

**Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit in Physik
eingereicht von

Niklas Arnold

geboren in Karlsruhe (Deutschland)

2015

**Visualisierung des Gasaustauschs an der windbewegten
Wasseroberfläche mittels vertikaler Konzentrationsfelder von
gelöstem Sauerstoff quer zur Windrichtung**

Diese Bachelorarbeit wurde eingereicht von Niklas Arnold im
Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Bernd Jähne

Zusammenfassung: In dieser Arbeit wird eine Messtechnik zur Bestimmung von Sauerstoffkonzentrationsfeldern vorgestellt. Diese Technik beruht auf der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Als Farbstoff kommt ein wasserlöslicher Ruthenium-Komplex zum Einsatz, der von Sauerstoff dynamisch gequenchet wird. Um zweidimensionale Felder zu messen, wird ein Lasersheet mit Hilfe eines rotierenden Polygonspiegelrades dynamisch erzeugt. Durch eine räumliche Auflösung von $43\text{ }\mu\text{m}$ und eine Aufnahmefrequenz von 150 Hz sind schnelle Prozesse innerhalb der Massengrenzschicht zwischen Wasser- und Luftphase auflösbar. Erste Messungen an einem linearen Wind-Wellen-Kanal zeigen interessante Ereignisse, die in Form von Videos präsentiert werden. Die Bestimmung mittlerer Konzentrationsprofile liefert Werte für die Grenzschichtdicke und die Transfergeschwindigkeit in der erwarteten Größenordnung.

Abstract: A measuring technique for oxygen concentration fields is presented in this study. The technique is based on the method of laser induced-fluorescence (LIF). A fluorescent a water soluble ruthenium complex, which is dynamically quenched by oxygen, is used. In order to measure two dimensional fields, a lasersheet is created dynamically through a rotating polygon mirror wheel. With a spatial resolution of $43\text{ }\mu\text{m}$ and a recording frequency of 150 Hz it is possible to record fast processes within the mass boundary layer at the air-water interface. First measurements at a linear wind-wave facility show interesting events, which are presented in the form of videos. Calculation of mean concentration profiles out of the measured data provide results for the thickness of the mass boundary layer and the transfer velocity in the estimated order of magnitude.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Gastransport	3
2.1.1	Parameter	3
2.1.2	Modelle	5
2.2	Lumineszenz	8
2.2.1	Allgemeines	8
2.2.2	Quenching	8
2.2.3	Modifizierte Stern-Volmer Gleichung	9
2.2.4	Ruthenium-Komplex	10
3	Methoden	11
3.1	Bildgebung von Sauerstoffkonzentrationen	11
3.2	Methoden zur Kalibrierung	11
3.2.1	Kalibrierprozedur	12
3.2.2	Dämpfungsfaktor	12
3.2.3	Φ_0 -Bild	13
4	Aufbau	15
4.1	Windkanal	15
4.1.1	Eigenschaften	15
4.1.2	Messgeräte	17
4.2	LIF-Aufbau	18
4.2.1	Allgemeine Beschreibung	18
4.2.2	Laser	19
4.2.3	Kamera	20
4.2.4	Objektiv	20
4.2.5	Polygonrad	21
4.2.6	Triggerschaltung	21
4.2.7	Spiegel	21
4.2.8	Scheimpflug	21

5	Kalibrierung	23
5.1	Optisches System	23
5.2	Dämpfungsfaktor	24
5.3	Φ_0 -Bild	25
6	Experimente	27
6.1	Messbedingungen	27
6.2	Ablauf der Messungen	27
7	Datenverarbeitung	29
7.1	Detektion der Wasseroberfläche	29
7.2	Bestimmung der Sauerstoffkonzentration	31
7.3	Berechnung von mittleren Profilen	31
7.4	Bestimmung der Grenzschichtdicke	32
8	Ergebnisse	35
8.1	Videos	35
8.2	Mittlere Profile	35
8.3	Schwankungen in mittleren Profilen	38
8.4	Transfargeschwindigkeiten	39
9	Zusammenfassung und Ausblick	43
9.1	Zusammenfassung	43
9.2	Ausblick	44
	Literaturverzeichnis	45

1 Einleitung

Gasaustauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre spielen eine wichtige Rolle, um das Klima auf der Erde zu verstehen. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Atmosphäre nimmt immer weiter zu und die Ozeane nehmen 30 % bis 40 % der fossilen CO₂ Emissionen auf (*Donelan and Wanninkhof*, 2002). Dadurch wird der Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre verlangsamt, was eine Zunahme der Versauerung der Ozeane nach sich zieht. Dies führt wiederum zu abnehmenden Wachstumsraten von Meeresorganismen, die auf Kalkschalen angewiesen sind (*Doney et al.*, 2009). Aus diesem Grund ist die Erforschung der Gasaustauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre von großer Bedeutung.

Besonders wichtig erscheinen hier die sehr kleinen Grenzschichten (kleiner als 1000 µm) zwischen Luft und Wasser. Sie sind noch nicht im Detail verstanden und werden von aktuellen Klimamodellen nicht erfasst. In ihnen findet ein Gastransport statt, welcher durch die verschiedenen Konzentrationen in Luft und Wasser angetrieben wird. Die Transfargeschwindigkeit beschreibt die Leitfähigkeit dieses Gasflusses. Sie hängt von diffusiven und turbulenten Transportprozessen ab. Diese Leitfähigkeit ist in der Nähe der Grenzschicht sehr klein, da turbulente Wirbel die Oberfläche nicht durchdringen können. So stellt die Grenzschicht einen Flaschenhals im Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean dar.

Auch nach über dreißig Jahren Forschung auf diesem Gebiet ist immer noch unklar, welches physikalische Modell die Austauschprozesse zwischen Luft und Wasser für eine ebene oder eine wellige Wasseroberfläche am besten beschreibt. Um die Prozesse im Bereich direkt unter der Wasseroberfläche systematisch zu untersuchen, sind Laborexperimente notwendig.

Eine mögliche Herangehensweise ist es, vertikale Konzentrationsprofile in der Nähe der Wasseroberfläche zu messen (*Friedl*, 2013). Der Nachteil dieser Methode ist, dass nur eindimensionale Daten aufgenommen werden. Die Vorgänge im Bereich der Grenzschicht können daher nicht vollständig beobachtet werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Messtechnik aufzubauen, mit der es möglich ist, zweidimensionale Konzentrationsfelder im Bereich der Grenzschicht aufzunehmen. Außerdem werden mit dieser Technik erste Messungen durchgeführt und ausgewertet.

2 Theorie

Der Theorieteil ist in zwei Abschnitte aufgeteilt. In Abschnitt 2.1 wird der Gastransport an der Luft-Wasser Grenzschicht behandelt. In Abschnitt 2.2 werden die grundlegenden Prozesse der Lumineszenz, auf der die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Messung von Sauerstoffkonzentrationen basiert, dargestellt.

2.1 Gastransport

In diesem Abschnitt wird die Theorie zum Gasaustausch zwischen Luft und Wasser vorgestellt. Abschnitt 2.1.1 enthält die Erklärung einiger Parameter, die für die Beschreibung des Gastransportes wichtig sind. Verschiedene Modelle, die den Gasaustausch beschreiben, werden in Abschnitt 2.1.2 vorgestellt.

2.1.1 Parameter

Um den Austausch von Gasen zwischen Luft und Wasser zu beschreiben benötigt man verschiedene Parameter:

Transfargeschwindigkeit Die Transfargeschwindigkeit k ist die Proportionalitätskonstante zwischen der Flussdichte j_c und die Konzentrationsdifferenz Δc und wird durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben.

$$j_c = k \cdot \Delta c. \quad (2.1)$$

Die Inverse Transfargeschwindigkeit nennt man Transferwiderstand

$$R = k^{-1}. \quad (2.2)$$

Häufig ist es sinnvoll, den Transferwiderstand zu betrachten, da sich Widerstände von verschiedenen Tiefenschichten zum Gesamtwiderstand aufaddieren. Der Gesamtwiderstand für einen Austauschprozess kann in einen luftseitigen und einen wasserseitigen Widerstand aufgeteilt werden (Kräuter, 2011). Abbildung 2.1 zeigt ein Konzentrationsprofil für ein Invasionsexperiment. Das bedeutet die Luftkonzentration ist höher als die Wasserkonzentration. An der Oberfläche zeigt die Konzentration eine Diskontinuität und ist im thermodynamischen

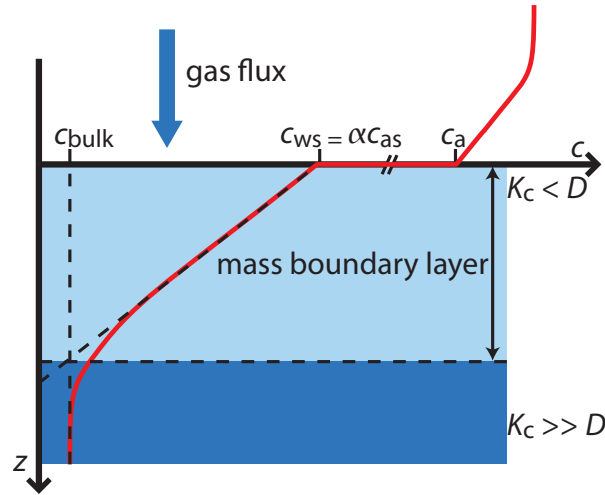


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Konzentrationsprofils nahe der Wasseroberfläche für ein Gas mit geringer Löslichkeit während eines Invasionsexperimentes. (aus Friedl (2013))

Gleichgewicht. Nach dem Henry-Gesetz ist das Verhältnis der Konzentrationen c_{ws} und c_{as} im Wasser bzw. in der Luft über den dimensionslosen Löslichkeitsfaktor α bestimmt

$$c_{ws} = \alpha \cdot c_{as} . \quad (2.3)$$

Die Löslichkeit von Sauerstoff, das Gas, das in dieser Arbeit verwendet wird, beträgt etwa $\alpha = 0,03$ (Sander, 1999). Das bedeutet, dass der luftseitige Widerstand vernachlässigt werden kann und der Gesamtwiderstand bei O_2 nur durch den wasserseitigen Widerstand beschrieben werden kann.

Grenzschicht Die Dicke der Grenzschicht ist über die Differenz zwischen Bulkkonzentration und Oberflächenkonzentration sowie den Gradienten der Konzentration an der Wasseroberfläche definiert

$$\delta_{mbl} = \frac{\Delta c}{-\left. \frac{\partial c(z)}{\partial z} \right|_{z=0}} . \quad (2.4)$$

In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung der Grenzschichtdicke δ_{mbl} zu sehen. Es zeigt sich, dass die Dicke der Grenzschicht δ_{mbl} antiproportional zur Transfargeschwindigkeit k ist.

$$\delta_{mbl} = \frac{D}{k} \quad (2.5)$$

Die charakteristische Zeit, die ein Molekül braucht, um die Grenzschicht zu passieren, ist

definiert durch

$$t_* = \frac{\delta_{\text{mbl}}}{k} \quad (2.6)$$

Schmidt-Zahl Die Schmidt-Zahl Sc ist eine dimensionslose Größe, die den Gastransport mit dem Impulsübertrag in Beziehung setzt.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.7)$$

In Luft beträgt der Wert der Schmidt-Zahl etwa 1. In Wasser kann sie Werte von unter 100 bis über 2000 annehmen (*Jähne*, 1980). Die Schmidt-Zahl von O_2 in sauberem Wasser bei 20°C beträgt etwa $Sc = 481$ (*Friedl*, 2013).

Schubspannungsgeschwindigkeit Die Schubspannungsgeschwindigkeit u_* ist über die Scherspannung τ und die Dichte ρ definiert.

$$u_* = \sqrt{\frac{|\tau|}{\rho}} \quad (2.8)$$

Sie ist ein Maß für den vertikalen Impulsübertrag, der durch die vom Wind erzeugte Scherspannung ins Wasser übertragen wird. Berechnet man die Schubspannungsgeschwindigkeit für Luft und Wasser, so zeigt sich, dass sie für Wasser um einen Faktor 30 kleiner ist als für Luft. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die luftseitige Schubspannungsgeschwindigkeit u_* verwendet.

2.1.2 Modelle

In diesem Abschnitt werden zuerst zwei Modelle zur Beschreibung der Transportprozesse zwischen Luft und Wasser vorgestellt. Daraufhin wird ein Modell zur Beschreibung von Schwankungen mittlerer Profile eingeführt (*Friedl*, 2013). Am Ende dieses Abschnittes findet sich eine Erklärung des Deacon-Modells (*Deacon*, 1977).

Die Modelle werden mit den dimensionslosen Variablen c_+ für die dimensionslose Konzentration und z_+ für die dimensionslose Tiefe beschrieben.

$$c_+ = \frac{c - c_b}{c_s - c_b} \quad \text{und} \quad z_+ = \frac{z}{\delta_{\text{mbl}}} \quad (2.9)$$

Dabei entspricht c der gemessenen Konzentration, c_s der Konzentration an der Wasseroberfläche, c_b der Konzentration im Bulk, z der Tiefe und δ_{mbl} der Grenzschichtdicke. Das Mittel der dimensionslosen Konzentration c_+ wird als $\bar{c}_+$ bezeichnet.

Small Eddy Modell Beim *Small Eddy Modell* erhält man die Funktion für ein mittleres Konzentrationsprofil aus der Beschreibung des Transportmechanismus durch turbulente Diffusivität $K_c(z)$. Hierbei wird die turbulente Diffusivität $K_c(z)$ an der Oberfläche Null und mit zunehmender Tiefe größer. Eine genaue Herleitung dieses Modells ist in *Coantic* (1986) zu finden.

Es erweist sich als sinnvoll, Annahmen über die Bedingungen der Oberfläche zu machen. So zeigt sich, dass für eine feste Oberfläche

$$K_c(z) \propto z^3 \quad (2.10)$$

und für eine freie Oberfläche

$$K_c(z) \propto z^2 \quad (2.11)$$

gilt, wobei z dem Abstand von der Oberfläche entspricht. Daraus ergibt sich ein Konzentrationsprofil für eine feste Oberfläche als

$$\begin{aligned} \bar{c}_+(z_+) = & \frac{3}{4} + \frac{3}{2\pi} \tan^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{4\pi}{9} z_+ \right) \\ & - \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \ln \left(9 + 2\sqrt{3}\pi z_+ \right) + \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \ln \left(3 \left(27 - 6\sqrt{3}\pi z_+ + 4\pi^2 z_+^2 \right) \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

und für eine freie Oberfläche als

$$\bar{c}_+(z_+) = \frac{2}{\pi} \cdot \cot^{-1} \left(\frac{\pi}{2} z_+ \right). \quad (2.13)$$

Die Transfargeschwindigkeit k für das Small Eddy Modell wird in *Coantic* (1986) berechnet. Das Ergebnis ist eine Schmidt-Zahl-Abhängigkeit von $Sc^{-2/3}$ für eine feste Oberfläche und $Sc^{-1/2}$ für eine freie Oberfläche. Dieses Ergebnis stimmt mit Experimenten von *Jähne et al.* (1987) oder *Krall* (2013) überein.

Surface Renewal Modell Das Surface Renewal Modell basiert auf der Annahme, dass der Gastransport im Wesentlichen durch statistische Erneuerungsereignisse an der Oberfläche erfolgt. Hierbei werden Wasservolumen von der Oberfläche in den Bulk transportiert, was dazu führt, dass nach einem solchen Ereignis die Konzentration an der Oberfläche und im Bulk gleich ist. Während der Zeit zwischen zwei Erneuerungsereignissen wird das Gas durch Diffusion transportiert. Ein erstes Modell wurde von *Higbie* (1935) vorgestellt und später durch *Danckwerts* (1951) und *Harriott* (1962) verbessert.

Auch hier erhält man zwei Funktionen um Konzentrationsprofile zu beschreiben. Für eine

festen Oberfläche ergibt sich

$$\bar{c}_+(z_+) = \frac{1}{\text{Ai}(0)} \text{Ai}\left(-\frac{\text{Ai}(0)}{\text{Ai}'(0)} z_+\right) \quad (2.14)$$

und für eine freie Oberfläche

$$\bar{c}_+(z_+) = \exp(-z_+) \quad (2.15)$$

Die Schmidt-Zahl-Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit k ist in *Jähne* (1985) für das Surface Renewal Modell berechnet. Man erhält eine Abhängigkeit von $Sc^{-2/3}$ und $Sc^{-1/2}$ für eine feste bzw. freie Oberfläche.

