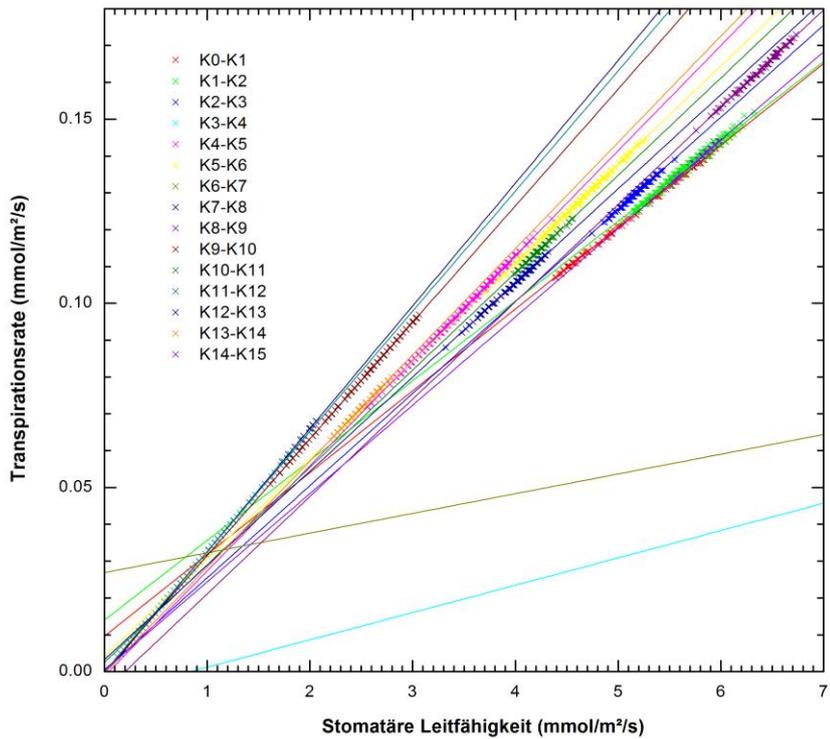


Abbildung 4.42: Die Steigung von Transpirationsrate zu stomatärer Leitfähigkeit hängt offensichtlich von der Feuchte der eingehenden Luftströmung ab. Die durchgehenden Linien sind lineare Anpassungsfunktionen für Bereiche jeweils gleicher Eingangsfeuchte.

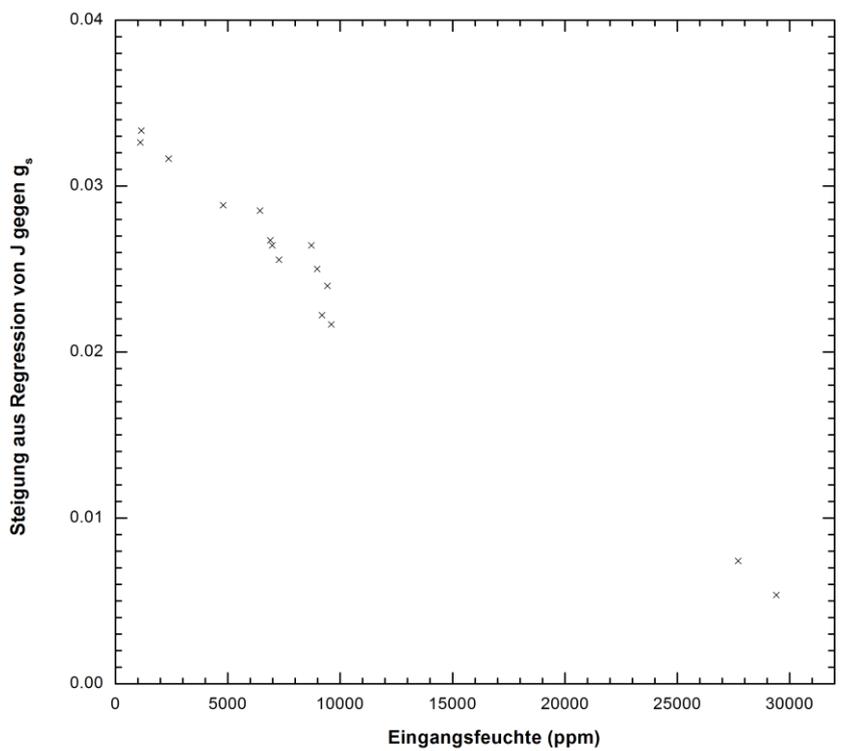


Abbildung 4.43: Die Steigung der Regressionsgrade für Transpirationsrate und stomatärer Leitfähigkeit wurde für Bereiche jeweils konstanter Eingangsfeuchte ermittelt. Trägt man die Steigung gegen die Eingangsfeuchte auf offenbart sich ein einfacher linearer Zusammenhang.

In diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass die Umgebungsfeuchte nicht nur Einfluss auf die Stomataleitfähigkeit hat, sondern auf den Verlauf der Transpirationsrate mit der stomatären Leitfähigkeit. Aus Abbildung 4.42 wurde die Proportionalität der beiden Größen durch lineare Regression ermittelt. Trägt man die Steigung der Regressionsgraden gegen die Eingangsfeuchte auf, offenbart sich ein einfacher linearer Zusammenhang (Abbildung 4.43).

Stomata reagieren gemäß einer Theorie von *Seybold* direkt auf die Feuchte an der Blattaußenseite [157]. Experimente bestätigten, dass sich Stomata bei trockener Luft schließen, bei feuchter Luft öffnen [116]. Diese Reaktion lässt sich mehrfach reproduzieren und ist anscheinend individuell für ein Stoma mit seiner lokal erfahrenen Außenwasserkonzentration. Somit kann eine Pflanze bei Trockenheit sehr schnell Wasserverlust minimieren, noch bevor es in dem Blattinneren zu einer Verknappung kommt [116]. Vor diesem Hintergrund ist das Sinken der Transpirationsrate und der Leitfähigkeit der Stomata bei steigendem Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite erwartungsgemäß. Bemerkenswert ist, dass es für einen Bereich gleichbleibender Eingangsfeuchte zu starken Schwankungen während relativ geringer Änderung des Dampfdruckdefizits kommt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die betreffenden Werte aus dem Zeitraum stammten, in dem sich die Pflanze auf die neuen Umgebungsbedingungen einstellte, bevor sie einen Gleichgewichtszustand erreichte. Eine andere Betrachtung lieferte *Meinzer* [25], bei der Beschreibung des Transpirationsrate-Stomataleitfähigkeit-Verlaufs in Abhängigkeit von der Grenzschichtleitfähigkeit. Jedoch ist bei dieser Messung die Grenzschichtleitfähigkeit an sich während einer Phase bestimmter Eingangsfeuchte nicht konstant, sodass besagtes Postulat nicht herangezogen werden konnte.

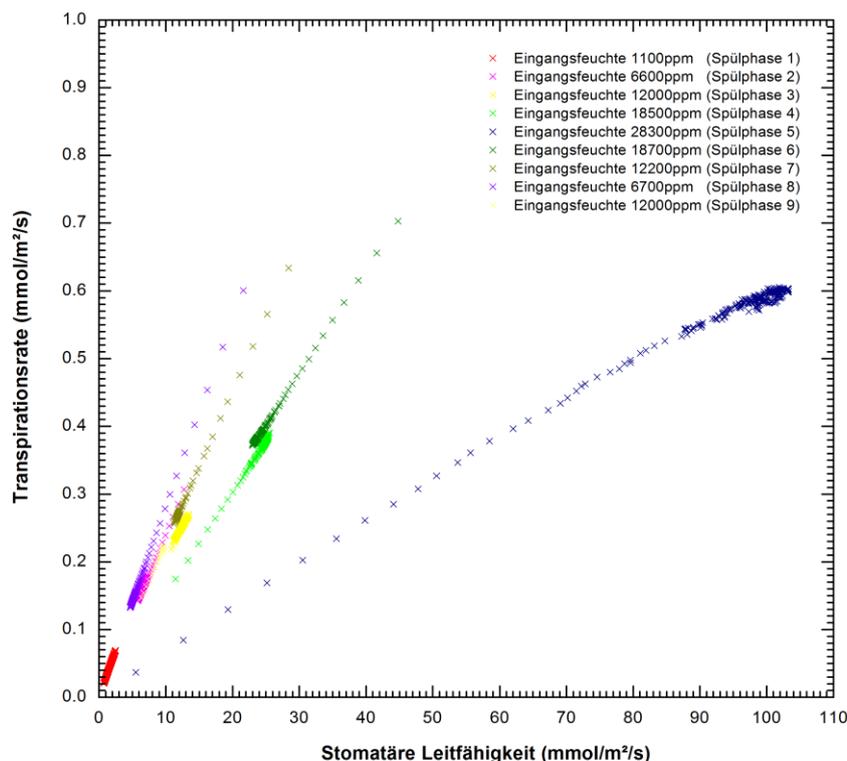


Abbildung 4.44: Verhältnis von Transpirationsrate zu stomatärer Leitfähigkeit von einem anderen Messtag, bei gleichen Ausgangsbedingungen. Die Abhängigkeit von der Eingangsfeuchte kann durch die Farbkodierung abgelesen werden.

Die Steigung der Regressionsgrade für Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Eingangsfeuchte von zwei verschiedenen Messtagen wurde verglichen. Die Pflanze hatte eine zufällig andere Bodenfeuchte und eine andere Vorgeschichte der Umgebungsbedingungen im Labor (Abbildung 4.44).

Die gesuchte *wrong way response* ließ sich nicht nachweisen. Bei manchen Gaswechsell (z.B. Abbildung 4.35) wurde eine dem Trend zunächst gegenläufige Transpirationsrate beobachtet. Dieses Phänomen wurde auf Zeitskalen unterhalb von einer Minute gemessen, es ist jedoch nicht zweifelsfrei von einem Störeffekt zu unterscheiden. Eine Erhöhung der Eingangswasserkonzentration führt zuerst zu einer höheren Konzentration in der Eingangskammer, während die Ausgangskonzentration sich noch nicht erhöht. Dadurch sinkt die Transpirationsrate scheinbar. Zwar wurden Datenpunkte nicht ausgewertet, die aus dem Zeitbereich stammen, den das System benötigt, um das Gas aus der früheren Phase mit anderer Eingangskonzentration aus der Messkammer zu spülen, doch ist die zugrundeliegende Gasaustauschzeit eine statistische Größe. Bis sämtliches Gas ausgetauscht wurde verstreicht theoretisch eine fast beliebig lange Zeit⁶. Aus diesem Grund und auf Grund der Form des gemessenen Verlaufs ist lediglich die Aussage möglich, dass es keine *wrong way response* auf einer Zeitskala länger 1 min gab. Bei Messungen von *Mott* und *Franks* war der Effekt sehr deutlich zu beobachten, dort allerdings auf einer Zeitskala von mehreren Minuten, für welche der Effekt bei dieser Messung mit Sicherheit auszuschließen ist.

4.3.3 Änderung der Umgebungstemperatur

Die Temperatur ein ist weiterer Baustein jeder hinreichenden theoretischen Behandlung des Blattstoffwechsels. Die simultane Messung ihres Einflusses auf Transpirationsrate und Leitfähigkeiten sollte demonstriert werden.

Die Temperatur hat vielseitig Einfluss auf den Pflanzenstoffwechsel. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Photosynthese ist temperaturabhängig und damit auch die Menge der Reaktionsprodukte. Die Abgabe von Wasser bewirkt laut bereits erwähnten Theorien eine Änderung der stomatären Leitfähigkeit. Andererseits wird die stomatäre Leitfähigkeit durch den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck im Blatt definiert. Ein kleinerer Einfluss ist durch die Änderung der Reynoldszahl der anströmenden Luft zu erwarten, die auf die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht wirkt. Ein kritischer Aspekt ist, dass sich auch die Leitfähigkeiten im restlichen, experimentell nicht zugänglichen, Teil der Pflanze mit der Raumtemperatur ändern.

Unter Konstanthaltung aller übrigen kontrollierten Umgebungsparameter wurde die Umgebungstemperatur im gesamten Labor über einen Zeitraum mehrerer Stunden geändert. Durch die langsame Änderung konnte davon ausgegangen werden, dass auch die Temperatur auf der Innenseite der Stomata folgt, denn aus ihrer Abschätzung wurde der Sättigungsdampfdruck ermittelt. Die Temperatur der durch die Messkammer strömenden Luft wurde auf Raumtemperatur geregelt. Wie zuvor wurden die Transpirationsrate und die Leitfähigkeiten von Stomata bzw. laminarer Grenzschicht gemessen.

⁶ Berücksichtigt man bei einer theoretischen Betrachtung die Teilchennatur des Gases ist die Zeit bis zu einem vollständigen Gasaustausch tatsächlich endlich.

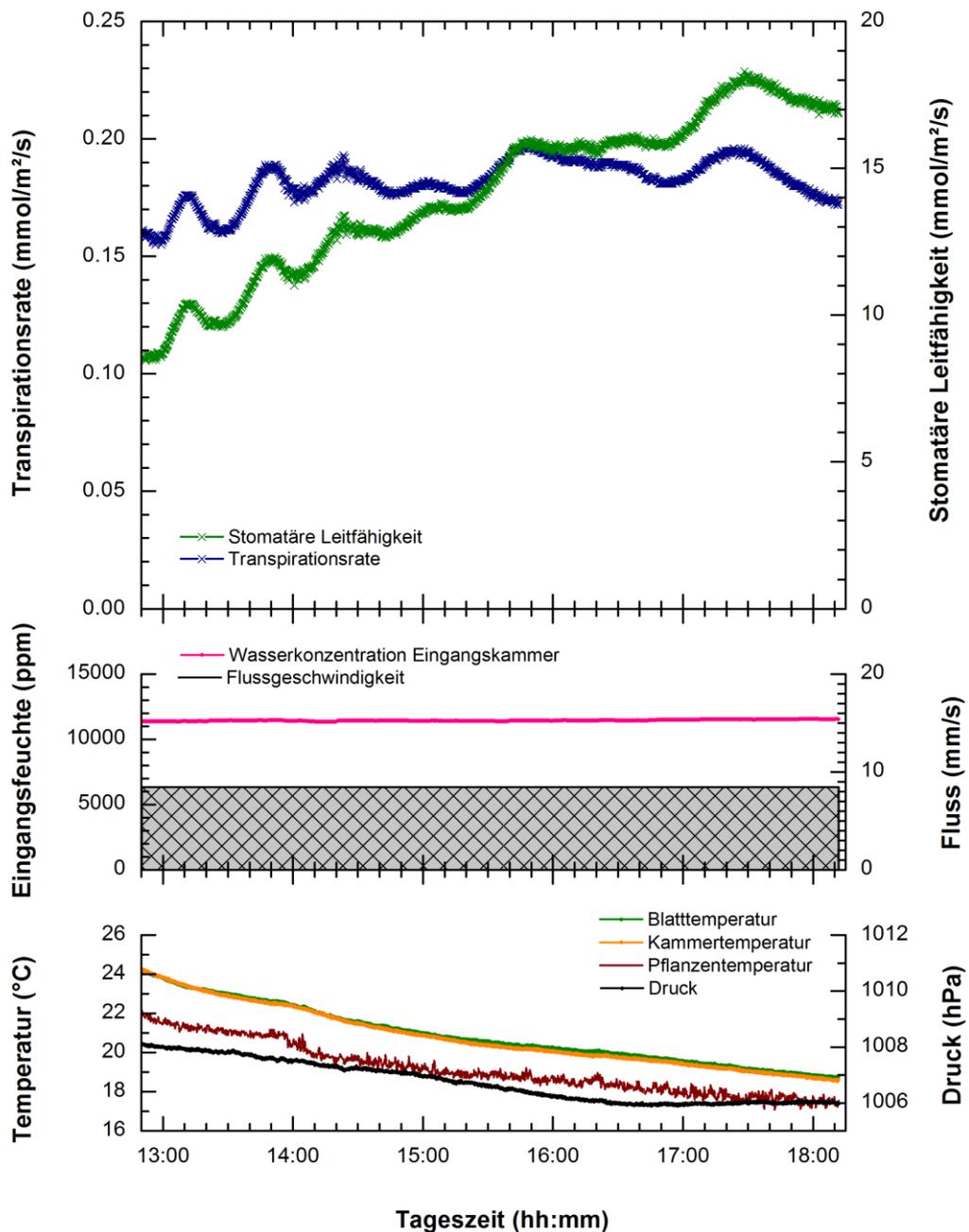


Abbildung 4.45: Überblick der gesamten Messdauer, oben ist die Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit, mittig Fluss und Feuchte der durch die Hauptmesskammer fließenden Luft, unten Temperaturen und Druck im Messsystem.

Die Abbildung 4.45 zeigt den Temperaturabfall um 5 $^{\circ}\text{C}$ während der Messdauer und die zugehörige Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit. Die Transpiration wurde durch die Differenz der Ausgangs- und Eingangsluftfeuchte bestimmt. Der Leitfähigkeitsbestimmung liegen die durch lineare Anpassungsfunktionen ermittelten Grenzschichtdicken zu Grunde. Die weiteren Diagramme zeigen die Transpirationsrate im Auftrag gegen die Leitfähigkeiten der Stomata und Grenzschicht, dann zusammen mit diesen Leitfähigkeiten im Auftrag gegen das Dampfdruckdefizit (Abbildung 4.46, Abbildung 4.47, Abbildung 4.48, Abbildung 4.49).

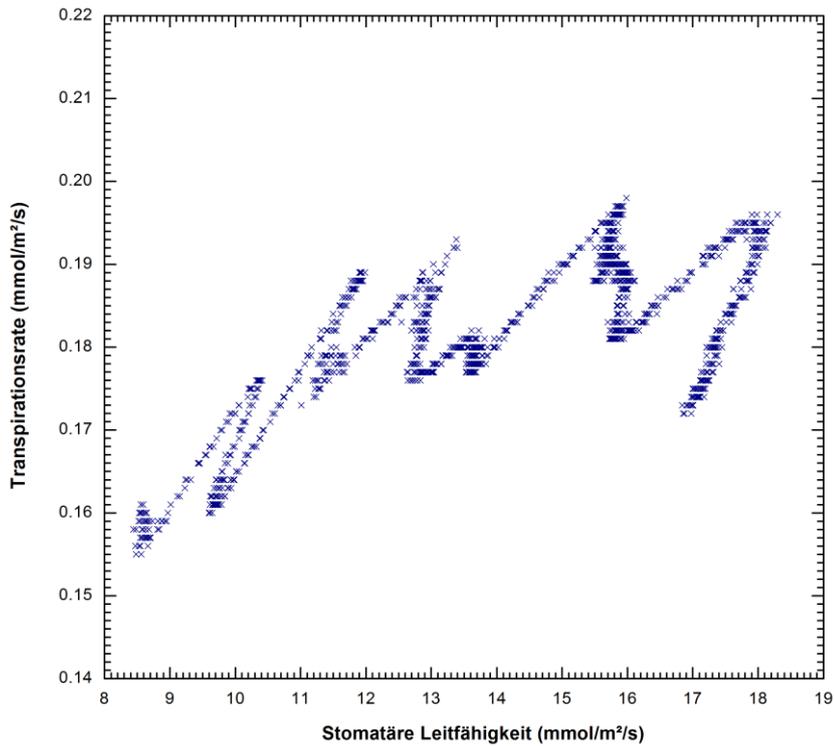


Abbildung 4.46: Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die stomatäre Leitfähigkeit. Während des Messzeitraums wurde ein starker Temperaturtrend erzeugt, die anderen Umgebungsbedingungen waren möglichst konstant.

