## Fakultät für Physik und Astronomie Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit im Studiengang Physik eingereicht von

## Johann Michael Lache

Geboren in Oschatz (Deutschland)

2023

## Optimierung der Fluoreszenzanregung von Anisol für Gasaustauschmessungen

Diese Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Johann Michael Lache am Institut für Umweltphysik in Heidelberg unter der Betreuung von Prof. Dr. Bernd Jähne

#### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Eignung von Anisol als Tracer zur wasserseitigen Aufnahme von Konzentrationsprofilen mithilfe von laserinduzierter Fluoreszenz untersucht und der Einsatz in einer durch Wind getriebenen, welligen Wasseroberfläche am Aeolotron, einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal, getestet.

Zur Fluoreszenzanregung wurde ein durchstimmbarer, gepulster UV-Laser verwendet, mit dem sich Laserpulse mit Wellenlängen zwischen 220 nm und 280 nm in 0.1 nm-Schritten erzeugen lassen. Die mittlere Energie der Pulse beträgt 3 mJ bei 20 Hz Pulsfrequenz. Durch einen qualitativen Vergleich der Fluoreszenzintensität einer Anisol-Sättigungskonzentration von 1 % in wässriger Lösung nach Messung mit einer UV-Kamera konnte eine optimale Anregungswellenlänge von etwa 269 nm ermittelt werden. Die Anregung ist allerdings in einem breiten Band um dieses Optimum (255 nm bis 275 nm) ähnlich gut erreichbar und erlaubt die Verwendung von breitbandigeren Lichtquellen wie z. B. LEDs. Zusätzlich wird die luftseitige Fluoreszenz durch Quencheffekte des molekularem Luftsauerstoff stärker unterdrückt als wasserseitig.

Bei Testmessungen am Aeolotron wurde die Anwendbarkeit von Anisols als Tracer für Gasaustauschmessungen überprüft. Bei diesen wurde gezeigt, dass sowohl die Bestimmung von vertikalen Konzentrationsfeldern als auch die Visualisierung der wasserseitigen Massengrenzschicht selbst mit geringen Sättigungskonzentrationen von  $\leq 0.4\%$  möglich ist.

#### Abstract

In this work, the suitability of anisole as a tracer for water-side recording of concentration profiles using laser-induced fluorescence is investigated and its use in a wind-driven, wavy water surface is tested on the Aeolotron, a ring-shaped wind-wave channel.

A tunable, pulsed UV-laser was used for fluorescence excitation, with which laser pulses with wavelengths between 220 nm to 280 nm can be generated in 0.1 nm steps. The average energy of the pulses is 3 mJ at a pulse frequency of 20 Hz. By qualitatively comparing the fluorescence intensity of an anisole saturation concentration of 1% in aqueous solution after measurement with a UV-camera, an optimum excitation wavelength of around 269 nm was determined. However, excitation is similarly achievable in a broad band around this optimum (255 nm to 275 nm) and allows the use of broadband light sources such as LEDs. In addition, the fluorescence on the air side is more strongly suppressed by quenching effects caused by molecular oxygen in the air compared to the water side.

The applicability of anisole as a tracer for gas exchange measurements was examined in test measurements at the Aeolotron. These showed that both the determination of vertical concentration fields and the visualization of the water-side mass boundary layer are possible even with low saturation concentrations of  $\leq 0.4 \%$ .

# Inhaltsverzeichnis

1.	Motivation	5
2.	Theoretische Grundlagen         2.1.       Massen- und Impulstransport zwischen Luft und Wasser          2.1.1.       Molekulare Diffusion          2.1.2.       Turbulente Diffusion          2.1.3.       Löslichkeit und Konzentrationsprofil an der Grenzschicht          2.1.4.       Transferwiderstand und -geschwindigkeit          2.2.       Absorption           2.3.       Fluoreszenz	<b>6</b> 6 7 9 10 11 12
3.	Methodik und Messtechnik         3.1. Methode: Laserinduzierte Fluoreszenz von Anisol         3.2. Das Aeolotron         3.3. LIF-Aufbau am Aeolotron         3.3.1. Durchstimmbarer UV-Laser         3.3.2. UV-sensitive Kamera und Detektoroptik         3.3.3. Messzylinder         3.4. Absorptionsspektroskopie	<b>14</b> 14 16 17 17 20 21 23
4.	Messdurchführung und Auswertung         4.1. Aufnahme der LIF-Bilddaten und Absorptionsspektren         4.1.1. Anmischen der Anisollösung         4.1.2. Bildaufnahme         4.1.3. Absorptionsspektroskopie der Anisollösung         4.2. Bilddatenverarbeitung         4.3. Untersuchung der wasserseitigen Fluoreszenzintensität und Absorbanz         4.4. Vergleich von wasser- und luftseitiger Fluoreszenzintensität         4.5. Verwendung von Kamera-Bandpassfiltern	24 24 25 26 27 29 35 37
5.	Testmessungen am Aeolotron         5.1. Experimenteller Aufbau und Durchführung         5.2. Analyse der Bilddaten	<b>40</b> 40 41
6.	Zusammenfassung und Ausblick	45
Α.	Anhang	47

# 1. Motivation

Der anthropogene Klimawandel ist eine der größten Hürden, die zurzeit und in naher Zukunft bewältigt werden muss. Die Folgen durch zum Beispiel extreme Niederschlagsereignisse sind bereits weltweit zu spüren (Madakumbura u. a. 2021). Da die Ozeane etwa 25 % des von Menschen ausgestoßenen Kohlenstoffdioxids aufnehmen (Watson u. a. 2020), nimmt der Gasaustausch an der Wasseroberfläche eine Schlüsselrolle für das Verständnis und deren Auswirkung auf die Klimaentwicklung ein (Chang u. a. 2020).

Direkte Messungen zum Gastransfer zwischen Atmosphäre und Ozeanen unterliegen allerdings großen Unsicherheiten, da eine Vielzahl der treibenden Faktoren, wie Wind- und Wellenstärke, Luft- und Wassertemperaturen sowie das Auftreten von Oberflächenfilmen und Luftblasen starken Schwankungen unterliegen. Diese Effekte machen es schwierig, aus den Feldstudien neue Erkenntnisse zu den zugrundeliegenden Prozessen des Gasaustauschs zu gewinnen. Wind-Wellen-Kanäle bieten deshalb eine Möglichkeit, die Auswirkungen der einzelnen Effekte separat und unter kontrollierten Bedingungen zu untersuchen. Außerdem können so neue Messmethoden entwickelt und validiert, bzw. ihre Eignung für Feldmessungen untersucht werden (Krall u. a. 2022).

Eine etablierte Messmethode zur nicht-invasiven Visualisierung von Strömungen und Konzentrationsprofilen in Gasen und Flüssigkeiten ist die laserinduzierte Fluoreszenz, kurz LIF (Mbayachi u. a. 2023). Dabei wird ein fluoreszierender Tracer mit bekannten photophysikalischen Eigenschaften verwendet, um anhand der Fluoreszenzintensität auf die Zustände im betrachteten Volumen zu schließen und zum Beispiel Stoffkonzentrationen zu bestimmen. Darauf basierende, bereits entwickelte Messmethoden zur Untersuchung der wasserseitigen Massengrenzschicht (z.B. Friedl 2013; Kräuter 2015) liefern bereits gute Einblicke in diese für den Massentransport sehr wichtige Region unterhalb der Wasseroberfläche, die nur zwischen 10 µm und 350 µm dick ist (Kunz und B. Jähne 2018). Allerdings werden dort die Konzentrationen nur über indirekte Zusammenhänge mit den verwendeten Tracern in teils sehr komplexen chemischen Systemen gemessen, die ein sehr kontrolliertes Umfeld benötigen. Hier bietet sich Anisol wegen seiner hohen Löslichkeit als ein vielversprechender Tracer für eine direkte Fluoreszenzanregung und -messung beim Transfer durch die Luft-Wasser-Grenzschicht an. Dessen gasförmige Eigenschaften sind für die Forschung an Verbrennermotoren bereits gut untersucht (Faust, Dreier und Schulz 2013) und es ist unter robusteren Bedingungen einsetzbar.

In dieser Arbeit soll ein einem ersten Schritt die Eignung von Anisol als Tracer für die Aufnahme von wasserseitigen Konzentrationsverteilungen nach Fluoreszenzanregung im UV-Bereich untersucht werden. Dazu wird mit einem durchstimmbaren UV-Laser zunächst nach einem Wellenlängenbereich mit optimaler Fluoreszenzanregung gesucht. Anschließend werden die Ergebnisse durch Einsatz von Anisol in einem Invasionsexperiment am Aeolotron, einem ringförmigen Wind-Wellen-Kanal, überprüft und durch qualitative Analyse der aufgenommenen Bilder die Eigung für die Bestimmung von Konzentrationsverteilungen aus der Fluoreszenzintensität beim Gasaustausch beurteilt.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen des Stofftransports und der Lumineszenz behandelt, um ein Verständnis für die in der Arbeit verwendeten Methoden und Überlegungen zu ermöglichen. Dazu werden im ersten Teil die theoretischen Grundlagen und Abläufe des Gasaustauschs zusammengefasst. Anschließend wird im Besonderen auf den Prozess der Fluoreszenz eingegangen, auf dem die verwendete Messmethode beruht.

### 2.1. Massen- und Impulstransport zwischen Luft und Wasser

Gasaustausch kann durch zufällige oder gerichtete Bewegung der beteiligten Atome und Moleküle stattfinden. Die zwei hauptsächlichen Transportmechanismen, durch die dabei Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden, sind Diffusion und Turbulenz. Im Allgemeinen ist der turbulente Transport, oft charakterisiert durch Wirbel, schneller als die kleinskalige Diffusion. Nahe der Luft-Wasser-Grenzschicht können diese sich jedoch schlechter räumlich ausbilden, wodurch an der Oberfläche die Diffusionsbewegung den Massen- und Impulstransport dominiert. Im Folgenden werden diese beiden Prozesse mathematisch beschrieben und die notwendigen physikalischen Größen eingeführt, um den Gasaustausch an der sogenannten diffusiven Grenzschicht zu quantifizieren.

#### 2.1.1. Molekulare Diffusion

Die Brownsche Eigenbewegung beschreibt die ungerichtete Bewegung von Teilchen durch ihre thermische Energie. Die Moleküle bewegen sich frei und kollidieren miteinander, was in einer neuen, unkorrelierten Bewegungsrichtung resultiert. Diese zufällige Bewegung ist der Antrieb hinter der molekularen Diffusion. Wenn gelöste Stoffe ungleichmäßig in einem Volumen verteilt sind, liegt ein Konzentrationsgefälle vor. Da die Bewegungsrichtung der Teilchen zufällig ist, ist ein gradueller Ausgleich der Konzentrationsunterschiede, bis das Stoffgemisch eventuell gleichmäßig durchmischt ist, am wahrscheinlichsten. Der makroskopische Transport durch Diffusion wird mit dem ersten Fick'schen Gesetz (Fick 1855) beschrieben

$$\vec{j}_c = -D\vec{\nabla}c. \tag{2.1}$$

Hierbei hängt die diffusive Massenflussdichte  $j_c$  von der stoffspezifischen Diffusionskonstante D und dem Konzentrationsgradienten  $\nabla c$  ab. In einem geschlossenen System wird von Massenerhaltung ausgegangen, also kann sich ohne Quellen und Senken die Konzentration zeitlich nur durch durch die räumliche Änderung des Flusses ändern. Das wird in der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \tag{2.2}$$

ausgedrückt. Durch Einsetzen in Gleichung (2.1), erhält man das zweite Fick'sche Gesetz, das die zeitliche Entwicklung der Konzentration beim diffusiven Stofftransport beschreibt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c. \tag{2.3}$$

Der diffusive Impulstransport kann analog zum Massentransport definiert werden. Da in dem hier erwähnten Zusammenhang horizontal homogene Systeme betrachtet werden, ist nur die vertikale Scherung interessant. Für den vertikalen diffusiven Impulsfluss  $j_m$  in x-Richtung, auch Schubspannung  $\tau$  genannt, gilt

$$j_{m;x} = -\nu \frac{\partial}{\partial z} (\rho \cdot u_x) =: \tau_x, \qquad (2.4)$$

mit der kinematischen Viskosität  $\nu$  und Dichte des Mediums  $\rho$  im Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}$ . Die Schubspannung in y-Richtung ist analog definiert, in z-Richtung ist hier die Schubspannung  $\tau_z = 0$ . Das Äquivalent der Kontinuitätsgleichung für den Impuls inkompressibler Flüssigkeiten ist die Navier-Stokes-Gleichung (Behroozi und Podolefsky 2001) in einem Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}$ 