Modell für Schwankungen in mittleren Profilen Das Modell für Schwankungen in mittleren Profilen ist in *Friedl* (2013) hergeleitet. Es beruht auf der Annahme, dass der Gasaustausch durch Diffusion und regelmäßige Erneuerungsereignisse, wie beim Surface Renewal Modell, geregelt wird. Ein mittleres Konzentrationsprofil wird in diesem Modell folgendermaßen beschrieben:

$$\bar{c}_+(z_+) = -\frac{z_+}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{z_+^2}{4}\right) + \frac{1}{2} (2 + z_+^2) \cdot \text{erfc}\left(\frac{z_+}{2}\right) \quad (2.16)$$

Daraus lässt sich die mittlere quadratische Abweichung bestimmen zu:

$$c'^2_+(z_+) = \int_0^1 \text{erfc}^2\left(\frac{z_+}{2\sqrt{t_+}}\right) dz_+ - \left(\int_0^1 \text{erfc}\left(\frac{z_+}{2\sqrt{t_+}}\right) dz_+\right)^2 \quad (2.17)$$

Dabei ist t_+ die dimensionslose Zeit. Diese Integrale haben keine analytische Lösung. Dies ist der Grund, warum für diese Arbeit die numerische Lösung aus *Friedl* (2013) übernommen wird (siehe Abschnitt 8.3).

Deacon Modell Das in *Deacon* (1977) entwickelte Deacon Modell liefert eine Gleichung, die die Transfargeschwindigkeit k mit der Schubspannungsgeschwindigkeit in Verbindung setzt. Sie ist nur für eine feste Oberfläche gültig. In dieser Arbeit wird folgende Gleichung verwendet:

$$k = 0,082 \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_w}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{-2/3} \cdot u_* \quad (2.18)$$

wobei $\frac{\rho_a}{\rho_w}$ dem Verhältnis der Dichten von Luft und Wasser entspricht. Das Deacon Modell wird als unteres Limit der Transfargeschwindigkeit verwendet.

2.2 Lumineszenz

In diesem Abschnitt findet sich eine Zusammenfassung der für dieses Experiment notwendigen Lumineszenz-Theorie. In Abschnitt 2.2.1 wird eine Einführung in die Lumineszenz gegeben. Der Vorgang des Quenchens ist in Abschnitt 2.2.2 und die für hohe Laserintensitäten modifizierte Stern-Volmer Gleichung in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Abschnitt 2.2.4 enthält Informationen zu dem in diesem Experiment verwendeten Farbstoff.

2.2.1 Allgemeines

Lumineszenz beschreibt den Vorgang der spontanen Emission von Licht, der durch den Übergang eines Elektrons von einem angeregten Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie hervorgerufen wird. In diesem Experiment wird speziell die Photolumineszenz genutzt, bei der die Elektronen durch Absorption von Licht angeregt werden. Lumineszenzprozesse können in zwei Klassen unterteilt werden. Bei der Fluoreszenz ist der angeregte Zustand ein Singulett Zustand, von dem der Übergang in den Grundzustand quantenmechanisch erlaubt ist. Bei der Phosphoreszenz ist der angeregte Zustand zunächst auch ein Singulett Zustand, der durch Stöße in einen Triplett Zustand übergeht. Der Übergang von diesem Zustand in den Grundzustand ist aufgrund der entgegengesetzten Elektronenspins nicht erlaubt, was zu Lebenszeiten im Bereich von Millisekunden führt. Diese sind im Vergleich zu den Lebenszeiten bei Fluoreszenz im Bereich von Nanosekunden lange. Der Lumineszenzprozess, der bei diesem Experiment abläuft, kann durch ein 3-Zustands-System, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, dargestellt werden. Der Photolumineszenzprozess beginnt mit der Absorption eines Photons, das das Elektron vom Grundzustand n_1 in den angeregten Singulett Zustand n_2 hebt. Diese Absorption ist mit einer Dauer von 10^{-15} s quasi-instantan. Von dort kann das Elektron direkt in den Grundzustand zurückfallen oder per intersystem crossing ohne Strahlung in den Triplett Zustand n_3 übergehen. Aus diesem Zustand gibt es drei Wege in den Grundzustand. Der erste Weg ist die spontane Emission. Hierbei wird Energie in Form eines Photons abgegeben, um die Grundzustandenergie zu erreichen. Der zweite Weg entspricht strahlungslosen Übergängen, die zum Beispiel durch Stöße mit anderen Molekülen hervorgerufen werden. In diese Kategorie fällt auch der dritte Weg des Collisional Quenching, der für dieses Experiment von besonderer Bedeutung ist (Abschnitt 2.2.2).

2.2.2 Quenching

Die Helligkeit des Emissionslichtes eines Farbstoffs kann durch die Anwesenheit anderer Moleküle reduziert werden. Die Wechselwirkung, die diesen Effekt hervorruft, wird als Fluoreszenzlöschung oder auch Quenching bezeichnet. Sie kann in statisches Quenching und dynamisches Quenching aufgeteilt werden. Beim statischen Quenching bildet der Farbstoff im Grundzustand einen nicht fluoreszierenden Komplex mit dem Quencher. Im Fall von dyna-

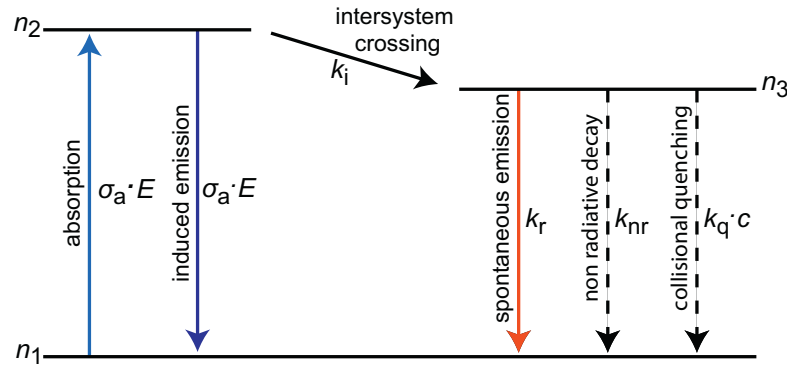


Abbildung 2.2: 3-Zustand-System des Farbstoffs mit Grundzustand $n1$, angeregtem Singulett Zustand $n2$ und angeregtem Triplett Zustand $n3$. Die Pfeile geben die möglichen Übergänge zwischen den Zuständen an. (aus Friedl et al. (2015))

mischen Quenching ruft der Quencher einen strahlungslosen Übergang des Farbstoffs in den Grundzustand hervor. Dies geschieht bei den in dem Experiment in dieser Arbeit vorherrschenden Bedingungen durch Kollisionen des Quenchers mit dem Farbstoff. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand des Farbstoffs an den Quencher abgegeben. In dem Experiment in dieser Arbeit wird Sauerstoff als Quencher eingesetzt.

2.2.3 Modifizierte Stern-Volmer Gleichung

Das Quenching wird durch die in *Stern and Volmer* (1919) entwickelte Stern-Volmer Gleichung

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K_{SV} \cdot c \quad (2.19)$$

beschrieben. Da in dem Experiment in dieser Arbeit nur dynamisches Quenching passiert, wird nur dieser Fall betrachtet. *Stern and Volmer* (1919) verwendeten in ihren Experimenten die Sonne, um ihren Farbstoff anzuregen. Mit der Erfindung des Lasers gab es nun Licht mit viel höherer Bestrahlungsstärke. Verwendet man diese für Fluoreszenz-Experimente, muss die Stern-Volmer Gleichung angepasst werden. Die ursprüngliche Gleichung geht von der Annahme von schwacher Anregung wie der Sonne aus, die nicht mehr zutrifft. *Friedl et al.* (2015) beschreiben die notwendige modifizierte Stern-Volmer Gleichung im Detail. Hier wird der Dämpfungsfaktor ϵ_D eingeführt. Er korrigiert die Tatsache, dass die Besetzungszahl des Grundzustandes des Farbstoffs bei hoher Laserintensität signifikant abnimmt und sich fast alle Moleküle im angeregten Triplett Zustand befinden. In diesem Fall wird der Farbstoff unempfindlich auf Quenching. Die modifizierte Stern-Volmer Gleichung sieht wie folgt aus:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K_{SV} \cdot c \cdot \epsilon_D \quad (2.20)$$

wobei gilt:

$$\epsilon_D = \frac{E_{\text{sat}}^0}{E + E_{\text{sat}}^0} \quad (2.21)$$

Dabei ist E die verwendete Bestrahlungsstärke und E_{sat}^0 die Sättigungsbestrahlungsstärke ohne Quencher.

2.2.4 Ruthenium-Komplex

In dieser Arbeit wird der Metall-Ligand Komplex $[\text{Ru}(\text{dpp}(\text{SO}_3\text{Na})_2)_3]\text{Cl}_2$ als Farbstoff verwendet. Die Verwendung dieses Komplexes zum Sauerstoff Nachweis ist erstmals in *Castellano and Lakowicz* (1998) vorgeschlagen. Die Lebenszeit des ungequenchten Ru-Komplexes wird mit $3,7 \mu\text{s}$ angegeben. Die Stern-Volmer Konstante basiert auf der Lebenszeit des ungequenchten Farbstoffs. In diesem Fall ist die mittlere Zeit zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz lang genug, um einen Einfluss durch Quenching zu zeigen und kurz genug, um noch ausreichend viel Licht zu emittieren. Der Ru-Komplex eignet sich deswegen und aufgrund seiner Wasser Löslichkeit hervorragend als O_2 -Indikator in Wasser.

3 Methoden

In diesem Kapitel wird zuerst die Methode zur Bildgebung von Sauerstoffkonzentrationen (Abschnitt 3.1) beschrieben. In Abschnitt 3.2 wird erklärt, welche Methoden zur Kalibrierung des Aufbaus verwendet wurden.

3.1 Bildgebung von Sauerstoffkonzentrationen

Die in diesem Experiment verwendete Methode zum Visualisieren von Sauerstoffkonzentrationen ist die Quenching-Methode. Sie beruht auf dem Prinzip der Laserinduzierten Fluoreszenz. Hierbei ist ein Farbstoff im Wasser gelöst, das durch einen Laser angeregt wird. Die angeregten Farbstoffmoleküle emittieren Licht, welches von einer Kamera aufgenommen werden kann. Verschiedene Lichtintensitäten werden von der Kamera als Grauwerte in Bildsequenzen aufgezeichnet. Die Methode des Sauerstoffquenching wurde erstmals von *Wolff et al.* (1991) beim Second International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces vorgestellt. Sie beruht auf der Tatsache, dass der emittierte Photonenfluss Φ mit der Anwesenheit von O_2 -Molekülen abnimmt. Der bei diesem Experiment verwendete Farbstoff ist ein Ruthenium (Ru) Komplex. Die verallgemeinerte Stern-Volmer Gleichung beschreibt, wie sich der Photonenfluss Φ mit steigender Sauerstoffkonzentration ändert. Die lokale O_2 -Konzentration kann nach Gleichung (2.20) wie folgt aus dem Photonenfluss Φ bestimmt werden:

$$c = \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} - 1 \right) \cdot \frac{1}{K_{SV} \cdot \epsilon_D} \quad (3.1)$$

Der Photonenfluss in Abwesenheit von O_2 wird durch Φ_0 und die Stern-Volmer Konstante für den Ru Komplex und den Quencher O_2 durch K_{SV} beschrieben. Der Dämpfungsfaktor wird als ϵ_D bezeichnet. Die Stern-Volmer Konstante wird aus *Friedl* (2013) übernommen. Der Photonenfluss Φ_0 in Abwesenheit von O_2 und der Dämpfungsfaktor ϵ_D werden wie in Abschnitt 3.2 beschrieben im Rahmen der Kalibrierung bestimmt.

3.2 Methoden zur Kalibrierung

Sowohl der Dämpfungsfaktor ϵ_D als auch der Photonenfluss Φ_0 in Abwesenheit von O_2 müssen kalibriert werden, um Sauerstoffkonzentrationen nach Gleichung (3.1) berechnen

zu können. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt 3.2.2 für ϵ_D und in Abschnitt 3.2.3 für Φ_0 erläutert. Die für die Kalibrierung nötige Prozedur ist in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

3.2.1 Kalibrierprozedur

Die Sauerstoffkonzentration im Wasser kann direkt über den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Oxigenator verändert werden. Zusätzlich kann sie durch Veränderung der O_2 -Konzentration der Luft indirekt manipuliert werden. Dazu wird Stickstoff (N_2) in den Luftraum des Kanals gegeben, um den Sauerstoff zu ersetzen. Die O_2 -Konzentration im Wasser wird mit der im Wasser befindlichen Sauerstoffsonde (Abschnitt 4.1) gemessen. Vor der Kalibrierung wird der Oxigenator über mehrere Stunden betrieben und N_2 in den Luftraum gegeben, um eine möglichst niedrige O_2 -Konzentration im Wasser zu erreichen. Außerdem wird die Temperatur auf einen Wert geregelt, der bei allen Messungen gleich ist. Sobald die Sauerstoffkonzentration im Wasser einen konstanten Wert annimmt, wird die erste Kalibriermessung durchgeführt. Hierbei wird der Photonenfluss Φ mit der Kamera für verschiedene Laserintensitäten aufgezeichnet. Außerdem wird die aktuelle O_2 -Konzentration im Wasser mit der Sauerstoffsonde gemessen und gespeichert. Durch Zugabe von O_2 zum Luftraum in Form von Raumluft kann die O_2 -Konzentration schrittweise erhöht werden. Nachdem sich daraufhin wieder eine konstante Konzentration im Wasser eingestellt hat, kann die nächste Kalibriermessung durchgeführt werden.

3.2.2 Dämpfungsfaktor

Um den Dämpfungsfaktor ϵ_D zu bestimmen, verwendet man die Laserleistung P anstatt der Bestrahlungsstärke E . Die Bestrahlungsstärke kann aus der Laserleistung und der lokalen Strahlungsdichte α bestimmt werden.

$$E(x, y) = \alpha(x, y) \cdot P \quad (3.2)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (2.21):

$$\epsilon_D(x, y) = \frac{P_{\text{sat}}^0(x, y)}{P + P_{\text{sat}}^0(x, y)} \quad (3.3)$$

Die Sättigungslaserleistung P_{sat}^0 kann nicht direkt gemessen werden, da hierfür eine Messung ohne Quencher nötig wäre. Das ist experimentell schwer zu realisieren, was dazu führt, dass P_{sat}^0 aus verschiedenen Messungen mit konstanter O_2 -Konzentration extrapoliert wird. Dieses Verfahren ist in *Friedl et al. (2015)* im Detail beschrieben.

3.2.3 Φ_0 -Bild

Da die Sauerstoffkonzentration im Wasser nicht auf $c = 0 \text{ mg/L}$ gebracht werden kann, wird eine andere Methode verwendet, um den Photonenfluss Φ_0 in Abwesenheit von O_2 zu bestimmen. Dafür wird bei der Kalibrierung der Photonenfluss Φ_{cal} für verschiedene O_2 -Konzentrationen c_{cal} gemessen. Eine Gleichung für den Photonenfluss Φ_0 kann aus der verallgemeinerten Stern-Volmer Gleichung (Gleichung (2.20)) durch Einsetzen von Φ_{cal} und c_{cal} hergeleitet werden:

$$\frac{1}{\Phi_{\text{cal}}} = \frac{1}{\Phi_0} \cdot (1 + K_{\text{SV}} \cdot \epsilon_{\text{D}} \cdot c_{\text{cal}}) \quad (3.4)$$

Durch Anpassen dieser Gleichung an den inversen Photonenfluss Φ_{cal}^{-1} der Kalibrierung aufgetragen über die Sauerstoffkonzentration c_{cal} erhält man den Photonenfluss Φ_0 als inversen Offset der linearen Fitfunktion. Mit dieser Methode kann der Photonenfluss Φ_0 sehr genau bestimmt werden, da weder K_{SV} noch ϵ_{D} bekannt sein müssen und somit auch deren Fehler nicht mit eingehen.