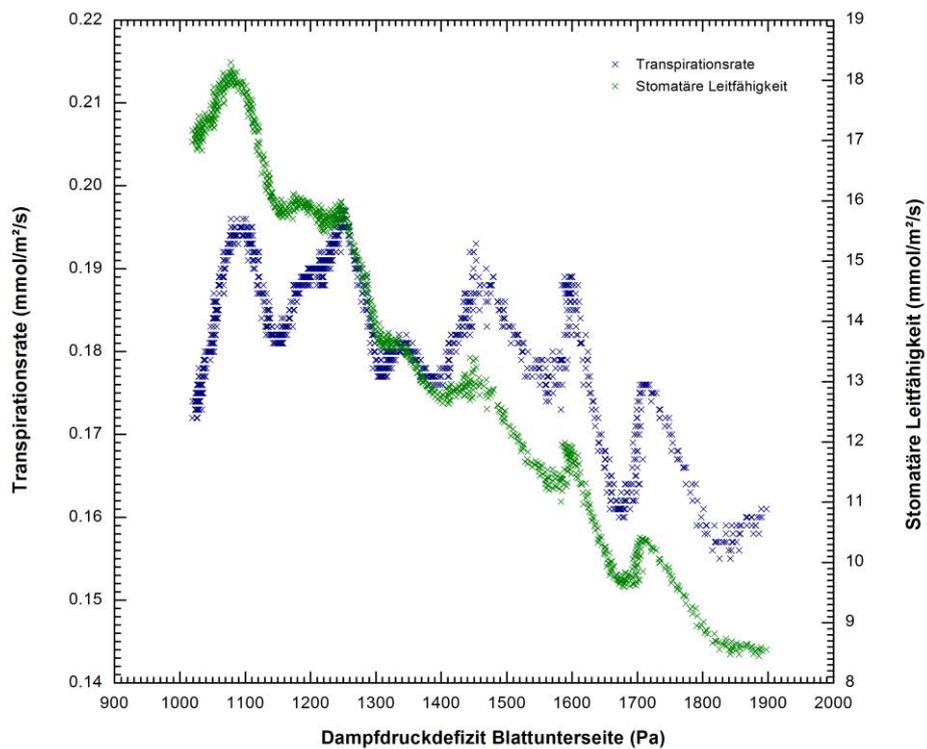


Abbildung 4.47: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite. Während des Messzeitraums wurde ein starker Temperaturtrend erzeugt, die anderen Umgebungsbedingungen waren möglichst konstant.

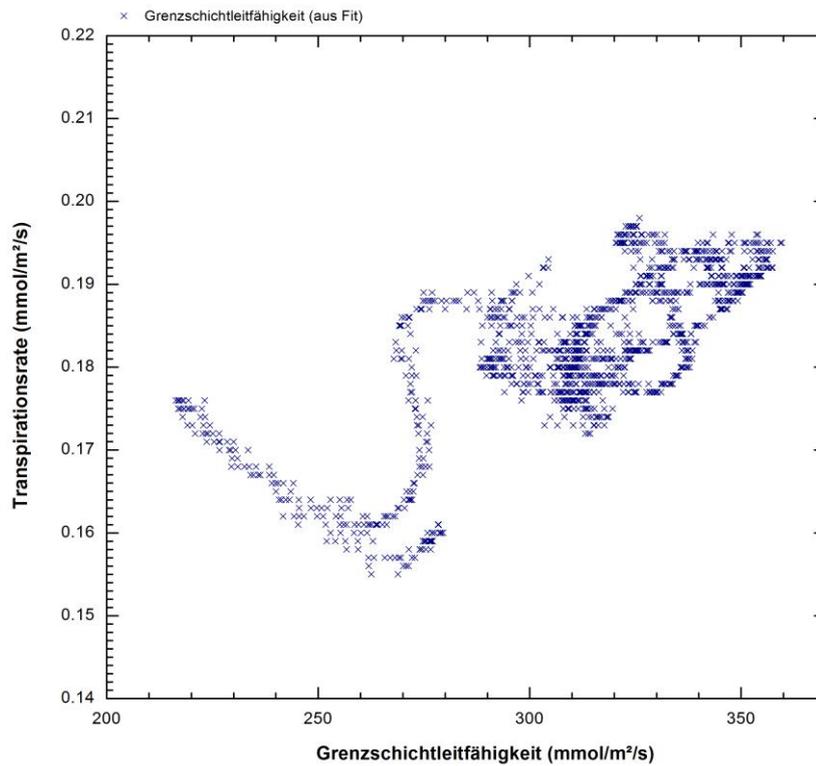


Abbildung 4.48: Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die Grenzschichtleitfähigkeit. Während des Messzeitraums wurde ein starker Temperaturtrend erzeugt, die anderen Umgebungsbedingungen waren möglichst konstant.

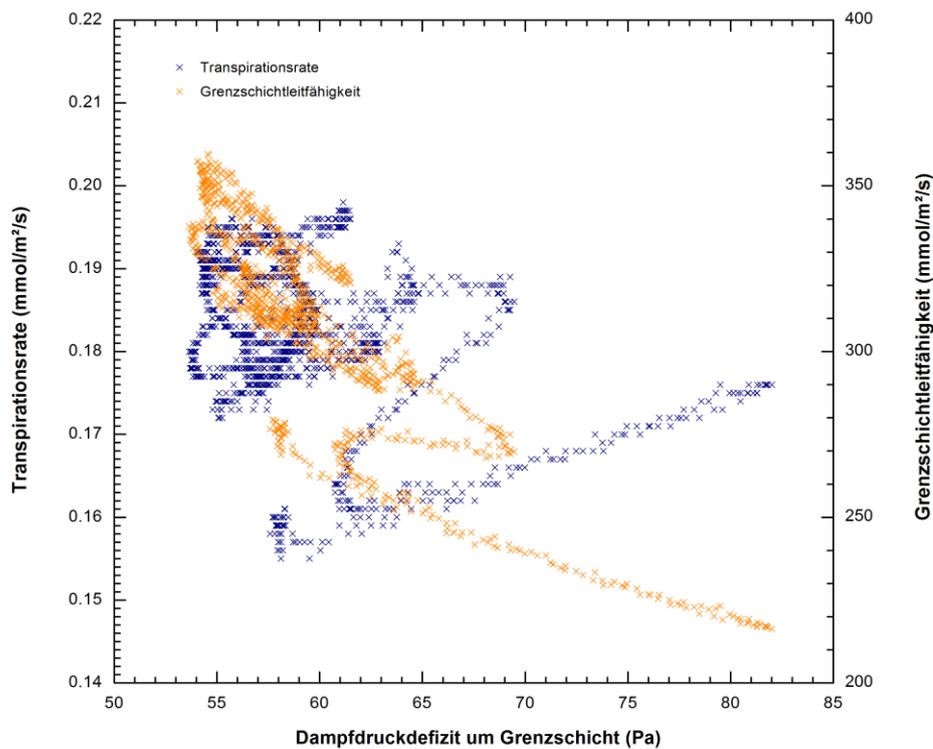


Abbildung 4.49: Transpirationsrate und Grenzschichtleitfähigkeit eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen das Dampfdruckdefizit um die Luftgrenzschicht. Während des Messzeitraums wurde ein starker Temperaturtrend erzeugt, die anderen Umgebungsbedingungen waren möglichst konstant.

In den nun folgenden Auswertungen soll speziell der Einfluss der Temperatur herausgestellt werden. Die Auftragung verschiedener Größen gegen die Temperatur kann einen Eindruck der Signifikanz des jeweiligen Zusammenhangs vermitteln (vgl. Abbildung 4.50).

Der Zusammenhang zwischen stomatärer Leitfähigkeit und Temperatur ist definitionsgemäß stark von der temperaturabhängigen Sättigungswasserkonzentration in den Hohlräumen im Blattinneren abhängig. Der Verlauf in Abbildung 4.51 war also erwartet. Der Verlauf zeigt, dass der Sättigungsdampfdruck im Blattinneren bei diesem Experiment die dominierende Größe des Wassertransports ist.

Wie zuvor in Abbildung 4.41, soll auch für diese Messung die Transpirationsrate in Relation zu den beiden Leitfähigkeiten der Stomata und Grenzschicht dargestellt werden. Aus Abbildung 4.52 geht der im Messverlauf beobachtete Rückgang der Transpiration mit sinkender stomatärer Leitfähigkeit und die tendenzielle Zunahme mit steigender Grenzschichtleitfähigkeit hervor. Analog ist die Transpirationsrate gegen Dampfdruckdefizite dargestellt.

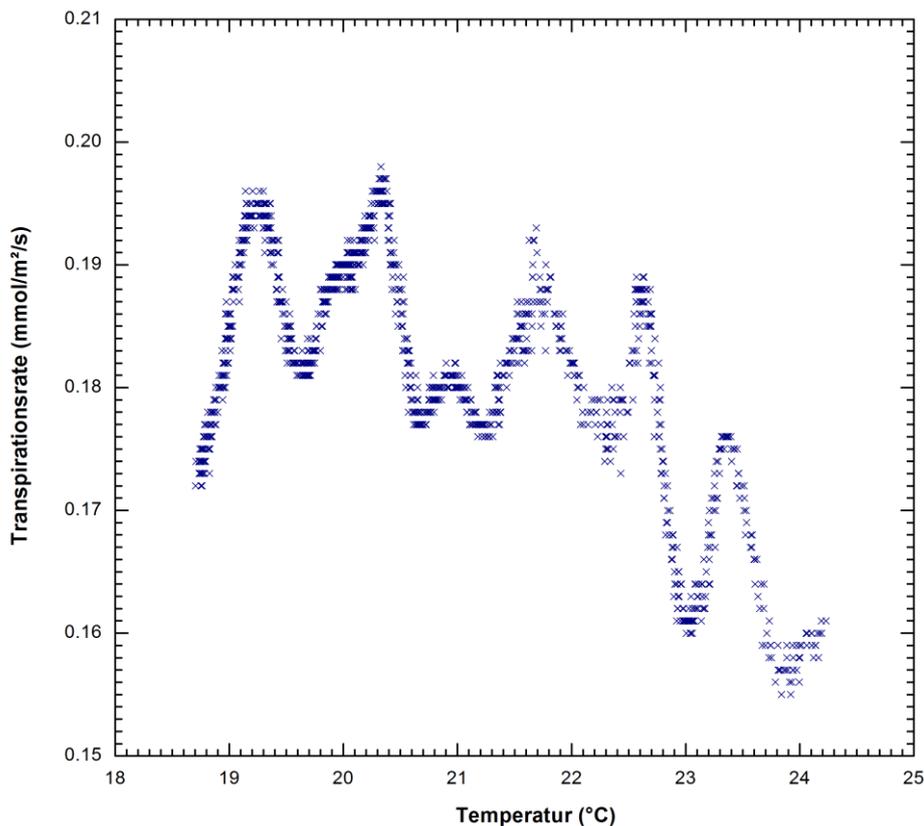


Abbildung 4.50: Die Transpirationsrate gegen die Temperatur direkt am Messblatt.

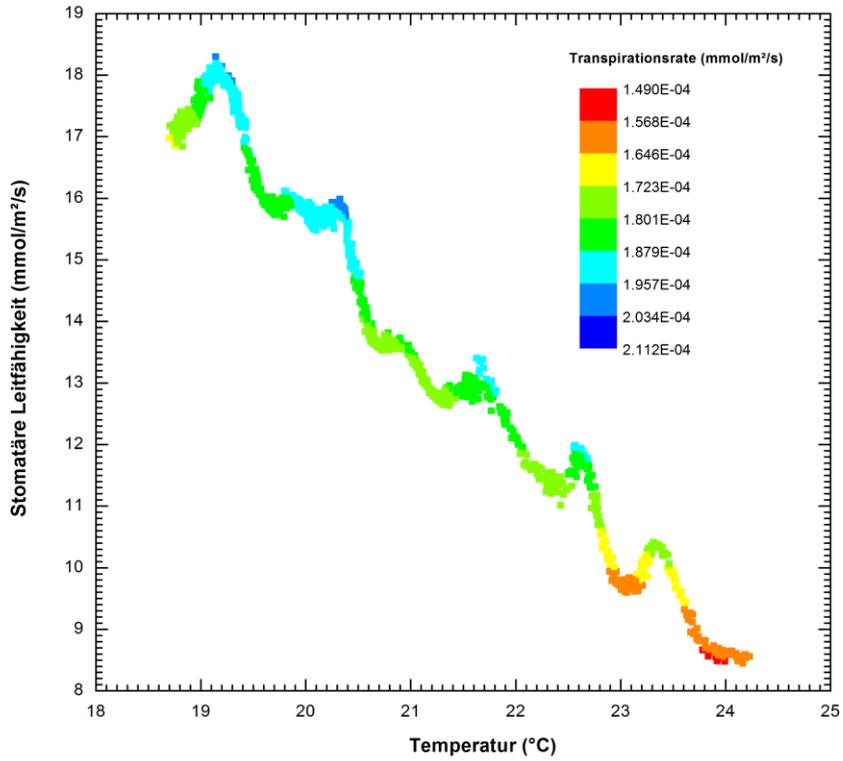


Abbildung 4.51: Die stomatäre Leitfähigkeit gegen die Temperatur direkt am Messblatt. Farbkodiert ist die Transpirationsrate des Pflanzenblatts dargestellt.

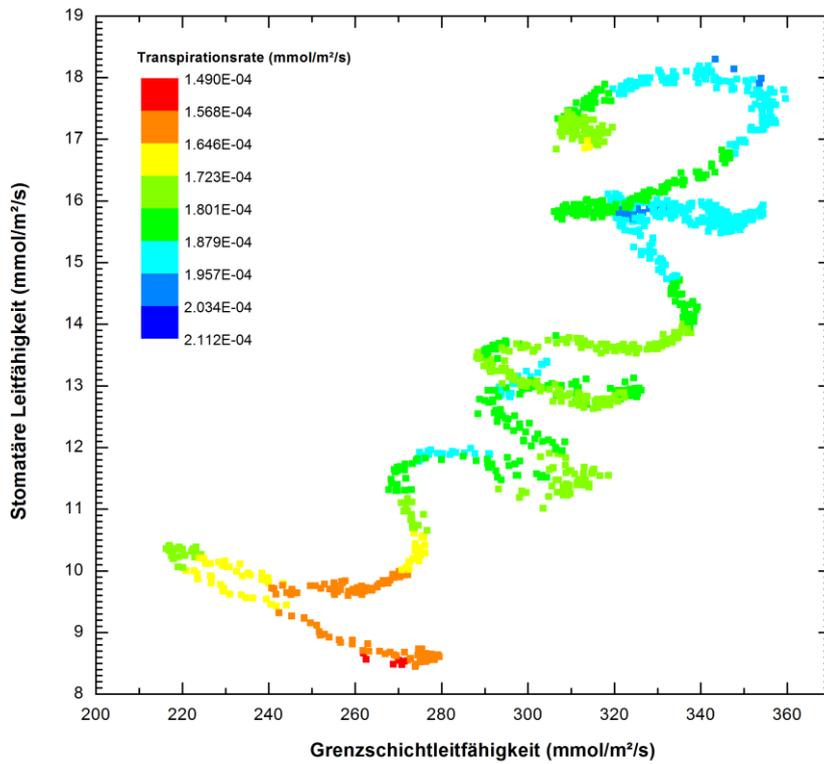


Abbildung 4.52: Farbkodierte Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen die jeweilige Leitfähigkeit der Stomata und der Grenzschicht.

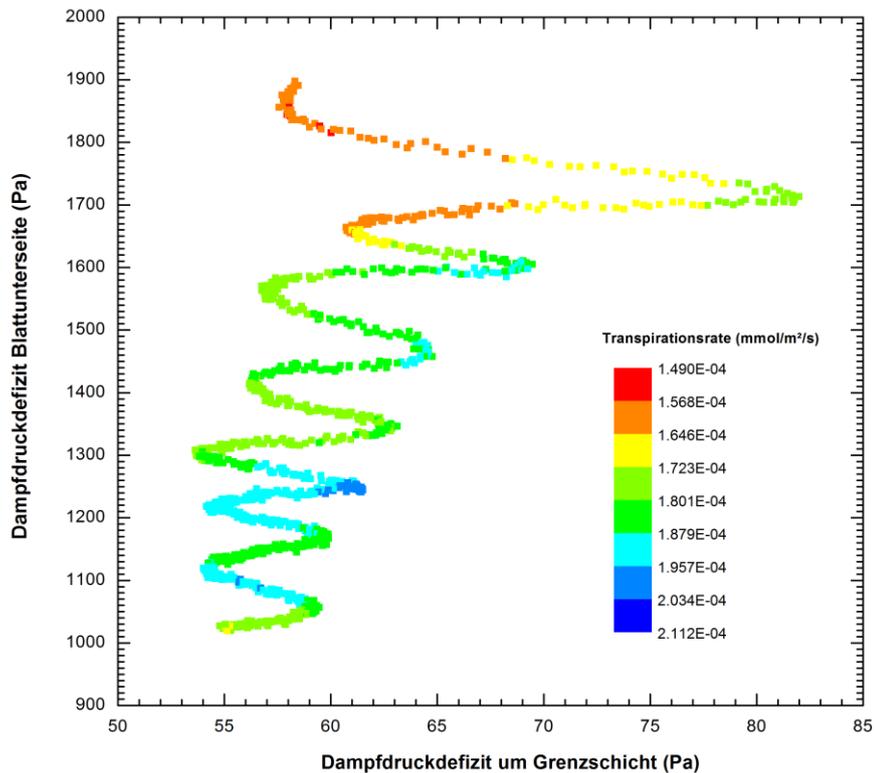


Abbildung 4.53: Farbkodierte Transpirationsrate eines Pflanzenblatts, aufgetragen gegen das jeweilige Dampfdruckdefizit um die Stomata und die Grenzschicht.

Allgemein ist eine Abhängigkeit der stomatären Leitfähigkeit und Transpiration von der Temperatur zu erwarten. Die Leitfähigkeit hat innerhalb des Temperaturbereichs der natürlichen Umgebung ein Maximum und fällt bei Extremtemperaturen auf null [158,159]. Dieses Verhalten ist mit den Messergebnissen vereinbar, der beobachtete Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ist für den betrachteten Temperaturbereich plausibel.

Der Temperatureffekt ist jedoch offenbar klein, denn unter den scheinbar zufälligen tageszeitlichen Schwankungen des Pflanzenstoffwechsels lässt er sich nicht isolieren. Auffällig ist, dass die Beziehung zwischen Transpirationsrate und Grenzschicht- bzw. Stomataleitfähigkeit unter Änderung der Temperatur nicht linear ist. Diese Erkenntnis steht im Kontrast zum linearen Verhalten bei Änderung der Anströmgeschwindigkeit. Bei Änderung der Eingangsluftfeuchte änderte sich die Proportionalität von Transpiration und Leitfähigkeit. Möglicherweise ändert auch die Temperatur diesen Proportionalitätsfaktor, mit dem experimentellen Unterschied, dass die Temperatur nicht sprunghaft geändert werden konnte und die Änderung des Proportionalitätsfaktors somit kontinuierlich war.