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = -\frac{\vec{\nabla}p}{\rho} + \vec{g} + \nu\Delta\vec{u}.$$
(2.5)

Sie beschreibt die Impulserhaltung mit der dynamischen Viskosität  $\nu$ , der Dichte  $\rho$  und den äußeren Kräften durch den Druckgradienten  $\nabla p$  und die Gewichtskraft  $\vec{g}$ . Sind die äußeren Kräfte vernachlässigbar und es liegt kein Druckgradient vor, so kann die zeitliche Änderung des Geschwindigkeitsfeldes nur mit dem viskosen Term beschrieben werden

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{u}. \tag{2.6}$$

#### 2.1.2. Turbulente Diffusion

Räumlich und zeitlich nicht-stationäre Strömungen werden Turbulenzen genannt. Sie entstehen, wenn zufällige Störungen in der Strömungsform nicht mehr durch die molekulare Viskosität des Stoffes abgefedert werden können. Eine turbulente Strömung ist an nicht-stationären und oftmals unregelmäßigen Wirbeln in verschiedenen Größen zu erkennen. Da die Größenordnung dieser Wirbel die freie Weglänge der Moleküle übersteigen kann, ist der Transport durch Turbulenzen deutlich effizienter und Konzentrationsunterschiede werden schneller ausgeglichen. Analog zur molekularen Diffusion lässt sich die zeitliche Konzentrationsänderung ebenfalls mathematisch formulieren (Roedel und Wagner 2017). Dazu muss die Orts- und Zeitabhängigkeit des totalen Differentials der Konzentration

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c \tag{2.7}$$

berücksichtigt werden. Der zweite Term auf der rechten Seite steht dabei für den gerichteten Transport, genannt Advektion, durch das Strömungsfeld  $\vec{u}$ . Mit Gleichung (2.3) kann für die turbulente Diffusion die Stofftransportgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla c = D\Delta c \tag{2.8}$$

aufgestellt werden.

Für den Impulstransport bei turbulenter Diffusion bleibt bei Vernachlässigung der äußeren Kräfte in der Navier-Stokes-Gleichung zusätzlich der Term  $(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u}$  erhalten, der die Trägheit der Strömungsbeschleunigung beschreibt:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = \nu \Delta \vec{u}.$$
(2.9)

Die Massenflussdichte  $\vec{j}$  ist definiert als das Produkt von Konzentration c und der Flussgeschwindigkeit  $\vec{u}$ .

$$\vec{j} = c\vec{u} \tag{2.10}$$

Um die Massenflussdichte in turbulenten Strömungen zu betrachten, wird die sogenannte Reynolds-Dekomposition verwendet (Friman und Bernd Jähne 2019). Dabei werden Konzentration und Flussgeschwindigkeit in ihren Mittelwert  $\overline{c}$ , bzw.  $\overline{\vec{u}}$  und die turbulenzbedingten Fluktuationen c', bzw.  $\vec{u'}$  zerlegt.

$$c = \overline{c} + c' \tag{2.11}$$

$$\vec{u} = \overline{\vec{u}} + \vec{u'} \tag{2.12}$$

Betrachtet man mit dieser Aufteilung die mittlere Massenflussdichte einer Vektorkomponente  $x_i$ , so erhält man die Mischterme

$$\overline{j_{x_i}} = \overline{\overline{cu_{x_i}} + c'u'_{x_i} + \overline{c}u'_{x_i} + c'\overline{u_{x_i}}} = \overline{cu_{x_i}} + \overline{c'u'_{x_i}}, \qquad (2.13)$$

wobei hier wegen ihrer Definition das Mittel der Fluktuationen  $\overline{u'_{x_i}}$  und  $\overline{c'}$  verschwindet. Im Mittel setzt sich die Massenflussdichte bei turbulenter Diffusion also aus einem advektiven Konzentrationsfluss  $\overline{cu_{x_i}}$  und einem turbulenten Konzentrationsfluss  $\overline{c'u'_{x_i}}$  durch die Verwirbelungen zusammen. Die zerlegten Flussdichten lassen sich in die respektiven Transportgleichungen (2.8) und (2.9) einsetzen. Wird nur von einer horizontalen Strömung in *x*-Richtung ausgegangen und der vertikale Transport in *z*-Richtung betrachtet, lassen sich diese als

$$\frac{\partial \overline{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial \overline{c}}{\partial z} - \overline{c' u'_z} \right) \tag{2.14}$$

$$\frac{\partial \overline{u_x}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \nu \frac{\partial \overline{u_x}}{\partial z} - \overline{u'_x u'_z} \right) \tag{2.15}$$

schreiben (Friman und Bernd Jähne 2019). Durch Definition der turbulenten Diffusionskoeffizienten  $K_c(z)$  und Viskositätskoeffizienten  $K_m(z)$  für den eindimensionalen Fall

$$\overline{c'u_z'} = -K_c(z)\frac{\partial\overline{c}}{\partial z},\tag{2.16}$$

$$\overline{u'_x u'_z} = -K_m(z) \frac{\partial \overline{u_x}}{\partial z},\tag{2.17}$$

kann die vertikale Massenflussdichte in z-Richtung angeben werden als

$$j_{c;z} = -(K_c(z) + D)\frac{\partial \overline{c}}{\partial z}.$$
(2.18)

Analog gilt für den vertikalen Transport (z-Richtung) von horizontalen Impulsen (x-Richtung) im oben besprochenen eindimensionalen Fall

$$j_{m;xz} = -\rho(K_m(z) + \nu)\frac{\partial \overline{u_x}}{\partial z} =: -\tau.$$
(2.19)

Eine charakteristische Kenngröße für den Impulstransport ist die Schubspannungsgeschwindigkeit, die definiert ist als

$$u_* = \sqrt{\frac{\|\tau\|}{\rho}}.$$
(2.20)

#### 2.1.3. Löslichkeit und Konzentrationsprofil an der Grenzschicht

Das Löslichkeitsverhalten eines gasförmigen Stoffes in Wasser kann mithilfe des Henry-Gesetzes beschrieben werden. Dazu wird die Henry-Konstante  $H^{cp}$  als Proportionalitätskonstante zwischen der Konzentration eines Stoffes im Wasser  $c_w$  und dessen Partialdruck in der Luft  $p_q$ 

$$H^{cp} = \frac{c_w}{p_g} \tag{2.21}$$

eingeführt, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet (Sander 2023). Durch Einsetzen der idealen Gasgleichung  $p_g = c_g RT$  mit der Gaskonstante R und Temperatur T in die obige Gleichung, erhält man eine dimensionslose Größe für die Löslichkeit  $\alpha$ . Sie lässt sich auch mit dem Verhältnis der Konzentrationen in Luft  $c_q$  und Wasser  $c_w$ 

$$\alpha = H^{cp}RT = \frac{c_w}{c_g} \tag{2.22}$$

ausdrücken. Befinden sich Luft- und Wasserseite im Gleichgewicht, das heißt der Stofffluss  $j_c = 0$ , gibt es einen Sprung in der Stoffkonzentration an der Wasseroberfläche (B. Jähne 1980).

Zur Untersuchung des Gasaustauschs von der Luft ins Wasser werden oft sogenannte Invasionsexperimente durchgeführt, bei denen der Nettofluss der Konzentration von der Luft ins Wasser stattfindet. Dabei wird eine hohe Konzentration des Tracers in die Luft gegeben um Messungen zum Stofftransport in die Wasserphase durchführen zu können. Im Folgenden wird von einer Löslichkeit  $\alpha > 1$  ausgegangen, so wie es auch in den durchgeführten Versuchen der Fall ist. Der Verlauf der Konzentration ist in Abb. 2.1 schematisch für einen Beispieltracer mit Löslichkeit  $\alpha \approx 3$  skizziert. Die luftseitige Konzentration nimmt zur Wasseroberfläche hin ab, da sich der Stoff im Wasser löst und der Stofftransport in der luftseitigen molekularen Grenzschicht von Diffusion dominiert ist. Das bedeutet, dass es nur einen Konzentrationsfluss durch die luftseitige Grenzschicht gibt, wenn ein Konzentrationsunterschied zwischen dem oberen und unteren Ende dieser Grenzschicht herrscht. Unmittelbar an der Wasseroberfläche kann der Konzentrationsverlauf mit einem linearen Zusammenhang approximiert werden, der mit zunehmendem Abstand beidseitig in ein logarithmisches Profil übergeht. Weiterhin gibt es eine Unstetigkeit der Konzentration an der Wasseroberfläche. Diese lässt sich darauf zurückführen, dass sich der gelöste Stoff an der Wasseroberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, und deswegen auch Gleichung (2.22) erfüllt sein muss (B. Jähne 1980):

$$c_{g;0} = \frac{c_{w;0}}{\alpha}$$
(2.23)



Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils an der Luft-Wasser-Grenzschicht bei Invasion. Graphik übernommen von (Degreif 2006).

In der wasserseitigen molekularen Grenzschicht ist der Stofftransport ebenfalls durch Diffusion dominiert. Da die Moleküle im Wasser viel dichter gepackt sind als in der Luft, ist der Stofftransport durch Diffusion jedoch deutlich langsamer und die molekulare Grenzschicht dementsprechend dünner. Für die Konzentrationen zwischen den beiden gut durchmischten Bereichen in Wasser und Luft, den sogenannten Bulks, ist der Konzentrationsunterschied gegeben durch:

$$\Delta c = c_g - \frac{c_w}{\alpha} \tag{2.24}$$

#### 2.1.4. Transferwiderstand und -geschwindigkeit

Aus dem Verhältnis von Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Regionen und der Massenflussdichte  $j_c$  kann analog zum elektrischen Widerstand ein Transferwiderstand R definiert werden (Kräuter 2011). Unter Verwendung von Gleichung (2.18), kann über die mittlere Konzentration von einer Referenztiefe im Wasser  $z_1$  zur Luft  $z_2$ 

$$R = \frac{c(z_2) - c(z_1)}{-j_c} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{D + K_c(z)} dz$$
(2.25)

integriert werden. An diesen Referenztiefen entsprechend die Konzentrationen denen der Bulks. Um die in Abschnitt 2.1.3 besprochene Unstetigkeit zu umgehen, werden die wasserbzw. luftseitigen Regionen bis zur Phasengrenzfläche auf Höhe  $z_0$  getrennt betrachtet (Liss

und Slater 1974)

$$R_1 = \frac{c(z_0) - c(z_1)}{-j_c} = \frac{c_{w;0}/\alpha - c_w/\alpha}{-j_c}$$
(2.26)

$$R_2 = \frac{c(z_2) - c(z_0)}{-j_c} = \frac{c_g - c_{g;0}}{-j_c}.$$
(2.27)

Der gesamte Transferwiderstand beim Übergang von Luft in Wasser oder umgekehrt lässt sich damit als

$$R = R_1 + R_2 = -\frac{c_g - c_W/\alpha}{j_c} = R_g + \frac{R_w}{\alpha}$$
(2.28)

schreiben (Kräuter 2011). Aus dieser Gleichung lässt sich folgern, dass der Transferwiderstand je nach Löslichkeit  $\alpha$  auf der Wasser- oder Luftseite dominant sein kann. Für sehr lösliche Stoffe ist der wasserseitige Transferwiderstand vernachlässigbar und in diesem Fall wird der Stofftransport als "luftseitig kontrolliert" bezeichnet. Bei Stoffen mit einer Löslichkeit von  $\alpha \leq 800$  spricht man von "wasserseitig kontrolliertem" Transferwiderstands R wird Transferwiderstand liegt vorwiegend im Wasser. Das Inverse des Transferwiderstands R wird Transfergeschwindigkeit k genannt

$$k = \frac{1}{R}.$$
(2.29)

### 2.2. Absorption

Beim Durchqueren von Materie wird Strahlung zu einem gewissen Teil absorbiert. Diese Abschwächung lässt sich mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz

$$I(\lambda, z) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\epsilon(\lambda)cz}$$
(2.30)

beschreiben. Die wellenlängenabhängige Strahlungsintensität  $I(\lambda, z)$  nach einer Absorptionsstrecke z ist zusätzlich von der Anfangsintensität  $I_0$  und dem Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  des durchquerten Mediums abhängig. Dass die Absorption in einem Medium stark abhängig von der Wellenlänge ist, lässt sich damit begründen, dass die unterschiedlichen Energien der Photonen verschiedene Effekte in Atomen und Molekülen auslösen können. Ultraviolettes und sichtbares Licht lösen vorrangig Elektronenübergänge aus, während Infrarotstrahlung zusätzlich auch Molekülschwingungen anregen können. Betrachtet man ein Medium über einen konkreten Wellenlängenbereich, so sind stoffspezifische Absorptionsspektren mit Minima und Maxima erkennbar. Der Exponent im Lambert-Beerschen-Gesetz wird Absorbanz  $Abs(\lambda)$ genannt und wird aus dem Logarithmus der Transmissivität  $\tau$ 

$$Abs(\lambda) = \epsilon cz = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} \tau$$
 (2.31)

berechnet. Statt des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und der Konzentration c kann man auch einen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_a$ 

$$\sigma_a(\lambda)\eta = \epsilon(\lambda)c = \frac{Abs(\lambda)}{z}$$
(2.32)

definieren, der sich mit der Stoffdichte  $\eta$  ergibt. Im Allgemeinen kann sich der Absorptionsquerschnitt über mehrere Größenordnungen erstrecken und ein höherer Absorptionsquerschnitt bedeutet eine höhere Absorptionsleistung.