4 Aufbau

Der in diesem Experiment verwendete Windkanal wird in Abschnitt 4.1 erläutert. Der Aufbau zur Messung von Sauerstoffkonzentrationen ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

4.1 Windkanal

Bei diesem Experiment wird ein linearer Wind-Wellen-Kanal verwendet. Er besteht aus einer geraden Wasserrinne über der sich ein geschlossener Luftraum befindet. Die Luft kann über einen Axialventilator in Bewegung versetzt werden, um Wind zu erzeugen. Der Kanal wurde von Dr. Alexandra Herzog im Rahmen ihrer Dissertation gebaut und ist in (Herzog, 2010) ausführlich beschrieben. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Seitenansicht des Windkanals. Der Aufbau dieses Kanals eignet sich besonders gut für optische Messungen. Die Glasfenster im Wassersegment ermöglichen einen Blick von oben, von unten und von der Seite auf das Wasser.

4.1.1 Eigenschaften

Der gesamte Kanalaufbau ist 7,7 m lang und 1,5 m hoch. Das geschlossene Kanalsystem hat ein Luftvolumen von $3,3 \text{ m}^3$ und ein Wasservolumen von 115 L.

Die eingesetzte Axialventilator zur Winderzeugung hat die Bezeichnung *HF A 400-D* und wurde von Hürner Funken gebaut. Ein elektronischer Frequenzumrichter steuert die Rotationsfrequenz des Ventilators. Der Luftstrom wird mit Hilfe von Leitblechen zum Wassersegment gelenkt. Vor diesem befindet sich eine wabenartige Struktur mit einer Zellengröße von 3 cm, die unerwünschte Turbulenzen verhindert. Nach dieser Struktur wird der Luftstrom verdichtet, was die Inhomogenitäten in ihm verringert.

Das Wassersegment hält ohne die Bypässe ein Wasservolumen von 111,2 L Wasser und hat eine Oberfläche von $1,28 \text{ m}^2$. Die größtmögliche Windwirklänge beträgt 366 cm, wobei allerdings nur zwischen 35 cm und 255 cm optische Messungen möglich sind. Abbildung 4.2 zeigt den Querschnitt des Wassersegments. Dort sind die Fenster (grau) und die undurchsichtigen Teile (schwarz) zu erkennen.

Wie in Abb. 4.1 zu sehen, hat der Kanal drei Bypässe. Der oberste Bypass hat ein Volumen von etwa 3,5 L und dient zum Durchmischen des Wassersegments. Mit seiner Hilfe wird der

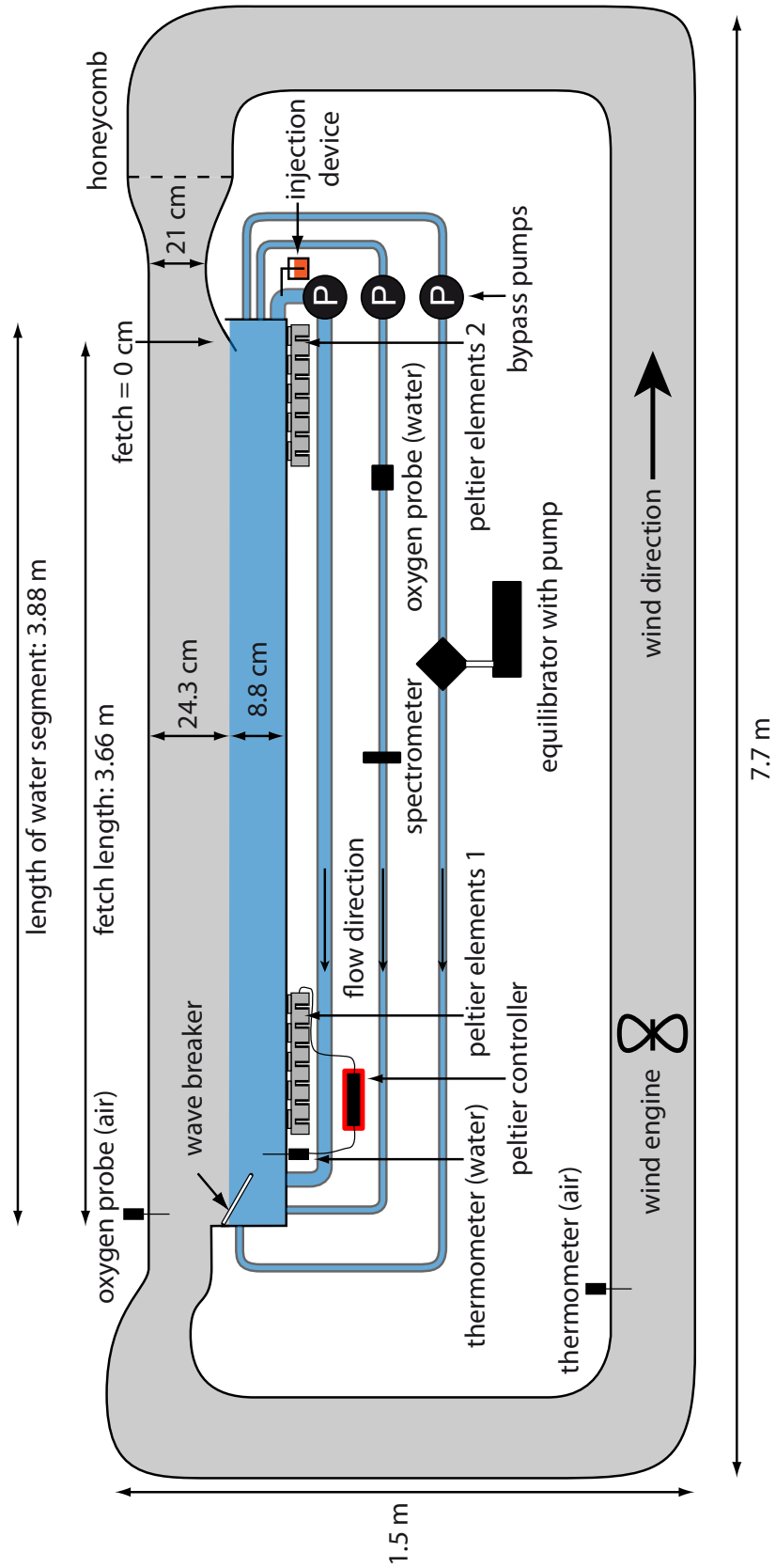


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Seitenansicht des verwendeten linearen Wind-Wellen Kanales in Heidelberg. (aus Friedl (2013))

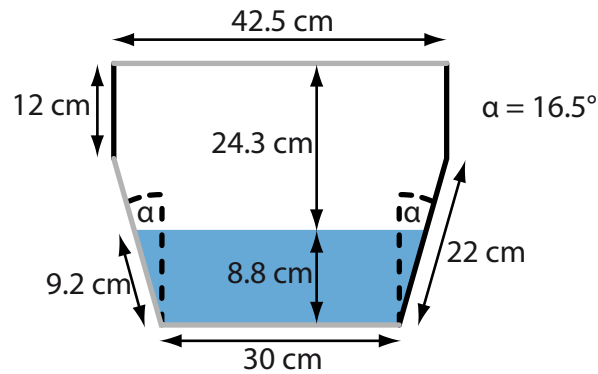


Abbildung 4.2: Querschnitt des Wassersegmentes des Kanals in Windrichtung. Die grau eingezeichneten Seitenwände sind aus Glas, die schwarzen aus undurchsichtigem PVC. (aus *Friedl* (2013))

Farbstoff zum Wasser gleichmäßig verteilt. Außerdem ist er bei der Verwendung der Peltier-Elemente wichtig, um eine homogene Temperaturverteilung im Kanal zu gewährleisten. Die in diesem Bypass verwendete Pumpe wird mit einem baugleichen Frequenzumrichter wie der Ventilator gesteuert und hat bei Maximaleinstellung Durchflussrate von 80 L/min. Die beiden kleineren Bypässe haben jeweils ein Volumen von 350 mL. Der eine ist der Messkreislauf und enthält eine Sauerstoffsonde und ein Absorptionsspektrometer. Der andere ist der Oxygenator-Kreislauf und enthält den Oxygenator.

4.1.2 Messgeräte

Im Wassersegment des Kanals befindet sich bei maximaler und minimaler Windwirklänge je ein Thermometer des Typs *PT100* mit einer Toleranz von $\pm 0,03$ K bei 0°C . Die Sauerstoffsonde des Typs *VisiPerm DO 120* der Firma Hamilton im Messkreislauf hat eine Messgenauigkeit von 0,01 % O_2 und einen Messbereich von 0,05 % bis 300 % Sauerstoffsättigung. Die Temperatur der Sonde wird ständig mitgemessen, um die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von O_2 in Wasser zu berücksichtigen. Das Spektrometer im Messkreislauf wird verwendet, um die Extinktion des Farbstoffs zu messen und die optimale Konzentration zu bestimmen. Der Spektrometeraufbau besteht aus einer blauen LED, die auf eine Küvette, welche von Wasser aus dem Messkreislauf durchflossen wird, gerichtet ist. Dahinter wird das Licht mit einer Linse auf das Spektrometer fokussiert. Der Oxygenator wird normalerweise in der Medizin verwendet, um Blut mit O_2 anzureichern. Er beinhaltet eine hydrophobe Membran, die durchlässig für Gase aber undurchlässig für Wasser ist. Hier wird auf der Gasseite der Membran ein Unterdruck erzeugt, sodass dem Wasser, das an der anderen Seite vorbeiströmt, der Sauerstoff entzogen wird.

Auch im Luftraum des Kanals ist ein Thermometer angebracht. Es verwendet den gleichen Sensor wie die wasserseitigen Thermometer, den *PT100*. Genauso gibt es auch eine Sauer-

stoffsonde in der Luft. Sie hat einen Messbereich von 0 % bis 100 % Luftsauerstoff. Für die Kalibrierung muss die Sauerstoffkonzentration in der Luft verändert werden, um die Sauerstoffkonzentration im Wasser anzupassen, was dieses Messgerät nötig macht.

An der Unterseite des Wassersegmentes sind auf beiden Seiten Peltier-Element-Einheiten zur Regelung der Wassertemperatur angebracht. Jede Einheit besteht aus 24 einzelnen Peltier-Elementen. Unter den Elementen sind Kühlkörper angebracht, die von einem Lüfter für besseren Wärmeabtransport belüftet werden. Die Steuerung der Peltier-Elemente wird über einen PID-Regler realisiert. Mit diesem Aufbau kann die Wassertemperatur auf $\pm 0,1$ K konstant gehalten werden.

4.2 LIF-Aufbau

In diesem Abschnitt wird der Aufbau, der für die Messungen mit der Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz verwendet wird, beschrieben. Die wichtigsten Komponenten dieses Aufbaues sind der Laser (Abschnitt 4.2.2), das Polygonrad (Abschnitt 4.2.5), der im Wasser gelöste Farbstoff und die Kamera (Abschnitt 4.2.3).

4.2.1 Allgemeine Beschreibung

Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau in und senkrecht zur Windrichtung. Der Laserstrahl (blau) wird mit einem Strahlaufweiter fokussiert. Er trifft auf das sich drehende Polygonrad und wird mit sich änderndem Winkel nach oben reflektiert. Eine darauffolgende Linse sorgt dafür, dass der reflektierte Laserstrahl immer lotrecht ist. Durch ein Fenster im Boden des Windkanals tritt das Licht in das Wasser ein. Der dort gelöste Ru-Komplex absorbiert einen Teil des Lichtes und wird dadurch angeregt. Die angeregten Moleküle emittieren Phosphoreszenzphotonen, welche von der Kamera über den im Wasser stehenden Spiegel aufgenommen werden. Die Anwesenheit von O_2 -Molekülen in der Nähe von angeregten Molekülen des Fluorophores führt auf Grund von dynamischem Quenching zu einem niedrigeren Phosphoreszenzphotonenfluss Φ . Eine Triggerschaltung steuert die Kamera so, dass sie genau ein Bild aufnimmt, solange der Laser einen Spiegel auf dem Polygonrad trifft. Mit dieser Methode ist es möglich, lokal O_2 -Konzentrationen in der Ebene des Lasersheets, das senkrecht zur Windrichtung steht, zu messen.

Der Laser tritt von unten in das Wasserbecken ein, damit er keine Ablenkungen durch die wellige Wasseroberfläche erfährt. Außerdem ist das System so eingestellt, dass der Laserstrahl zu jeder Zeit senkrecht ist. Dadurch werden Reflexionen am Tankboden verringert, und es wird ein senkrechter Schnitt des Wasservolumens gemessen.

Das Polygonrad und der Laser liegen in einer Ebene um zu vermeiden, dass der Laser beim Scannen einen Kreisbogen beschreibt. So wird sicher gestellt, dass das Lasersheet eben ist, was für eine gute Fokussierung durch die Kamera essentiell ist.

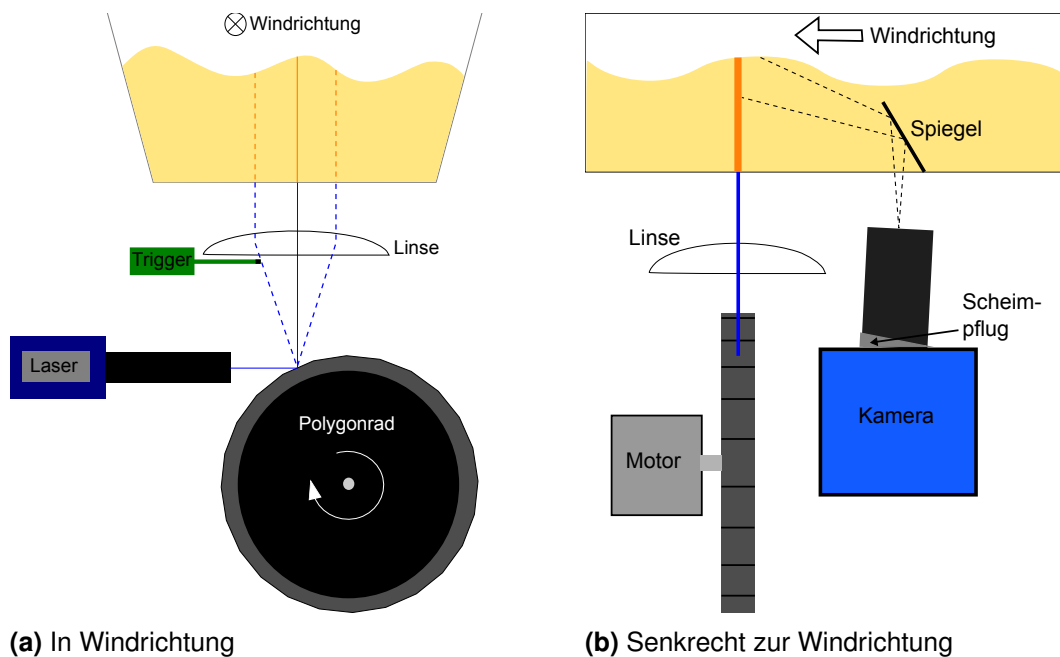


Abbildung 4.3: Schematische Darstellungen des LIF-Aufbaus mit einem Teil des Wassersegmentes, der Kamera, dem Laser und dem Polygonrad. Das Wassersegment ist im Verhältnis zu den anderen Komponenten deutlich kleiner dargestellt.

Um ein möglichst großes Signal an der Wasseroberfläche zu erreichen, muss die Konzentration des Farbstoffs optimiert werden. Das Ergebnis dieser Optimierung ist für denselben Kanal beim selben Wasserstand immer gleich und kann deshalb aus *Friedl* (2013) übernommen werden.

4.2.2 Laser

Der Laser, der für dieses Experiment verwendet wird, ist ein Diodenlaser des Typs *NANO250-445-450* der Firma Linos. Er hat eine Wellenlänge von 444,3 nm und eine Leistung von 456 mW. Abbildung 4.4 zeigt das Lasermodul und den Controller. Die kompakte Bauweise erlaubt es, den Laser auch an schwer zugänglichen Stellen einzusetzen. Um die Wellenlänge und die Strahlgeometrie möglichst konstant zu halten, ist der Laser mit einem Kühlkörper bestückt. Die Leistung des Lasers lässt sich über eine Regelspannung am Controller regeln. Bei diesem Experiment wurde der Laser immer bei voller Leistung betrieben.