4.3.4 Änderung der Lichtintensität

Zur Vervollständigung der Versuchsreihe wurde die Lichtintensität als freier Parameter gewählt. Der Versuch sollte die Messbarkeit des isolierten Einflusses der Lichteinstrahlung auf wichtige Parameter des Pflanzenstoffwechsels demonstrieren.

Die Lichtintensität über dem Blatt konnte mittels des Abstands zwischen Lichtquelle und Pflanzenblatt variiert werden. Die relative Änderung ließ sich anhand des Abstands bestimmen, einen Absolutwert unmittelbar neben dem Blatt lieferte ein Luxmeter. Die Lichtintensität bezieht sich nicht auf das Sonnenspektrum, sondern auf die beschriebene LED-Lichtquelle, mit einem für die Photosynthese optimierten Spektrum.

Die Übersicht des gesamten Messverlaufs zeigt Abbildung 4.54, wobei für die spätere Auswertung herangezogene Zeitabschnitte markiert und benannt sind. Zwischen den als Phase 3 und 4 beschrifteten Zeiträumen wurde die Abdichtung zwischen Blatt und Messkammer wiederhergestellt. Das Blatt hatte sich zuvor angehoben, sodass Umgebungsluft in die Messkammer eindringen konnte.

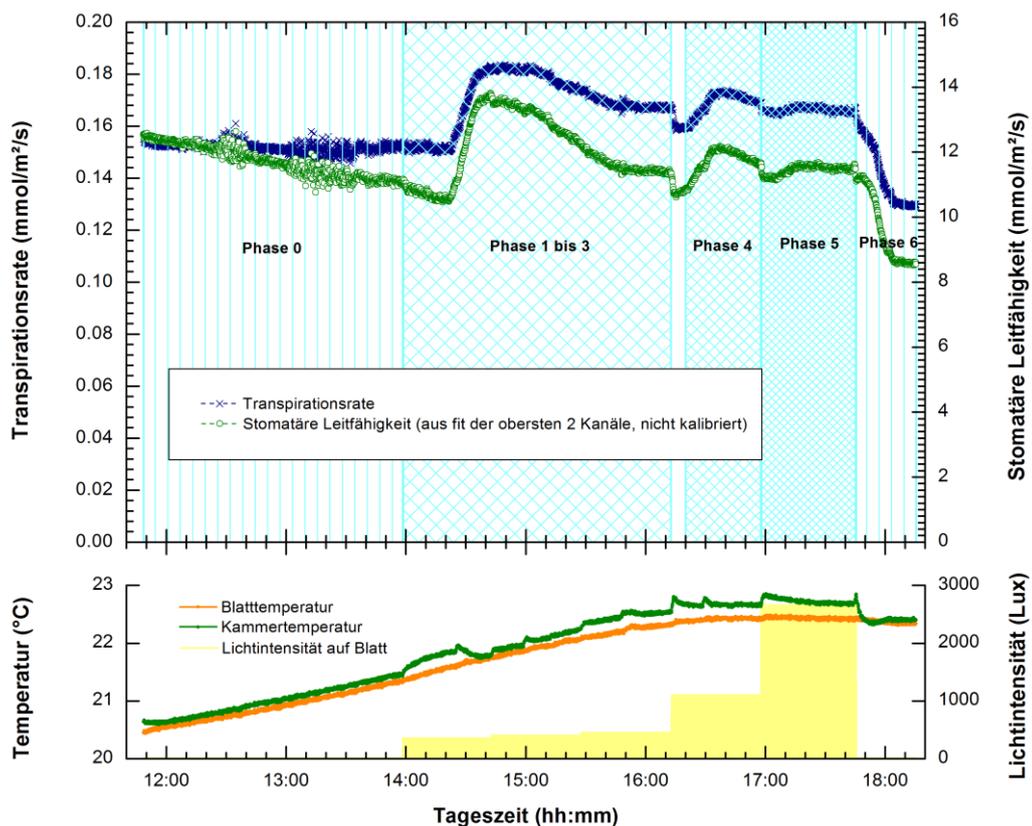


Abbildung 4.54: Verlauf der Versuchsreihe zum Einfluss variabler Lichtintensität auf ein Pflanzenblatt unter Konstanthaltung der übrigen Umwelteinflüsse. Oben ist die Transpirationsrate gegen die Tageszeit aufgetragen, wobei die für die spätere Auswertung herangezogenen Zeitabschnitte markiert sind. Zur Kontrolle sind unten Temperaturen, Druck und Lichtintensität des Systems aufgetragen. Eingangsfeuchte und Gasfluss waren konstant.

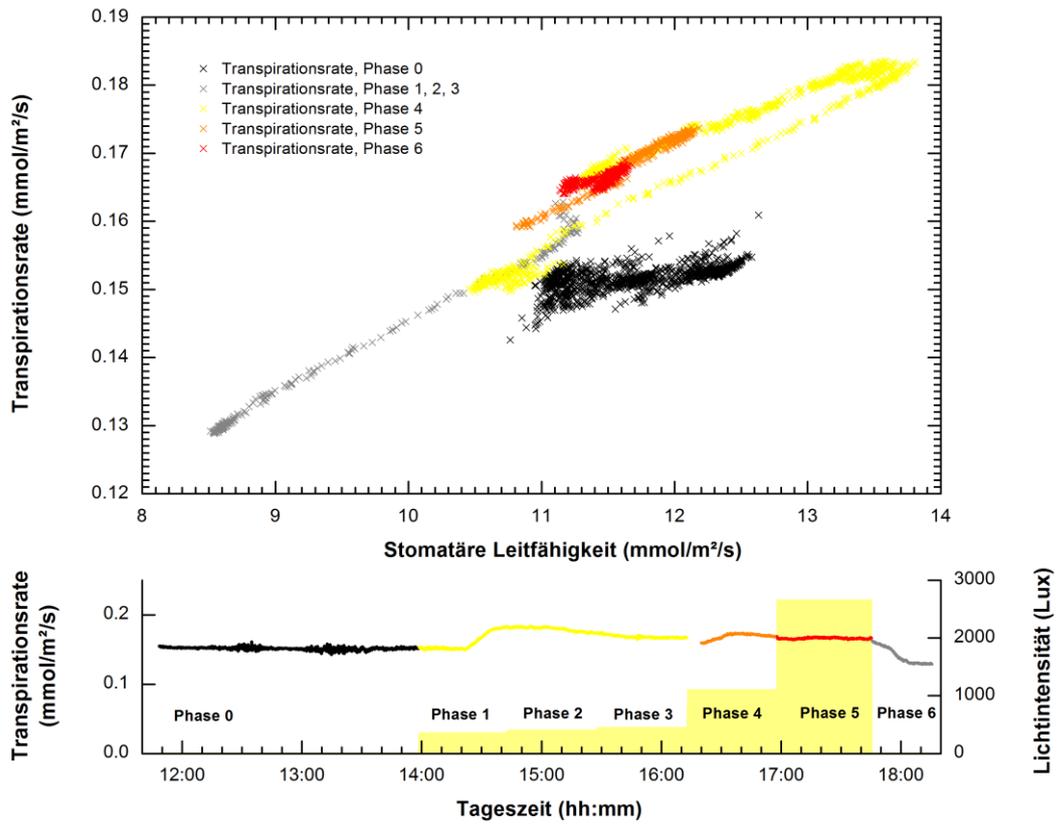


Abbildung 4.55: Transpirationsrate ins Verhältnis zur stomatären Leitfähigkeit gesetzt. Die Datenpunkte aus den einzelnen Beleuchtungsphasen wurden farblich kodiert. Unten ist der zeitliche Verlauf der Transpiration und Beleuchtung über die gesamte Messung dargestellt.

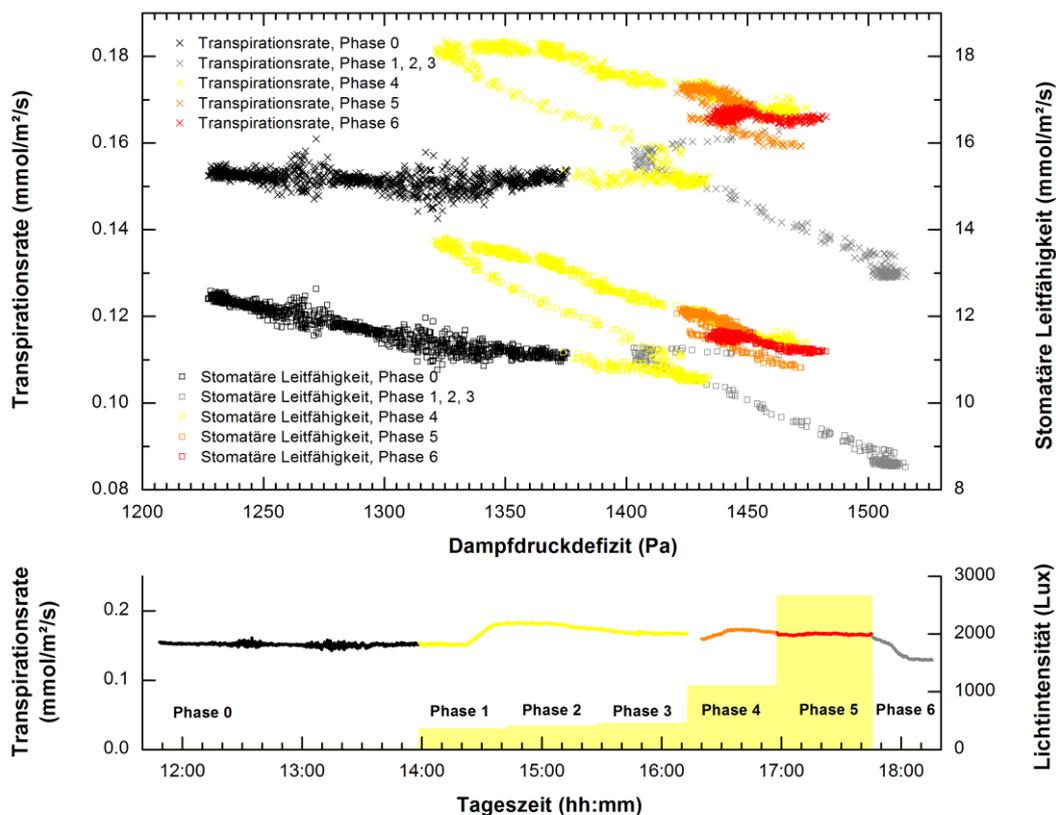


Abbildung 4.56: Transpirationsrate ins Verhältnis zum Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite gesetzt. Die Datenpunkte aus den einzelnen Beleuchtungsphasen wurden farblich kodiert. Unten ist der zeitliche Verlauf der Transpiration und Beleuchtung über die gesamte Messung dargestellt.

Für die einzelnen Abschnitte des Versuchs farblich gekennzeichnet wurde die Transpirationsrate gegen die stomatäre Leitfähigkeit bzw. das Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite aufgetragen (vgl. Abbildung 4.55 bzw. Abbildung 4.56). Phase 0 des Transpirationsrate-Stomataleitfähigkeits-Diagramms besitzt eine andere Steigung als die späteren Phasen. Die Phasen geringer und starker Beleuchtung unterscheiden sich durch einen parallelen Versatz. Die wenigen vermessenen Lichtintensitäten und die Ungenauigkeit durch die mangelhafte Abdichtung zwischen Pflanzenblatt und Messkammer erlauben jedoch keine näheren Schlüsse, insbesondere bei der Darstellung in Abhängigkeit vom Dampfdruckdefizit um die Blattunterseite.

Für die Grenzschichtinvolvierenden pflanzenphysiologischen Größen wurden daher nur die Abschnitte nach Abdichten des Lecks am Pflanzenblatt ausgewertet. Die Transpirationsrate wurde in Abbildung 4.57 und Abbildung 4.58 gegen die Grenzschichtleitfähigkeit bzw. das Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht aufgetragen.

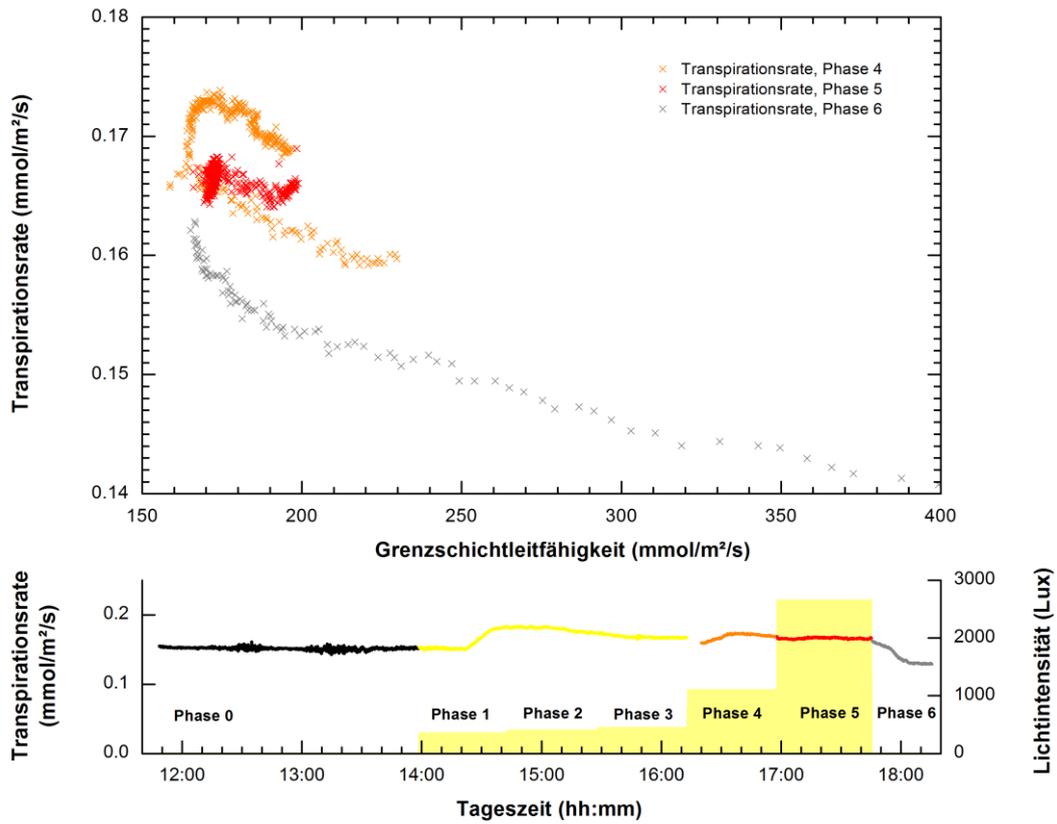


Abbildung 4.57: Transpirationsrate ins Verhältnis zur Grenzschichtleitfähigkeit gesetzt. Die Datenpunkte aus den einzelnen Beleuchtungsphasen wurden farblich kodiert. Unten ist der zeitliche Verlauf der Transpiration und Beleuchtung über die gesamte Messung dargestellt.

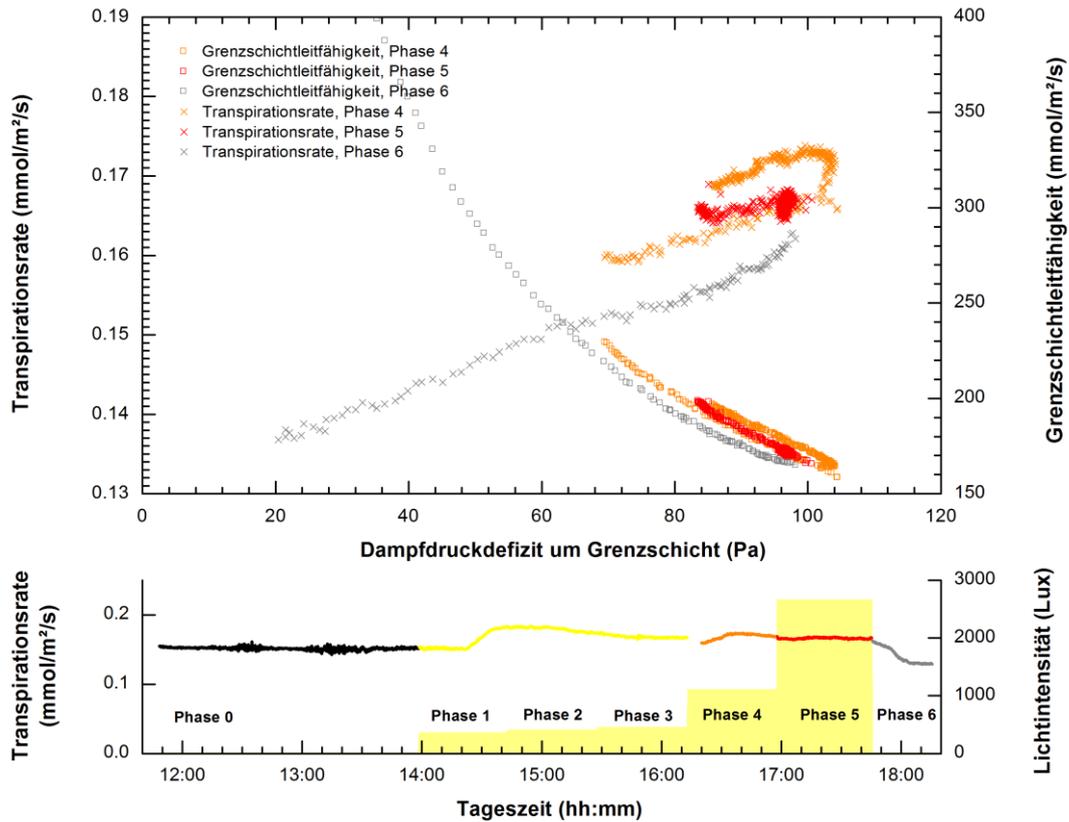


Abbildung 4.58: Transpirationsrate ins Verhältnis zum Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht gesetzt. Die Datenpunkte aus den einzelnen Beleuchtungsphasen wurden farblich kodiert. Unten ist der zeitliche Verlauf der Transpiration und Beleuchtung über die gesamte Messung dargestellt.

Einerseits ist durch die erhöhte Lichteinstrahlung ein Öffnen der Stomata zu erwarten, und damit eine Erhöhung der stomatären Leitfähigkeit. Dieses Verhalten findet sich in den Ergebnisse bestätigt, Abbildung 4.55 impliziert das Öffnen der Stomata mit ersten Erhöhung der Lichtintensität, dann einen langsamen Rückgang, bis ein Gleichgewicht gefunden ist. Andererseits wirkt jedoch die erhöhte Transpirationsrate dem Öffnen der Stomata entgegen, um den Wasserverlust einzudämmen [160]. Ein theoretischer Ansatz von *Buckley* postuliert eine in etwa lineare Zunahme mit Sättigungsverhalten der stomatären Leitfähigkeit mit zunehmender Einstrahlung, bei konstantem Dampfdruckdefizit [154]. Dieser Zusammenhang konnte mit der gezeigten begrenzten Datenbasis noch nicht bestätigt werden, steht jedoch nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen. Die Lichtintensität stieß an die Grenze, ab der sich die stomatäre Leitfähigkeit nicht weiter erhöhen ließ.

Auffällig ist, dass die Transpirationsrate mit zunehmender Grenzschichtleitfähigkeit abnimmt. Dies wurde bei den vorigen Messungen nur vereinzelt bei der Änderung der Eingangsfeuchte beobachtet. Das Verhalten von Transpiration und Leitfähigkeit gegenüber dem Dampfdruckdefizit um die Grenzschicht ist wiederum tendenziell bekannt.