Abbildung 2.2.: Jablonski-Diagramm für den Übergang vom Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Singlettzustand  $S_1$ . Fluoreszenz ist durch wellige Pfeile gekennzeichnet, nicht strahlende Prozesse durch gerade Pfeile. Graphik übernommen von (Faust, Dreier und Schulz 2013).

## 2.3. Fluoreszenz

Wenn Atome oder Moleküle mit Licht in der richtigen Wellenlänge bestrahlt werden, können sie ein Photon absorbieren und dabei wird ein Elektron in einen höher gelegenen Energiezustand angehoben. Anschließend fällt das Elektron nach kurzer Zeit wieder in den Grundzustand, genannt  $S_0$ , zurück und emittiert dabei ein Photon. Behält das Elektron seinen Spin bei diesem Übergang, wird das Fluoreszenzphoton nach wenigen Nanosekunden praktisch sofort wieder emittiert und man spricht von Fluoreszenz (Lieber 1965). Die Vorgänge der Absorption und Emission lassen sich gut anhand eines Jablonski-Diagramms nachverfolgen, welches in Abb. 2.2 dargestellt ist. Wenn man während des gesamten Vorgangs von rein elastischen Prozessen ausgeht, so sind die Wellenlängen des ein- und ausfallenden Photons gleich. Allerdings kann das Elektron auch auf höhere Schwingungszustände angehoben werden oder auf diese zurückfallen und anschließend durch Schwingungsrelaxion Energie an die Umgebung abgeben. Da die Energiedifferenz des Übergangs dadurch geringer wird, ist die Wellenlänge des ausfallenden Photons im Fluoreszenzfall rotverschoben. Diesen Vorgang bezeichnet man als "Stokes-Verschiebung" (Stokes 1852). Dieser Effekt ist aber auch nützlich, da so Anregungslicht und Fluoreszenzlicht anhand der Wellenlänge unterschieden werden kann. Außerdem kann das Elektron in einem strahlungsfreien Übergang abgeregt werden. Bei einer Inneren Umwandlung (IC) oder Interkombination (ISC) geht ein angeregtes Elektron in einen hohen Schwingungszustand eines niedrigeren Anregungszustandes über und gibt dabei keine Energie ab. Anschließend geht es ebenfalls strahlungsfrei durch Schwingungsrelaxion in den Grundzustand über. Ein weiterer strahlungsfreier Übergang ist die Fluoreszenzlöschung ("Quenching"), bei dem das angeregte Molekül inelastisch mit einem anderen Molekül stößt.

Bei der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) wird der fluoreszierende Stoff mit einem Laser angeregt. Die Fluoreszenzintensität  $I_f$  ist dabei maßgeblich von dessen Konzentration cabhängig, wodurch es sich zum Bestimmen von Konzentrationsverteilungen eignet (Thurber u. a. 1998):

$$I_f(\lambda, T) = \frac{E(\lambda)}{hc/\lambda} \eta_{opt} dV \, c\sigma(\lambda, T) \Phi(\lambda, T)$$
(2.33)

 $\frac{E(\lambda)}{hc/\lambda}$  steht dabei für die Energie<br/>dichte des Lasers, die durch die Energie eines einzelnen Photons<br/> $hc/\lambda$  geteilt wird. Weitere Faktoren sind die Effizienz der Detektorop<br/>tik  $\eta_{opt}$ , das betrachtete Sammelvolumen dV und der Absorptions<br/>querschnitt  $\sigma$  sowie die Quantenausbeute  $\Phi$ .

Die Quantenausbeute  $\Phi$  wird aus dem Verhältnis der Abregungsraten mit Fluoreszenzübergang  $k_f$  zur gesamten Abregungsrate  $k_{tot}$ , inklusive den oben erwähnten strahlungsfreien Übergängen

$$\Phi = \frac{k_f}{k_{tot}} = \frac{k_f}{k_{IC} + k_{ISC} + k_q} \tag{2.34}$$

bestimmt (Faust, Dreier und Schulz 2013). Die Intensität des Quenchens hängt dabei von der Konzentration des Quenchers ab. Für organische Stoffe hat sich molekularer Sauerstoff als ein effektiver Quencher erwiesen. Zur Quantifizierung des Quenchens wird der Stern-Volmer-Faktor  $k_{SV}$  eingeführt, der sich aus dem Verhältnis der Fluoreszenzintensität ohne Quencher  $(I_f^0)$  und mit Quencher  $I_f$  bei einer bestimmten Stoffkonzentration  $c_q$  des Quenchers

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + \frac{k_q}{k_{tot}} = 1 + k_{SV}c_q \tag{2.35}$$

berechnet (Faust, Dreier und Schulz 2013).

## 3. Methodik und Messtechnik

In dieser Arbeit soll die Absorption und Fluoreszenzintensität von gelöstem Anisol in der Luft-Wasser-Grenzschicht gemessen werden, um eine optimale Anregungswellenlänge für die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und aus dem Verhalten die Eignung für die Aufnahme von Konzentrationsprofilen zu bestimmen. Durch das Verwenden der richtigen Wellenlängen kann die Fluoreszenzintensität verbessert werden, wodurch Konzentrationsprofile mit hoher räumlicher und zeitlicher Auslösung aufgenommen werden können.

In diesem Kapitel wird auf die zugrundeliegende Messmethode der laserinduzierten Fluoreszenz eingegangen. Weiterhin wird der experimentelle Aufbau erläutert und auf die verwendeten Messgeräte eingegangen.

### 3.1. Methode: Laserinduzierte Fluoreszenz von Anisol

Die Messungen dieser Arbeit basieren auf laserinduzierter Fluoreszenz (LIF), einem leistungsfähigem und nicht-invasivem Verfahren, das unter anderem zur Visualisierung von Strömungen und Mischungsprozessen in Gasen und Flüssigkeiten (Kim und Hong 2001; Hishida und Sakakibara 2000; Lozano u. a. 2007) oder Bestimmung von Tracerkonzentrationen (Friman und Bernd Jähne 2019; Rollins u. a. 2016; Asher und Litchendorf 2009) eingesetzt wird. Dabei werden die Moleküle oder Atome des Tracers mit einem Laser angeregt und die durch spontane Emission entstehende Fluoreszenz gemessen. Aus dem Zusammenhang zwischen Konzentration und Fluoreszenzintensität (Gleichung (2.33)) kann von der Fluoreszenzintensität quantitativ auf die Konzentration des Tracers geschlossen werden. Ein Stoff eignet sich besonders gut für die Aufnahme von LIF-Profilen, wenn er eine hohe Fluoreszenzintensität bei gleichzeitig geringer Absorption, sprich eine hohe Quanteneffizient, aufweist. Die verwendete Anregungswellenlänge beeinflusst die erhaltene Fluoreszenzintensität maßgeblich, da sie über die Absorptionsleistung und die Art der Abregungsprozesse im Molekül entscheidet (s. Abschnitt 2.3).

Anisol (Methoxybenzol,  $C_6H_5OCH_3$ ) ist bei Raumtemperatur eine farblose, entzündliche und nicht giftige Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. In (Faust, Dreier und Schulz 2013) wurden die photophysikalischen Eigenschaften von Anisol in einer Stickstoffatmosphäre untersucht und es wurde durch gute Quantenausbeute und hohen Stokes-Shift als vielversprechender LIF-Tracer vorgeschlagen. Kühn 2022 hat bereits Messungen zum luftseitigen Absorptionsspektrum von Anisol durchgeführt, die in Abb. 3.1 zu dargestellt sind. Anisol besitzt es ein breites Absorptionsband von 250 nm bis 280 nm mit mehreren Absorptionsmaxima, das dem Übergang vom Grundzustand  $S_0$  in den ersten Singlettzustand  $S_1$  zugeordnet werden kann, und fluoresziert anschließend zwischen 270 nm und 350 nm (Faust, Dreier und Schulz 2013). Das Maximum des Fluoreszenzspektrums liegt bei etwa 295 nm. Bei Anisol hat sich Sauerstoff als ein effektiver Quencher beim Übergang vom  $S_1$  in den Grundzustand herausgestellt (Faust, Dreier und Schulz 2013). Das Fluoreszenzsignal ist bei  $T = 23 \,^{\circ}$ C und der Sauerstoffkonzentration von Luft um einen Faktor von etwa 33 im Vergleich zur Abwesenheit



Abbildung 3.1.: Anisol in Luft: (a) Absorptionsspektrum nach (Kühn 2022), (b) Fluoreszenzspektrum in  $N_2/O_2$ -Gemischen nach (Faust, Dreier und Schulz 2013).



Abbildung 3.2.: Stern-Volmer-Graph von Anisoldampf in einem  $N_2/O_2$ -Gemisch bei 1 × 10<sup>6</sup> Pa Gesamtdruck, übernommen von (Faust, Dreier und Schulz 2013); Anisol wird von molekularem Sauerstoff stark gequencht

von Sauerstoff unterdrückt (s. Abb. 3.2).

In (Kohler und Getoff 1984) wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von in Wasser gelöstem Anisol gemessen, die Grafiken sind in Abb. 3.3 dargestellt. Es ist zu sehen, dass das Absorptionsspektrum im Bereich von 250 nm bis 280 nm ähnlich erhöht, der Kurvenverlauf aber deutlich glatter und ohne herausstehende Maxima ist. Bereich und Maximum des Fluoreszenzspektrums stimmen mit dem luftseitigen ungefähr überein. Bei Wellenlängen unterhalb von 230 nm ist ein deutlicher Absorptionsanstieg zu sehen, der vermutlich dem  $S_0 \rightarrow S_2$  Übergang zugeordnet werden kann.

Anisol ist in Wasser mit einer Sättigungskonzentration von  $c_s = 1.53 \,\mathrm{g \, L^{-1}}$  (Vesala 1974) nur schwer löslich, als Tracer wird es aber nur in viel geringeren Konzentrationen eingesetzt. Allerdings beträgt der Löslichkeitsfaktor von Anisol in Wasser  $\alpha = 72$  (Sander 2023), also ist im Gleichgewichtsfall die Konzentration in der Luft um ebendiesen Faktor kleiner. Weiterhin gilt für Sauerstoff ein Löslichkeitsfaktor von  $\alpha_a = 0.032$ , das bedeutet eine 31-fach geringere



Abbildung 3.3.: Anisol in wässriger Lösung (gestrichelt) nach (Kohler und Getoff 1984): (a) Absorptionsspektrum (b) Fluoreszenzspektrum

Sauerstoffkonzentration im Wasser bei Gleichgewichtsbedingungen. Die Fluoreszenz sollte im Wasser also deutlich weniger gequencht werden.

Anhand dieser Vorbetrachtungen wird der Wellenlängenbereich zwischen 250 nm und 280 nm untersucht. Dort wird eine erhöhte Fluoreszenzintensität erwartet, die allerdings durch die Konzentrationsunterschiede wasserseitig deutlich stärker sein sollte und luftseitig durch stärkeres Quenchen zusätzlich unterdrückt wird (Faust, Dreier und Schulz 2013). Außerdem wird untersucht, ob der Wellenlängenbereich unter 230 nm eventuell höhere Fluoreszenzintensitäten aufweist. Zur Anregung der Fluoreszenz wird ein durchstimmbaren UV-Laser, beschrieben in Abschnitt 3.3.1, und eine UV-sensitiven Kamera (s. Abschnitt 3.3.2) zur anschließenden Aufnahme der Fluoreszenz verwendet.