Der Laser wird mit Hilfe eines Strahlaufweiters etwa 1,5 cm unterhalb der Wasseroberfläche fokussiert, sodass der Fokus im unteren Bereich eines aufgenommenen Bildes liegt. Die Fokussierung des Laser ist wichtig, um eine möglichst gute Schärfentiefe und eine hohe Strahlungsdichte zu erreichen. Bei einem nicht fokussierten Laserstrahl ist die Schärfentiefe schlecht, da ein Kamerapixel Licht aus verschiedenen horizontalen Wassertiefen aufnimmt. Eine hohe Strahlungsdichte führt zu einem guten Signal-Rausch-Verhältnis des gemessenen Photonenflusses Φ . Auf Grund der Geometrie des Aufbaus beschreibt der Fokuspunkt eine



Abbildung 4.4: Bild des verwendeten Lasermoduls und des Lasercontrollers (aus dem Datenblatt).

Kreisbahn und hat somit nicht immer denselben Abstand von der Wasseroberfläche. Die hohe Intensität des Lasers führt zu einem Sättigungseffekt des Farbstoffs, der bei laufendem Polygonrad als dunkler Kreisbogen im Lasersheet zu erkennen ist.

Das Profil des Laserstrahles ist in beide Dimensionen gaussförmig. Da es in eine Dimension viel breiter ist, wird der Laser so eingebaut, dass diese der Scanrichtung des Strahls entspricht. Dadurch wird die Dicke des Lasersheets möglichst gering gehalten, was zu einer verbesserten Schärfentiefe führt.

4.2.3 Kamera

Die für dieses Experiment verwendete sCMOS Kamera des Typs *pco.edge 5.5* wird von PCO produziert. Sie hat eine Pixelgröße von $6,5 \mu\text{m} \times 6,5 \mu\text{m}$ und eine Sensorgröße von $2560 \text{ Pixel} \times 2160 \text{ Pixel}$. Für die Messungen wurde allerdings ein Ausschnitt von $2560 \text{ Pixel} \times 571 \text{ Pixel}$ in horizontaler bzw. vertikaler Richtung gewählt. Das war nötig, um eine Wiederholrate von 150 fps (frames per second) zu erreichen. Die Kamera wurde im Global-Shutter-Modus betrieben, in dem bei maximaler Pixelzahl nur mit 50 fps aufgenommen werden kann. Im Global-Shutter-Modus werden alle Pixel gleich lange belichtet, und es gibt keinen Zeitversatz zwischen den aufgenommenen Informationen in verschiedenen Pixeln. Das ist für die Synchronisierung von Laserscanner und Kamera wichtig. Die Kamera verfügt außerdem über einen Eingang für ein externes Triggersignal, der für besagte Synchronisierung verwendet wird. Von der Kamera aufgenommene Bilder haben eine Bittiefe von 16 bit. Die Kamera zeichnet sich besonders durch ihr sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis aus, das über eine aktive Kühlung des Sensors erreicht wird. Dies ist für dieses Experiment von hoher Bedeutung, da die Signalintensität in den einzelnen Bildern bei hohen Scan- und Bildraten stark abnimmt.

4.2.4 Objektiv

Als Objektiv wurde ein *Kowa LM35XC* verwendet. Es hat eine Brennweite von 35 mm und lässt sich für Distanzen ab 20 cm verwenden. Das Objektiv ist ein C-Mount Objektiv und lässt

sich mittels eines Adapterteiles in die Kamera einschrauben, was für den Scheimpflugaufbau (Abschnitt 4.2.8) wichtig ist.

4.2.5 Polygonrad

Das Polygonrad, das bei diesem Experiment zum Einsatz kommt, ist eine Sonderanfertigung. Es hat einen Durchmesser von 162 mm und ist mit 24 gleichen 15 mm × 21 mm Front-Surface-Spiegeln ausgestattet. Der Winkel jedes Spiegels zur Drehachse des Rades kann mit einer Stellschraube justiert werden. Alle Spiegel wurden so eingestellt, dass sie den Laserstrahl möglichst unter dem gleichen Winkel reflektieren. Ein Schrittmotor des Typs *PD57-1-1161-TMCL* der Firma Trinamic treibt das Polygonrad an. Die Rotationsfrequenz ist über ein USB-Interface mit einem Computer steuerbar.

4.2.6 Triggerschaltung

Um die Kamera und den scannenden Laserstrahl zu synchronisieren, wird eine Triggerschaltung aufgebaut. Sie besteht aus einer Photodiode und einem Schaltkreis mit zwei Operationsverstärkern. Die Photodiode wird am äußersten Punkt in den Lasersheet gebracht. Wird sie vom Laser angestrahlt, sorgt die Beschaltung dafür, dass ein rechteckiger Spannungspuls ausgegeben wird. Die Amplitude dieses Pulses wird durch die äußere Spannungsversorgung der Schaltung auf 5 V festgelegt. Dieser Spannungspuls wird an den Triggereingang der Kamera gegeben, die daraufhin ein Bild mit der eingestellten Belichtungszeit aufnimmt.

4.2.7 Spiegel

Im Wasser befindet sich ein Spiegel, der eine Beobachtung des Lasersheets von unten möglich macht. Er hat eine Größe von etwa 6 cm × 8,5 cm und steht in einem Winkel von 58° zum Boden. Es handelt sich hierbei um einen Front-Surface-Spiegel, um einen Ghosting-Effekt auszuschließen. Aufgrund dieses Spiegels sind Bildebene (Ebene des Lasersheets), Linsenebene und Sensorebene nicht mehr parallel. Das führt dazu, dass sich das Abbildungsverhältnis je nach Wassertiefe verändert und macht einen Scheimpflugaufbau (Abschnitt 4.2.8) nötig.

4.2.8 Scheimpflug

Da Lasersheet, Linse (Hauptebene des Objektivs) und Sensor nicht parallel sind, kann der Lasersheet nicht mehr über die komplette Höhe fokussiert werden. Es ist daher nötig, das Objektiv gegen den Sensor zu kippen, um den kompletten Lasersheet fokussieren zu können. Abbildung 4.5 stellt dieses Problem schematisch dar. Bei diesem Aufbau entspricht Φ dem Winkel des Spiegels von 58°, und α ist zu bestimmen. Nach *Merklinger* (1993) gilt:

$$\tan(\alpha) = \frac{g'}{f} \cdot \sin(\Phi) \quad (4.1)$$

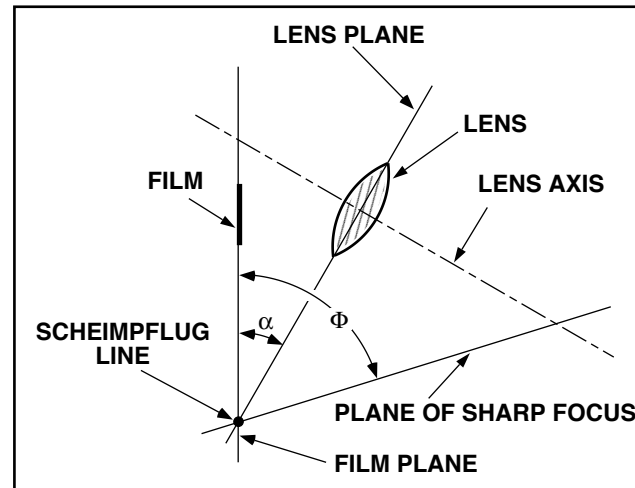


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Scheimpflug Aufbaus mit Sensorebene (oben), Linsenebene (Mitte) und Schärfebene (unten). Die Winkel zwischen Sensorebene und Schärfebene sowie Sensorebene und Linsenebene sind als Φ bzw. α eingezeichnet. (aus *Merklinger* (1993))

wobei:

$$g' = \frac{g}{\cos(\alpha)} \quad (4.2)$$

und g der Abstand zwischen Schärfebene und Linsenebene ist. Formt man diese Gleichung mit Hilfe der Linsengleichung

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} + \frac{1}{b} \quad \text{und} \quad A = \frac{b}{g} \quad (4.3)$$

weiter um, erhält man:

$$\tan(\alpha) = \frac{A}{A+1} \cdot \tan(\Phi) \quad (4.4)$$

Bei einem mittleren Abbildungsmaßstab von $A = 1/6,5$ für diesen Aufbau ergibt sich daraus $\alpha \approx 4^\circ$. Ein Adapterstück zwischen Kamera und Objektiv wurde mit diesem Winkel angefertigt und für den Aufbau verwendet.

5 Kalibrierung

Um Sauerstoffkonzentrationen bei diesem Experiment zu messen, wird die Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) verwendet. In diesem Kapitel wird die Kalibrierung des dafür verwendeten LIF-Aufbaus erläutert. Die Kalibrierung des optischen Systems wird in Abschnitt 5.1 beschrieben. Die Messung des Dämpfungsfaktors ϵ_D und des Φ_0 -Bildes in Abschnitt 5.2 und 5.3.

5.1 Optisches System

Der Abbildungsmaßstab des optischen Systems wird mit Hilfe eines Ronchi-Gitters bestimmt. Dafür müssen zuerst Laser, Polygonrad, Kamera und Spiegel in ihre endgültige Position gebracht werden. Das Ronchi-Gitter wird ins Wasser gehängt und so ausgerichtet, dass es in einer Ebene mit dem Lasersheet liegt. Für die Beleuchtung des Gitters ist Umgebungslicht ausreichend. Das zur Kalibrierung verwendete Bild ist in Abbildung 5.1 bzw. 5.2 zu sehen. Auf Grund des Spiegels zwischen Kamera und Lasersheet bzw. Ronchi-Gitter ist das Bild leicht verzerrt, und der Abbildungsmaßstab verändert sich mit der Höhe. Dazu werden mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware Heurisko[®] die Position der Streifen des Ronchi-Gitters bestimmt und für jede Zeile des Bildes ein Abbildungsmaßstab berechnet. An diese Daten wird wie in Abbildung 5.3 zu sehen eine Gerade gefittet, die im weiteren Verlauf verwendet wird. Der Abbildungsmaßstab reicht von $A = 1 : 6,71$ am oberen Bildrand bis zu $A = 1 : 6,50$ am unteren Bildrand, was einer räumlichen pixelbedingten Auflösung von $43,6 \mu\text{m}$ bzw. $42,3 \mu\text{m}$ entspricht.

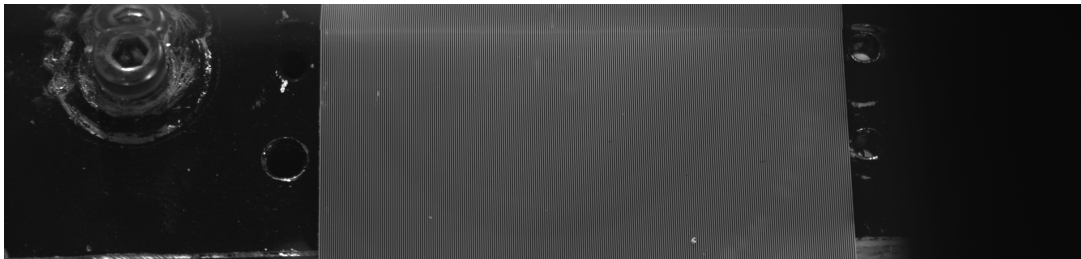


Abbildung 5.1: Komplettes Eichbild vom Ronchigitter im Wasser im Kanal. Die Wasseroberfläche ist am oberen Bildrand zu erkennen.

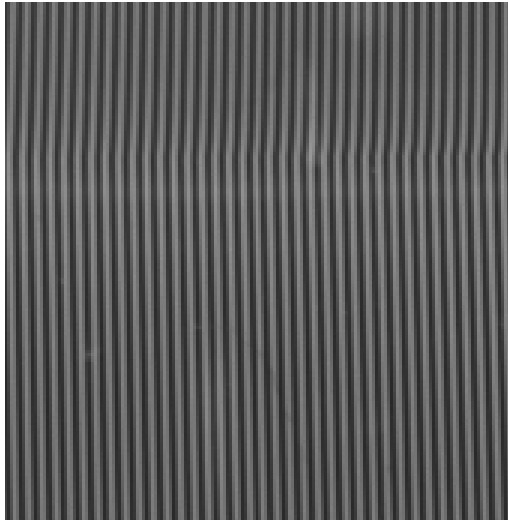


Abbildung 5.2: Ausschnitt des Eichbildes, bei dem die einzelnen Linienpaare zu erkennen sind.

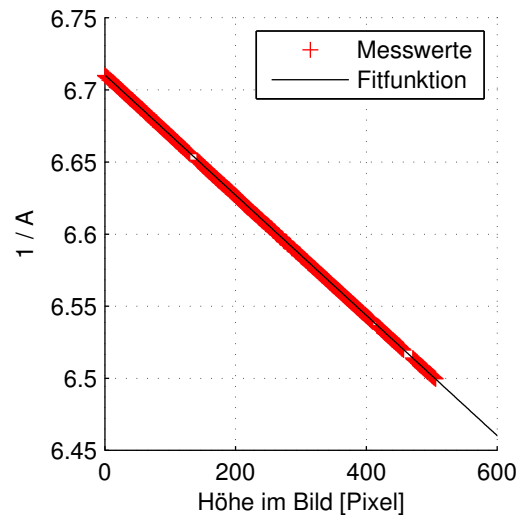


Abbildung 5.3: Messwerte für das Abbildungsverhältnis der verschiedenen Pixelzeilen zusammen mit der an sie gefitteten linearen Funktion.

5.2 Dämpfungsfaktor

Um Experimente mit der modifizierten Stern-Volmer Gleichung (Gleichung (2.20)) durchführen zu können, ist eine Kalibrierung des Dämpfungsfaktors ϵ_D wichtig. Dieser wird mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Methode kalibriert. Dafür werden jeweils 19 Messungen zwischen 37 mW und 438 mW bei fünf O_2 -Konzentrationen zwischen 2,1 mg/L und 8,3 mg/L gemacht. Für die Kalibrierung wird der Wasserstand im Tank erhöht, um auch Pixel oberhalb der Wasseroberfläche beim Wasserstand bei O_2 -Invasionsmessungen zu kalibrieren, da diese bei Wellen in die Messung eingehen. Aus diesen Daten wird mit Gleichung (3.3)

$$\epsilon_D(x, y) = \frac{P_{\text{sat}}^0(x, y)}{P + P_{\text{sat}}^0(x, y)} \quad (5.1)$$

der Dämpfungsfaktor pixelweise für eine Laserleistung P von 438 mW bestimmt. Abbildung 5.4 zeigt ein Farbschema des ϵ_D -Bildes. Die dargestellten Daten sind geglättet und ein dunkler Streifen, der durch einen Schmutzpartikel entstanden ist, ist entfernt. Man erkennt deutlich, dass der Laser im unteren Bildbereich fokussiert ist, da hier der Dämpfungsfaktor mit Werten um 0,6 relevant wird. Nahe der Wasseroberfläche ist ϵ_D fast 1, was der Stern-Volmer Gleichung für schwache Anregungen entspricht.

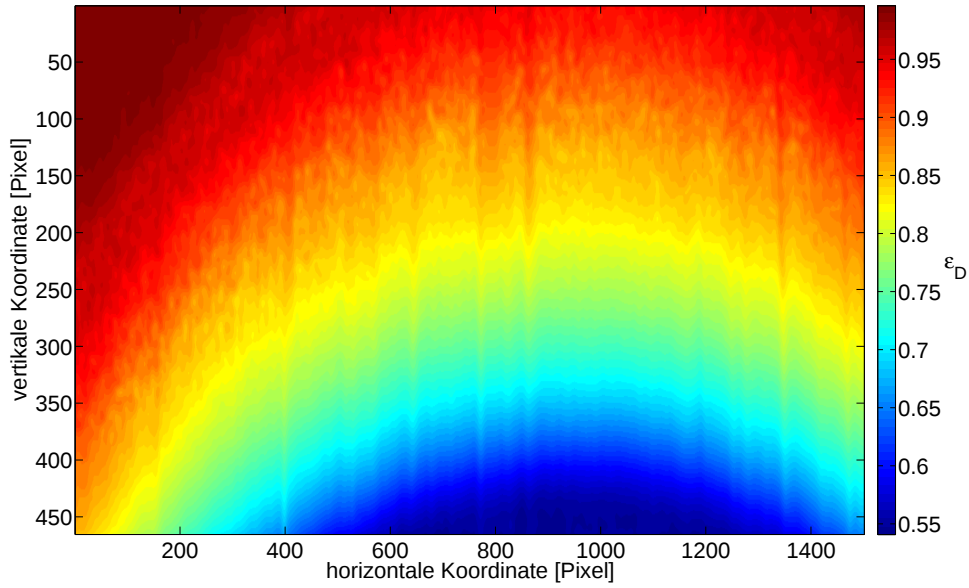


Abbildung 5.4: Farbschema des Dämpfungsfaktors ϵ_D für den gesamten Messbereich, das für die weitere Auswertung genutzt wird.