Zusammenfassend hat der Versuch hat gezeigt, dass die Transpirationsrate in Bezug auf die betrachteten Leitfähigkeiten und Dampfdruckdefizite mit wechselnder Beleuchtung einen Versatz oder eine Änderung der Steigung aufweist. Um diese Eigenschaft mit der vorgestellten

Messmethode belegen zu können sind weitere, ausführlichere Versuchsreihen notwendig. Die Machbarkeit der Beobachtung Beleuchtungseffekten wurde jedoch offenbar.

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist die Änderung der Grenzschichtdicke mit sich ändernder Transpiration (Abbildung 4.59). Dieser Versuch eignete sich besonders gut zur Untersuchung dieses Zusammenhangs, da keine Parameter der Eingangsluft geändert wurden, die einen Einfluss auf die Grenzschichtdickenmessung gehabt hätten. Die Eingangsfeuchte, die Anströmgeschwindigkeit und die Temperatur im Rahmen des experimentell möglichen konstant. Der Verlauf der Grenzschichtdicke deckt sich mit dem in 4.2.3 vorgestellten Ergebnis für niedrigere Flussgeschwindigkeiten.

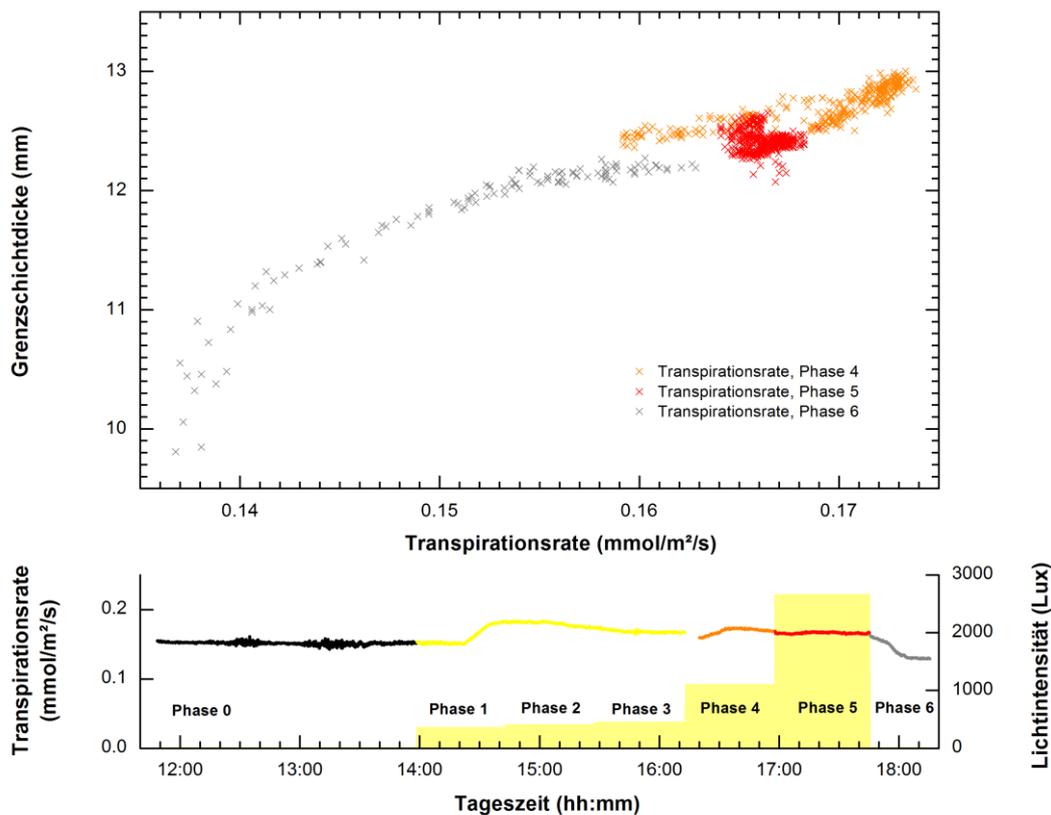


Abbildung 4.59: Grenzsichtdicke ins Verhältnis zur Transpirationsrate einer Pflanzenblatts gesetzt. Die Datenpunkte aus den einzelnen Beleuchtungsphasen wurden farblich kodiert. Unten ist der zeitliche Verlauf der Transpiration und Beleuchtung über die gesamte Messung dargestellt.

4.4 Messungen an einem Pflanzenblatt in ruhender Luft

Der Wasserhaushalt von Pflanzenblättern bei Windstille ist mit herkömmlichen Gaswechselsystemen für Pflanzenblätter nicht messbar. Der neu entwickelte Versuchsaufbau misst Gaskonzentrationen direkt in der Blattkammer, was die Bestimmung der Transpirationsrate ohne Gasfluss ermöglicht. Soweit bekannt wäre dies die erste Messung der Blatttranspirationsrate bei Windstille.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde der Luftfluss durch die Messkammer zu einem beliebigen Zeitpunkt mittels Hähnen gestoppt. Während dieser simulierten Windstille wurde die Wasserkonzentration in der Messkammer kontinuierlich gemessen. Die Zunahme entsprach der Transpiration des Pflanzenblatts, wobei Leckage vernachlässigt wurde. Die Dichtheit der Messkammer wurde in 3.3.6 mit einem Volumenaustausch von 0,5 ml/min quantifiziert. Die Dichtheit des Pflanzenblatts konnte nicht unter reproduzierbaren Bedingungen gemessen werden.

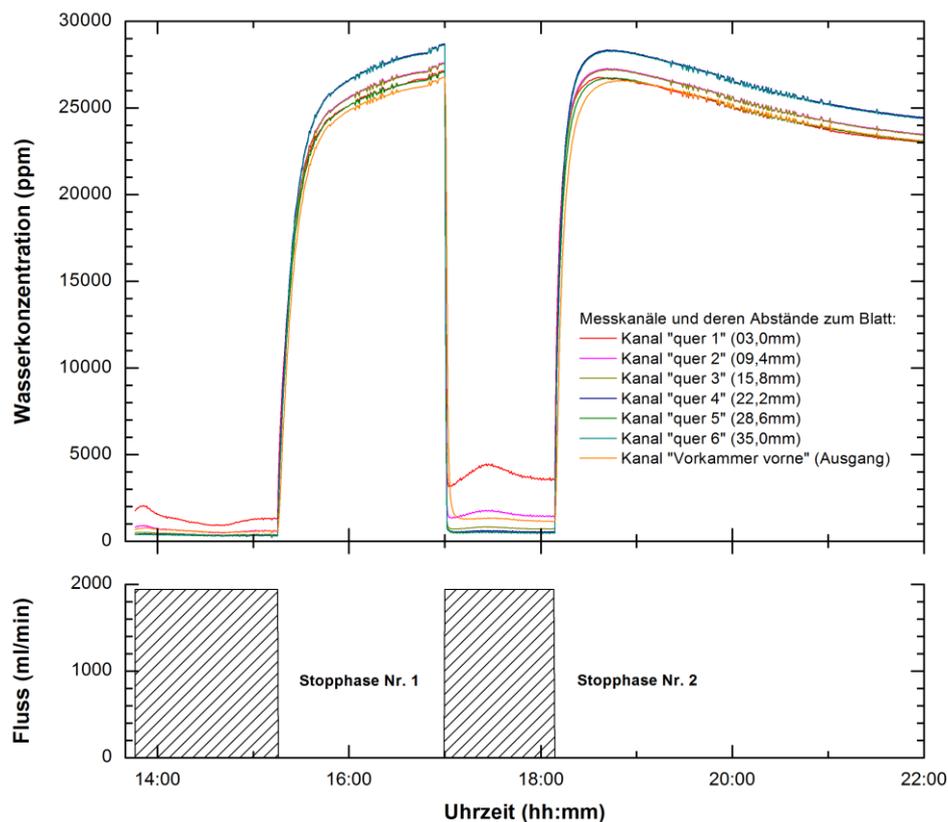


Abbildung 4.60: Überblick der Konzentrationen der einzelnen Messkanäle während des gesamten Messzeitraums. Unter ist der Fluss durch die Messkammer dargestellt. Auch während der Phasen ohne Fluss wurde die Transpirationsrate ermittelt.

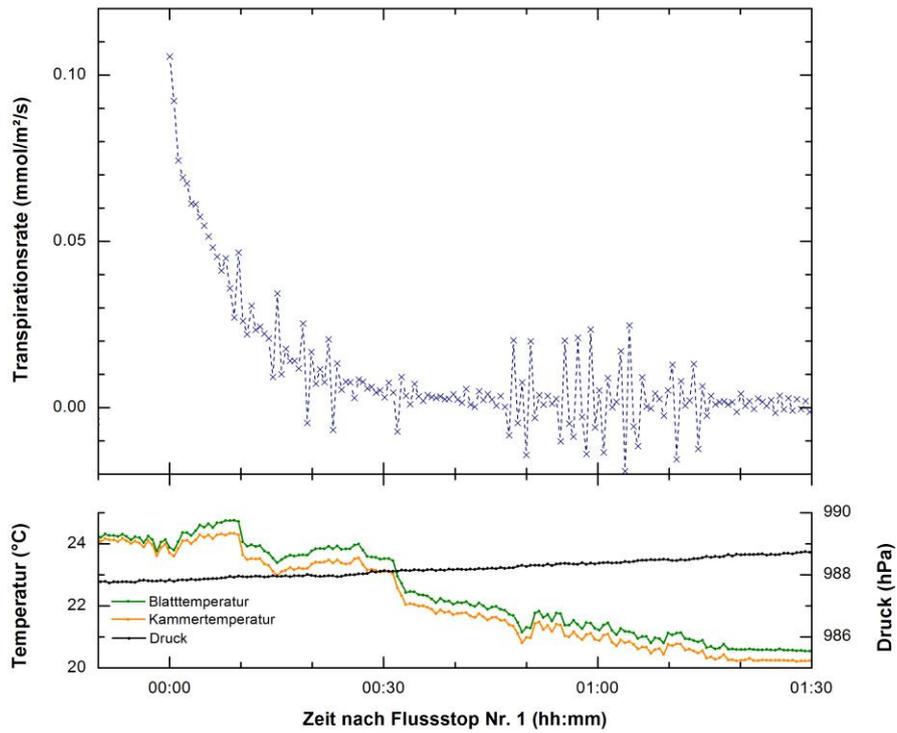


Abbildung 4.61: Transpirationsrate des Pflanzenblatts während des ersten Luftstillstands im Experiment. Der Luftstillstandsphase stand eine Spülphase vor und nach. Unten sind Druck und Temperaturen im Messsystem dargestellt.

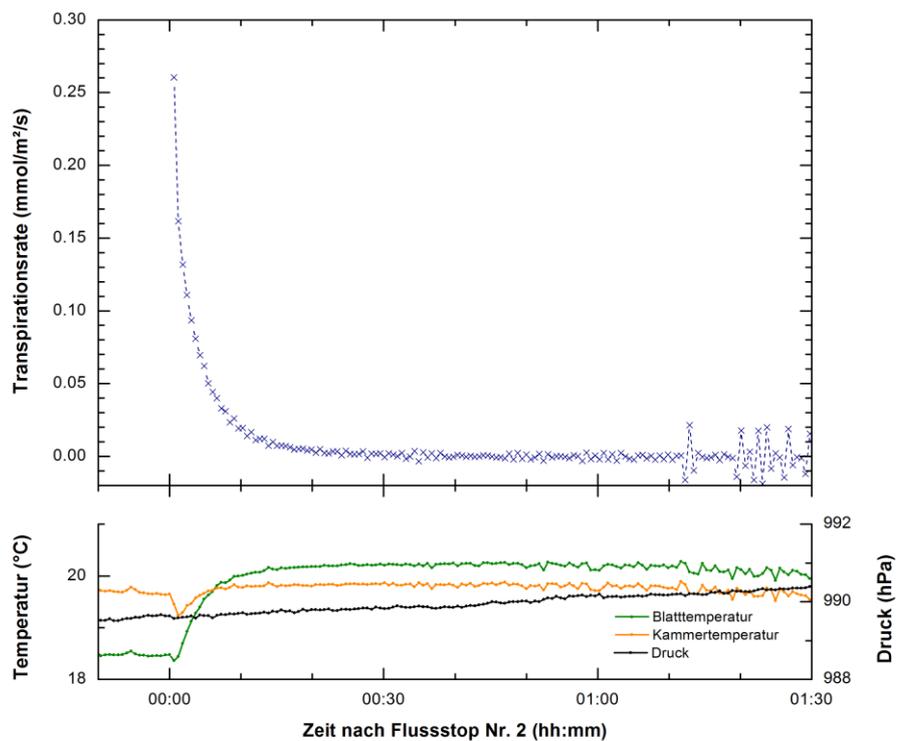


Abbildung 4.62: Transpirationsrate des Pflanzenblatts während des zweiten Luftstillstands im Experiment. Der Luftstillstandsphase stand eine Spülphase vor und nach. Unten sind Druck und Temperaturen im Messsystem dargestellt.

Abbildung 4.60 zeigt die gemessenen Wasserkonzentrationen im zeitlichen Verlauf. Man erkennt sofort die natürlich schwankende Transpirationsrate während des Spülens der Zelle mit trockener Luft. Sobald der Luftstrom angehalten wird, beginnt die Konzentration in der gesamten Messkammer deutlich zu steigen, bis die Luft mit Wasser gesättigt ist. Die daraus errechnete Transpirationsrate ist für die beiden Luftstillstände in Abbildung 4.61 bzw. Abbildung 4.62 gezeigt.

In beiden Zeiträumen fällt die Transpirationsrate exponentiell ab. Sobald kein Dampfdruckdefizit mehr herrscht, tritt effektiv kein Wasser mehr aus der Blattunterseite aus. Bis quasi kein Wasser mehr abgegeben wird vergehen etwa 0,5 min. Eine experimentelle Einschränkung ist das beschränkte Volumen der Messkammer. Denkt man an eine natürliche Umgebung, ist das mittlere freie Volumen um ein Blatt vermutlich größer und nicht abgeschlossen, es dauert folglich länger, bis die Luft Sättigungsfeuchte erreicht. Während des zweiten Zeitraums erkennt man deutlich die Transpirationskühlung der Blattnahen Luft. Durch diese kommt es in einem nicht beschränkten Volumen zu einem konvektiven Abtransport der feuchten Luft, sodass das Pflanzenblatt länger als transpirieren kann. Diese naturnahen Umweltbedingungen könnten experimentell durch ein größeres Kammervolumen oder ein sehr langsame Luftströmung simuliert werden.

4.4.1 Abwechselnde Phasen von Wind und Windstille

Anhand eines einfach konzipierten Versuchs soll demonstriert werden, dass sich auch bei Windstille Messungen unter systematisch variierten Umweltbedingungen durchführen lassen. Bei dieser Gelegenheit soll auch die stomatare Leitfähigkeit berechnet werden.

Abwechselnde Phasen von Gasfluss und Gasstop emulieren, wie zuvor beschrieben, den natürlichen Wechsel zwischen Wind und Windstille. In den jeweils halbstündlichen Gasflussphasen wurde das Pflanzenblatt auf bestimmte Umweltbedingungen *konditioniert*. Die anschließende Reaktion in der Gasstopphase wurde gemessen. Es wurde beispielhaft die Auswirkung verschiedener Ausgangswasserkonzentrationen in der anströmenden Luft auf die Entwicklung der Transpirationsrate während der Phase des Luftstillstands untersucht.

Für die Windphasen wurde ein Fluss von 1000 ml/min gewählt, wie bereits in vorigen Experimenten. Der Luftstrom wurde mittels eines Hahns plötzlich unterbrochen.

Den so erzeugten Wasserkonzentrationsverlauf zeigt Abbildung 4.63. Bei erneut einsetzendem Fluss durch die Zelle wird zunächst die feuchte, stehende Luft aus der Zelle in die Ausgangskammer gespült. Die während Flussphasen aus der Feuchtedifferenz zwischen Ausgangs- und Eingangskammer berechnete Transpirationsrate wird folglich überschätzt. Für die weitere Auswertung fanden daher die ersten Messwerte nach einer Windstillstandsphase keine Berücksichtigung. Die erhaltenen Transpirationsrate und stomatare Leitfähigkeit gibt Abbildung 4.64. Eine einzelne, beispielhafte Abfolge von Luftfluss und Luftstillstand ist in Abbildung 4.65 zu sehen. Zwischen 13 und 14 Uhr wurden einige Messwerte nicht aufgezeichnet, da die Aufzeichnungssoftware eine Fehlfunktion hatte.

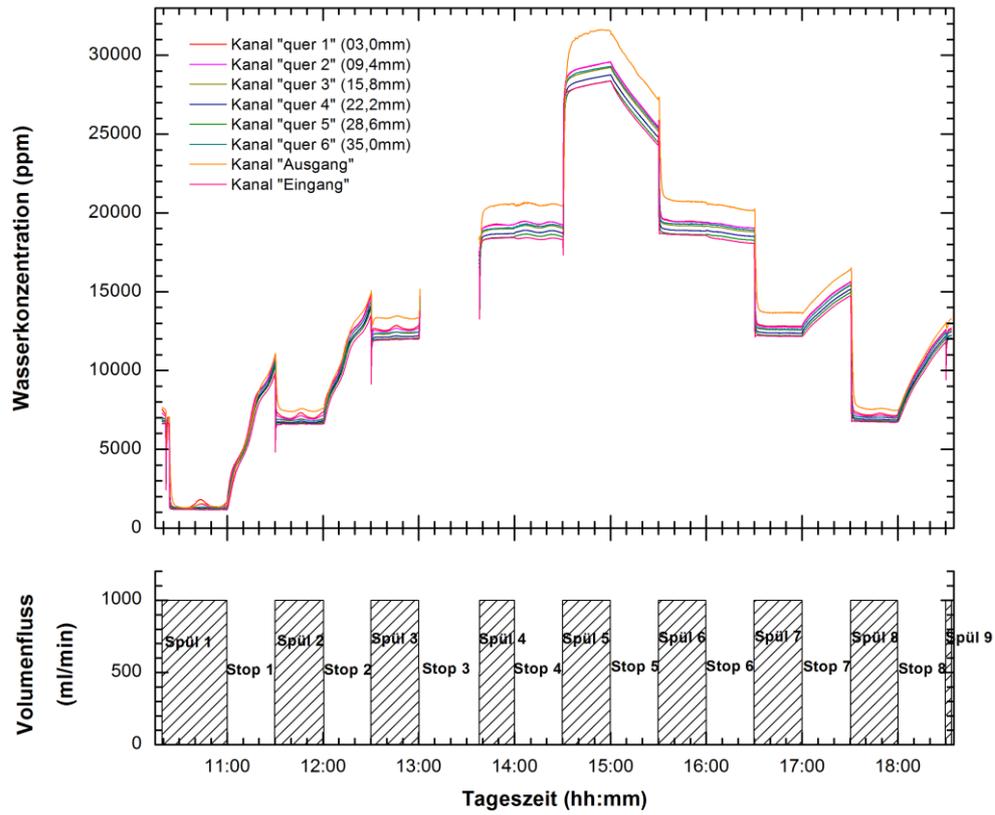


Abbildung 4.63: Wasserkonzentrationsverlauf an einem Pflanzenblatt während der Emulation eines natürlichen Wechsels von Wind und Windstille.