## 3.2. Das Aeolotron

Das Aeolotron ist ein ringförmiger Wind-Wellen-Kanal, an dem ein Großteil der Messungen in diesem Experiment durchgeführt wurden. Der Kanal ist am Institut für Umweltphysik in Heidelberg aufgebaut und besitzt einen Innendurchmesser von etwa 9 m, Kanalbreite von ca. 60 cm und eine Höhe von ca. 2.4 m. Ein 3D-Modell des Kanals ist in Abb. 3.4 zu sehen. Während des Betriebs stehen im Schnitt etwa 1 m Wasser im Tank, wodurch sich ein Wasservolumen von ca. 18 m<sup>3</sup> und Luftvolumen ca. 25 m<sup>3</sup> ergeben. Die vier, in der Skizze durch einen dunkelgrauen Zylinder dargestellten Axialventilatoren sind jeweils um 90° gedreht und entlang des Kanalverlaufs montiert. Sie können Referenzwindgeschwindigkeiten von bis zu  $12 \text{ m s}^{-1}$  erzeugen. Der Kanal ist luftdicht gebaut und durch die geringen Gasverluste eignet es sich zum Aufstellen von Massenbilanzen (Krall 2013). Eine ausführlichere Beschreibung des Kanals kann in (Krall u. a. 2022) gefunden werden.

Die Messungen der Fluoreszenzintensitäten werden im Aeolotron durchgeführt, da der verwendete Laser fest in diesem verbaut ist. Dafür verwendete Messgeräte sind an einem Gerüst außerhalb des Kanals an der inneren Wand montiert. Der Standort des Gerüsts ist in Abb. 3.4 im oberen Bildbereich mittig zu sehen. An dieser Stelle sind auch zwei Fenster in der Kanalwand fest eingebaut. Eines der beiden Fenster ist zur Beobachtung von Vorgängen im UV-Bereich geeignet.



Abbildung 3.4.: Gerenderter Aufbau des Aeolotrons am Institut für Umweltphysik in Heidelberg, Graphik übernommen von (Krall u. a. 2022); Die Messungen zur Fluoreszenzintensität werden am Gerüst im oberen Bildteil durchgeführt

### 3.3. LIF-Aufbau am Aeolotron

Die LIF-Messungen wurden in einem zylindrischen Glasrohr durchgeführt, welches mit einer wässrigen Anisollösung befüllt und im Aeolotron montiert wird. Der schematische Aufbau der Messungen ist in Abb. 3.5 dargestellt und wird im Weiteren erläutert. In den folgenden Abschnitten wird dann auf die einzelnen Messgeräte genauer eingegangen.

Das Aeolotron ist luftdicht konzipiert, wodurch Schnittstellen für Licht dementsprechende Anforderungen erfüllen müssen. Die UV-sensitive Kamera zu Beobachtung der Fluoreszenzintensität ist an dem Gerüst außerhalb des Kanals höhenverstellbar angebracht. Um die Fluoreszenzintensität entlang des senkrechten Fluoreszenzstrahl aufnehmen zu können, wird sie waagerecht montiert. Zwischen ihr und dem Messzylinder befindet sich ein Fenster aus 2 mm dickem Borosilicat-Flachglas<sup>1</sup>. Die Transmittivität des Fensters wurde in einem vorherigen LIF-Experiment mit  $SO_2$  (Beronova 2022) vermessen, und ist in Abb. 3.6 dargestellt. Anisol fluoresziert im UV-Wellenlängenbereich zwischen 270 nm bis 350 nm mit einem Maximum bei etwa 295 nm (s. Abschnitt 3.1). In diesem Bereich ist die Scheibe ausreichend durchlässig.

Die Photonen zur Anregung der Fluoreszenz werden mit einem durchstimmbaren pulsierten Nd:YAG-Festkörperlaser erzeugt, der horizontal am Gerüst montiert und der Ausgang in die Ebene der Skizze zeigt. Aus Übersichtsgründen ist er in der Skizze vertikal dargestellt.

### 3.3.1. Durchstimmbarer UV-Laser

Um die Fluoreszenzintensität von Anisol im Wellenlängenbereich von 220 nm bis 280 nm zu messen, wird ein durchstimmbarer UV-Laser genutzt. Der pulsierte Nd:YAG-Festkörperlaser

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>BOROFLOAT® 33, Schott AG, Mainz, DE



Abbildung 3.5.: Schematische Skizze des Messaufbaus. Die Anisollösung wird mit einem Laser zur Fluoreszenz angeregt und diese mit einer Kamera beobachtet.



Abbildung 3.6.: Transmittivität des 2 mm dicken Borosilicat-Fensters, übernommen von (Beronova 2022).



Abbildung 3.7.: Abgeschätzte Ausgangsenergie des verwendeten UV-Lasers laut Herstellerangabe.

mit optisch parametrischem Oszillator  $(OPO)^2$  ermöglicht das Einstellen einer gewünschten Wellenlänge zwischen 220 nm bis 280 nm in Schritten von 0.1 nm. Die Pulsfrequenz beträgt 20 Hz mit einer Pulsdauer von 10 ns. Das vom Hersteller mitgelieferte Datenblatt enthält ein abgeschätztes Spektrum der Ausgangsenergie, dargestellt in Abb. 3.7. Da die mittlere Energie der Pulse über den gesamten Wellenlängenbereich zu schwanken scheint, wurde diese mit einem Laserpulsenergiemessgerät<sup>3</sup> aufgenommen, um sie bei der Auswertung der Fluoreszenzintensitäten berücksichtigen zu können. Das Messgerät wurde dazu in einer separaten Messung zwischen die zwei Prismen, die den Strahl durch das Rohr in das Aeolotron umlenken, gekoppelt. Außerdem schwankt die Intensität des Lasers unabhängig davon von Puls zu Puls. Um diese Fluktuationen in der Intensität statistisch auszugleichen, werden für jede Wellenlänge in der späteren Messung 10 Pulse aufgenommen, um ein zuverlässigeres Fluoreszenzspektrum messen zu können.

Der Laser verfügt über einen Triggerausgang, über den für jeden abgegebenen Laserpuls zeitgleich ein elektrisches Rechtecksignal abgegeben wird. Das ermöglicht die Synchronisation mit einer Kamera, sodass nur die Fluoreszenzintensität eines Laserpulses aufgenommen wird.

Im Folgenden wird die Führung des Laserstrahls beschrieben. Direkt am Ausgang des Lasers befindet sich ein optischer Anbau, der mit einer plankonkaven Zerstreuungslinse (f = -100 mm) den Strahl zunächst aufweitet und ihn mit einer plankonvexen Sammellinse (f = 200 mm) anschließend wieder fokussiert. Der optische Anbau bewirkt eine zweifache Vergrößerung des Strahls und die Linsen sind so zueinander positioniert, dass der Strahl auf die Wasseroberfläche fokussiert ist. Durch Spiegelung an zwei 90°-Prismen wird der Strahl so ausgerichtet, dass er parallel zum Messzylinder verläuft. Der Strahl dringt oben durch eine Öffnung am Glasrohr ein und nicht absorbiertes Licht tritt unten wieder aus und wird von einer Strahlfalle aufgefangen.

Durch die komplizierte Optik im parametrischen Oszillator des Lasers ist die Fokussierbarkeit des Lasers abhängig von der Fokussierachse. Das Laserprofil im Fokuspunkt wurde vom Hersteller vermessen und ist in Abb. 3.8 zu sehen. Die vertikale Fokussierbarkeit ist etwa 10-mal höher als die horizontale. Da der Laser mit sphärischen Linsen auf die Wasseroberflä-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>SpitLight Compact 400 OPO UV, Photonics Systems GmbH, Krailling, DE

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>EnergyMax-USB/RS J-25MB-LE Energiemessgerät, Coherent Corp., Santa Clara, USA



Abbildung 3.8.: Profil des verwendeten Lasers im Fokuspunkt, nicht spezifizierte Messung vom Hersteller.

che fokussiert ist, wo auch die Messung durchgeführt werden, ist das Profil an dieser Stelle ähnlich wie in der Abbildung. Es wird damit ein Lasersheet erzeugt, das in der Bildebene der Kamera liegt. Durch die verwendete Optik ist das Lasersheet im Bildbereich etwa 1 cm breit und 1 mm tief.

#### 3.3.2. UV-sensitive Kamera und Detektoroptik

Zum Aufnehmen der Fluoreszenzintensität wurde eine UV-sensitive Kamera<sup>4</sup> verwendet. Durch die Verwendung eines aktuellen CMOS-Bildsensors<sup>5</sup>, der für UV-Wellenlängen optimiert ist, können ein geringes Bildrauschen und eine hohe Detektionseffizienz bei gleichzeitig hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung erreicht werden. Abb. 3.9 zeigt im vorrangig betrachteten Fluoreszenz-Wellenlängenbereich von 300 nm bis 350 nm eine gute und konstante Detektionseffizienz. Der Sensor verfügt über eine Auflösung von (2848 × 2848) Pixeln und eine monochromatische Farbtiefe von 12 bit. Die Belichtung des Sensors werden mit einem Global-Shutter gesteuert, das heißt, alle Pixel werden gleich lang, und vor allem zur selben Zeit beleuchtet. Die Kamera kann über einen Triggereingang gesteuert werden, wodurch die Aufnahme der Fluoreszenzbilder mit den Pulsen des verwendeten Lasers synchronisiert werden können. Damit ist auf einem Bild immer nur die Intensität eines Pulses zu sehen.

Die Kamera wurde mit einem UV-Objektiv<sup>6</sup> verwendet, um eine optimale Fokussierung des Bildes zu ermöglichen. Der transmittierte Wellenlängenbereich des Objektivs liegt mit 280 nm bis 365 nm genau auf dem zu erwarteten Anisol-Fluoreszenzspektrum (s. Abb. 3.3). Des weiteren können vor das Objektiv Filter geschraubt werden, um störende Hintergrund-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Alvium 1800 U-812 UVm, Allied Vision, Stadtroda, DE

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>IMX487 CMOS, Sony, Tokio, JP

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Pentax H2520-UVM, K.K. Ricoh, Tokio, JP



Abbildung 3.9.: Detektionseffizienz des verwendeten Bildsensors nach Hersteller (Allied Vision 2023).

strahlung, die nicht im zu betrachteten Wellenlängenbereich liegt, ausblenden zu können. Für die Messungen standen eine Reihe von UV-Bandpassfiltern des Unternehmens Edmund Optics (York, UK) mit unterschiedlichen Transmissivitätsspektren zur Verfügung. Es wurde ein Filter mit einer Wellenlänge von 325 nm einer großen Bandbreite von 50 nm benutzt, um eine möglichst hohe Fluoreszenzintensität einfangen zu können. Zusätzlich wurden Filter mit schmaler Bandbreite von 10 nm getestet, um einen kleinen Wellenlängenbereich selektieren zu können, falls es zu Störsignalen kommt. Die Transmissivität der Filter ist in Abb. 3.10 dargestellt.

Für die verwendete Kameraoptik wurde eine geometrische Kalibration durchgeführt, um Abstände und Positionen im Bild beurteilen zu können. Dazu wurde ein Metermaß in den Messzylinder eingelassen und so ausgerichtet, dass er auf der Achse des Lasers liegt und anschließend aufgenommen. Nach Abb. 3.11 entspricht eine Bildgröße z' von 2818 px einem realen vertikalen Abstand z von 138 mm. Der Abbildungsmaßstab berechnet sich damit aus:

$$m = \frac{z}{z'} = \frac{138}{2818} \frac{\text{mm}}{\text{px}} = 0.049 \frac{\text{mm}}{\text{px}}$$
(3.1)

#### 3.3.3. Messzylinder

Der verwendete Messzylinder besteht aus einem 50 cm langen Rohr UV-durchlässigen Quarzglases mit einem Durchmesser von 6 cm. Am oberen Ende befindet sich ein Schraubdeckel aus PVC, in den etwa mittig ein 3 cm großes Loch eingefräst ist. Dort ist keine Scheibe eingelassen, also kann der UV-Laserstrahl ungehindert eindringen, dafür entweicht aber auch Anisol and die Umgebung. Um den Verlust zu verringern, wurde die Öffnung mit einem vertikalen PVC-Schornstein etwa 10 cm fortgeführt. In einer vorherigen Ausführung des Messzylinders, bei dem in den Deckel eine Quarzglasscheibe eingelassen wurde, führte die Laserstrahlung zu einer Kondensation an der Scheibe. Das Beschlagen der Scheibe hat die Laserintensität stark vermindert und sie musste weggelassen werden. Unten schließt der Zylinder mit einer Scheibe aus Quarzglas ab.