5.3 Φ_0 -Bild

Die Bestimmung des Photonenflusses Φ_0 in Abwesenheit von Sauerstoff ist wichtig, um O_2 -Konzentrationen aus LIF-Daten mit Gleichung (3.1) zu bestimmen:

$$c = \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} - 1 \right) \cdot \frac{1}{K_{SV} \cdot \epsilon_D} \quad (5.2)$$

Die hierfür verwendete Methode ist in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Der Photonenfluss Φ hängt von der Strahlungsintensität E des Lasers ab und muss für jedes Pixel einzeln kalibriert werden. Deshalb wurden die aufgenommenen Kalibrierbilder bei maximaler Laserleistung von den fünf gemessenen O_2 -Konzentrationen verwendet. Abbildung 5.5 zeigt die Messdaten und die Fitfunktion für ein Pixel. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben wurde Gleichung (3.4)

$$\frac{1}{\Phi_{cal}} = \frac{1}{\Phi_0} \cdot (1 + K_{SV} \cdot \epsilon_D \cdot c_{cal}) \quad (5.3)$$

an die Daten gefittet. Abbildung 5.6 zeigt ein Farbschema des Photonenflusses Φ_0 . Die Daten sind geglättet und ein dunkler Streifen, der durch einen Schmutzpartikel entstanden ist, ist entfernt. Der Photonenfluss Φ_0 ist an der Oberfläche deutlich höher als weiter unten, weil der Laser zur Oberfläche hin defokussiert wird. Das führt zu einem Sättigungseffekt des Ru-Komplexes. Alle Farbstoff-Moleküle sind im Bereich des Lasers angeregt, was bei unbewegtem Laser zu einer homogenen Helligkeit führen würde. Durch den kleineren Querschnitt des Lasers am Fokus erscheint dieser Bereich beim Integrieren über einen Scanvorgang dunkler.

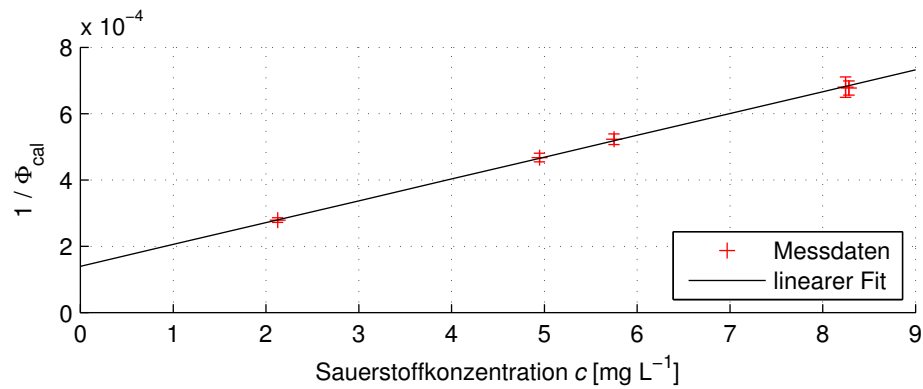


Abbildung 5.5: Inverser Photonenfluss der Kalibrierung Φ_{cal}^{-1} in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration. Der Offset der linearen Fitfunktion entspricht dem inversen Photonenfluss Φ_0^{-1}

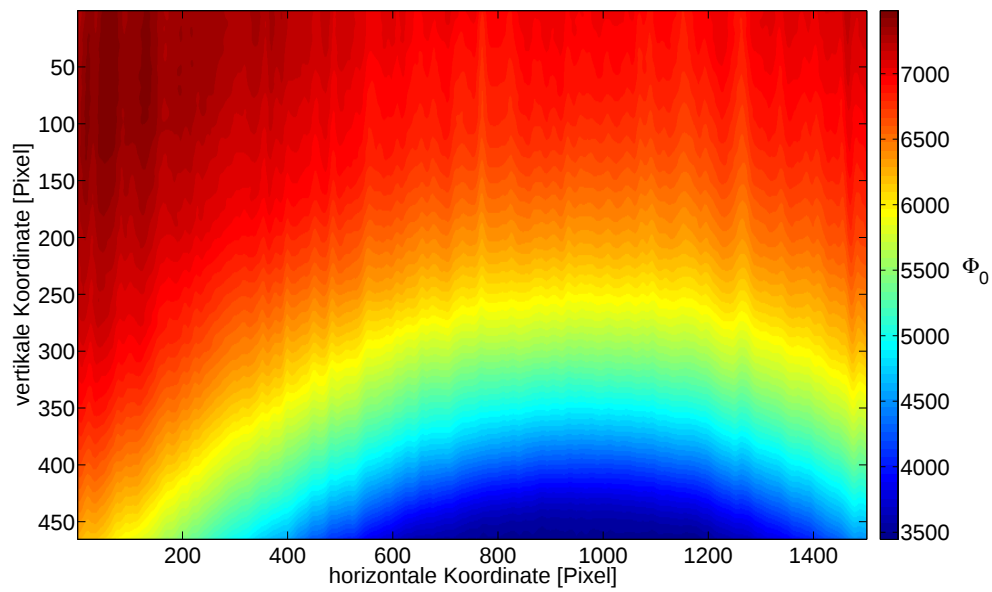


Abbildung 5.6: Farbschema des Photonenflusses Φ_0 in Abwesenheit von Sauerstoff, das für die weitere Auswertung genutzt wird.

6 Experimente

Die in dieser Arbeit durchgeführten Gasaustauschmessungen wurden mit Hilfe der LIF-Methode (Abschnitt 3.1) gemacht. Hierbei wurden an einem linearen Windkanal (Abschnitt 4.1) lokale Sauerstoffkonzentrationen bei konstanter Windwirklänge und unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten gemessen. Die dabei gültigen Messbedingungen sind in Abschnitt 6.1 beschrieben und der Ablauf der Messungen in Abschnitt 6.2.

6.1 Messbedingungen

Die LIF-Messungen am linearen Wind-Wellen-Kanal in Heidelberg wurden alle bei einer Windwirklänge von 140 cm gemacht. Es wurden Daten für Ventilatorfrequenzen bei 0 Hz, von 5 Hz bis 17 Hz und bei 26 Hz aufgenommen. Alle Aufnahmen der Kamera wurden mit einer Belichtungszeit τ_{exp} von 3,2 ms und einer Blendenzahl n_f von 2 gemacht. Alle Datensätze bestehen aus jeweils 733 Bildern, haben eine Auflösung von $2560 \text{ Pixel} \times 571 \text{ Pixel}$ und eine Bildtiefe von 16 Bit. Für jede Bedingung wurden Aufnahmen mit einer Wiederholrate von 2 fps und 150 fps gemacht. Die Daten mit niedriger Wiederholrate sind unkorreliert und wurden für die statistische Auswertung verwendet (Abschnitt 8.2). Die Daten mit hoher Wiederholrate wurden in Videos konvertiert und dienen zur Veranschaulichung der ablaufenden Prozesse (Abschnitt 8.1). Alle Messungen wurden am 3. und 4. Dezember 2014 durchgeführt.

6.2 Ablauf der Messungen

Um den Sauerstofftransport von Luft zu Wasser zu untersuchen, wurde ein Invasionsexperiment durchgeführt. Die Sauerstoffkonzentration im Wasser wurde mit dem Oxigenator verringert, während die Konzentration in der Luft unverändert blieb. Dies wurde solange fortgesetzt, bis die O_2 -Konzentration im Wasser bei etwa 2 mg/L angekommen war. Die Wassertemperatur wurde, während das Wasser umgewälzt wurde, mit Hilfe der Peltier-Elemente auf $23,5^\circ\text{C}$ geregelt. Eine konstante Wassertemperatur war nötig, um einen für alle Daten gleichen Diffusionskoeffizienten und eine gleiche Stern-Volmer Konstante zu erreichen. Waren diese Bedingungen erfüllt, wurden die Temperaturregelung und die Pumpen ausgeschaltet, um Einflüsse durch Konvektion und durch Pumpen hervorgerufene Strömung zu vermeiden. Es wurde die gewünschte Ventilatorfrequenz eingestellt und ein paar Minuten gewartet, um

einen Gleichgewichtszustand des Systems zu erreichen. Daraufhin wurden die Messungen mit der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz durchgeführt. Die Auswertung dieser Daten ist in Kapitel 7 und die daraus folgenden Ergebnisse in Kapitel 8 zu finden.

7 Datenverarbeitung

Die aufgenommenen Daten werden als digitale Bildsequenzen bestehend aus 733 Bildern mit einer Auflösung von jeweils $2560 \text{ Pixel} \times 571 \text{ Pixel}$ gespeichert. Die Bilder haben eine Bit-tiefe von 16 Bit. Eine Bildsequenz ist demnach eine $733 \times 2560 \times 571$ Matrix mit Werten von 0 bis $2^{16} - 1 = 65535$.

Abbildung 7.1 zeigt den groben Ablauf der Auswertung der Messdaten. Zuerst werden die Rohdaten mit dem Dunkelbild korrigiert und daraufhin die Wasseroberfläche detektiert (Abschnitt 7.1). Daten oberhalb der Wasseroberfläche werden gelöscht. Daraus wird mit Hilfe der Eichdaten die Sauerstoffkonzentration pixelweise berechnet (Abschnitt 7.2). Das Ergebnis ist ein dreidimensionaler Datensatz, der Werte für die Sauerstoffkonzentration in mg/L enthält. Diese Datensätze werden in Videos konvertiert, die eine anschauliche Betrachtung erlauben. Weiterhin werden die unkorrelierten Daten in ein Koordinatensystem mit konstanter Wasseroberfläche transformiert und in x- und t-Richtung gemittelt, um mittlere Konzentrationsprofile zu erhalten (Abschnitt 7.3). Aus diesen kann die Grenzschichtdicke δ_{mbl} und daraus wiederum die lokale Transfargeschwindigkeit k_{LIF} bestimmt werden.

7.1 Detektion der Wasseroberfläche

Um die aufgenommenen Daten in ein Koordinatensystem mit konstanter Wasseroberfläche transformieren zu können, muss die Wasseroberfläche möglichst genau detektiert werden. Der Algorithmus bekommt eine Bildsequenz als Eingabe und liefert wieder eine Bildsequenz als Ausgabe, bei der allerdings alle Daten oberhalb der Wasseroberfläche auf Null gesetzt sind. Ein Beispielbild der Rohdaten ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Der Algorithmus basiert auf der Tatsache, dass an der Wasseroberfläche immer die höchste Sauerstoffkonzentration vorliegt. Um mögliche Fehlerquellen auszuschließen, wird ein schmaler Streifen um die per Auge abgeschätzte mittlere Wasserhöhe ausgeschnitten. Die Breite des Streifens ist gerade so groß, dass die Wasseroberfläche diesen zu keinem Zeitpunkt verlässt. Innerhalb dieses Streifens wird für jede Pixelspalte ein Minimum bestimmt, da bei maximaler Konzentration ein minimaler Grauwert gemessen wird. Diese Minima werden mit ihrem Abstand zur mittleren Wasseroberfläche so gewichtet, dass Minima mit einem großen Abstand ein kleines Gewicht haben. Dadurch haben Ausreißer einen minimalen Effekt. An diese Daten wird ein Spline gefittet, welcher über die Eingabedaten gelegt wird. Alle Daten oberhalb des Splines werden auf Null gesetzt bzw. abgeschnitten. Abbildung 7.3 zeigt ein Bild mit detektierter Oberfläche.

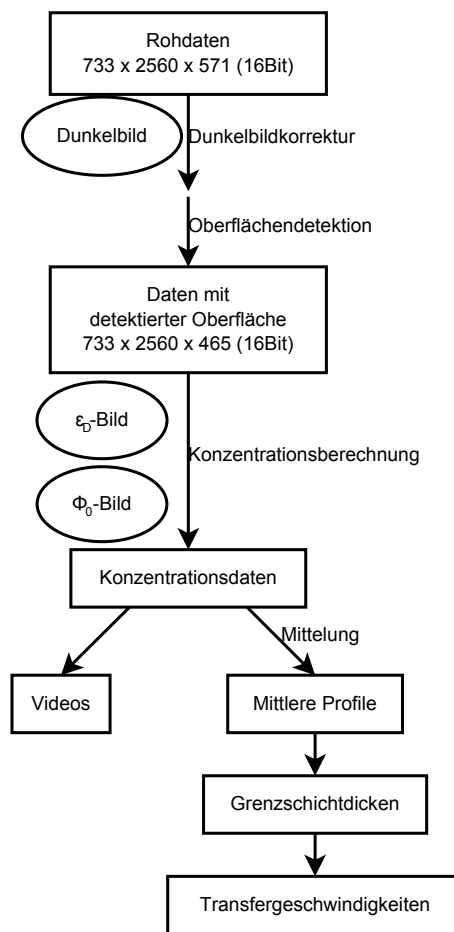


Abbildung 7.1: Flussdiagramm für die Datenverarbeitung der Messdaten.

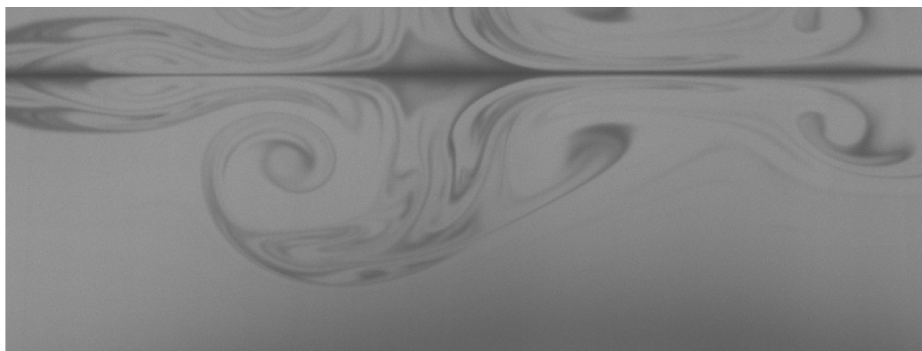


Abbildung 7.2: Einzelnes Rohbild aus den Messdaten. Je dunkler der Grauwert, desto mehr Sauerstoff ist im Wasser. Die Wasseroberfläche ist durch die dunkle Linie und die Totalreflexion darüber zu erkennen.

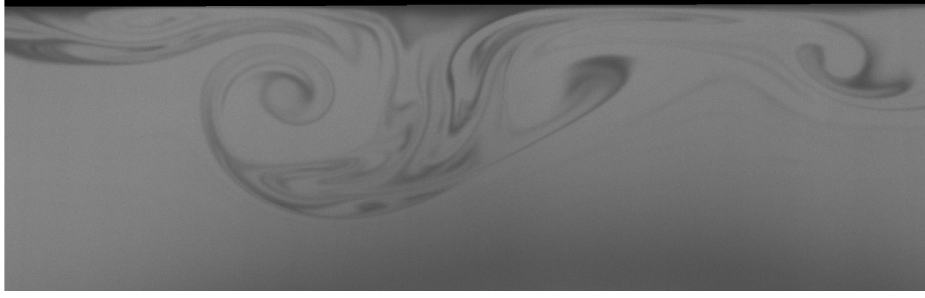


Abbildung 7.3: Einzelnes Rohbild nach der Detektion der Wasseroberfläche. Ein Großteil der Daten oberhalb der Wasseroberfläche ist abgeschnitten. Die verbleibenden Pixel haben einen Grauwert von Null.