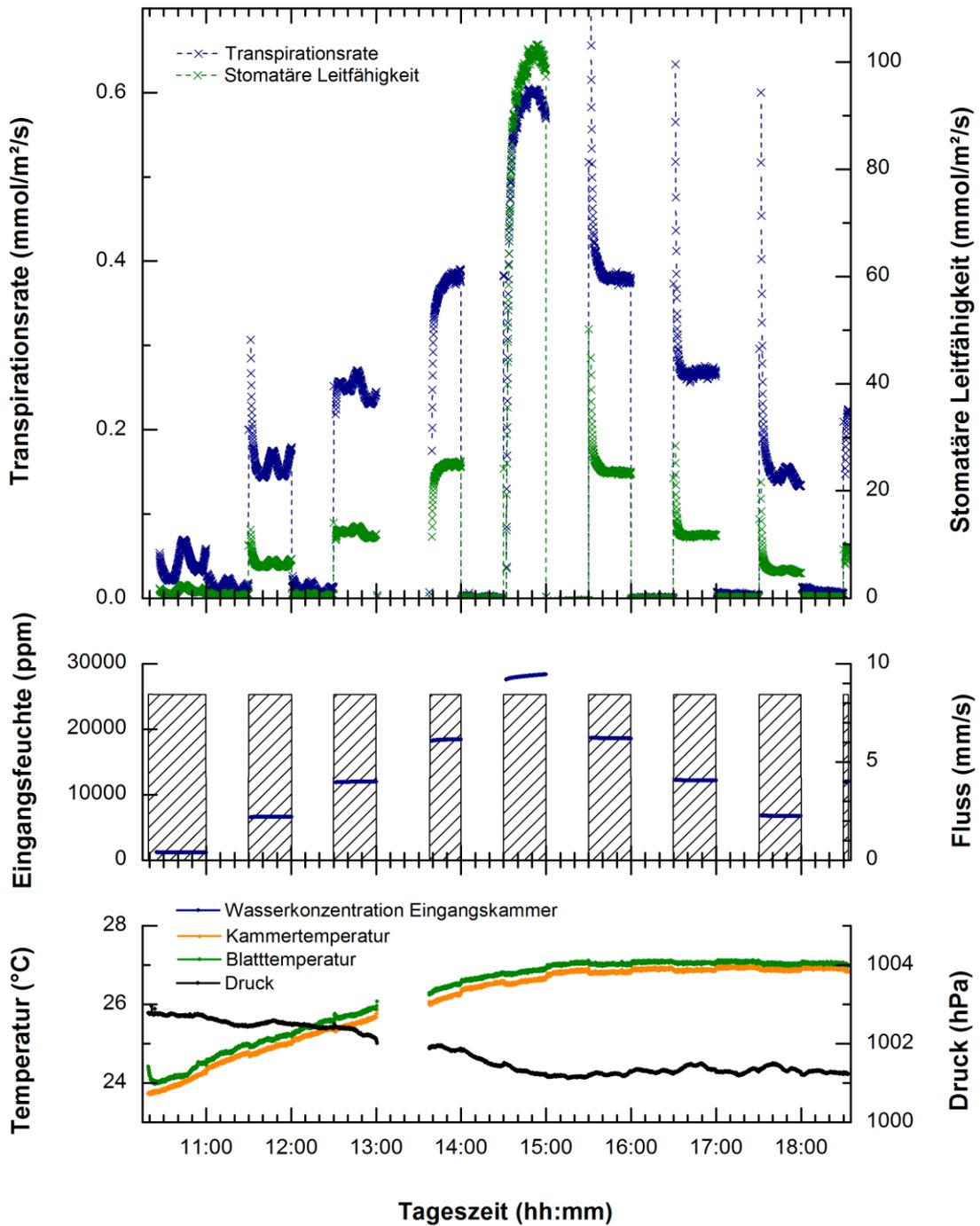


Abbildung 4.64: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit im zeitlichen Verlauf. Die Transpirationsrate wurde bei Luftfluss durch die Messkammer aus der Differenz zwischen Ausgangs- und Eingangshumidität berechnet, bei Luftstillstand aus der Zunahme der Luftfeuchte in der Messkammer. Die unteren Grafen zeigen Eingangshumidität, Flussgeschwindigkeit, Temperaturen und Druck zur Kontrolle.

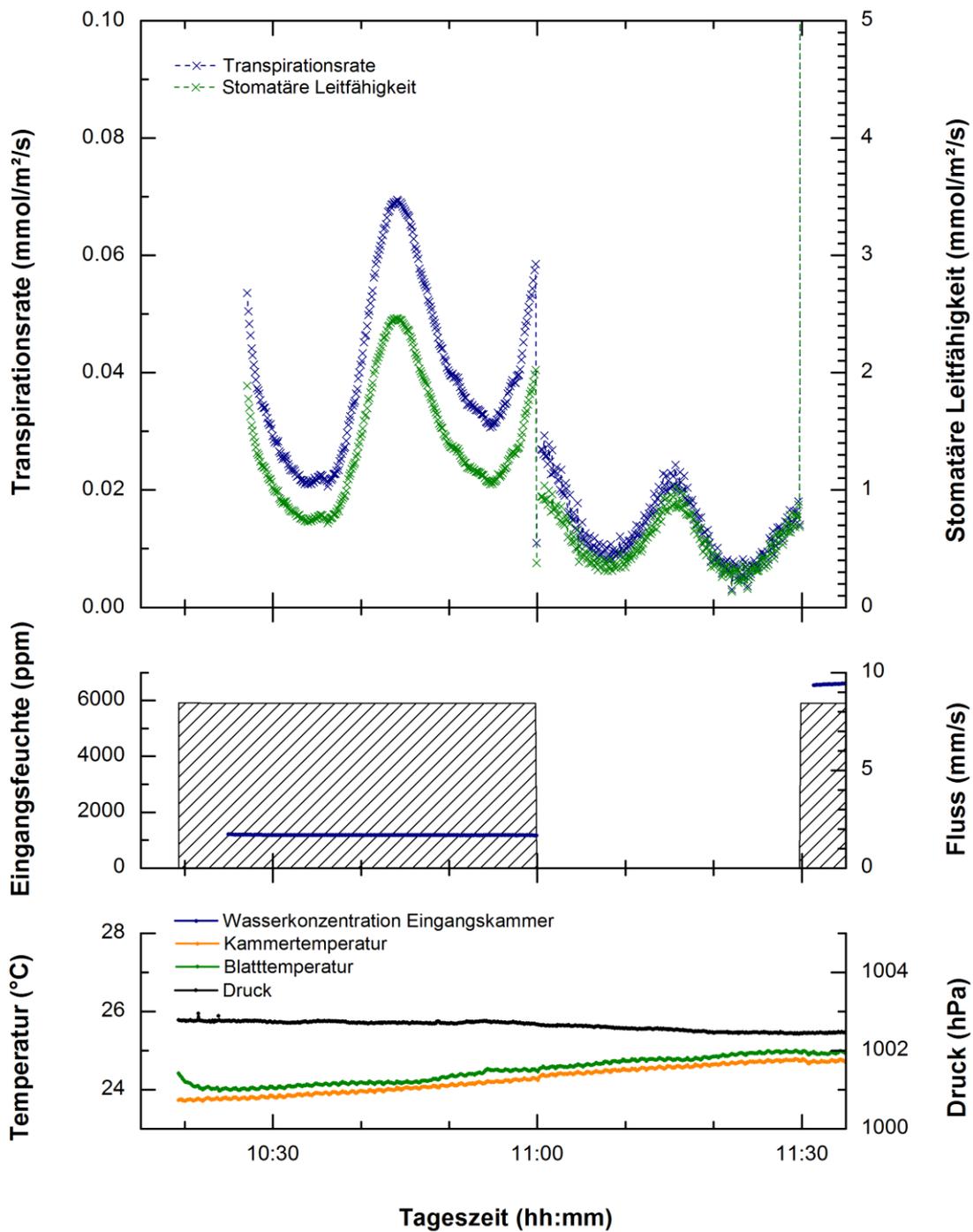


Abbildung 4.65: Transpirationsrate und stomatäre Leitfähigkeit während einer beispielhaften Abfolge von Luftfluss und Luftstillstand an einem Pflanzenblatt. Die Transpirationsrate wurde bei Luftfluss durch die Messkammer aus der Differenz zwischen Ausgangs- und Eingangsfeuchte berechnet, bei Luftstillstand aus der Zunahme der Luftfeuchte in der Messkammer. Die unteren Grafen zeigen Eingangsfeuchte, Flussgeschwindigkeit, Temperaturen und Druck zur Kontrolle.

Während der Flusstophphasen ist die Abhängigkeit von Transpirationsrate zu stomatärer Leitfähigkeit linear, wie bei vorhergehenden Messungen mit Luftstrom durch die Messkammer (Abbildung 4.66).

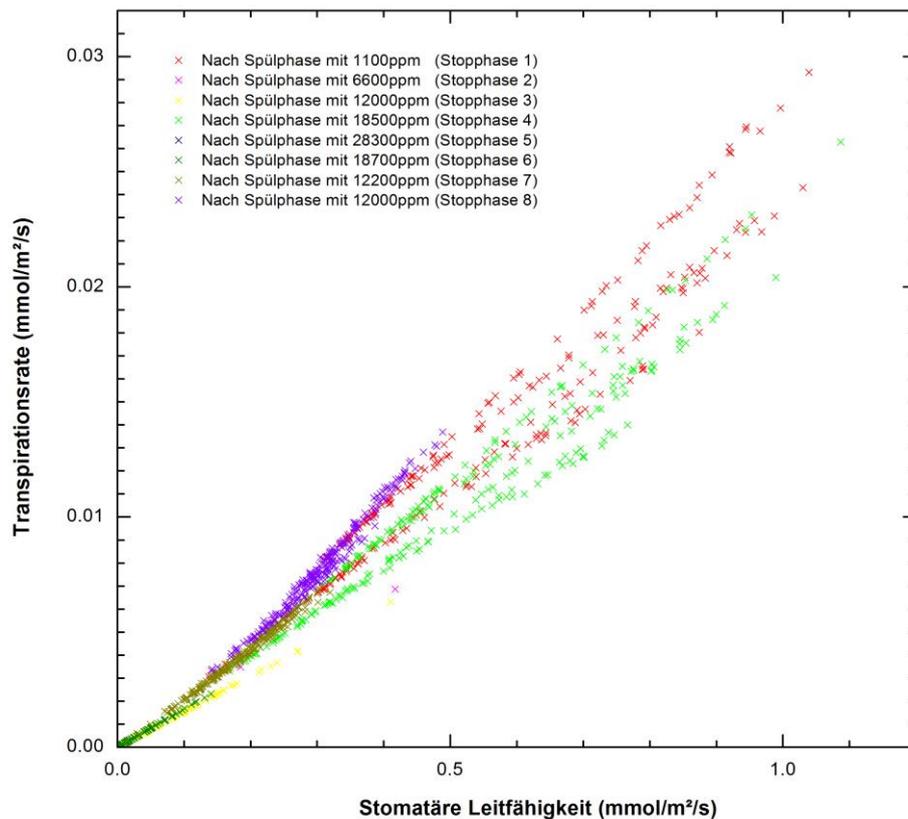


Abbildung 4.66: Verhältnis von Transpirationsrate zu stomatärer Leitfähigkeit während den Phasen der Windstille, nach laminarer Anströmung von Luft unterschiedlicher Feuchte. Die potentielle Abhängigkeit von der zuvor herrschenden Eingangsfeuchte kann durch die Farbkodierung abgelesen werden.

Bestimmt man das Dampfdruckdefizit um die Unterseite des Pflanzenblatts ergibt sich der lineare, teils mit Oszillationen versehene, Verlauf aus Abbildung 4.67. Rechnerisch negative Transpirationsraten sind in der Darstellung nicht gezeigt, da unklar ist, ob diese tatsächlich auf Wasseraufnahme des Pflanzenblatts beruhen, oder auf Leckage des Messsystems durch das Pflanzenblatt bzw. an seinen Rändern. Der Verlauf der stomatären Leitfähigkeit folgt in etwa dem der Transpiration und ist in Abbildung 4.68 gezeigt.

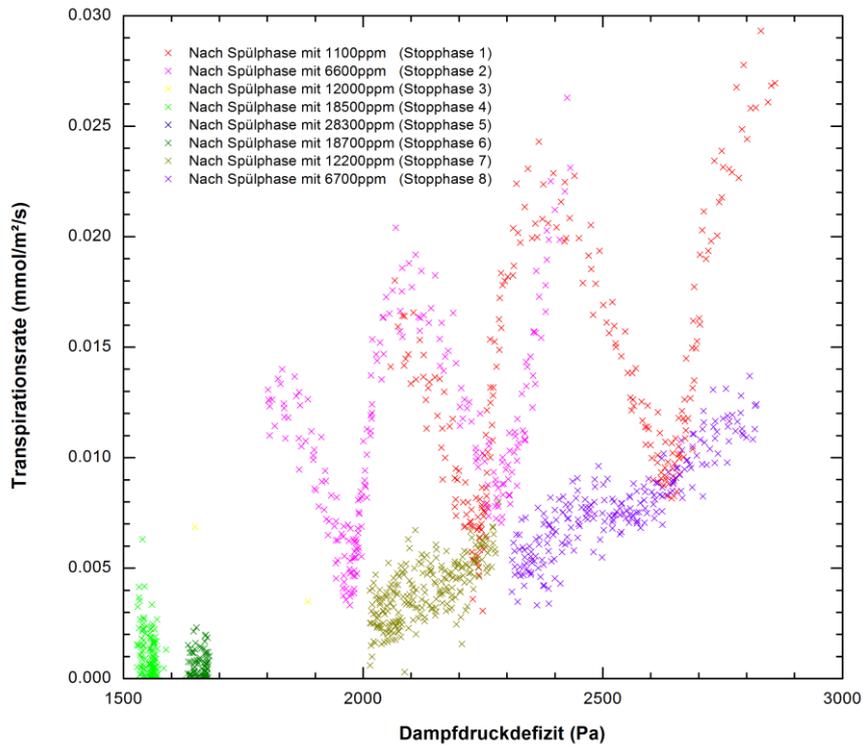


Abbildung 4.67: Transpirationsrate in Relation zum Dampfdruckdefizit um die Pflanzenblattunterseite bei Luftstillstand. Farbkodiert dargestellt ist die Eingangsluftfeuchte während der vorangegangenen Phase mit stetem Luftfluss.

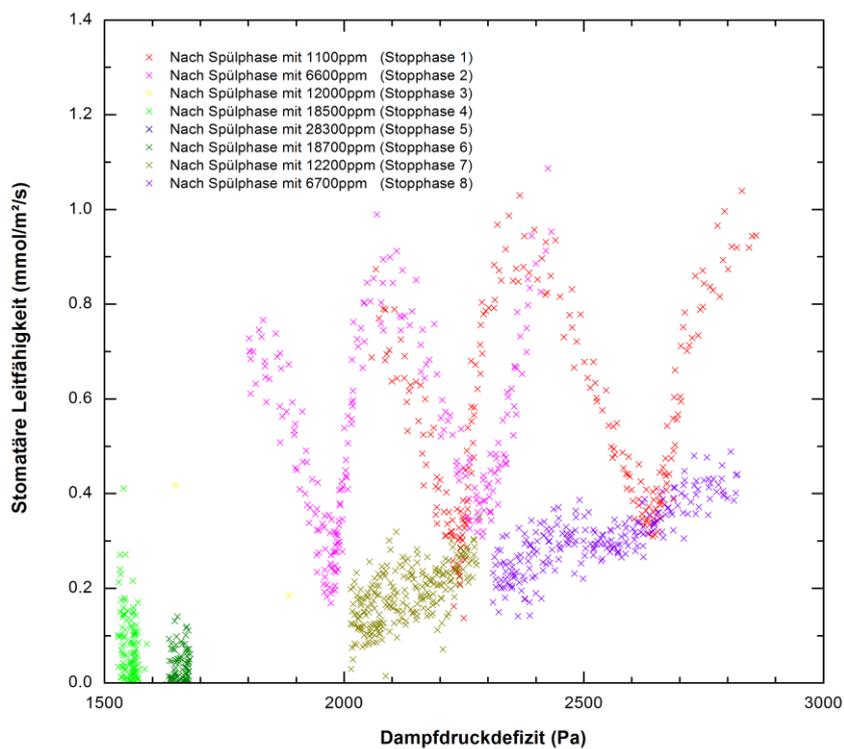


Abbildung 4.68: Stomatäre Leitfähigkeit in Relation zum Dampfdruckdefizit um die Pflanzenblattunterseite bei Luftstillstand. Farbkodiert dargestellt ist die Eingangsluftfeuchte während der vorangegangenen Phase mit stetem Luftfluss.

Die zuvor erlebte Wasserkonzentration an einem Pflanzenblatt unter laminarem Luftfluss übt keinen oder keinen messbaren Effekt auf die Transpirationsrate bei einem unmittelbar folgenden Windstillstand aus. Von einer Konditionierung des Pflanzenblatts hinsichtlich seiner Transpirationsrate kann also nicht gesprochen werden.

In der Natur ebenfalls auftretenden turbulenten Strömungen an Pflanzenblättern, bei mittleren und starken Windgeschwindigkeiten, sollten einen potentiellen nicht messbar kleinen Effekt verstärken, da im Fall turbulenter Strömungen die Feuchte der anströmenden Luft auch direkt am Blatt herrscht, die Unterschiede also nicht durch die laminare Grenzschicht gemildert werden [26].

4.5 Horizontal orts aufgelöste Blattmessungen bei inhomogener Beleuchtung

Mit der in 3.2.2 beschriebenen Apparatur mit 8 Messkanälen parallel zum Pflanzenblatt wurde erstmals direkt die Wasserkonzentration entlang in der Blattebene gekreuzter Laserkanäle gemessen, um ein flächenaufgelöstes Bild der Transpiration eines Pflanzenblatts zu zeichnen. Messungen mit parallelen Kanälen wurden bereits von *Hunsmann* an einem ähnlichen Aufbau durchgeführt [7].

Die eingesetzte Pflanzenkammer hatte jeweils 4 Messkanälen parallel und senkrecht zur Strömungsrichtung, 3 mm unterhalb des Blatts. Jeweils ein weiterer Messkanal in der Lufteingangs- und -ausgangskammer diente wie zuvor der Quantifizierung der Gesamttranspiration, die über die Konzentration der Einzelkanäle in mittlere Transpirationsraten einer Fläche aufgeteilt werden konnte.

Mit dieser Technik konnte das vereinfacht simulierte Wandern eines Schattens über ein Pflanzenblatt orts aufgelöst vermessen werden. Es wurde wahlweise ein Teil des Pflanzenblatts längs oder quer zur Strömungsrichtung abgedeckt und die Transpirationsrate einzelner Flächenanteile gemessen (vgl. Abbildung 4.69). Nach einem Wechsel des beschatteten Bereichs wurde die Umverteilung der Transpiration beobachtet.