Abbildung 3.10.: Transmissivitätsspektren der verwendeten Filter, gemessen mit einem Spektrometer (UV-1900i, Shimadzu, Kyoto, JP).



Abbildung 3.11.: Verwendetes Bild zur geometrischen Kalibration.

## 3.4. Absorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums wurde ein Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometer<sup>7</sup> verwendet, an dem Messungen von 185 nm bis 900 nm durchgeführt werden können. In einem der Strahlgänge kann eine Probe eingefüllt werden, der andere kann mit einer Referenzlösung zur Bestimmung eines Referenzspektrum bestückt werden. Das Licht der eingebauten Lampen wird durch beide Strahlgänge geführt und mit der Detektionsoptik werden sowohl das Referenzspektrum als auch das Spektrum nach Durchqueren der Probe aufgezeichnet. Mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz in Gleichung (4.4) lässt sich dann aus dem Verhältnis der Intensitäten die Absorbanz berechnen. Die Absorptionsstrecke durch die Probe im Gerät ist 1 cm lang.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>UV-2700, Shimadzu, Kyoto, JP

## 4. Messdurchführung und Auswertung

In diesem Kapitel wird die Messdurchführung zur Aufnahme der Bilddaten und ihre anschließende Weiterverarbeitung, sowie die Messung der wasserseitigen Absorbanzspektren erläutert. Anschließend werden die erhaltenen Absorptions- und Fluoreszenzintensitätsspektren analysiert und ausgewertet.

### 4.1. Aufnahme der LIF-Bilddaten und Absorptionsspektren

Zur Bestimmung der Fluoreszenzintensitäts- und Absorptionsspektren muss eine Anisollösung angefertigt und die Fluoreszenz und Absorbanz gemessen werden. Das Vorgehen wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

#### 4.1.1. Anmischen der Anisollösung

Die LIF-Messungen wurden mit einer verdünnten Anisollösung durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine gesättigte Lösung in voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) angesetzt, das entspricht einer Anisolkonzentration von  $0.14 \,\mathrm{g}\,\mathrm{L}^{-1}$  im Wasser. Die gesättigte Lösung wurde im Verhältnis 1:100 mit VE-Wasser verdünnt und unmittelbar danach in die Messzelle eingefüllt. Nach dem Verdünnen entspricht die Konzentration des Anisols in der Messlösung somit  $c_{mess} = 1.4 \times 10^{-3} \,\mathrm{g}\,\mathrm{L}^{-1}$ . Die Messzelle wurde bis 5 cm unter den Deckelrand befüllt und anschließend der Schornstein mit Laborfilm abgedeckt. Damit befinden sich im Messzylinder ein Volumen von  $V_w = 1.25 \,\mathrm{L}$  der verdünnten Anisollösung. Danach wurde die Messzelle etwa drei Stunden abgedeckt stehen gelassen, damit das Anisol in den abgeschlossenen Luftteil diffundieren kann und sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration im Wasser und in der Luft einstellt. Durch den hohen Löslichkeitsfaktor von  $\alpha = 72$  (Sander 2023), kann die Luft im Gleichgewichtsfall deutlich weniger Anisol aufnehmen (s. Gleichung (2.22)). Kombiniert mit einem 9-fachen Wasservolumen, verändert sich die Konzentration in der Lösung bei diesem Prozess nur unmerklich:

$$\frac{\Delta c}{c_{mess}} = \frac{-\frac{V_w}{9V_w} \cdot \frac{c_{mess}}{\alpha}}{c_{mess}} = -0.15\%$$
(4.1)

Um das luft- und wasserseitige Konzentrationsgefälle an der Wasseroberfläche auszugleichen und das Einstellen des Gleichgewichts zu beschleunigen, wurde der Inhalt des Zylinders in dieser Zeit durch Schütteln mehrmals durchmischt. Die Messzylinder wurde anschließend im Aeolotron montiert und der Laborfilm erst unmittelbar von dem Beginn der LIF-Messungen abgenommen.

Da der Messzylinder, wie in Abschnitt 3.3.3 besprochen, während der Messung offen war, wird im Folgenden die Konzentrationsänderung während der Messung diskutiert. Um den Gasverlust an die Umgebung zu verringern, wurde ein h = 10 cm langer Schornstein an die d = 3 cm große Öffnung im Deckel angebracht. Die LIF-Messung mit einem Filter, inkl. Filterwechsel, benötigt im Schnitt 7 Minuten und alle Messungen an der Lösung insgesamt 49 Minuten. Als Nächstes soll der Gasverlust aus dem Zylinder mithilfe des ersten Fick'schen Gesetzes (Gleichung (2.1)) nach oben hin abgeschätzt werden. Da sowohl im Kanal als auch im Messzylinder kein Wind herrscht und ein langer, dünner Schornstein verwendet wurde, wird von molekularer Diffusion als dominierendem Transportprozess ausgegangen. Es wird eine konstante Konzentration in der Luft des Zylinders  $c_{innen} = \frac{c_{mess}}{\alpha}$  angenommen, die durch die Gleichgewichtsbedingungen im Zylinder gemäß dem Henry-Gesetz (Gleichung (2.22)) mit der Löslichkeit  $\alpha = 72$  gegeben ist. Außerhalb des Zylinders wird davon ausgegangen, dass das Anisol sofort vom Zylinder weggetragen wird und eine Konzentration von  $c_{aussen} = 0$  herrscht. Der Verlust durch den Fluss  $j_v$  lässt sich demnach schreiben als

$$j_v = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} = -D\frac{c_{innen} - c_{aussen}}{h},\tag{4.2}$$

mit einer gasförmigen Diffusionskonstante von  $D = 7.3 \times 10^{-2} \,\mathrm{cm}^2 \,\mathrm{s}^{-1}$  in der Atmosphäre (Tang u. a. 2015). Aus dem Fluss kann der gesamte Teilchenstrom  $I_v$  durch den Schornstein abschätzt werden:

$$I_v = j_v A = -D\pi d^2 \frac{c_{mess}}{4\alpha h} = -1 \times 10^{-9} \,\mathrm{g \, s}^{-1} \tag{4.3}$$

Bei einer Gesamtmenge von Anisol in der Luft des Messzylinders von  $m_A = \frac{1}{9}V_w c_{innen} = 2.7 \times 10^{-6}$  g diffundieren in den 420 s einer Messung bis zu  $4.2 \times 10^{-7}$  g, oder 3.6 %, des Anisols in der Luft aus dem Messzylinder. Dieser Wert ist klein genug, dass über den Zeitraum einer einzelnen Messung die Anisolkonzentration im Luftraum, vor allem nahe der Wasseroberfläche, als konstant angenommen werden kann. Innerhalb der 49 min der gesamten Messung ändert sich die Konzentration im Luftraum jedoch merklich, um bis zu 25 %, und kann deswegen nicht als konstant angenommen werden. Auf die Konzentration des im Wasser gelösten Anisols sollte der Verlust durch die höhere Löslichkeit im Wasser keinen messbaren Einfluss haben ( $\leq 1$  %).

#### 4.1.2. Bildaufnahme

Die Fluoreszenz der Anisollösung soll von 220 nm bis 280 nm aufgenommen werden. Dazu wird der UV-Laser so programmiert, dass er den Wellenlängenbereich in 0.1 nm-Schritten durchläuft. Dieser "Sweep" wird 10-mal unmittelbar hintereinander durchgeführt und die Abgabe von Laserblitzen nach Beendigung automatisch gestoppt. Eine Messung entspricht damit Laserblitzen bei 601 Wellenlängen und 10 Durchläufen, also insgesamt 6010 abgegebenen Laserpulse. Der Beginn jeder Aufnahme der Fluoreszenzintensitäten mit der Kamera wird durch den Laser getriggert. Außerdem sorgt der globale Shutter des Bildsensors dafür, dass die Belichtung des gesamten Chips gleichzeitig begonnen und beendet wird. Auf jedem Bild wird damit die Fluoreszenzintensität eines Laserpulses bei einer bestimmten Wellenlänge abgespeichert. Um der Kamera genug Zeit zum Auslesen des Bildsensors zwischen den Laserpulsen zu geben, ist eine Belichtungszeit von 47 ms gewählt worden.

Da ein gleichzeitiges Starten von Kamera und Laser nicht zuverlässig möglich ist, wurden die folgenden Prozesse gestaffelt durchgeführt. Zunächst wird die Pumpquelle des Lasers bei geschlossenem Lichtausgang (Shutter) gestartet, also verlässt das Licht den Laser noch nicht. Der Triggerausgang des Lasers ist allerdings direkt an die Pumpquelle des Lasers gekoppelt und kann die Kamera somit unabhängig vom Status des Shutters auslösen. Als Nächstes wird die Aufnahme der Kamera gestartet und anschließend der Sweep begonnen,



Abbildung 4.1.: Mit einem Shimadzu UV-2700 UV-Vis-Spektrometer gemessene Absorbanzen des Anisols in der verwendeten Messlösung (Küvettenlänge 1 cm).

bei dem der Shutter des Lasers automatisch geöffnet wird. Das separate Starten von Kamera und Sweep erzeugt eine variable Zeitverzögerung, deswegen wird die Gesamtanzahl der aufgenommenen Bilder auf 7000 gesetzt. Nach Ende der 10 Durchläufe schließt sich der Shutter ebenfalls automatisch wieder, aber die Pumpquelle des Lasers läuft weiter. Auf den Bildern vor und nach dem Sweep wurde also keine Fluoreszenz aufgenommen. Allerdings ermöglichen uns die zusätzlichen Bilder, während der Datenauswertung in Abschnitt 4.2 ein Dunkelbild zu bestimmen. Das ist vorteilhaft, da die Messungen für 7 verschiedene Kamerafilter (s. Abschnitt 3.3.2) direkt nacheinander durchgeführt wurden. Die Lösung wurde dabei zwischenzeitlich nicht erneuert.

#### 4.1.3. Absorptionsspektroskopie der Anisollösung

Im Anschluss an die LIF-Messungen wurde für die verwendete Lösung das Absorptionsspektrum mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen UV-Vis-Spektrometer bestimmt. Dazu wurde in den ersten Strahlengang die Anisollösung eingefüllt und das Intensitätsspektrums  $I(\lambda)$  gemessen. In den zweiten Strahlengang für das Referenzspektrum wurde VE-Wasser eingefüllt und das Intensitätsspektrum  $I_w(\lambda)$  aufgenommen. Gemäß Gleichung (2.31) lässt sich die Absorbanz mit

$$Abs(\lambda) = -\log_{10}\left(\frac{I(\lambda)}{I_w(\lambda)}\right)$$
(4.4)

berechnen. Da für die Messung des Referenzspektrums VE-Wasser in den Strahlengang gefüllt wurde, erhält man die Absorbanz des gelösten Anisols im Wasser und nicht die Absorbanz der gesamten Lösung. Das aufgenommene Absorptionsspektrum mit einer Auflösung von 0.5 nm ist in Abb. 4.1 dargestellt.



Abbildung 4.2.: Filter 325/50 nm: (a) Aufgenommenes Einzelbild bei 220 nm. (b) Bild nach Mittelung bei 266 nm; Lasersheet verläuft senkrecht, Wasseroberfläche bei etwa 620 px

## 4.2. Bilddatenverarbeitung

Die gewonnenen Daten aus den LIF-Messungen müssen aufbereiten werden, damit die Intensität der Fluoreszenz entnommen werden kann. Das Vorgehen wird im Folgenden am Beispiel des 325/50 nm-Filters erläutert.