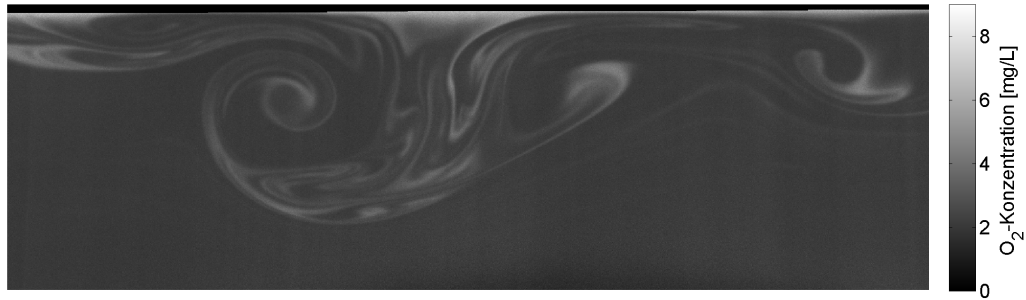


Abbildung 7.4: Einzelnes Konzentrationsbild nach pixelweiser Berechnung der Sauerstoffkonzentration. Die Konzentration ist in Grauwerten von 0 mg/L bis 9 mg/L dargestellt. Werte oberhalb der Wasseroberfläche haben einen Wert von Null.

7.2 Bestimmung der Sauerstoffkonzentration

Die Berechnung der Sauerstoffkonzentration erfolgt aus den Daten mit bereits detektierter Wasseroberfläche indem die Gleichung (3.1)

$$c = \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} - 1 \right) \cdot \frac{1}{K_{SV} \cdot \epsilon_D} \quad (7.1)$$

auf jedes Pixel angewendet wird. Die hierzu benötigten Daten für den Photonenfluss Φ_0 und den Dämpfungsfaktor ϵ_D entsprechen den Eichbildern, welche in Abschnitt 5.3 bzw. Abschnitt 5.2 beschrieben sind. Der Wert für die Stern-Volmer Konstante K_{SV} wird aus *Friedl* (2013) als 0,4923 L/mg übernommen. Die Daten aus der Oberflächendetektion enthalten den Photonenfluss Φ . Das in Sauerstoffkonzentrationen umgerechnete Beispielbild ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

7.3 Berechnung von mittleren Profilen

Um Gastransfer-Modelle verwenden zu können oder zum Beispiel die lokale Transfergeschwindigkeit k_{LIF} berechnen zu können, sind mittlere Konzentrationsprofile nötig. Diese

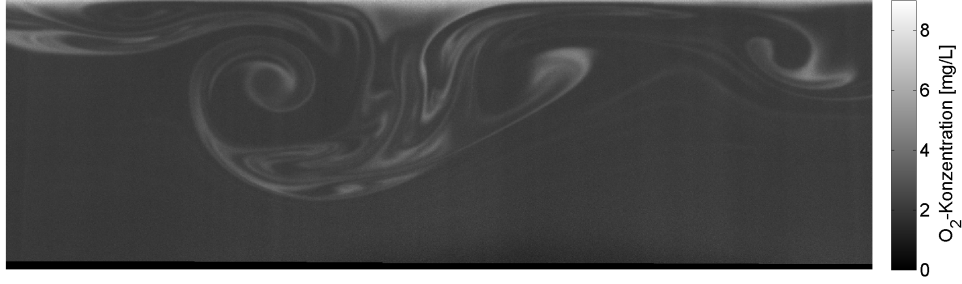


Abbildung 7.5: Einzelnes Konzentrationsbild, bei dem die Wasseroberfläche für die Berechnung von mittleren Profilen auf einen konstanten Wert gesetzt ist.

werden aus den Daten durch Mittlung über die horizontale und zeitliche Koordinate gewonnen. Da in Anwesenheit von Wellen die Grenzschichtdicke δ_{mbl} sehr viel kleiner ist als die Amplitude der Wellen, muss die Oberflächenbewegung bei der Mittlung beachtet werden. Für mittlere Profile ist der relative Abstand zur Wasseroberfläche entscheidend und nicht die Tiefe relativ zur mittleren Wasserhöhe. Hierzu wird die folgende vereinfachte vertikale Transformation nach *Troitskaya et al. (2011)* verwendet:

$$z = z^* - \eta(x, t) \quad (7.2)$$

Dabei ist z die relative Tiefe zur Wasseroberfläche, z^* das ursprüngliche Koordinatensystem und η die Auslenkung der Wasseroberfläche aus der mittleren Tiefe.

Abbildung 7.5 zeigt das Beispielbild mit konstanter Wasseroberfläche. Mittlere Konzentrationsprofile werden daraus wie folgt berechnet:

$$\bar{c}(z) = \frac{1}{M} \cdot \sum_{j=1}^M \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N c(z, x_j, t_i) \right) \quad (7.3)$$

Hier entspricht N der Zahl der aufgenommenen Bilder pro Datensatz, in diesem Fall 733, und M den 1501 horizontalen Pixeln pro Bild.

7.4 Bestimmung der Grenzschichtdicke

Die Grenzschichtdicke δ_{mbl} wird von Gleichung (2.4) definiert:

$$\delta_{\text{mbl}} = \frac{\Delta c}{-\left. \frac{\partial \bar{c}(z)}{\partial z} \right|_{z=0}} \quad (7.4)$$

Hier entspricht Δc der Konzentrationsdifferenz zwischen Wasseroberfläche und Wasserbulk. Dies und die Ableitung des mittleren Konzentrationsprofils an der Wasseroberfläche $\left. \frac{\partial \bar{c}(z)}{\partial z} \right|_{z=0}$ können aus dem mittleren Profil bestimmt werden. Dafür werden Modelle (Abschnitt 2.1.2)

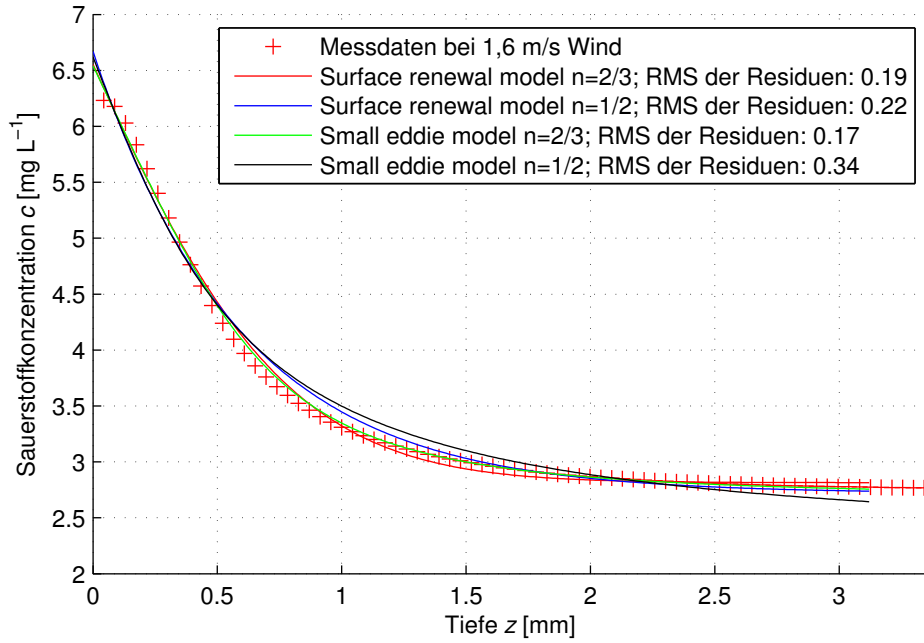


Abbildung 7.6: Fits des Surface Renewal Modells und des Small Eddy Modells jeweils für $n = 1/2$ und $n = 2/3$ an Messdaten bei einer Windgeschwindigkeit von 1,6 m/s

an die Daten gefittet, die alle die drei freien Parameter c_s für die Konzentration an der Wasseroberfläche, c_b für die Konzentration im Bulk und δ_{mbl} als Grenzschichtdicke haben. Sie sind außerdem alle so definiert, dass Gleichung (7.4) erfüllt ist. Um die Konzentration im Wasserbulk zu bestimmen, wird eine konstante Funktion an den Bereich der Daten gefittet, in denen diese nahezu konstant sind. Es können nun die Modelle an die Daten gefittet werden, wobei nur noch c_s und δ_{mbl} freie Parameter sind. Diese Fits werden mehrfach durchgeführt, sodass der Fitbereich auf $4 \cdot \delta_{mbl}$ und die Startwerte nahe den Fitergebnissen gewählt werden können. Abbildung 7.6 zeigt die Fits des Surface Renewal Model und des Small Eddy Model an einen Datensatz. Da, wie in Abbildung 7.7 zu sehen, das Surface Renewal Model mit einem Schmidt-Zahl Exponenten von $n = 2/3$ im Schnitt die besten Ergebnisse liefert, wird es für die weitere Auswertung verwendet.

Die lokale Transfargeschwindigkeit k_{LIF} kann aus der Grenzschichtdicke δ_{mbl} nach Gleichung (2.5)

$$k = \frac{D}{\delta_{mbl}} \quad (7.5)$$

berechnet werden. Die Diffusionskonstante D von O_2 in Wasser wird aus Friedl (2013) übernommen:

$$D(23,5^\circ C) = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (7.6)$$

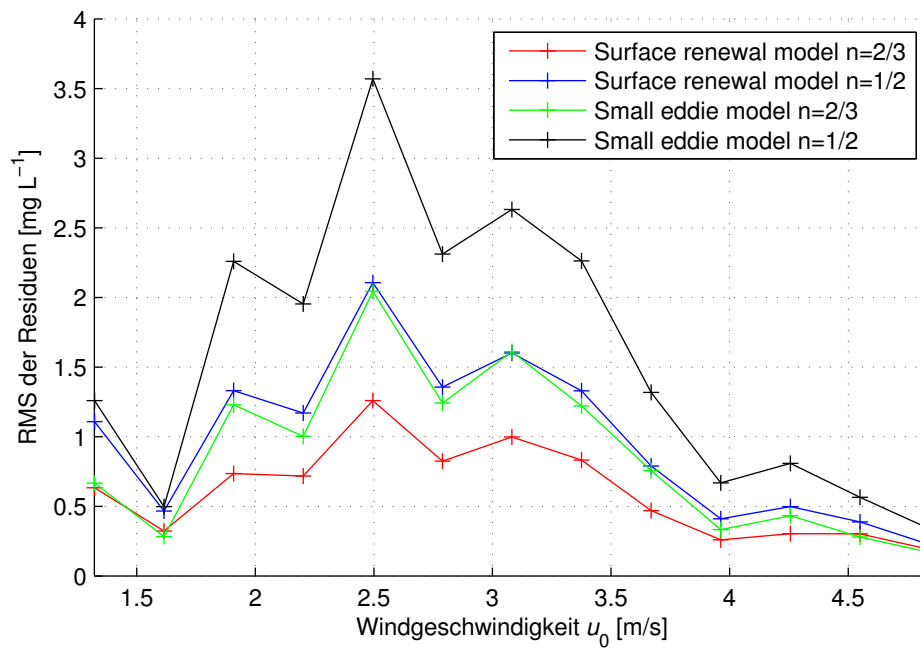


Abbildung 7.7: Mittlere quadratische Abweichung der Modellfits an die Messdaten der verschiedenen Windgeschwindigkeiten. Das Surface Renewal Modell mit $n = 2/3$ zeigt die kleinsten Abweichungen und wird für die weitere Auswertung verwendet.

8 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Gasaustauschmessungen vorgestellt. Abschnitt 8.1 enthält einige Videos und Bilder, die aus den Messdaten gewonnen werden. Die aus den Daten berechneten mittleren Profile werden in Abschnitt 8.2 vorgestellt. Schwankungen der mittleren Profile sind in Abschnitt 8.3 erläutert. Die aus den mittleren Profilen bestimmten Grenzschichtdicken und die daraus gewonnenen Transfargeschwindigkeiten sind in Abschnitt 8.4 zu finden.

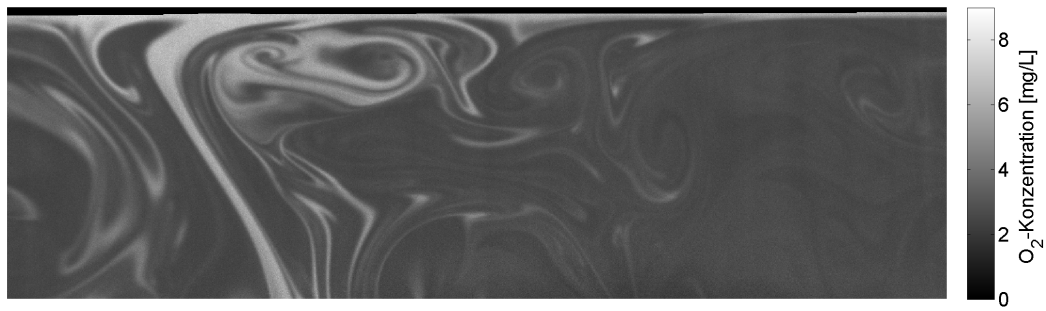
8.1 Videos

Alle aufgenommenen Sequenzen wurden in Videos konvertiert, um eine einfache Visualisierung der Daten zu ermöglichen. Sie enthalten die Ergebnisse der Oberflächendetektion und der Berechnung von Sauerstoffkonzentrationen. Die Sauerstoffkonzentration ist in Grauwerten von 0 mg/L bis 9 mg/L wie durch die Farbleiste zu erkennen dargestellt. Werte oberhalb der Wasseroberfläche sind auf einen Grauwert von 0 gesetzt. Einige ausgewählte Videos sind im Internet zu finden und unter Abbildung 8.1 mit Beispielbildern verlinkt.

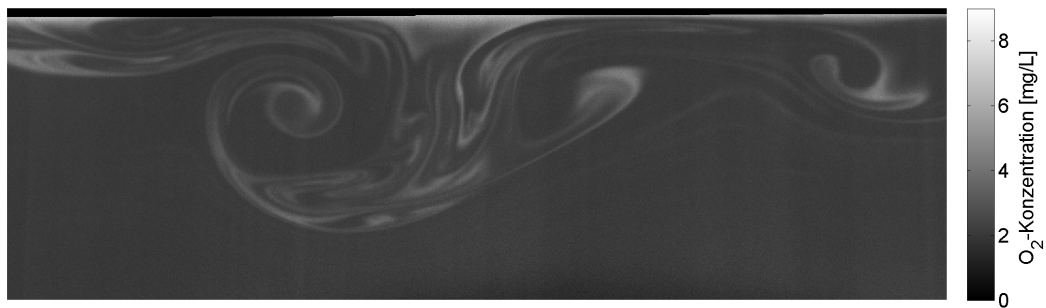
Es ist klar zu erkennen, dass die Grenzschichtdicke mit steigender Windgeschwindigkeit abnimmt. Außerdem sind teilweise Rotationen quer zur Windrichtung zu erkennen. Für hohe Windgeschwindigkeiten treten systematische Fehler auf, die als Streifen in den Bildern und Videos zu erkennen sind. Somit ist bei Wellen bewegter Wasseroberfläche keine präzise Konzentrationsbestimmung möglich.