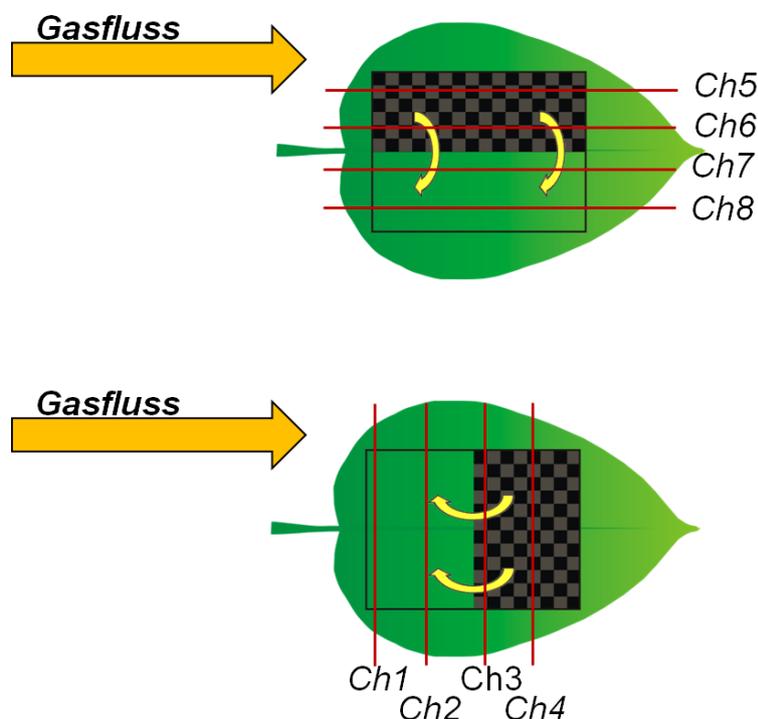


Abbildung 4.69: Schematischer Ablauf des Experiments. Ein Schatten wurde abwechselnd auf eine Hälfte des Blatts geworfen, wobei der Wechsel in verschiedenen Messungen jeweils längs oder quer zur Flussrichtung stattfand. Es wurde immer mit allen 8 blattnahen Kanälen die Wasserkonzentration gemessen.

Auf diese Weise konnte eine lokal begrenzte Beeinflussung der stomatären Leitfähigkeit durch umliegende Blattbereiche beobachtet werden. Die Messungen wurden im Rahmen einer Diplomarbeit ausgewertet, für die Ergebnisse sei auf die entsprechende Arbeit von *Friedel* verwiesen [32]

5. Zusammenfassung

Wasserdampf ist durch seine starke Absorption im Infrarotbereich das wichtigste Treibhausgas. Seine größte Quelle über den Landmassen der Erde sind Pflanzen, mit einem Anteil von 64 %, oder $7 \cdot 10^{16}$ kg, an der dortigen Evapotranspiration. Folglich hat der Wasserhaushalt von Pflanzen großen Einfluss auf das globale Klima und muss in Klimavorhersagen möglichst genau abgeschätzt werden. Zum Beispiel ist die Reaktion des Wasserkreislaufs auf Umweltveränderungen rechnerisch zu ermitteln. Des Weiteren gibt es ein starkes Interesse den pflanzlichen Wasserhaushalt zu verstehen, um damit den Anbau von Nutzpflanzen effizienter zu gestalten.

Um die komplexen Zusammenhänge des Wasserhaushalts zu erfassen, wird auf mikroskopischer Skala, an Pflanzenteilen, sowie an ganzen Pflanzen und Population geforscht. Eine Schlüsselrolle für die Wasserabgabe spielen die *Stomata*, rund $10 \mu\text{m}$ große Öffnung am Pflanzenblatt, die für etwa 90 % der Wasserabgabe einer Pflanze verantwortlich sind. Über ihre Öffnungsweite können sie den Stoffaustausch zwischen Blatt und Atmosphäre regulieren. Damit ist die Blatttranspiration nicht durch simple Verdunstung aus einem Wasserreservoir theoretisch zu beschreiben, sondern ist Teil einer Rückkopplung zwischen der Regulierung durch die Stomata und der Stomatareaktion auf die erzeugte Transpiration. Zur Beschreibung dieses Systems kann man für den Wassertransport vom Blatt in die Atmosphäre eine Analogie zum Ohm'schen Gesetz formulieren, in das die Transpirationsrate, die Wasserpotentialdifferenz und die Wasserleitfähigkeit eingehen. Dabei müssen die Potentiale und die Leitfähigkeit getrennt für die Stomata und die Grenzschicht unter dem Blatt betrachtet werden. Dieser Satz an Messgrößen ist charakteristisch für den Wassertransport im Pflanzenblatt.

Die Aufgabe diese Größen tatsächlich experimentell zu bestimmen stellt jedoch hohen Anforderungen an die Messtechnik, denn der Verlauf der absoluten Wasserkonzentrationen am Pflanzenblatt und die Wasserkonzentration in den Stomata gilt es zu bestimmen. Um die volle Dynamik des Wasseraustauschs erfassen zu können muss die Zeitauflösung dabei im Bereich weniger Sekunden liegen.

In Hinblick auf diese bislang nur unzureichend umgesetzten Anforderung, war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines Laserspektrometers für die Messung ortsaufgelöster Transpirationsraten, der Stomataleitfähigkeit und der laminaren Grenzschichtleitfähigkeit mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich.

Um das zu untersuchenden Pflanzenblatt bei verschiedenen Umweltbedingungen beobachten zu können, müssen Wasserkonzentration von rund 1000 ppm bis in den Bereich gesättigt Feuchter Luft mit 40000 ppm gemessen werden können. Zur Berechnung der Potentialdifferenz zwischen Blattober- und -unterseite müssen absolute Wasserkonzentrationen gemessen werden. Um auch kleine Änderungen der Transpiration erfassen zu können, sollte die Nachweisempfindlichkeit bei nicht mehr als 100 ppm liegen. Die Messtechnik dafür muss sich den typischen Blattdimensionen im Bereich weniger Zentimeter anpassen.

Als Messmethode, die diese Anforderungen erfüllen kann, wurde die Spektroskopie mittels durchstimmbarer Diodenlaser gewählt (Englisch *tunable diode laser absorption spectroscopy*),

kurz *TDLAS*). Die Methode basiert auf der Wellenlängenmodulation eines Diodenlasers um wenige Wellenzahlen mittels des Pumpstroms. Dabei soll eine Absorptionslinie des zu untersuchenden Moleküls spektral abgedeckt werden. Durch die charakteristische Schwächung des Lichts kann auf die Molekülkonzentration in dem Laserstrahlvolumen geschlossen werden. TDLAS bietet Messraten bis in den Kilohertzbereich und den gewünschten Messbereich für Wasserkonzentrationen. Durch die Möglichkeit der Glasfaserkopplung kann ein Mehrkanal-Aufbau in den Abmessungen typischer Pflanzenblätter entwickelt werden.

Der erste Schritt des Entwicklungsprozesses war die Auswahl einer geeigneten Absorptionslinie im Wasserspektrum, die mit einem Diodenlaser zugänglich und rauscharm detektierbar ist. Die Wasserabsorptionslinie 000-101/110-211 wurde ausgewählt. Sie liegt bei der Wellenlänge 1369,97 nm (in Wellenzahlen $7299,43 \text{ cm}^{-1}$) und hat eine Linienstärke von $1,5 \cdot 10^{-20} \frac{\text{cm}}{\text{Molekül}}$ bei der Referenztemperatur 296 K. Die Querbbeeinflussung durch benachbarte Absorptionslinien ist gering, die Linienstärke erlaubt die Messung auch kleinerer Wasserkonzentrationen im Bereich unter 100 ppm bei einer Absorptionsstrecke von wenigen Zentimetern. Durch die spektrale Lage im Wellenlängenbereich für die Telekommunikation sind technisch ausgereifte Laser, Detektoren und Glasfasern verfügbar.

Das Spektrometer wurde mit einem fasergekoppelter DFB-Laser realisiert, der periodisch mit 139,8 Hz über die Absorptionslinie abgestimmt wurde. Die Temperatur wurde mit einem PID-geregelten *Peltier*-Element im Lasermodul auf 294,76 K stabilisiert. Eine Kalibrierungskurve für die dynamische Wellenlängenabstimmung des Lasers wurde aufgenommen. Das Laserlicht wurde mit einer InGaAs-Photodiode mit 1 mm^2 aktiver Fläche detektiert. Die Detektoren besaßen eine Photosensitivität von rund 0,9 A/W bei 1370 nm und waren für einen Bereich von 900 nm bis 1700 nm spezifiziert. Die Stromsignale des Detektors wurden durch *Transimpedanzwandler* mit 500 kHz Bandbreite und Wandlungsfaktor von 10^3 oder 10^4 (je nach Signalstärke) in Spannungssignale umgewandelt. Für die Stromversorgung der Verstärker wurden hochstabile Netzgeräte entworfen und bauen gelassen. Die Signale wurden digitalisiert und mit einer zuvor innerhalb der Arbeitsgruppe entwickelten Software spektrometrisch ausgewertet.

Für das TDL-Spektrometer wurde im Rahmen einer Diplomarbeit eine $80 \times 60 \times 40 \text{ mm}$ messende Blattmesskammer konstruiert, die auf die speziellen Anforderungen der räumlich auflösenden Konzentrationsmessung am Blatt ausgerichtet war. Die notwendige Miniaturisierung erfolgte über die direkte Glasfaserkopplung von GRIN-Linsen mit 1,25 mm Durchmesser. Diese kollimierten den Strahl, der aufgrund der restlichen Divergenz einen Radius von 1 mm auf dem Detektor hatte. Durch die freie Lagerung mit Kugelgelenkhalterungen konnten die Linsen flexibel auf den Detektor ausgerichtet werden. Für die vertikal ortsaufgelösten Messungen wurde ein Blattkammer-Modul mit 6 Messkanälen in den Abständen 3,0 mm, 9,4 mm, 15,8 mm, 22,2 mm, 28,6 mm und 35,0 mm zum Pflanzenblatt konstruiert. Im Modul für die horizontal ortsaufgelösten Messungen wurden an den 60 mm und 80 mm breiten Seiten längs und quer zur Strömungsrichtung jeweils 4 Messkanäle äquidistant und in 3 mm Abstand zur Auflagefläche für das Pflanzenblatt angebracht. Zur direkten Kopplung an das jeweilige Hauptmodul wurden zwei weitere Messkammern konstruiert, die die Eingangs- und Ausgangsluftfeuchte über einen Messkanal überwachen konnten.

Über mehrere 1 mm durchmessende Lufteinlässe und eine Platte aus Sintermaterial, konnte in dem modular aufgebauten 3-Kammersystem eine laminare Strömung erzeugt werden, die an der

Unterseite des Pflanzenblatts vorbeistrich. Ein Drucksensor und 6 Temperatursensoren zeichneten die Umgebungsbedingungen für das Pflanzenblatt auf.

Das einsatzbereite Mehrkanal-Blattspektrometer wurde im zweiten Teil dieser Arbeit charakterisiert. Zunächst wurden die Absorptionsweglängen durch eine Messung mit Prüfgas bekannter Konzentration zu 50,4 mm bis 54,4 mm für die Messkanäle quer zur Strömungsrichtung, 69,4 mm bis 74,8 mm für Kanäle längs zur Strömungsrichtung bestimmt. Dann wurden die Eigenschaften des TDL-Spektrometers untersucht. Die Messrate des Spektrometers lag bei maximal 12 Hz. Durch das Verfahren der *Allan-Varianz* wurde die optimale Mittelungszahl bei 12 Hz Messrate als 173 bis 413 (je nach Messkanal) ermittelt, das entspricht Messzeiten von 14,4 s bei 38,3 s. Als Kompromiss zwischen gewünschter Zeitauflösung und maximaler Nachweisempfindlichkeit wurden die späteren Messungen mit 1 Hz bis 2 Hz aufgenommen. Gemäß einer Abschätzung durch *Hunsammn* liegt die Fehlergrenze für die Absolutgenauigkeit der gemessenen Wasserkonzentration bei einem solchen Aufbau im Bereich von 4 %. Ein dynamischer Messbereich von 242 ppm bis 38200 ppm mit einer typischen Präzision von 13 ppm (bei 20000 ppm und 0,5 Hz) wurde gezeigt. Die theoretische Nachweisgrenze (1σ) betrug für Wasser 14 ppm.

Für Messungen an Pflanzenblättern musste eine effektive Regelung der Umweltbedingungen entwickelt und charakterisiert werden. Mit einem Küvettensystem, vorgeschalteter Kühlfalle und nachgeschalteter Temperaturstabilisierung, in Kombination mit einem Adsorptionstrockner, ebenfalls mit vorgeschalteter Kühlfalle, konnten Luftfeuchten zwischen 200 ppm und 30.000 ppm mit einer Standardabweichung von 0,2 % vorgegeben werden. Der Fluss wurde über Massenflussregler eingestellt und stabilisiert. Das Geschwindigkeitsfeld hinter der verwendeten Sinterplatte hatte den Homogenitätskoeffizient $H = 0,87 \pm 0,02$ nach *Hütt* und *Neff*. Direkt in der Blattkammer wurde nach einer Methode von *Grave* die Laminarität durch das Konzentrationsrauschen von nicht mehr als 2 % für Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 7,5 mm/s und 30,0 mm/s validiert. Als Maß für die Dichtheit wurde der Luftaustausch zu 0,5 ml/min quantifiziert, bezogen auf das Kammervolumen sind das 0,3 %. Die Gastauschzeit für das 90 %-ige Ersetzen von feuchter Luft mit trockener bei 1012 ml/min Volumenfluss wurde auf 17 s beziffert, entsprechend einer Spülmenge des 2-fachen Messkammervolumens.

Mit dem neu entwickelten, selbstkalibrierenden *TDLAS*-Blattspektrometer konnten die folgenden wichtigen Kenngrößen des Wassertransports zwischen Pflanzenblatt und Atmosphäre gemessen werden: die Transpirationsrate, die Wasserleitfähigkeiten der Stomata und der Grenzschicht, die Grenzschichtdicke, sowie mit 8 Kanälen örtlich aufgelöste Werte für die Transpirationsrate und die stomatäre Leitfähigkeit.

Zur Auswertung der Messdaten wurde eine Software in Matlab entwickelt, die auf dem eingangs erwähnten, bewährten Modell basiert, das den Wasserfluss mit einer Analogie zum Ohm'schen Gesetz beschreibt. Die Transpirationsrate wurde aus der Differenz zwischen der Ausgangs- und Eingangsfeuchte ermittelt. Durch die Implementierung einer Theorie zum Gastransport durch die Zelle, konnte die Zeitdifferenz zwischen Eintreten und Verlassen der Messkammer kompensiert werden. Die zur Berechnung der stomatären Leitfähigkeit notwendige Wasserkonzentration in den Stomata wurde über die Sättigungsfeuchte der Luft bei der am Blatt gemessenen Temperatur bestimmt. Dazu wurde die Magnus-Formel mit neu ermittelten Konstanten von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt verwendet.

Die Grenzschichtdicke wurde anhand der *Nernst'schen* Definition ermittelt, indem die Messkanäle innerhalb und außerhalb der Grenzschicht mit einer linearen Funktion angepasst wurden. Die Wasserkonzentration an der Blattunterseite wurde durch Extrapolation der linearen Anpassungsfunktion für die Messkanäle innerhalb der Grenzschicht bestimmt. Die Konzentration am Ende der Grenzschicht aus der Interpolation der vertikal benachbarten Messkanäle. Begrenzt durch die Maße der Messkammer und die Anzahl der Messkanäle, konnten Grenzschichtdicken zwischen 10 mm und 20 mm gemessen werden.

Schließlich konnte die Blattmesskammer validiert und eingesetzt werden. Zu Vergleichszwecken wurde die Transpiration eines Phantoms aus feuchtem Papier mit Wasserreservoir vermessen. Bei Transpirationsraten von durchschnittlich $0,15 \text{ mmol/m}^2/\text{s}$ wurde der erwartete Grenzschichtverlauf für Strömungsgeschwindigkeiten oberhalb von 3 mm/s verifiziert.

Nach der Validierung der Systemfunktionen wurden Messungen an einem Pflanzenblatt der Art *Epipremnum aureum* durchgeführt. Durch die Messung der Grenzschichtdicke, der stomatären Leitfähigkeit und der Transpirationsrate konnte - soweit bekannt erstmals - *Troyers* Theorie zu Grenzschichten an Pflanzenblättern experimentell überprüft und dabei qualitativ bestätigt werden.

In einer Messreihe wurden – soweit bekannt ebenfalls erstmals - die Transpirationsrate, die stomatäre Leitfähigkeit und die Grenzschichtleitfähigkeit simultan mit zeitlicher Auflösung im Sekundenbereich gemessen. Bei systematisch Modulierten Umweltbedingungen wurde der Einsatz des Blattspektrometers demonstriert. Zunächst wurde die Anströmgeschwindigkeit bei ansonsten konstanten Umgebungsbedingungen variiert. Dabei wurde der gleiche lineare Zusammenhang zwischen der stomatären Leitfähigkeit bzw. der Grenzschichtleitfähigkeit und der Transpirationrate für alle Anströmgeschwindigkeiten festgestellt. Wurde stattdessen die Eingangsfeuchte variiert änderte sich die Proportionalität dieses linearen Zusammenhangs mit der Eingangsfeuchte. Die systematische Messreihe wurde mit der Änderung von jeweils Temperatur und der Lichtintensität unter Messung der charakteristischen Größen des Wassertransports abgeschlossen.

Im Rahmen dieser Messreihe konnte auch erstmals die Transpiration eines Pflanzenblatts in vollständig ruhender Luft direkt gemessen werden. Dazu wurde die Erhöhung der Wasserkonzentration in der Messkammer von der Auswertesoftware entsprechend der einzelnen Messkanäle gewichtet und über die Messrate in eine Transpirationsrate umgerechnet.

Des Weiteren wurden umfangreiche horizontal orts aufgelöste Blattmessungen bei inhomogenem Lichteinfall, zur Simulation eines über das Blatt wandernden Schattens, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.

6. Ausblick

Die dargestellte Entwicklung eines glasfasergekoppelten Mehrkanal-Blattspektrometers für ortsaufgelöste Wasserkonzentrationsmessungen schloss mit der Demonstration der Einsatzfähigkeit des Systems. Dazu wurden systematisch Umweltbedingungen variiert und die Veränderungen im Wassertransport untersucht, doch der Aufbau einer umfassenden Datengrundlage für die Modellbildung bedarf langwieriger Forschungsarbeit.

Die unmittelbar nächsten Schritte dazu überlappen mit dem Fachbereich der Botanik. Die Leistungsfähigkeit, der Messumfang und die gesteigerte Genauigkeit des Pflanzenblatthygrometers, können genutzt werden, um bestehende Theorien zum Wasserhaushalt von Pflanzenblättern zu überprüfen [8]. Insbesondere die Reaktion von Pflanzenblättern in einer laminaren Strömung ist wenig untersucht. Dabei ist in der Natur ein erheblicher Teil der Blätter durch umliegende Blätter windgeschützt, sodass mit einem diffusionsdominierten Wassertransport zu rechnen ist. Die Messung der laminaren Grenzschichtleitfähigkeit gewinnt bei solchen Umweltbedingungen daher große Bedeutung.

Im gleichen Zug sollte die systematische Messung der Kenngrößen des Blatt-Wassertransports auf andere Pflanzenarten ausgeweitet werden, um die Datenbasis zu verbreitern und Vergleiche ziehen zu können. Dank des modularen Aufbaus des Messinstruments, der rechnergestützten spektrometrischen und botanischen Datenauswertung, ließen sich die wünschenswerten Messungen fachübergreifend und in adäquater Zeit durchführen.