Die aufgenommenen Rohdaten sind durch die hohe verwendete Auflösung der Kamera von 2848x1824 Pixeln sehr groß und werden für eine einfachere Weiterverarbeitung zunächst komprimiert. Dazu wird der Bereich, in dem der LIF-Strahl zu sehen ist, großzügig ausgeschnitten. In dem erhaltenen Ausschnitt werden je 2x2 Pixel mit einem Gaußfilter zu einem Pixel gemittelt. Die Abmessung der verarbeiteten Bilder beträgt 1024x256 Pixel. Dieser Schritt wird in heurisko<sup>1</sup>, einem für die Bilddatenverarbeitung entwickelten Programmpaket, durchgeführt und die komprimierten Daten für die Weiterverarbeitung in Python abgespeichert. In Python werden die aufgenommenen Daten eingelesen und der Startpunkt der Messung bestimmt. Aus den ersten 80-100 Bilder, bei denen der Shutter des Lasers noch geschlossen war, wird ein Dunkelbild durch Mittelung erstellt, das anschließend von allen Bildern der Messung abgezogen wird. Damit bleibt in den Daten nur noch die Intensität des LIF-Strahls übrig. Ein einzelnes Bild ist in Abb. 4.2 beispielsweise dargestellt. Das Lasersheet tritt von oben senkrecht in das Bild ein. Die ungefähre Position der Wasseroberfläche liegt an der horizontalen Oberkante bei etwa 620 px. Die Fluoreszenzintensität fällt nach dem Eintreten ins

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>heurisko, AEON Verlag & Studio GmbH & Co. KG, Hanau, DE



Abbildung 4.3.: Gesamthelligkeit der aufgenommenen unkorrigierten Bilder

Wasser mit zunehmender Intensität ab. Oberhalb der Wasseroberfläche ist mit der gewählten Skala keine Fluoreszenz zu erkennen.

Die insgesamt 6010 aufgenommenen Bilder entsprechen zehn Durchläufen bei 601 verschiedenen Wellenlängen. Da die Pulsenergie des Lasers Schwankungen unterliegt, müssen die Bilder, die bei gleicher Anregungswellenlänge aufgenommen wurden, gemittelt werden. Dazu schauen wird zunächst die in Abb. 4.3 dargestellte Gesamthelligkeit der einzelnen Bilder an. Die Wiederholung des Intensitätsspektrums in den einzelnen Durchläufen ist zu erkennen, allerdings ist die Fluoreszenzintensität des ersten Durchlaufs teilweise deutlich erhöht. Es stellt sich heraus, dass die Pulsenergie des Lasers kurz nach Öffnen des Shutters deutlich größer ist, und die gesamte Dauer des ersten Durchlaufs braucht, um sich einzupendeln. Deswegen wird jeweils der erste Durchlauf einer Messung bei der Auswertung der Daten ignoriert und nur die anderen neun Durchläufe werden weiterhin betrachtet.

Eine nähere Betrachtung der Daten hat gezeigt, dass beim Durchlaufen der 601 Wellenlängen nur je zwischen 597 und 601 Bilder aufgenommen wurden. In diesen Fällen hat die Triggerschaltung des Lasers die Kameraaufnahme aus unbekannten Gründen nicht ausgelöst. Es fehlen pro Durchlauf also bis zu 4 Bilder an unbekannten Positionen, sodass ein eindeutiges Zuordnen der Wellenlängen nicht mehr möglich ist. Um die Abweichungen so gering wie möglich zu halten, wurden Beginn und Ende der Durchläufe in den Bilddaten bestimmt. Das ist möglich, da beim Wechsel von 280 nm auf 220 nm ein signifikanter Unterschied in der Fluoreszenzintensität und Eindringtiefe des Lasers auf den Bildern zu erkennen ist. Dem ersten Bild jedes Durchlaufs wird die Wellenlänge (220.0 nm) und den darauffolgenden Bildern werden die jeweils nächste Wellenlänge in 0.1 nm-Schritten zugeordnet. Anschließend werden die Bilder gleicher Wellenlängen über die 9 betrachteten Durchläufe einer Messung gemittelt und man erhält 597 gemittelte Bilder, die den Wellenlängen im Bereich von 220.0 nm bis 279.6 nm zugeordnet werden können. Wegen der fehlenden Bilder entsteht hier eine systematische Unsicherheit in der Wellenlänge, die bei der späteren Auswertung beachtet werden muss.

Die erzeugte Lasersheet hat ein nicht-konstantes Strahlprofil, das am Abfall der Intensitäten nach links und rechts in Abb. 4.2 bereits zu erkennen ist. Zur qualitativen Untersuchung



Abbildung 4.4.: Filter 325/50 nm: Fluoreszenzintensitäten einer extrahierten Pixelreihe auf Vertikalposition 560 px (vgl. Abb. 4.2) bei verschiedenen Wellenlängen zur Bestimmung der optimalen Horizontalposition (eingezeichnet bei 144 px)

des Laserprofils wurde in Abb. 4.4 kurz unter der Wasseroberfläche ein horizontaler Schnitt durch die gemittelten Bilder ausgewählter Wellenlängen gelegt. Es ist erkennbar, dass die Fluoreszenzintensität stark von der Horizontalposition im Bild abhängt, was einerseits durch das Laserprofil bedingt ist, aber auch durch die Brechung des Lichts am runden Messzylinder beeinflusst wird. Um die Fluoreszenzintensitäten unabhängig von diesen Effekten betrachten zu können, wird die Auswertung auf einen kleinen horizontalen Abschnitt beschränkt und dafür aus jedem gemittelten Bild eine Spalte an der gleichen Horizontalposition extrahiert. Die extrahierte Spalte wurde dabei so gewählt, dass sie an den Maxima der Horizontalprofile liegt und ist in Abb. 4.4 durch eine vertikale Linie bei 144 px eingezeichnet. Somit werden 597 Vertikalprofile mit der Abmessung (1x1024) Pixel erhalten, die in Abb. 4.5 für den Filter 325/25 nm dargestellt sind.

## 4.3. Untersuchung der wasserseitigen Fluoreszenzintensität und Absorbanz

Bei der Aufnahme der LIF-Daten am Messzylinder sind keine Artefakte oder Störfaktoren aufgetreten, die das Verwenden eines engen Filters nötig gemacht haben. Deswegen wird in diesem Teil die wasserseitige Fluoreszenzintensität von Anisol mit dem breiteren 325/50 nm-Filter ausgewertet. In Abschnitt 4.5 wird auf die Gründe und Auswirkungen, die die Verwendung von verschiedenen Filtern hat, gesondert eingegangen.

Während der Bilddatenverarbeitung wurden aus den aufgenommenen Bildern vertikale Fluoreszenzintensitätsprofile extrahiert und diese den Anregungswellenlängen zugeordnet. In Abhängigkeit von der betrachteten Vertikalposition kann aus diesen die Fluoreszenzintensität bei einer bestimmten Höhe im Messzylinder ausgewertet werden. Beim Betrachten der Vertikalprofile, von denen ausgewählte Wellenlängen in Abb. 4.6 dargestellt sind, ist auf Höhe der Wasseroberfläche ein doppeltes Maximum zu erkennen. Das größere, wasserseitig abfallende Maximum entspricht der tatsächlichen Fluoreszenz unter der Wasseroberfläche.



Abbildung 4.5.: Filter 325/50 nm: Gemittelte Vertikalprofile der Messung nach Korrektur auf Dunkelbild und Wellenlängenzuordnung, Abmessung (597x1024) Pixel



Abbildung 4.6.: Filter 325/50 nm: Fluoreszenzintensitäten ausgewählter Vertikalprofile zur Bestimmung der optimalen Vertikalposition (eingezeichnet bei 560px)

Da die Kamera auf Höhe der Wasseroberfläche angebracht wurde, entsteht das kleinere Maximum durch Totalreflexion an der Wasseroberfläche, bzw. dem konkaven Meniskus, der sich am Rand des Glasrohrs bildet. Die tatsächliche Wasseroberfläche befindet sich zwischen den beiden Maxima und kann nicht genau lokalisierbar.

Um die wasserseitige Fluoreszenzintensität zu untersuchen, muss eine Vertikalposition bestimmt werden, die möglichst nahe an der Wasseroberfläche liegt, aber von den optischen Effekten, die auf Höhe der Wasseroberfläche auftreten, nicht beeinflusst ist. Eine solche Position wurde aus den in Abb. 4.6 dargestellten Vertikalprofilen so gewählt, dass sie bei allen Wellenlängen in dem Bereich links vom Maximum liegt, in dem der exponentielle Abfall durch das Lambert-Beersche-Gesetz (Gleichung (2.30)) beginnt. Die verwendete Vertikalposition liegt bei 560 px und ist in Abb. 4.6 ebenfalls eingezeichnet. Wird vereinfacht davon ausgegangen, dass die Wasseroberfläche im Minimum zwischen den beiden Maxima bei 620 px liegt, so kann mithilfe der geometrischen Kalibration (s. Gleichung (3.1)) und unter Berücksichtigung der Halbierung der Auflösung in Abschnitt 4.2 die Tiefe unterhalb der Wasseroberfläche mit ungefähr

$$z_w = 2mz' = 2 \cdot 0.049 \cdot 60 \,\mathrm{mm} = 5.9 \,\mathrm{mm} \tag{4.5}$$

abgeschätzt werden. Mit der bestimmten Position kann aus den Vertikalprofilen nun ein Fluoreszenzintensitätsspektrum erstellt werden. In Abb. 4.7a sind die ausgewählten Daten dargestellt.

In Abschnitt 3.3.1 wurde bei der Beschreibung des verwendeten Lasers geschlussfolgert, dass die Intensität der Pulse wellenlängenabhängig ist. Aus diesem Grund wurde die Pulsintensität mit dem dort erwähnten Pulsenergiemessgerät aufgenommen um die gemessene Fluoreszenzintensität gemäß Gleichung (2.33) auch auf die Laserpulsenergie normieren zu können. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 4.8 zu sehen. Der Laser erzeugt in der verwendeten Konfiguration eine mittlere Pulsenergie von 3.07 mJ, zeigt aber über den gesamten Wellenlängenbereich Abweichungen bis zu 10 % auf. Zusätzlich ist eine hochfrequente Fluktuation in der Laserenergie zu erkennen, die in den gemessenen Fluoreszenzintensitäten ebenfalls auftreten und mit hoher Wahrscheinlichkeit korrelieren. Da aber bei der Bilddatenverarbeitung in Abschnitt 4.2 festgestellt wurde, dass einzelne Bilder nicht aufgenommen wurden und die Wellenlängenzuordnung nicht eindeutig ist, können diese Schwankungen nicht durch die Normierung mit der Laserenergie eliminiert werden. Deswegen wurden sowohl die Laserpulsenergie als auch die Fluoreszenzintensitätsspektren mit einem 0.2 nm breiten Gaußfilter geglättete Laserpulsenergie E

$$I_{f;norm}(\lambda) = \frac{I_f(\lambda)}{E(\lambda)/\overline{E}}$$
(4.6)

ist in Abb. 4.7b dargestellt.

Das in Wasser gelöste Anisol zeigt die höchste Fluoreszenzintensität bei etwa 220 nm. Wegen der Wellenlängenlimitierung des Lasers kann allerdings das Ende der Steigung und somit der Peak nicht genau abgeschätzt werden. Weiterhin gibt es einen weiteren breitbandigen Bereich erhöhter Fluoreszenzintensität von etwa 255 nm bis 280 nm mit einem Peak bei ca. 269 nm. Beim Vergleich der Intensitäten mit dem in Abschnitt 4.1 ermittelten Absorptionsspektrum ist erkennbar, dass die Absorbanz des Anisols mit seiner Fluoreszenzintensität an beiden Peaks korreliert. In Abb. 4.9a sind die beiden Spektren zum besseren Vergleich in einem Diagramm eingezeichnet. Das ermittelte Absorptionsspektrum für Anisol in Wasser



Abbildung 4.7.: Filter 325/50 nm: (a) Fluoreszenzintensitätsspektrum aus den aufgenommenen und gemittelten Bildern an Position (144,560) px; (b) Spektrum mit Glättung und Normierung auf die Laserintensität



Abbildung 4.8.: Gemessene Laserpulsenergie mit prozentualer Abweichung vom Mittelwert

stimmt mit dem von (Kohler und Getoff 1984) (vgl. Abb. 3.3a) bestimmten Absorptionsspektrum weitgehend überein. Vergleichen wird die Absorbanz der beiden Peaks bei 220 nm und 269 nm, so ist die Absorbanz bei 269 nm etwa 4-mal kleiner, bei allerdings ungefähr gleicher Fluoreszenzintensität. Die Anregung der Fluoreszenz mit einer Wellenlänge in diesem Bereich ist somit deutlich effizienter. Durch die geringere Absorbanz ist die Laserintensität, die gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung (2.30)) abfällt, im Bereich der Grenzschicht einem deutlich geringeren Abfall unterlegen, was die Bestimmung eines vertikalen Konzentrationsprofils besser ermöglicht.