8.2 Mittlere Profile

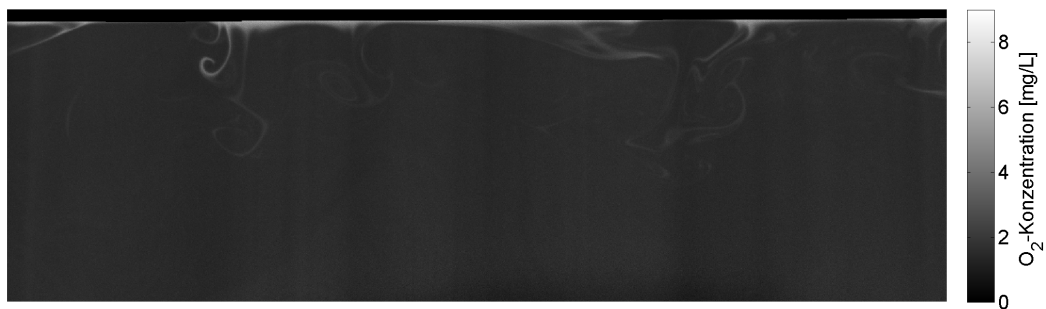
In diesem Abschnitt werden mittlere Profile von Sauerstoffkonzentrationen vorgestellt und mit dem Surface Renewal Modell verglichen. Die Methode, mit der die mittleren Profile berechnet werden, ist in Abschnitt 7.3 beschrieben. Es werden für jede gemessene Bedingung mittlere Profile berechnet. Um eine gewisse Übersicht zu erhalten, werden in den Diagrammen nur ausgewählte repräsentative Profile gezeigt. In Abbildung 8.2 ist die Sauerstoffkonzentration c über die Tiefe z für verschiedene Windgeschwindigkeiten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Sauerstoffkonzentration von der Wasseroberfläche zu größeren Tiefen hin abnimmt. Außerdem steigt der Absolutwert der Ableitung der Profile mit steigender



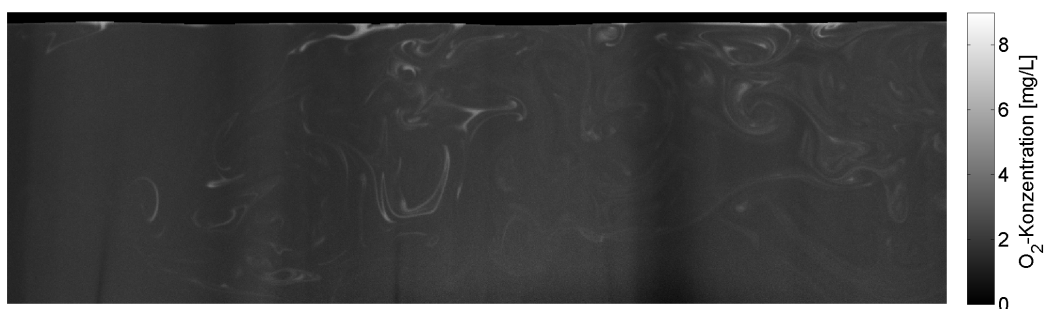
(a) <http://youtu.be/CfKWjANWYT8>
Windgeschwindigkeit: 1,6 m/s, Aufnahmezeit: 149 fps



(b) <http://youtu.be/UeLpIR4IeOo>
Windgeschwindigkeit: 2,2 m/s, Aufnahmezeit: 149 fps



(c) <http://youtu.be/hVcEBz5Zsbs>
Windgeschwindigkeit: 4,0 m/s, Aufnahmezeit: 149 fps



(d) <http://youtu.be/AMGf7gsQPVA>
Windgeschwindigkeit: 4,5 m/s, Aufnahmezeit: 149 fps

Abbildung 8.1: Links zu Videos mit Beispielbildern bei verschiedenen gemessenen Bedingungen. Die Aufnahmen sind 64,3 mm breit und 20,1 mm hoch.

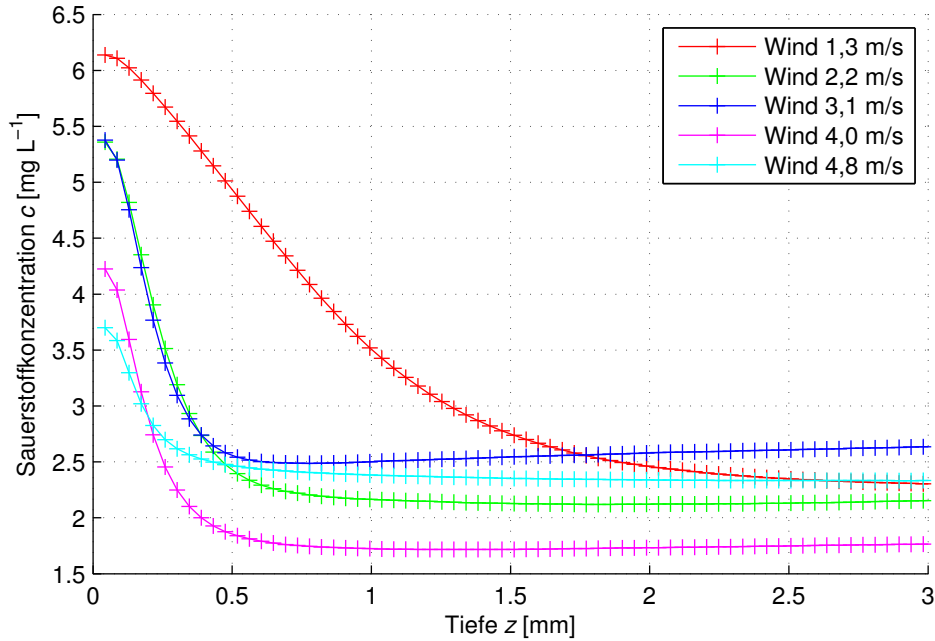


Abbildung 8.2: Ausgewählte mittlere Konzentrationsprofile aufgetragen über der Tiefe. Die Profile entsprechen jeweils dem Mittelwert von über 400000 Einzelprofilen.

Windgeschwindigkeit. Das passt mit den Erwartungen zusammen, da die Transfargeschwindigkeit mit steigender Windgeschwindigkeit zunimmt. Die Konzentration an der Wasseroberfläche scheint mit steigender Windgeschwindigkeit abzunehmen. Sie erreicht aber auch für sehr kleine Windgeschwindigkeiten nicht die erwartete Konzentration. Das ist durch die Unschärfe des Systems und die begrenzte Auflösung zu erklären. Der scharfe Peak an der Wasseroberfläche wird durch die Glättung der Unschärfe nach unten gezogen und abgeflacht. Für höhere Windgeschwindigkeiten wird die Grenzschichtdicke und damit der Peak schmaler, was durch die Glättung zu noch niedrigeren Konzentrationen an der Oberfläche führt. Die geringe Zahl an Messpunkten im Bereich des Abfalls der Sauerstoffkonzentration bei hohen Windgeschwindigkeiten mindert die Genauigkeit dieser Profile zusätzlich. Ein weiterer Effekt, der besonders bei geringen Windgeschwindigkeiten eine Rolle spielen könnte, ist Photobleaching. Durch diesen Effekt wäre der Photonenfluss bei niedrigen Windgeschwindigkeiten geringer, was zu höheren Konzentrationen führen würde. Photobleaching ist ausführlich in *Crimaldi (1997)* beschrieben.

Abbildung 8.3 zeigt ausgewählte Profile, die auf die dimensionslosen Koordinaten

$$c_+ = \frac{c - c_b}{c_s - c_b} \quad \text{und} \quad z_+ = \frac{z}{\delta_{\text{mbl}}} \quad (8.1)$$

normiert sind. Es ist außerdem das für die Auswertung verwendete Modell, das Surface Renewal Modell mit $n = 2/3$ eingezeichnet. An diesem Diagramm ist die Selbstähnlichkeit der

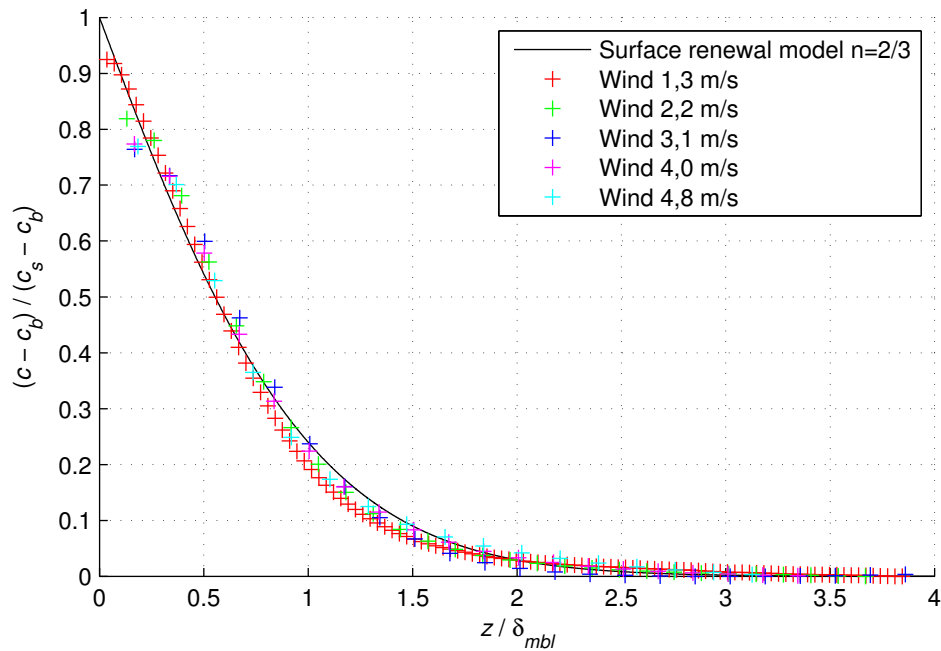


Abbildung 8.3: Ausgewählte mittlere Konzentrationsprofile auf die dimensionslose Konzentration c_+ und die dimensionslose Tiefe z_+ normiert, sowie das für die Auswertung verwendete Modell.

Profile für die verschiedenen Windgeschwindigkeiten sehr gut zu erkennen. Es zeigt außerdem, dass die Verwendung dieses Modells für alle Windgeschwindigkeiten sinnvoll ist.

8.3 Schwankungen in mittleren Profilen

In diesem Abschnitt wird die tiefenabhängige mittlere quadratische Abweichung (RMS) der O_2 -Konzentration behandelt. In Abbildung 8.4 sind Abweichungen ausgewählter Profile über der Tiefe aufgetragen. Bei allen Profilen ist wie erwartet ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes lokales Maximum zu erkennen. An der Wasseroberfläche sowie im Bulk sind keine Fluktuationen zu erwarten, da dort immer die Gleichgewichtskonzentration bzw. die Bulkkonzentration vorliegt. Dazwischen entstehen durch Wirbel und große Gradienten im Profil Fluktuationen, die bei δ_{mbl} ihr Maximum erreichen sollten. Bei wenig Wind ist die Grenzschichtdicke δ_{mbl} groß und der Peak sollte bei großen Tiefen auftreten, was, wie in der Abbildung zu erkennen, der Fall ist. Mit steigender Windgeschwindigkeit rückt der Peak näher zur Oberfläche, was durch die kleinere Grenzschicht zu erklären ist. Bei sehr hohen Windgeschwindigkeiten wird wie auch bei den mittleren Profilen die geringe Zahl an Messpunkten im relevanten Bereich und die Unschärfe des Systems zum Problem, wodurch die unerwartet hohen Werte an der Wasseroberfläche zu erklären sind.

Abbildung 8.5 zeigt die normierten Schwankungen mittlerer Profile. Außerdem ist das in Friedl (2013) entwickelte Modell für mittlere Windgeschwindigkeiten an die Daten ange-

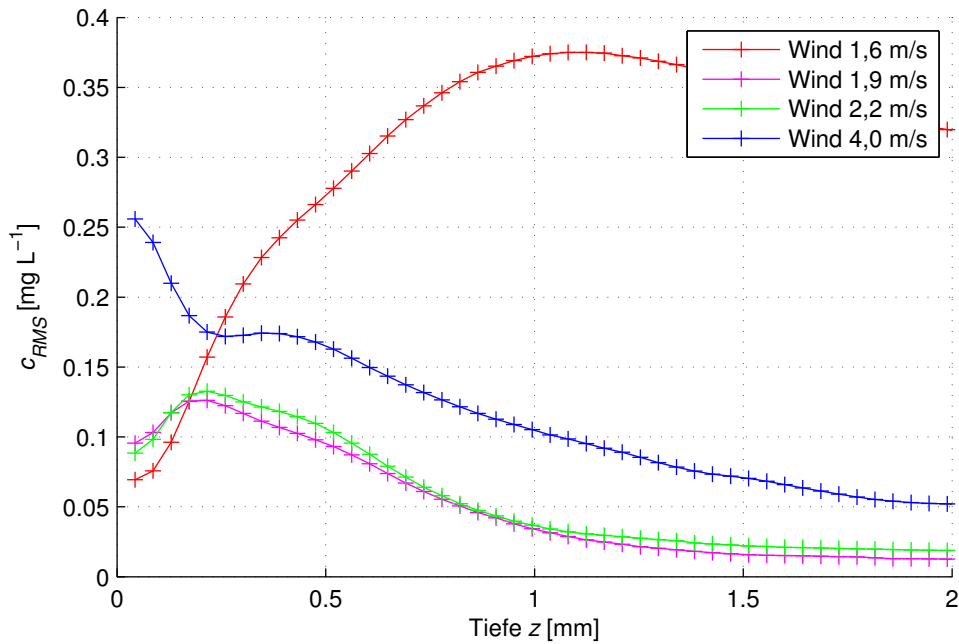


Abbildung 8.4: Mittlere quadratische Abweichung der mittleren Konzentrationsprofile bei verschiedenen Windgeschwindigkeiten über der Tiefe.

passt und eingezeichnet (Abschnitt 2.1.2). Es ist gut zu erkennen, dass die Beschreibung der Schwankungen in mittleren Profilen durch dieses Modell sinnvoll ist.

8.4 Transfargeschwindigkeiten

Dieser Abschnitt dient zur Vorstellung der erhaltenen Transfargeschwindigkeiten k_{LIF} , die aus den Grenzschichtdicken δ_{mbl} mit Gleichung (2.4) berechnet werden.

Die Grenzschichtdicken δ_{mbl} werden wie in Abschnitt 7.4 beschrieben durch das Fitten des Surface Renewal Modells an die Daten bestimmt. Abbildung 8.6 zeigt die berechneten Werte der Grenzschichtdicke für jede gemessene Windgeschwindigkeit. Wie zu erwarten nimmt die Grenzschichtdicke mit steigender Windgeschwindigkeit ab. Für hohe Windgeschwindigkeiten scheint sich allerdings ein konstanter Wert einzustellen. Dies ist im Wesentlichen durch die geringe Auflösung des Messaufbaus und dessen Unschärfe zu erklären, sodass scheinbar keine kleineren Grenzschichtdicken messbar sind. Ein zusätzlicher Effekt ist, dass das verwendete Modell, das an die Daten gefittet wird, die Daten eventuell nicht mehr optimal beschreibt. *Friedl* (2013) stellt fest, dass für hohe Windgeschwindigkeiten das Surface Renewal Modell mit $n = 1/2$ möglicherweise bessere Ergebnisse liefert.

Die aus der Grenzschichtdicke bestimmte Transfargeschwindigkeit ist in Abbildung 8.7 über der Windgeschwindigkeit aufgetragen. Als Referenzmessungen sind die mit der LIF-Methode gemachten Messungen und die Bulkmessungen von *Friedl* (2013), die mit Hilfe

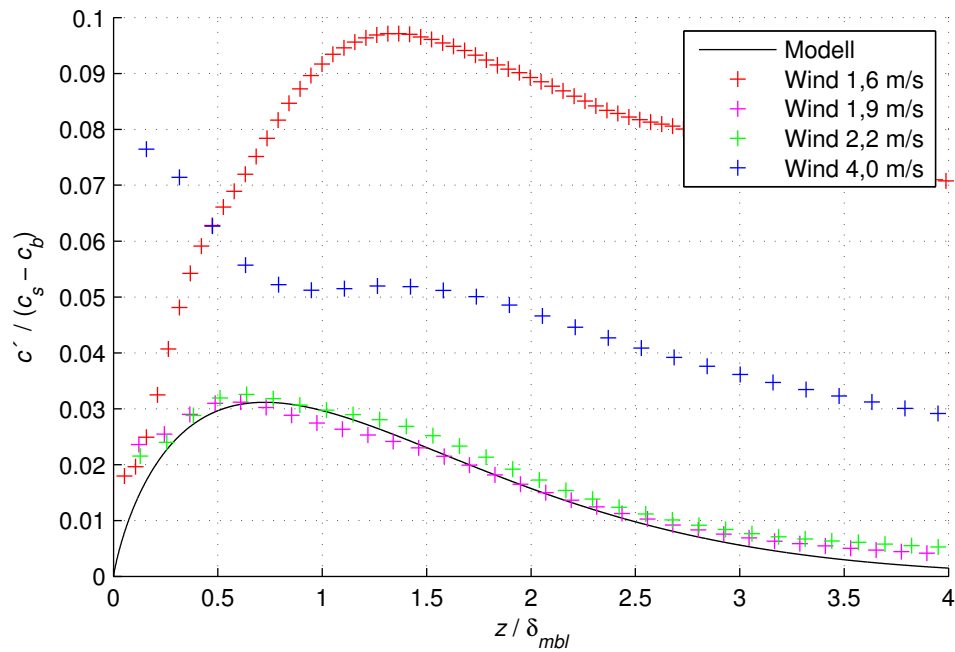


Abbildung 8.5: Normierte mittlere quadratische Abweichung der mittleren Konzentrationsprofile, sowie das in Abschnitt 2.1.2 beschriebene Modell für die Schwankungen in mittleren Profilen.