Das Ziel ausgeweiteter Messreihen gilt genauso für die horizontal ortauflösende Messkammer. Zum Beispiel kann durch die Messung an Pflanzenarten mit paralleladriigen Blättern, die Angleichung der Transpiration und stomatären Leitfähigkeit quer zum Blatt, mit der *Kommunikationsreichweite* in zweikeimblättrigen Pflanzen verglichen werden.

Auch bei der Pflanzenmesskammer mit vertikaler Konzentrationsauflösung sind 4 Messkanäle parallel zur Strömungsrichtung, 3 mm unter der Blattoberfläche implementiert. Die systematische Messung von Transpirationsrate, Stomataleitfähigkeit und Grenzschichtleitfähigkeit bei kontrollierter Änderung der Umweltparameter lässt sich also um eine rudimentäre Flächenauflösung erweitern. So kann zum Beispiel in künftigen Messungen die Untersuchung eines über das Blatt wandernden Schattens wiederholt werden, nun unter Einbeziehung der ortsaufgelösten Grenzschichtleitfähigkeit, die sich mit inhomogener Transpirationsrate ebenfalls ändern dürfte. Die neuartigen Messkammern für die direkte, räumlich aufgelöste Transpirationmessung, bieten aufgrund optischer Zugänge zur Blattober- und -unterseite die zusätzliche Möglichkeit die Transpirationmessungen mit Chlorophyllfluoreszenz und Wärmemessungen zu kombinieren [161].

Mit anderer Absicht bei der Datenauswertung, kann speziell die hohe Präzision und die Absolutgenauigkeit der gemessenen Transpirationraten, sowie die gesteigerte Genauigkeit bei der Bestimmung der stomatären Leitfähigkeit durch Extrapolation der Wasserkonzentration an der Blattunterseite genutzt werden. Und zwar ermöglichen die Transpirationsrate und die stomatäre Leitfähigkeit Rückschlüsse auf die Photosyntheserate der Pflanze, da über die Stomataöffnung ein bestimmtes Verhältnis von Kohlendioxidaufnahme und Wasserabgabe eingestellt wird, welches

die Photosyntheserate begrenzt [162,163]. Diese Überlegungen lenken die Aufmerksamkeit auf die anderen Moleküle, die am Pflanzenstoffwechsel beteiligt sind [164].

Die rasante Entwicklung von preiswerten DFB-Lasern und technisch ausgereiften QCL-Lasern liefert potentielle Lichtquellen für die TDLAS [79]. Mit der Erschließung eines größeren Spektralbereiches sind Spektrallinien zugänglich, die die Empfindlichkeit der Messungen steigern können und gleichzeitig die Detektion weiterer Molekülspezies, wie z.B. Kohlendioxid oder Methan ermöglichen. Am Beispiel dieser Stoffe ist unmittelbar der Nutzen für die eingangs erwähnten Klimavorhersagen offenbar [165,166]. Die Entwicklung geeigneter rauscharmer Photodetektoren ist selbstverständlich eine Voraussetzung für diesen, ins infrarote erweiterten, Wellenlängenbereich [167,168]. Die Diodenlaserspektroskopie kann die benötigte Empfindlichkeit für die oben erwähnten Spezies bei minimalen Systemabmessungen bieten [169]. Der Pflanzenstoffwechsel ist längst noch nicht umfassend aufgeklärt. Das zeigt die Entdeckung schwer messbarer Methanemissionen von Pflanzen, die *Keppler* et al. im Jahr 2006 bekannt gaben und damit neue Fragen aufwarfen. Es bedarf weiterer Messungen zur Untersuchung dieser überraschenden Treibhausgasquelle [166].

Doch genauso wenig wie auf Wasser als Molekülspezies, ist das Spektrometer auf Pflanzenblätter als Messobjekt beschränkt. So wurde im Rahmen des *Graduiertenkollegs für optische Messtechniken für die Charakterisierung von Transportprozessen an Grenzflächen* ein Konzept für den Einsatz des TDL-Spektrometers zur Messung der Wassergrenzschicht von Papier entwickelt, das im Trocknungsprozess bei der industriellen Papierherstellung genutzt werden kann.

Genauso könnten in anderen Fertigungsprozessen die glasfasergekoppelten Linsen an schwer zugänglichen Stellen positioniert werden. Der Transfer auf zahlreiche Bereiche der Technik ist leicht vorstellbar und wurde mit anderen TDLAS-Aufbauten bereits mehrfach demonstriert, darunter bei Messungen in Motoren, bei der Verbrennung in einem Kohlekraftwerk und an Wassertropfen, zur Untersuchung der Sprühtrocknung. [31,170–172].

Abschließend ist festzuhalten, dass die Messmethode der abstimmbaren Diodenlaserspektroskopie große Innovationen für Messungen des Pflanzenstoffwechsels an lebenden Pflanzenblättern bereithält. Durch den Einsatz von Glasfasertechnik und der Messmöglichkeit für Absolutkonzentrationen verschiedener Molekülspezies eröffnet sich dem entwickelten Mehrkanal-Spektrometer ein breites Gebiet von industriellen Anwendungen der Gassensorik.

Literaturverzeichnis

- [1] A.M. Hetherington, F.I. Woodward, others, The role of stomata in sensing and driving environmental change, *Nature*. 424 (2003) 901–908.
- [2] J.T. Kiehl, K.E. Trenberth, Earth's Annual Global Mean Energy Budget, *Bulletin of the American Meteorological Society*. 78 (1997) 197-208.
- [3] D. Hillel, *Out of the earth: civilization and the life of the soil*, University of California Press, 1992.
- [4] N.C. Rajapakse, J.W. Kelly, D.W. Reed, Use of antitranspirants under low-light environments to control transpiration of *Epipremnum aureum* leaves, *Scientia Horticulturae*. 43 (1990) 307–312.
- [5] J. Hix, *The Glass House*, MIT Press, Cambridge, MA, 1981.
- [6] G.D. Farquhar, T.D. Sharkey, Stomatal conductance and photosynthesis, *Annual Review of Plant Physiology*. 33 (1982) 317–345.
- [7] S. Hunsmann, *Fasergekoppelte Mehrkanal-Laser-Hygrometer zur in-situ Messung der globalen und lokalen Transpirationdynamik einzelner Pflanzenblätter*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Germany, 2009.
- [8] U. Schurr, a. Walter, U. Rascher, Functional dynamics of plant growth and photosynthesis - from steady-state to dynamics - from homogeneity to heterogeneity, *Plant, Cell and Environment*. 29 (2006) 340-352.
- [9] K. a Mott, D. Peak, Stomatal patchiness and task-performing networks., *Annals of Botany*. 99 (2007) 219-26.
- [10] K.A. Mott, T.N. Buckley, Stomatal heterogeneity, *Cell*. 49 (1998) 407-417.
- [11] Z. Šesták, J. Čatský, P.G. Jarvis, *Plant photosynthetic production: manual of methods*, Dr. W. Junk, Hague, 1971.
- [12] M.H.U. John Lennox Monteith, *Principles of environmental physics*, 3rd ed., Academic Press, 2008.
- [13] J. Grace, F. Fasehun, M. Dixon, Boundary layer conductance of the leaves of some tropical timber trees, *Plant, Cell & Environment*. 3 (1980) 443–450.
- [14] T. a. Martin, T.M. Hinckley, F.C. Meinzer, D.G. Sprugel, Boundary layer conductance, leaf temperature and transpiration of *Abies amabilis* branches., *Tree Physiology*. 19 (1999) 435-443.
- [15] K. Parkinson, A simple method for determining the boundary layer resistance in leaf cuvettes, *Plant, Cell & Environment*. 8 (1985) 223–226.

- [16] J.L. Monteith, Coupling of plants to the atmosphere, 21st Symposium of the British Ecological Society. 21 (1981) 1-29.
- [17] C. Garbe, U. Schurr, B. Jaehne, Thermographic measurements on plant leaves, *Maldague, XP and Rozlosnik, ThermoSense XXIV, SPIE.* 4710 (2002) 407–416.
- [18] Z.S. Kolber, Laser Induced Fluorescence Transient (LIFT) Method for Measuring Photosynthetic Performance and Primary Productivity in Terrestrial Ecosystems, in: *Earth Science Technology Conference, Paper B1P2, Pasadena, California, 2002.*
- [19] A. Rosema, J.F.H. Snel, H. Zahn, W.F. Buurmeijer, L.W.A. Van Hove, The Relation between Laser-Induced Chlorophyll Fluorescence and Photosynthesis, *Remote Sensing of Environment.* 65 (1998) 143-154.
- [20] C. Chen, J.-J. Chen, Measurement of gas exchange rates in plant tissue culture vessels, *Plant Cell, Tissue and Organ Culture.* 71 (2002) 103-109.
- [21] S.P. Long, C.J. Bernacchi, Gas exchange measurements, what can they tell us about the underlying limitations to photosynthesis? Procedures and sources of error., *Journal of Experimental Botany.* 54 (2003) 2393-401.
- [22] J.J. Landsberg, G.B. James, Wind profiles in plant canopies: studies on an analytical model, *Journal of Applied Ecology.* 8 (1971) 729-740.
- [23] J.J. Landsberg, A.S. Thom, Aerodynamic properties of a plant of complex structure, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society.* 97 (1971) 565-570.
- [24] J.J. Landsberg, D.B.B. Powell, Surface exchange characteristics of leaves subject to mutual interference, *Agricultural Meteorology.* 12 (1973) 169-184.
- [25] F.C. Meinzer, Stomatal control of transpiration., *Trends in Ecology & Evolution.* 8 (1993) 289-94.
- [26] J. Grace, The turbulent boundary layer over a flapping *Populus* leaf, *Plant, Cell and Environment.* 1 (1978) 35-38.
- [27] Kenneth N. Brooks, P.F. Ffolliot, H.M. Gregersen, Leonard F. DeBano, *Hydrology and the Management of Watersheds*, 6th ed., Blackwell Pub Professional, 2003.
- [28] V. Ebert, Gasanalyse mit Nahinfrarot-Diodenlasern (Gas Analysis with Near Infrared Diode Lasers), *Tm Technisches Messen.* 68 (2001) 363-364.
- [29] V. Ebert, J. Fitzer, I. Gerstenberg, H. Pitz, K.-U. Pleban, J. Wolfrum, et al., Online monitoring of water vapour with a fiber coupled NIR-diode laser spectrometer, *Vdi Berichte.* 1366 (1998) 145–154.
- [30] K. Wunderle, S. Wagner, I. Pasti, R. Pieruschka, U. Rascher, U. Schurr, et al., Distributed feedback diode laser spectrometer at 2.7 μm for sensitive, spatially resolved H₂O vapor detection., *Applied Optics.* 48 (2009) B172-182.
- [31] O. Witzel, A. Klein, S. Wagner, V. Ebert, C. Meffert, C. Schulz, In-situ Laserhygrometer für schnelle, innermotorische AGR-Quantifizierung, *VDI-Berichte.* 2119 (2011) 123-131.

- [32] B. Friedel, Fasergekoppeltes 2D-Laserhygrometernetzwerk für die orts- und zeitaufgelöste Transpirationmessung an einzelnen Pflanzenblättern, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [33] M. Höh, Spektroskopie im Resonator eines thuliumdotierten Faserlasers Diplomarbeit, Universität Hamburg, 2008.
- [34] G. Kirchhoff, R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen, Poggendorfs Anmerkungen Der Physik Und Chemie. 110 (1860) 161 ff.
- [35] B.H. Bransden, C.J. Joachain, Physics of atoms and molecules, Prentice Hall, 2003.
- [36] W. Demtröder, Molekülphysik, Oldenbourg, 2003.
- [37] W. Demtröder, Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken, 5th ed., Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2007.
- [38] L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe, D.C. Benner, P.F. Bernath, M. Birk, et al., The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 110 (2009) 533-572.
- [39] L.S. Rothman, I.E. Gordon, R.J. Barber, H. Dothe, R.R. Gamache, A. Goldman, et al., HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 111 (2010) 2139-2150.
- [40] N. Jacquinet-Husson, N.A. Scott, A. Chédin, L. Crépeau, R. Armante, V. Capelle, et al., The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 109 (2008) 1043-1059.
- [41] M.B. Klein, Ortsaufgelöste Bestimmung absoluter C₂H₂-Konzentrationsprofile in laminaren Gegenstromflammen mittels Diodenlaserabsorptionsspektroskopie (TDLAS), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010.
- [42] I.I. Sobel'man, L.A. Vainshtein, E.A. Yukov, Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines, 2nd ed. 19 ed., Springer, Berlin Heidelberg, 1995.
- [43] J.N. Murrell, S.D. Bosanac, Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions, 1st ed., John Wiley & Sons, 1989.
- [44] Y. Liu, J. Lin, G. Huang, Y. Guo, C. Duan, Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile, Josa B. 18 (2001) 666-672.
- [45] R.J. Wells, Rapid approximation to the Voigt/Faddeeva function and its derivatives, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 62 (1999) 29-48.
- [46] J. Humlíček, Optimized computation of the Voigt and complex probability functions, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative. 27 (1982) 437-444.
- [47] K.J. Ritter, T.D. Wilkerson, High-resolution spectroscopy of the oxygen A band, Journal of Molecular Spectroscopy. 121 (1987) 1-19.

- [48] R. Dicke, The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines, *Physical Review*. 89 (1953) 472-473.
- [49] S. Rautian, I.I. Sobel'man, The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines, *Soviet Physics Uspekhi*. 9 (1967) 701-716.
- [50] L. Galatry, Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines, *Physical Review*. 122 (1961) 1218-1223.
- [51] R. Ciuryło, R. Jaworski, J. Jurkowski, A. Pine, J. Szudy, Spectral line shapes modeled by a quadratic speed-dependent Galatry profile, *Physical Review A*. 63 (2001).
- [52] J.T. Hodges, D. Lisak, N. Lavrentieva, A. Bykov, L. Sinitsa, J. Tennyson, et al., Comparison between theoretical calculations and high-resolution measurements of pressure broadening for near-infrared water spectra, *Journal of Molecular Spectroscopy*. 249 (2008) 86-94.
- [53] K. Wunderle, Neuartige Konzepte zur schnellen, räumlich aufgelösten Untersuchung der H₂O-Grenzschichtdynamik einzelner Pflanzenblätter und ihrer Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit auf Basis hochempfindlicher 2.7µm-Laserhygrometer, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2010.
- [54] V. Ebert, Probenahmefreie Absolut-Wasserdampfmessung mittels Diodenlaserabsorptionsspektrometrie (TDLAS), *Messunsicherheit*. (2008).
- [55] V.M. Baev, T. Latz, P.E. Toschek, Laser intracavity absorption spectroscopy, *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 69 (1999) 171-202.
- [56] L. Croizé, D. Mondelain, C. Camy-Peyret, C. Janssen, M. Lopez, M. Delmotte, et al., Isotopic composition and concentration measurements of atmospheric CO₂ with a diode laser making use of correlations between non-equivalent absorption cells, *Applied Physics B*. 101 (2010) 411-421.
- [57] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer US, Boston, MA, 2010.
- [58] A.E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, 1986.
- [59] J. Neumann, Notes on the photon-disequilibrium-amplification scheme (JvN), September 16, 1953, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 23 (1987) 659-673.
- [60] R.D. Dupuis, The Diode Laser: The First 30 Days, 40 Years Ago, *Optics and Photonics News*. 15 (2004) 30-35.
- [61] R. Hall, G. Fenner, J. Kingsley, T. Soltys, R. Carlson, Coherent Light Emission From GaAs Junctions, *Physical Review Letters*. 9 (1962) 366-368.
- [62] N. Holonyak, S.F. Bevacqua, Coherent (visible) Light Emission from Ga(As_{1-x}P_x) Junctions, *Applied Physics Letters*. 1 (1962) 82.
- [63] Advanced information on the Nobel Prize in Physics 2000, Stockholm, Sweden, 2000.
- [64] Z.I. Alferov, The history and future of semiconductor heterostructures, *Semiconductors*. 32 (1998) 1-14.

- [65] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei*. 31 (1925) 765-783.
- [66] W.L. Bragg, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 17 (1913) 43–57.
- [67] H. Weber, *Laser*, Originalau, C. H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung, München, 1998.
- [68] M. Reisch, *Halbleiter-Bauelemente*, 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [69] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 3rd ed., Oldenbourg, 2011.
- [70] F.K. Kneubühl, M.W. Sigrist, *Laser*, 7th ed., Vieweg+Teubner Verlag, 2008.
- [71] J. Wang, *New strategies of diode laser absorption sensors*, Stanford University, 2001.
- [72] H. Teichert, *Entwicklung und Einsatz von Diodenlaser-Spektrometern zur simultanen In-situ Detektion von CO, O₂ und H₂O in technischen Verbrennungsprozessen*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Germany, 2003.
- [73] M. Kamp, J. Hofmann, F. Schäfer, M. Reinhard, M. Fischer, T. Bleuel, et al., Lateral coupling – a material independent way to complex coupled DFB lasers, *Optical Materials*. 17 (2001) 19-25.
- [74] J. Kinoshita, Analysis of radiation mode effects on oscillating properties of DFB lasers, *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 35 (1999) 1569-1583.
- [75] L.A. Coldren, G.A. Fish, Y. Akulova, J.S. Barton, L. Johansson, C.W. Coldren, *Tunable Semiconductor Lasers : A Tutorial*, *Lightwave*. 22 (2004).
- [76] A. Müller, M. Beck, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, Electrically tunable, room-temperature quantum-cascade lasers, *Applied Physics Letters*. 75 (1999) 1509-1511.
- [77] K. Namjou, S. Cai, E. a Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, et al., Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade laser., *Optics Letters*. 23 (1998) 219-221.
- [78] L. Nähle, P. Fuchs, M. Fischer, J. Koeth, a. Bauer, M. Dallner, et al., Mid infrared interband cascade lasers for sensing applications, *Applied Physics B*. 100 (2010) 275-278.
- [79] W. Zeller, L. Naehle, P. Fuchs, F. Gerschuetz, L. Hildebrandt, J. Koeth, *DFB Lasers Between 760 nm and 16 µm for Sensing Applications*, *Sensors*. 10 (2010) 2492-2510.
- [80] S. Hunsmann, K. Wunderle, S. Wagner, U. Rascher, U. Schurr, V. Ebert, Absolute, high resolution water transpiration rate measurements on single plant leaves via tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) at 1.37 µm, *Applied Physics B*. 92 (2008) 393-401.
- [81] T. Day, F. Luecke, M. Brownell, Continuously tunable diode lasers, *Lasers & Optronics*. 12 (1993) 15–17.