Durch Berechnen des Verhältnisses von Fluoreszenzintensität  $I_f$  und der Absorbanz Abs kann gemäß Gleichung (2.33) eine relative Quantenausbeute  $\Phi_{rel}$ 

$$\Phi_{rel}(\lambda) = B \cdot \frac{I_f(\lambda)}{Abs(\lambda) \cdot \lambda}$$
(4.7)

berechnet werden. Dazu können die Größen im Term  $\frac{E(\lambda)}{hc}\eta_{opt}dV c_{ani}$  für eine Messung als konstant angenommen werden und sind im Faktor *B* zusammengefasst. Während einer Messung herrscht eine konstante Konzentration  $c_{ani}$  des Ansiols, das betrachtete Volumen dV und die verwendete Optik  $\eta_{opt}$  wurden ebenfalls nicht verändert. Weiterhin wurde die gemessenen Fluoreszenzintensitäten für die Laserintensität  $\frac{E(\lambda)}{hc}$  korrigiert. Außerdem ist die gemessene Absorbanz wegen Gleichung (2.32) direkt proportional zum Absorptionsquerschnitt und für diesen relativen Vergleich äquivalent verwendet werden. In Abb. 4.9b wurde die relative Quantenausbeute für die Fluoreszenz in diesem Versuch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine Anregung mit einer Wellenlänge zwischen 255.275 nm etwa 3-mal effektiver ist als mit der Anregungswellenlänge 220 nm. Außerdem ist die relative Quantenausbeute in diesem Bereich relativ konstant und unterliegt nur kleinen Schwankungen, die gut im Rahmen der Messungenauigkeit dieser Betrachtung liegen kann. In der Abbildung sind weiterhin zwei lokale Maxima bei etwa 238 nm und 280 nm zu sehen. Da die Absorbanzen und Fluoreszenzintensitäten im



Abbildung 4.9.: Filter 325/50 nm: (a) Ermitteltes Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von Anisol in Wasser; (b) Daraus berechnete relative Quantenausbeute, Bereiche mit geringer Fluoreszenzintensität transparent dargestellt

Bereich um 238 nm und nahe 280 nm sehr klein sind, sind diese Peak vermutlich auf Fluktuationen durch Messungenauigkeiten zurückzuführen und stellen keine belastbaren Werte dar. Diese Bereiche sind durch die geringe Fluoreszenzintensität für eine Anregung uninteressant. Die Werte in diesen Bereichen sind in Abb. 4.9b deswegen transparenter dargestellt.

Aus den in diesem Abschnitt diskutierten Daten lässt sich schlussfolgern, dass sich Anisol in wässriger Lösung besonders gut und effektiv in einem breitbandigen Wellenlängenbereich von 255 nm bis 275 nm zur Fluoreszenz anregen lässt. Das Maximum der Fluoreszenzintensität liegt bei 269 nm. Die gemessenen Fluoreszenzintensitätsspektren sind durch einen Fehler in der Datenaufnahme (s. Abschnitt 4.2) mit einer systematischen Unsicherheit behaftet und leicht blauverschoben.

### 4.4. Vergleich von wasser- und luftseitiger Fluoreszenzintensität

In den aufgenommenen LIF-Bildern (vgl. Abb. 4.2) ist im Vergleich zum Wasser keine Fluoreszenzintensität in der Luft zu erkennen. Analog zu Abschnitt 4.3 wird die Auswertung hier ebenfalls mit dem breitbandigen 325/50 nm-Filter durchgeführt, da keine Störfaktoren festgestellt wurden, die einen schmaleren Filter benötigen. Außerdem ist die Anisolkonzentration in der Luft, wie in Abschnitt 4.1 besprochen, durch den offenen Messzylinder einem zeitlichen Abfall unterlegen und das Konzentrationsgleichgewicht zwischen den Luft- und Wasser gemäß dem Henry-Gesetz (Gleichung (2.21)) kann nur für einen kleinen Zeitraum angenommen werden. Mit dem breitbandigen 325/50 nm-Filter wurde sowohl als erstes gemessen und die luftseitige Konzentrationsänderung in diesem Zeitraum als  $\leq 3.6\%$  abgeschätzt, weiterhin ist die gemessene Fluoreszenzintensitäten mit diesem Filter am höchsten. Die Auswertung dieser Daten ist deshalb am zuverlässigsten.

Die Fluoreszenzintensität des Anisols in der Luft lässt sich ebenfalls aus den Vertikalprofilen in Abb. 4.5 extrahieren. Dazu wird luftseitig eine Vertikalposition bestimmt, die möglichst nahe an der Wasseroberfläche liegt, aber nicht von den in Abschnitt 4.3 besprochenen Reflexionen am Meniskus zwischen Wasseroberfläche und Glasrohr beeinflusst wird. Durch die relativ geringen Fluoreszenzintensitäten ist das Rauschen der Kamera in den Fluoreszenzintensitätsspektren immer noch bemerkbar. Deswegen wird über insgesamt 10 Profile an den Vertikalpositionen von 700 px bis 709 px gemittelt, um ein zuverlässiges Spektrum zu erhalten. Das ermittelte Fluoreszenzintensitätsspektrum, dass sich nach einer Abschätzung analog zu Gleichung (4.5) etwa

$$z_a = 2 \cdot 0.049 \cdot 80 \,\mathrm{mm} = 7.8 \,\mathrm{mm} \tag{4.8}$$

über der Wasseroberfläche befindet, ist nach Korrektur auf die Laserintensität zusammen mit der wasserseitigen Fluoreszenzintensität in Abb. 4.10a abgebildet. Wegen des erheblichen Größenunterschieds wurde eine logarithmische Darstellung gewählt. Wie erwartet, ist die wasserseitige Fluoreszenzintensität durch die höhere Anisolkonzentration im Wasser deutlich stärker. Die Konzentration im Wasser ist wegen dem thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen im Zylinder und dem Henry-Gesetz in Gleichung (2.22) etwa 72-fach höher. Das Verhältnis der beidseitigen Fluoreszenzintensitäten, dargestellt in Abb. 4.10b, zeigt im Wellenlängenbereich von 255 nm bis 275 nm allerdings einen etwa 300-fachen Unterschied. Diese Diskrepanz kann durch die Quencheffekte des Sauerstoffs erklärt werden. Wie in der Stern-Volmer-Relation aus Gleichung (2.35) festgehalten, ist die Quenchrate  $k_q$  direkt proportional zur Stoffmengenkonzentration  $c_q$  des Quenchers. Der Stern-Volmer-Koeffizient für Anisol in



Abbildung 4.10.: Filter 325/50 nm: (a) Ermitteltes Fluoreszenzintensitätsspektrum von Anisol auf Wasser- und Luftseite; (b) Daraus berechnetes Verhältnis der Fluoreszenzintensität, Bereiche geringer Fluoreszenzintensität transparent dargestellt

einem  $N_2/O_2$ -Gemisch bei Atmosphärendruck, das sehr ähnlich zu Luft ist, wurde in (Faust, Dreier und Schulz 2013) bestimmt und in Abb. 3.2 ist der entsprechende Graph dargestellt. Bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffanteil ähnlich zu Luft ist die Fluoreszenz von Anisol um das 33-fache unterdrückt. Sauerstoff hat eine Löslichkeit in Wasser von  $\alpha_{O_2} = 0.032$ (Sander 2023). Nach dem Henry-Gesetz (Gleichung (2.22)) ist die Sauerstoffkonzentration im Wasser etwa 32-fach kleiner als in der Luft. Die geringere Konzentration im Wasser sorgt dafür, dass dort die Fluoreszenz nicht so stark durch Quenchen unterdrückt wird.

### 4.5. Verwendung von Kamera-Bandpassfiltern

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass sich die Fluoreszenzintensität mit einem breiten Filter and der Kamera am besten aufnehmen lässt, da so die meisten Fluoreszenzphotonen den Filter passieren können und hohe Kontraste im Bild erreicht werden. Allerdings kann es bei Messungen auch dazu kommen, dass es Störquellen gibt, die durch Verwenden eines selektiveren Filters ausgeblendet werden müssen, um nicht von der Kamera aufgenommen zu werden. Beispiele für solche Störquellen sind Lichtquellen, die oft an der Wasseroberfläche reflektiert oder gebrochen werden, oder die Fluoreszenz anderer Stoffe, deren Emissionsspektrum aber in einem anderen Wellenlängenbereich als dem von Anisol liegt. So ist zum Beispiel die in diesem Versuch verwendete Kamera in einem sehr breiten Wellenlängenbereich empfindlich (vgl. Abb. 3.9), was das Verwenden eines Filters hier notwendig macht, um das Licht des Lasers nicht aufzunehmen. Da an einem Wind-Wellen-Kanal wie dem Aeolotron oft mehrere Messungen mit einer Vielzahl von Instrumenten gleichzeitig ausgeführt werden, lassen sich solche Störquellen nicht immer entfernen und das Störsignal muss vor dem Sensor herausgefiltert werden. Das kann das Verwenden eines selektiveren Filters notwendig machen.

Aus diesem Grund wurde die Fluoreszenzintensität von Anisol unter der Verwendung verschiedener selektiver Filter gemessen. Die zur Verfügung stehenden Filter sind Bandpassfilter bei den Wellenlängen 290 nm, 300 nm, 310 nm, 330 nm, 340 nm und 350 nm mit einer Breite von je 10 nm. Die Transmissivitäten sind in Abb. 3.10 in Abschnitt 3.3.2 gemessen worden. In Abb. 4.11a sind die aus den Bilddaten ermittelten Fluoreszenzintensitätsspektren der Filter dargestellt. Sie wurden analog zu dem in Abschnitt 4.2 und Abschnitt 4.3 gezeigten Spektrum des 325/50 nm-Filters aufgearbeitet. Den gemessenen Spektren in Abb. 4.11a ist zu entnehmen, dass sie in den Bereichen hoher Fluoreszenzintensität einen ähnlichen Verlauf zum Spektrum des breiten 325/50 nm-Filters aufweisen. Sie sind also grundsätzlich zur Aufnahme von der Fluoreszenz von Anisol geeignet.

Um die Fluoreszenzintensitäten bei der Verwendung der verschiedenen Filter besser vergleichen zu können, wird aus den Spektren je ein Datenpunkt bei 266 nm herausgenommen und in Abb. 4.11b gegen die mittlere Wellenlänge des Bandpassfilters aufgezeichnet. Die Wellenlänge 266 nm ist dahingehend interessant, dass sie einerseits mittig im Bereich der erhöhten Fluoreszenzintensität von Anisol liegt und andererseits durch einen Nd:YAG-Laser mithilfe von Frequenzverdopplung relativ einfach und mit hoher Intensität erzeugt werden kann. Zur Veranschaulichung des Verlaufs wurde ein Polynomzug durch die Datenpunkte gelegt. Es lässt sich erkennen, dass mit dem 300/10 nm-Filter die höchsten Fluoreszenzintensitäten gemessen werden können. Weiterhin eignen sich die Filter bei den Wellenlängen 290 nm und 310 nm und vermutlich 320 nm, der aber für eine Messung nicht zur Verfügung stand. Bei den Filtern mit Wellenlängen über 330 nm ist die Fluoreszenzintensität um mehr als die Hälfte des 300 nm-Filters abgefallen und sie sind weniger geeignet. Beim Vergleich des Po-



Abbildung 4.11.: (a) Ermittelte Fluoreszenzintensitätsspektren von Anisol in Wasser unter Verwendung verschiedener Bandpassfilter an der Kamera; (b) Fluoreszenzintensität der verwendeten schmaleren Filter bei Anregung mit 266 nm.

lynomzugs mit dem wasserseitigen Fluoreszenzspektrum, dass von (Kohler und Getoff 1984) gemessen wurde und in Abb. 3.3a dargestellt ist, fällt auf, dass die hier gemessene Fluoreszenzintensität bei 290 nm bereits abgefallen ist. Im Vergleichsspektrum ist aber gerade dort das Maximum der Fluoreszenz vorausgesagt. Das liegt vermutlich an der Kombination der hier im Messaufbau verwendeten Borofloat33-Scheibe und der Kamera. Die in der Kanalwand verbaute Borofloat33-Scheibe zeigt ein abfallendes Transmissivitätsspektrum ab 300 nm und die Detektionsrate des IMX487 CMOS-Bildsensors nimmt ab dieser Wellenlänge ebenfalls ab.