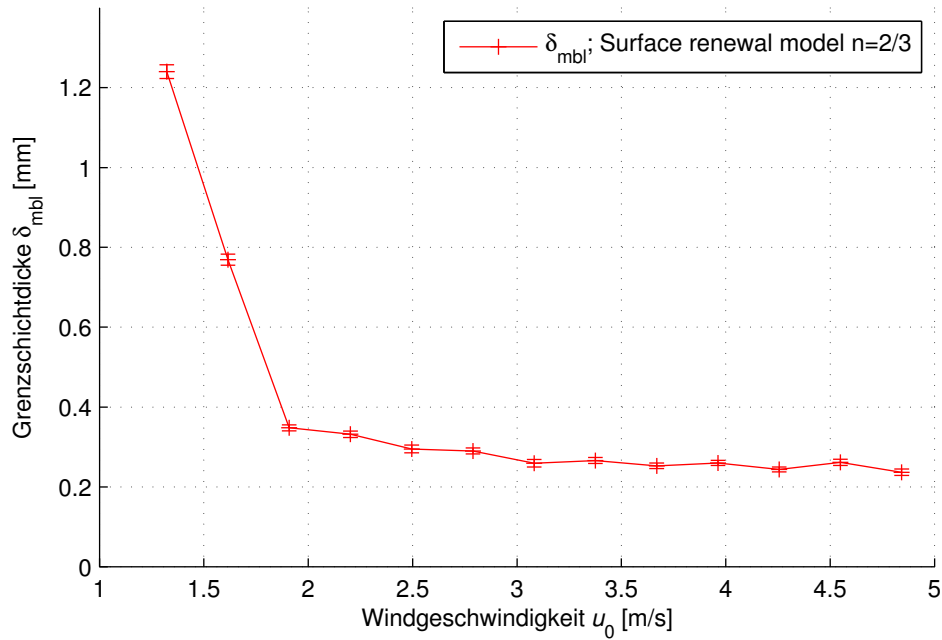


Abbildung 8.6: Grenzschichtdicke δ_{mbl} für verschiedene Windgeschwindigkeiten u_0 , die mit dem Surface Renewal Modell mit $n = 2/3$ bestimmt sind.

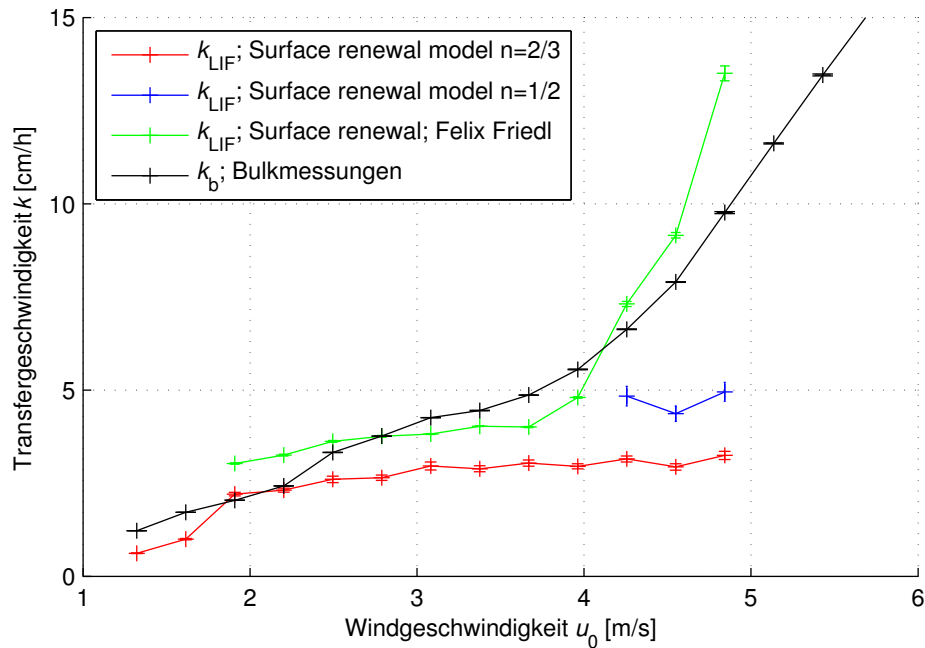


Abbildung 8.7: Transfargeschwindigkeiten, die mit dem Surface Renewal Modell bestimmt sind, sowie LIF- und Bulk-Messungen aus *Friedl* (2013) als Referenz.

der Massenbilanzmethode gemacht wurden, mit eingezeichnet. Außerdem sind für die drei höchsten Windgeschwindigkeiten die Ergebnisse für einen Fit mit dem Surface Renewal Modell mit $n = 1/2$ eingetragen. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse dieses Experiments die Referenzmessungen für hohe und niedrige Windgeschwindigkeiten signifikant unterschätzen. Allein bei mittleren Windgeschwindigkeiten erhält man Werte im Bereich der Referenzmessungen. Die Abweichungen zwischen den Messungen der Massenbilanzmethode und der Methode der Laserinduzierten Fluoreszenz sind auf die verschiedenen Messmethoden zurückzuführen. Die Massenbilanzmethode misst eine mittlere Transfargeschwindigkeit gemittelt über die komplette Wasseroberfläche, wobei mit LIF-Messungen eine lokale Transfargeschwindigkeit bestimmt wird. Der fehlende Trend zu steigenden Transfargeschwindigkeiten bei hohen Windgeschwindigkeiten lässt sich durch die oben beschriebene minimale messbare Grenzschichtdicke erklären.

Abbildung 8.8 zeigt dieselben Daten wie Abbildung 8.7, allerdings über der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* aufgetragen. In diesem Diagramm ist außerdem das Deacon Modell eingezeichnet, das ein unteres Limit der Transfargeschwindigkeit liefert. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die aus diesem Experiment gewonnenen Daten für hohe und niedrige Schubspannungsgeschwindigkeiten signifikant zu kleine Werte liefern. Unter Verwendung des Surface Renewal Modells mit $n = 1/2$ erhält man für hohe Windgeschwindigkeiten Werte oberhalb des Deacon Modells, was ein Hinweis dafür ist, dass dieses Modell in diesem Bereich besser geeignet ist.

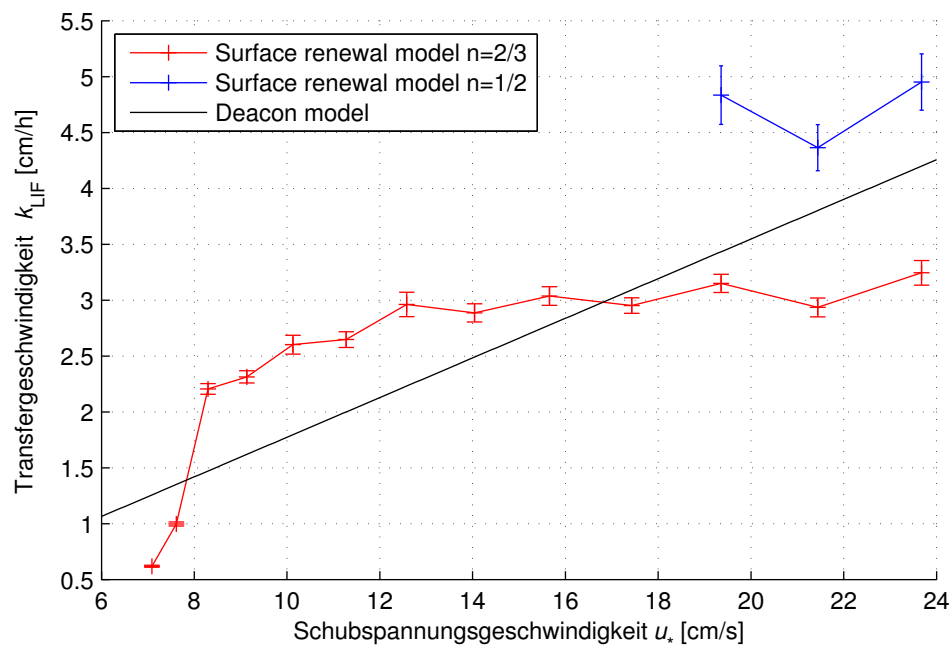


Abbildung 8.8: Transfargeschwindigkeiten über der Schubspannungsgeschwindigkeit, die mit dem Surface Renewal Modell bestimmt sind zusammen mit dem Deacon Modell, das als unteres Limit gilt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine Messtechnik zur Bestimmung von O_2 -Konzentrationsfeldern mit Hilfe von Laserinduzierter Fluoreszenz sowie Ergebnisse erster Messungen mit dieser Methode vorgestellt. Der optische Aufbau erlaubt Aufnahmen mit einer räumlichen Auflösung von $43\text{ }\mu\text{m}$ und einer Frequenz von 150 Hz (Abschnitt 4.2). Als Farbstoff wird ein Ru-Komplex verwendet, der über Quenching einen Sauerstoffindikator darstellt (Abschnitt 2.2.4). Die Verwendung eines Polygonrades, mit dessen Hilfe der Lasersheet dynamisch erzeugt wird, zeichnet diese Messtechnik aus (Abschnitt 4.2.5). Am Boden des Wassersegmentes ist ein geneigter Spiegel aufgestellt, um die Beobachtung des Sheets von unten mit einer Kamera zu ermöglichen (Abschnitt 4.2.7). Dabei entsteht ein gekipptes Bild. Damit dieses in allen Bereichen scharf ist, wird ein Scheimpflugaufbau verwendet (Abschnitt 4.2.8).

An einem linearen Wind-Wellenkanal in Heidelberg werden systematische Messungen bei einer Windwirklänge von 140 cm und Windgeschwindigkeiten bis zu $4,8\text{ m/s}$ durchgeführt und ausgewertet (Kapitel 6). Für die Auswertung der Daten wird ein Algorithmus zur Detektion der Wasseroberfläche entwickelt und angewendet (Abschnitt 7.1). Die daraus erhaltenen Daten werden verwendet, um pixelweise Sauerstoffkonzentrationen im Wasser zu berechnen (Abschnitt 7.2). Diese Daten werden zum einen zur Veranschaulichung der Messergebnisse in Videos konvertiert (Abschnitt 8.1) und zum anderen für die statistische Auswertung in mittlere Profile umgerechnet (Abschnitt 7.3). An diese mittleren Profile werden das Surface Renewal Modell und das Small Eddy Modell jeweils mit Schmidt-Zahl Exponenten von $n = 1/2$ und $n = 2/3$ gefittet. Die mittlere quadratische Abweichung dieser Modelle wird bestimmt und miteinander verglichen. Da das Surface Renewal Modell mit $n = 2/3$ die kleinsten Abweichungen aufweist, wird es für die weitere Auswertung verwendet (Abschnitt 7.4). Aus den Fittergebnissen dieses Modells wird die Grenzschichtdicke δ_{mbl} und daraus wiederum die Transfargeschwindigkeit k_{LIF} für die gemessenen Bedingungen bestimmt (Abschnitt 8.4). Ein Vergleich mit Referenzmessungen zeigt Übereinstimmungen mit den Ergebnissen bei mittleren Windgeschwindigkeiten. Außerdem werden die Schwankungen in mittleren Profilen berechnet und ihr Verlauf durch ein von *Friedl* (2013) entwickeltes Modell bestätigt (Abschnitt 8.3).

9.2 Ausblick

Da die in dieser Arbeit aufgebaute Messtechnik gut funktioniert und die statistische Auswertung der Messungen vielversprechend ist, lohnt es sich in Zukunft auch andere Dinge zu tun. So können die Daten aufgrund der Tatsache, dass es zweidimensionale Bildsequenzen mit hoher Frequenz sind, verwendet werden, um die in den Videos erkennbare stark schwankende Grenzschichtdicke sowie Absinkereignisse und Wirbelbildung zu quantifizieren. Außerdem wäre es interessant, Messungen bei weiteren Windwirklängen durchzuführen, um die Abhängigkeit der verschiedenen Parameter von der Windwirklänge zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- Castellano, F. N., and J. R. Lakowicz (1998), A water-soluble luminescence oxygen sensor, *Photochemistry and Photobiology*, 67(2), 179–183, doi:10.1111/j.1751-1097.1998.tb05184.x.
- Coantic, M. (1986), A model of gas transfer across air–water interfaces with capillary waves, *J. Geophys. Res.*, 91, 3925–3943, doi:10.1029/JC091iC03p03925.
- Crimaldi, J. P. (1997), The effect of photobleaching and velocity fluctuations on single-point lif measurements, *Exp. Fluids*, 23, 325–330, doi:10.1007/s003480050117, 10.1007/s003480050117.
- Crimaldi, J. P. (2008), Planar laser induced fluorescence in aqueous flows, *Exp. Fluids*, pp. 44:851–863, doi:10.1007/s00348-008-0496-2.
- Danckwerts, P. V. (1951), Significance of a liquid-film coefficients in gas absorption, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1460–1467, doi:10.1021/ie50498a055.
- Deacon, E. L. (1977), Gas transfer to and across an air-water interface, *Tellus*, 29, 363–374, doi:10.1111/j.2153-3490.1977.tb00746.x.
- Donelan, M. A., and R. Wanninkhof (2002), Gas transfer at water surfaces - concepts and issues, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by M. A. Donelan, W. M. Drennan, E. S. Saltzman, and R. Wanninkhof, pp. 1–10, American Geophysical Union, doi:10.1029/GM127p0001.
- Doney, S. C., V. J. Fabry, R. A. Feely, and J. A. Kleypas (2009), Ocean acidification: the other co2 problem, *Annu. Rev. Marine Sci.*, 1, 169–192, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834.
- Falkenroth, A., A. Herzog, and B. Jähne (2006), Visualization of air-water gas exchange using novel fluorescent dyes, in *12th Intern. Symp. on Flow Visualization, Göttingen, 10–14. September 2006*, doi:10.5281/zenodo.14844.
- Friedl, F. (2013), Investigating the transfer of oxygen at the wavy air-water interface under wind-induced turbulence, Dissertation, Institut für Umwelphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.

- Friedl, F., N. Krah, and B. Jähne (2015), Optical sensing of oxygen using a modified stern–volmer equation for high laser irradiance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206(0), 336 – 342, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.073>.
- Harriott, P. (1962), A random eddy modification of the penetration theory, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 149–154, doi:10.1016/0009-2509(62)80026-8.
- Herzog, A. (2010), Imaging of water-sided gas-concentration fields at a wind-driven, wavy air-water interface, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Higbie, R. (1935), The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 31, 365–389.
- Jähne, B. (1980), Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, doi:10.5281/zenodo.10443, iUP D-145, Link Nationalbibliothek <http://dnb.info/810123614>.
- Jähne, B. (1985), Transfer processes across the free water interface, Habilitation thesis, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg, doi:10.5281/zenodo.12202, iUP D-200.
- Jähne, B., K. O. Münnich, R. Bösing, A. Dutzi, W. Huber, and P. Libner (1987), On the parameters influencing air-water gas exchange, *J. Geophys. Res.*, 92, 1937–1950, doi:10.1029/JC092iC02p01937.
- Krall, K. E. (2013), Laboratory investigations of air-sea gas transfer under a wide range of water surface conditions, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Kräuter, C. (2011), Aufteilung des transferwiderstands zwischen luft und wasser beim austausch flüchtiger substanzen mittlerer löslichkeit zwischen ozean und atmosphäre, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Univ. Heidelberg.
- Merklinger, H. (1993), *Focusing the View Camera: A Scientific Way to Focus the View Camera and Estimate Depth of Field*, H.M. Merklinger.
- Sander, R. (1999), Compilation of henry’s law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3).
- Stern, O., and M. Volmer (1919), Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz, *Phys.Z.*, 20, 183–188.
-

-
- Troitskaya, Y., D. Sergeev, O. Ermakova, and G. Balandina (2011), Statistical parameters of the air turbulent boundary layer over steep water waves measured by the PIV technique, *J. Phys. Oceanogr.*, *41*, 1421–1454, doi:10.1175/2011JPO4392.1.
- Wolff, L. M., Z. C. Liu, and T. J. Hanratty (1991), A fluorescence technique to measure concentration gradients near an interface, in *Air-Water Mass Transfer, selected papers from the 2nd Int. Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by S. C. Wilhelms and J. S. Gulliver, pp. 210–218, ASCE, Minneapolis.
-

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 16. Februar 2015