- [82] P. Raith, Diodenlaser-basierte absolute in-situ-Konzentrationsbestimmungen von Acetylen und Methan in laminaren, atmosphärischen Gegenstromflammen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [83] Paul J. Kramer, J.S. Boyer, Water relations of plants and soils, 1st ed., Academic Press, San Diego, 1995.
- [84] A.D. Chapman, Numbers of Living Species in Australia and the World, Toowoomba, Australia, 2009.
- [85] M.F. Hohmann-Marriott, R.E. Blankenship, Evolution of photosynthesis., Annual Review of Plant Biology. 62 (2011) 515-48.
- [86] P.S. Nobel, Physiochemical and Environmental Plant Physiology, Third edit, Elsevier Academic Press, 2005.
- [87] I. Fleming, Absolute Configuration and the Structure of Chlorophyll, Nature. 216 (1967) 151-152.
- [88] H. Scheer, Chlorophylls, CRC Press, 1991.
- [89] D.-P. Häder, Photosynthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999.
- [90] D.O. Hall, K. Rao, Photosynthesis, Sixth edit, Cambridge University Press, 1999.
- [91] O.T. Denmead, Plant physiological methods for studying evapotranspiration: Problems of telling the forest from the trees, Agricultural Water Management. 8 (1984) 167-189.
- [92] L.W. Gay, Evaporation measurements from catchment scale water balances, in: and I.S.C. J. Castillo Gurrola, M. Tiscareno Lopez (Ed.), Proceedings of the First International Seminar of Watershed Management, Universidad de Sonora, Hermosia, Sonora, Mexico, 1993: pp. 68-86.
- [93] G.G.J. Bange, On the quantitative explanation of stomatal transpiration, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1953.
- [94] H.G. Jones, Stomatal control of photosynthesis and transpiration, Journal of Experimental Botany. 49 (1998) 387.
- [95] H. Meidner, T.A. Mansfield, Physiology of stomata, McGraw-Hill, 1968.
- [96] J.D. Hewlett, Principles of Forest Hydrology, University of Georgia Press, 2003.
- [97] T. Dunne, L.B. Leopold, Water in Environmental Planning, W H Freeman & Co, 1978.
- [98] R.O. Slatyer, Plant-water relationships, Academic Press, London New York, 1967.
- [99] M. Aston, M.M. Jones, A study of the transpiration surfaces of *Avena sterilis* L. var. Algerian leaves using monosilicic acid as a tracer for water movement, Planta. 130 (1976) 121-129.
- [100] H. Schlichting, K. Gersten, E. Krause, H.J. Oertel, Grenzschicht-Theorie, 10th ed., Springer, Berlin Heidelberg, 2006.

- [101] L. Prandtl, Über Flüssigkeitsbewegung bei sehr kleiner Reibung, in: Verhandlungen Des Dritten Internationalen Mathematiker-Kongresses, 1904: pp. 484-491.
- [102] E. Bauer, M. Zlotnick, Evaporation into a Boundary Layer, *Physics of Fluids*. 1 (1958) 355-356.
- [103] J.Y. Parlange, P.E. Waggoner, Boundary Layer Resistance and Temperature Distribution on Still and Flapping Leaves: II. Field Experiments., *Plant Physiology*. 50 (1972) 60-3.
- [104] D.R. Davies, T.S. Walters, Further Experiments on Evaporation from Small, Saturated, Plane Areas into a Turbulent Boundary Layer, *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 65 (1952) 640-645.
- [105] J.R. Troyer, Diffusion from a Circular Stoma through a Boundary Layer: A FIELD-THEORETICAL ANALYSIS., *Plant Physiology*. 66 (1980) 250-3.
- [106] Y.N. Kuz'min, Electrostatic Field of a Circular Disk near a Plane Containing an Aperture, *Soviet Physics Technical Physics*. 17 (1972) 473.
- [107] A.D. Polyanin, A.V. Manzhirov, *Handbook of Integral Equations, Second Edi*, Chapman & Hall/CRC Press, 2008.
- [108] D.F. Parkhurst, O. Loucks, Optimal leaf size in relation to environment, *The Journal of Ecology*. 60 (1972) 505-537.
- [109] I.R. Cowan, G.D. Farquhar, Stomatal function in relation to leaf metabolism and environment, *Symposia of the Society for Experimental Biology*. 31 (1977) 471-505.
- [110] A.D. Friend, Use of a model of photosynthesis and leaf microenvironment to predict optimal stomatal conductance and leaf nitrogen partitioning, *Plant, Cell and Environment*. 14 (1991) 895-905.
- [111] H.G. Jones, R.A. Sutherland, Stomatal control of xylem embolism, *Plant, Cell and Environment*. 14 (1991) 607-612.
- [112] J.J. Burke, J.R. Mahan, J.L. Hatfield, Crop-Specific Thermal Kinetic Windows in Relation to Wheat and Cotton Biomass Production, *Agronomy Journal*. 80 (1988) 553.
- [113] D.R. Upchurch, J.R. Mahan, Maintenance of constant leaf temperature by plants. I. Theoretical basis, *Environmental and Experimental Botany*. 28 (1988) 351-357.
- [114] P. Jarvis, The interpretation of the variations in leaf water potential and stomatal conductance found in canopies in the field, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*. 273 (1976) 593.
- [115] T.N. Buckley, The control of stomata by water balance., *The New Phytologist*. 168 (2005) 275-92.
- [116] O. Lange, R. Lösch, E.D. Schulze, L. Kappen, Responses of stomata to changes in humidity, *Planta*. 100 (1971) 76-86.
- [117] J. Monteith, A reinterpretation of stomatal responses to humidity, *Plant, Cell & Environment*. 18 (1995) 357-364.

- [118] K. Wunderle, T. Fernholz, V. Ebert, Selection of optimal absorption lines for tunable laser absorption spectrometers, VDI Berichte. 1959 (2006) 137-148.
- [119] J. Flaud, A. Barbe, N. Husson, REFERENCES and SOURCES for HITRAN, (2011).
- [120] T. Klostermann, A. Afchine, J. Barthel, M. Höh, S. Wagner, O. Witzel, et al., HAI: A new TDLAS hygrometer for the HALO research aircraft, Geophysical Research Abstracts. 12 (2010) 9485.
- [121] T. Fernholz, Entwicklun und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum in-situ-Gasnachweis industriellen Feuerungsanlagen, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Germany, 2001.
- [122] L. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chrisbenner, M. Birk, L. Brown, et al., The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 96 (2005) 139-204.
- [123] S. Kobayashi, Y. Yamamoto, M. Ito, T. Kimura, Direct Frequency Modulation In AlGaAs Semiconductor Lasers, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 30 (1982) 428-441.
- [124] S. Wagner, Entwicklung und Aufbau eines Diodenlaserspektrometers zum Nachweis von CO für den Brandschutz, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2005.
- [125] J. Graeme, Photodiode Amplifiers: Op Amp Solutions, Mcgraw-Hill Professional, 1995.
- [126] S. Wagner, Ortsaufgelöste in situ Bestimmung absoluter CH₄, H₂O, OH, CO und C₂H₂ Profile in laminaren Gegenstromflammen mittels Diodenlaser- und Cavity-Ring-down-Spektrometrie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.
- [127] S. Hunsmann, S. Wagner, H. Saathoff, O. Moehler, U. Schurath, V. Ebert, et al., Messung der Linienstärken und Druckverbreiterungskoeffizienten von H₂O-Absorptionslinien im 1.4 µm - Band, VDI Berichte. 1959 (2006) 149-164.
- [128] M. Gharavi, S.G. Buckley, Diode laser absorption spectroscopy measurement of linestrengths and pressure broadening coefficients of the methane 2v₃ band at elevated temperatures, Journal of Molecular Spectroscopy. 229 (2005) 78-88.
- [129] Dieter Eberlein, LWL-Typen und Dispersion, Funkschau. 9 (1998).
- [130] P. Tove, Methods of avoiding edge effects on semiconductor diodes, Journal of Physics D: Applied Physics. 15 (1982) 517.
- [131] J.H.C. Gash, W.J. Shuttleworth, C.R. Lloyd, J.-C. André, J.-P. Goutorbe, J. Gelpe, Micrometeorological measurements in Les Landes Forest during HAPEX-MOBILHY, Agricultural and Forest Meteorology. 46 (1989) 131-147.
- [132] J.. Stewart, Modelling surface conductance of pine forest, Agricultural and Forest Meteorology. 43 (1988) 19-35.
- [133] M.-T. Hütt, R. Neff, Quantification of spatiotemporal phenomena by means of cellular automata techniques, Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 289 (2001) 498-516.

- [134] J.D. West, D. Peak, J.Q. Peterson, K. a. Mott, Dynamics of stomatal patches for a single surface of *Xanthium strumarium* L. leaves observed with fluorescence and thermal images, *Plant, Cell and Environment*. 28 (2005) 633-641.
- [135] D.W. Allan, Statistics of atomic frequency standards, *Proceedings of the IEEE*. 54 (1966) 221-231.
- [136] P. Werle, R. Mücke, F. Slemr, The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS), *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry*. 57 (1993) 131-139.
- [137] M.-T. Hütt, R. Neff, H. Busch, F. Kaiser, Method for detecting the signature of noise-induced structures in spatiotemporal data sets, *Physical Review E*. 66 (2002) 13-15.
- [138] W. Schweizer, *MATLAB kompakt, überarbeit*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006.
- [139] M. Westgate, Lecture notes on stomatal conductance, in: *Crop Physiology*, Iowa state university, n.d.
- [140] D. Sonntag, Important new values of the physical constants of 1986 , vapour pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae, *Zeitschrift Für Meteorologie*. 40 (1990) 340-344.
- [141] Meyers Rechen Duden, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1965.
- [142] K.G. McNAUGHTON, Effective stomatal and boundary-layer resistances of heterogeneous surfaces, *Plant, Cell and Environment*. 17 (1994) 1061-1068.
- [143] Richard G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, 2nd ed., Imperial College Press, 2011.
- [144] K. Wunderle, S. Wagner, I. Pasti, R. Pieruschka, U. Rascher, U. Schurr, et al., Distributed feedback diode laser spectrometer at 2.7 microm for sensitive, spatially resolved H₂O vapor detection., *Applied Optics*. 48 (2009) B172-82.
- [145] U. Brunner, B.M. Eller, Öffnen der Stomata bei hoher Temperatur im Dunkeln, *Planta*. 121 (1974) 293-302.
- [146] J.-Y. Parlange, P.E. Waggoner, Stomatal dimensions and resistance to diffusion, *Plant Physiology*. 46 (1970) 337-42.
- [147] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions, *Siam Journal of Optimization*. 9 (1998) 112–147.
- [148] MathWorks, *MATLAB R2011a documentation*, (2011).
- [149] P.C. Boyce, A Review of *Epipremnum* (Araceae) in Cultivation, *Aroideana*. 27 (2004) 199-205.
- [150] P.R.D. D. F. Parkhurst, F.K. D. M. Gates, Wind-tunnel modelling of convection of heat between air and broad leaves of plants, *Agricultural Meteorology*. 5 (1968) 33-47.

- [151] A.S. Thom, The exchange of momentum, mass, and heat between an artificial leaf and the airflow in a wind-tunnel, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. 94 (1968) 44-55.
- [152] K. a Mott, E.D. Sibbersen, J.C. Shope, The role of the mesophyll in stomatal responses to light and CO₂., *Plant, Cell & Environment*. 31 (2008) 1299-306.
- [153] J. Bunce, Effect of boundary layer conductance on the response of stomata to humidity, *Plant, Cell & Environment*. 8 (1985) 55–57.
- [154] T.N. Buckley, K.A. Mott, G.D. Farquhar, A hydromechanical and biochemical model of stomatal conductance, *Plant, Cell and Environment*. 26 (2003) 1767-1785.
- [155] K.A. Mott, P.J. Franks, The role of epidermal turgor in stomatal interactions following a local perturbation in humidity, *Plant, Cell and Environment*. 24 (2001) 657-662.
- [156] H. Kaiser, N. Legner, Localization of mechanisms involved in hydropassive and hydroactive stomatal responses of *Sambucus nigra* to dry air., *Plant Physiology*. 143 (2007) 1068-77.
- [157] A. Seybold, Ergebnisse und Probleme pflanzlicher Transpirationsanalysen, *Jahreshefte Der Heidelberger Akademie Der Wissenschaften*. 6 (n.d.) 5-8.
- [158] P.J.H. Sharpe, Adaxial and Abaxial Stomatal Resistance of Cotton in the Field, *Agronomy Journal*. 65 (1973) 570-574.
- [159] R.E.N. and P.G. Jarvis, Photosynthesis in Sitka Spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.): VI. Response of Stomata to Temperature, *Journal of Applied Ecology*1. 12 (1975) 879-891.
- [160] J.L. Monteith, Accommodation between transpiring vegetation and the convective boundary layer, *Journal of Hydrology*. 166 (1995) 251-263.
- [161] U. Rascher, Imaging and imagining the spatio-temporal variations of photosynthesis – remote sensing of sun-induced fluorescence to understand physiological changes of the photosynthetic apparatus, *Geophysical Research Abstracts*. 12 (2010) 2008-2009.
- [162] S.C. Wong, I.R. Cowan, G.D. Farquhar, Stomatal conductance correlates with photosynthetic capacity, *Nature*. 282 (1979) 424-426.
- [163] S.M. Messinger, T.N. Buckley, K.A. Mott, Evidence for Involvement of Photosynthetic Processes in the Stomatal Response to CO₂, *Society*. 140 (2006) 771-778.
- [164] J.T. Ball, I.E. Woodrow, J.A. Berry, A model predicting stomatal conductance and its contribution to the control of photosynthesis under different environmental conditions, in: *Prog. Photosynthesis Res. Proc. Int. Congress 7th, Providence*. 10-15 Aug 1986. Vol4. Kluwer, Boston., 1987: pp. 221–224.
- [165] F.J.D. Jos Lelieveld, Paul J Crutzen, Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus B*. 50 (1998) 128-150.
- [166] F. Keppler, J.T.G. Hamilton, M. Brass, T. Röckmann, Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions., *Nature*. 439 (2006) 187-91.

- [167] M. Nelson, M. Skrutskie, S. Kanneganti, C. Park, O. Fox, Development of extended wavelength response InGaAs detectors for astronomical applications, High Energy, Optical, and Infrared Detectors for Astronomy II., Dorn, DA and Holland, AD, Eds., Proceedings of the SPIE. 6276 (2006) 1-10.
- [168] J. Kaniewski, J. Muszalski, J. Piotrowski, Recent advances in InGaAs detector technology, Physica Status Solidi (a). 201 (2004) 2281-2287.
- [169] S.-S. Kim, C. Young, B. Mizaikoff, Miniaturized mid-infrared sensor technologies., Analytical and Bioanalytical Chemistry. 390 (2008) 231-7.
- [170] K. Wunderle, B. Al Zaitone, I. Pasti, S. Wagner, C. Tropea, V. Ebert, Spatially Resolved, Absolute H O Vapour Detection Around Acoustically Levitated H O Droplets, Zermatt, Switzerland, 2009.
- [171] H. Teichert, T. Fernholz, V. Ebert, Simultaneous in situ measurement of CO, H₂O, and gas temperatures in a full-sized coal-fired power plant by near-infrared diode lasers., Applied Optics. 42 (2003) 2043-2051.
- [172] C. Schulz, A. Dreizler, V. Ebert, J. Wolfrum, Combustion Diagnostics, in: C. Tropea, A.L. Yarin, J.F. Foss (Eds.), Handbook of Experimental Fluid Mechanics, Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg, 2007: pp. 1241-1316.
- [173] J.V. Boussinesq, Théorie Analytique de la Chaleur, Volume I a, Gauthier Villars, Paris, 1903.

Erklärungen gemäß der Promotionsordnung

§8 (3) b) der Promotionsordnung der Universität Heidelberg für die Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät entsprechend, erkläre ich, die vorgelegte Dissertation selbst verfasst zu haben und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient zu haben. Experimentelle Daten bzw. Materialien, die nicht von mir selbst erhoben bzw. hergestellt wurden, habe ich besonders kenntlich gemacht.

§8 (3) c) der Promotionsordnung der Universität Heidelberg für die Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät entsprechend, erkläre ich, an keiner anderen Stelle ein universitäres Prüfungsverfahren beantragt zu haben. Die vorgelegte Dissertation verwende ich nicht anderweitig als Prüfungsarbeit, insbesondere nicht verwende ich die vorgelegte Dissertation nicht an einer anderen Fakultät als Dissertation.

Heidelberg, 17. Februar 2012

Matthias Höh

Danksagung

Den vielen Menschen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle ausführlich danken. Die Zeit am PCI der Uni Heidelberg und am CSI der TU Darmstadt war toll!

Prof. Dr. Volker Ebert danke ich für die fachkundige Betreuung und geduldige Unterstützung mit Rat und Tat während der letzten Jahre.

Prof. Dr. Jähne danke ich für die Übernahme der Betreuerrolle und die Kameratechnischen Anregungen durch ihn und seine Arbeitsgruppe.

Priv. Doz. Dr. Uwe Rascher und Dr. Roland Pieruschka gebührt besonderer Dank für die bereitwillige Hilfe mit Ihrer fachlichen Kompetenz, die mir besonders bei allen botanischen Fragen enorm weitergeholfen hat.

Dem Graduiertenkolleg 1114 gilt mein Dank für das großartige Forschungsumfeld, den *Blick über den Tellerrand* und natürlich für das gewährte Stipendium. Besonderen Gruß an die Jähne-Gruppe für die Leihe von USB-Spektrometer und Doktorwagen.

Prof. Dr. Andreas Dreizler und Prof. Dr. Cameron Tropea danke ich für die freundliche Aufnahme und Integrierung am CSI.

Boris Friedel, Charles Wood und Benjamin Kühnreich danke ich für die direkte Mitarbeit an den Experimenten und die anregenden fachlichen und nicht-fachlichen Gespräche. An alle anderen Arbeitskollegen in Heidelberg, Darmstadt und Braunschweig: es war eine super Zeit mit euch! Danke Karl, Stefan, Steven, Pascal, Michi, Wolfgang, Tim, Julian, Moritz, Philipp, Olli, Anne x2, Bernhard, Jarvis, Alex (x3 ☺) und alle nicht namentlich genannten aus den verschiedenen Kooperationen und Projekten.

Ein ganz großes Lob gilt der feinmechanischen Werkstatt Heidelberg, stellvertretend Herrn Schmidt und seinem Team, das die Herkules-Aufgabe der extraktiven Absorptionszelle in wochenlanger Arbeit gemeistert hat. Ebenso großes Lob verdient Gerhard Schodt, von der Elektronikwerkstatt in Heidelberg. Seine Erfahrung und Baukünste waren unentbehrlich. Ebenfalls loben möchte ich Herrn Berntheisel und das Team der Mechanikwerkstatt in Darmstadt.

Dr. Andreas Franzke und seinen Mitarbeitern vom Botanischen Garten Heidelberg danke ich für die bereitwillige Übernahme der Pflanzenaufzucht und die nützlichen Tipps.

Danke auch an alle anderen Angestellten des PCI und CSI/EKT/RSM für die Betreuung und Unterstützung bei den Widrigkeiten des Uni-Alltags. Besonders Frau Lemcke, Frau Boganski, Frau Medina und Frau Müller haben mich unterstützt.

Der Firma *Keyence* danke ich für die freundliche Bereitstellung des großartigen 3-D laser scan Mikroskops. Die Bilder machen wirklich Freude.

Schließlich danke ich sehr herzlich meiner Familie und meinen Freunden. Meinen Eltern danke ich für die jahrelange Geduld und den Rückhalt, ohne die mir das Studium kaum möglich gewesen wäre; herzlichen Dank an meine Freundin Denise, die ebenso Geduld geschenkt und mich unterstützt hat, wo sie konnte; herzlichen Dank an meine Tante Rose, die mir ebenfalls jegliche wünschenswerte Unterstützung geboten hat.

Ich bin froh, dass ihr mir diese schöne Zeit ermöglicht habt.