Beim Betrachten des Transmissivitätsspektrum des breiten 325/50 nm-Filters (Abb. 3.10), ist ein Abfall in der Transmissivität zu geringeren Wellenlängen hin erkennbar. Das ist allerdings der Bereich, in dem die höchste Fluoreszenzintensität erwartet wird. Die Messung der Fluoreszenzintensität kann also verbessert werden, wenn ein Filter verwendet wird, der im Bereich von 290 nm bis 320 nm und eventuell darüber hinaus hohe Transmissivitäten aufweist.

## 5. Testmessungen am Aeolotron

Mithilfe einer Testmessung am Aeolotron soll gezeigt werden, dass Anisol für die Aufnahme von wasserseitigen Konzentrationsprofilen geeignet ist. Dazu wurde in Kapitel 4 bereits festgestellt, dass sich der Wellenlängenbereich von 255 nm bis 275 nm als sehr geeignet für die Fluoreszenzanregung von Anisol in wässriger Lösung eignet, mit einer optimalen Anregungswellenlänge von ca. 269 nm. Da die Wellenlänge 266 nm sehr nahe am Fluoreszenzoptimum liegt und von einem Nd:YAG-Laser mithilfe von Frequenzverdopplung relativ einfach und mit hoher Intensität erzeugt werden kann, wird diese Wellenlänge für die Anregung verwendet. Dazu werden zunächst der leicht modifizierte Messaufbau und die Durchführung erläutert und im Anschluss die aufgenommenen Bilder untersucht.

## 5.1. Experimenteller Aufbau und Durchführung

Die Messungen wurden am Aeolotron durchgeführt, das in Abschnitt 3.2 bereits beschrieben wurde. Der in Abschnitt 3.3 beschriebene Messaufbau wurde dafür leicht modifiziert und ist in Abb. 5.1 skizziert. Der Messzylinder wurde aus dem Kanal entfernt und dieser bis zu einer Höhe von 115 cm mit Wasser gefüllt. Die Laseroptik wurde nicht verändert, sodass der Laser eine Strecke von etwa 40 cm im Luftraum zurücklegt, bevor er auf die Wasseroberfläche trifft. Die Kamera ist höhenverstellbar montiert und um ungehindert der Wellen im Kanal die Fluoreszenz aufnehmen zu können, wurde sie einmal oberhalb und unterhalb der Wasseroberfläche montiert. Von diesen Positionen aus schaut sie jeweils mit einem Winkel von etwa  $10^{\circ}$  auf die Wasseroberfläche.

Um die Eignung zur Aufnahme von Konzentrationsprofilen bei welligen Bedingungen zu untersuchen, herrscht während der Messung eine niedrige Windgeschwindigkeit von etwa  $2.4 \text{ m s}^{-1}$ . Damit sich im ringförmigen Kanal bereits Wellen aufbauen können, wird der Wind vor dem Einlass des Anisols laufen gelassen. Die Messungen wurden für ein sogenanntes Invasionsexperiment durchgeführt (s. Abschnitt 2.1.3), bei dem das Anisol in den Luftraum gegeben wird und der Gasaustausch an der Wasseroberfläche für einen Nettofluss ins Wasser sorgt. Dazu wird ein gesättigtes Anisol-Luftgemisch erzeugt, indem ein Teil der Kanalluft durch eine mit Anisol getränkte Sandpackung geleitet wird. Während des Experiments werden für 5 Minuten je  $20 \text{ L min}^{-1}$  des gesättigten Anisol-Luftgemisches bei laufendem Wind in den geschlossenen Kanal geleitet. Der Kanal hat einen Luftraum von etwa  $25 \text{ m}^3$  und es werden insgesamt 100 L gesättigte Luft eingeleitet, das entspricht einem Sättigungsgrad von etwa 0.4%. Zum Vergleich hatten die Messungen mit dem Messzylinder einen Sättigungsgrad von 1% in Luft und Wasser (vgl. Abschnitt 4.1).

Der Laser wird auf eine Wellenlänge von 266 nm und mittlere Pulsenergie von 3 mJ eingestellt und die Kameraeinstellungen aus den Messungen am Zylinder übernommen. Für die Messung mit dem Wasser im Aeolotron wurde der 325 nm-Filter verwendet, um die Fluoreszenz von hauptsächlich Pyranin, das trotz Filterung des Kanalwassers nicht vollständig entfernbar ist, herauszufiltern. Laser und Kamera wurden ab Einlass des Anisols laufen ge-



Abbildung 5.1.: Schematische Skizze des Messaufbaus beim Invasionsexperiment im Aeolotron. Der Kanal ist mit Wasser gefüllt und Anisol wird in die Luft gegeben. Mit der Kamera kann von außen oberhalb oder unterhalb der Wasseroberfläche beobachtet werden.

lassen, die hier gezeigten Aufnahmen wurden unmittelbar nach Ende der Zugabe von Anisol, also dem Zeitpunkt der höchsten Konzentration in der Luft, aufgenommen. Die Messung mit Blick von unten auf die Wasseroberfläche wurde zuerst durchgeführt und die Kamera anschließend mit Blick von oben montiert. Zwischen den beiden Experimenten wurde das ins Wasser diffundierte Anisol nicht entfernt, sodass bei der luftseitigen Messung bereits eine erhöhte Anisolkonzentration im Wasser herrschte.

## 5.2. Analyse der Bilddaten

Zur qualitativen Beurteilung der Testmessung am Aeolotron werden je 5 unmittelbar nacheinander aufgenommene Bilder aus der wasser- bzw. luftseitigen Perspektive analysiert. Die Bilder wurden zum Zeitpunkt mit der höchsten Anisolkonzentration in der Luft aufgenommen und sind in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 zusammengetragen.

Anhand der in Gleichung (2.33) aufgestellten direkten Proportionalität von Konzentration und Fluoreszenzintensität kann ein direkter Zusammenhang zwischen den beiden Größen hergestellt werden. Eine hellere Region auf dem Bild entspricht somit einer höheren Konzentration von Anisol im betrachteten Bereich. Zusätzlich muss jedoch der exponentielle Abfall der Laserintensität gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung (2.30)) abhängig von der lokalen Konzentration der durchquerten Lösung beachtet werden, um Konzentrationen quantitativ zu bestimmen. Die Fluoreszenzanregung mit dem verwendeten Lasersheet, das in Windrichtung etwa 10 mm und quer zum Wind etwa 1 mm breit ist, ermöglicht allerdings einen flächigen Querschnitt in Windrichtung qualitativ zu untersuchen.

Zunächst werden die wasserseitigen Aufnahmen erläutert. Der Laser trifft auf die Wasser-



Abbildung 5.2.: Wasserseitig aufgenommene Bilderserie (Zeitunterschied je 50 ms) bei Invasionsmessung mit Anisol im Aeolotron, Wind weht im Bild von rechts nach links und Lasersheet ist an Eintrittsstelle etwa 10 mm breit. Durch die hohe Fluoreszenz ist die wasserseitige Grenzschicht deutlich zu erkennen, vertikale Konzentrationsfelder sind ebenfalls beobachtbar. Abmessung des Bildausschnitts je ca. (15 mmx5 mm)



Abbildung 5.3.: Luftseitig aufgenommene Bilderserie (Zeitunterschied je 50 ms) bei Invasionsmessung mit Anisol im Aeolotron, Wind weht im Bild von rechts nach links und Lasersheet ist an Eintrittsstelle etwa 10 mm breit. Die wasserseitige Grenzschicht ist durch die Linie hoher Fluoreszenz zu erkennen. Fluoreszenz des Anisol-Luftgemisches ist im Vergleich stark unterdrückt. Abmessung des Bildausschnitts je ca. (15 mmx45 mm)



Abbildung 5.4.: Vertikales Profil durch die Bildmitte in Abb. 5.2 linkes Bild. Die höchste Fluoreszenzintensität und deswegen auch Konzentration befindet sich in der Massengrenzschicht. Die Wasserseite befindet sich links vom Peak.

oberfläche und dringt aufgrund der relativ geringen Absorbanz mit der verwendeten Wellenlänge (vgl. Abschnitt 4.3) weit in den Wasserkörper ein. Wie in Abschnitt 2.1.3 erläutert, ist für das vertikale Konzentrationsprofil bei einer Invasion mit Löslichkeit  $\alpha > 1$  ein Sprung mit einer wasserseitig um den Faktor  $\alpha$  erhöhten Konzentration und ein anschließender rascher Abfall dieser in der Massengrenzschicht zu erwarten. Die beleuchtete Wasseroberfläche lässt sich also durch die hellste Linie im Bild erkennen. Typische Dicken dieser Massengrenzschicht sind 10 µm bis 350 µm (Kunz und B. Jähne 2018), was auf den Bildern nur etwa 1 px bis 7 px entspricht. Eine detaillierte Auflösung dieser Grenzschicht ist mit der verwendeten Optik also nicht möglich, bietet sich allerdings für weitere Untersuchungen an. Außerdem sind unterhalb der Wasseroberfläche die Konzentrationsverteilungen in dem beleuchteten Querschnitt eindeutig zu erkennen. Selbst mit der verwendeten geringen Bildwiederholrate von 20 Hz in dem etwa 1 cm breiten Lasersheet kann die Entwicklung der Konzentrationsfelder von Bild zu Bild nachverfolgt werden. Es konnten auf anderen Bildern ebenfalls Oberflächenerneuerungsprozesse (Gemmrich 1990) beobachtet werden. Oberhalb der starken Linie, die der Grenzschicht zugeordnet werden kann, reflektiert die wasserseitige Fluoreszenz an der welligen Wasseroberfläche, sodass diese Intensitäten keiner Konzentrationsverteilung entsprechen.

Zur besseren Beurteilung der vertikalen Konzentrationsverteilung wurde durch das erste Bild von links in Abb. 5.2 ein vertikales Profil gelegt, und dieses in Abb. 5.4 dargestellt. Im Profilverlauf ist die hohe Konzentration in der Massengrenzschicht, sowie der rasche Abfall der Konzentration mit zunehmender Wassertiefe (links vom Peak) eindeutig erkennbar. Die Konzentrationsfelder die in Abb. 5.2 zu sehen sind, haben deutlich geringere Intensitäten als die Massengrenzschicht. Bei einer Aufnahme der Wasseroberfläche senkrecht von unten würde der Großteil der Fluoreszenz aus dieser Grenzschicht kommen.

Beim Betrachten der luftseitig aufgenommenen Bilder in Abb. 5.3 ist die beleuchtete Grenzschicht ebenfalls anhand der intensiven Linie zu erkennen. Durch die Betrachtung von schräg oben und die Brechungseffekte des Fluoreszenzlichts an der welligen Wasseroberfläche ist das eintretende Lasersheet mit zunehmender Tiefe auf den Aufnahmen verzerrt. Die wasserseitig beobachteten Konzentrationsfelder sind kurz unter der Wasseroberfläche ebenfalls zu erkennen. Nennenswert ist ebenfalls, dass das Anisol-Luftgemisch selbst am Höhepunkt der Konzentration in der Luft auf den Aufnahmen keine sichtbare Fluoreszenz zeigt. Das verdeutlicht weiterhin, dass zusätzlich zum Konzentrationsunterschied zwischen Wasser und Luft, die luftseitige Fluoreszenz durch den molekularen Sauerstoff stark unterdrückt wird. Bei der Aufnahme der wasserseitigen Fluoreszenz von Anisol zur Konzentrationsbestimmung in Gasaustauschmessungen, stellt die luftseitige Fluoreszenz von Anisol einen vernachlässigbar geringen Störfaktor dar.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Umfang dieser Arbeit wurde die Eignung von Anisol als Tracer für die Messung von Gasaustauschprozessen mithilfe von laserinduzierter Fluoreszenz untersucht. Durch Verwendung eines durchstimmbaren UV-Lasers wurde die Fluoreszenzintensität in wässriger Lösung bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen gemessen, um durch qualitativen Vergleich eine optimale Anregungswellenlänge zu finden. Weiterhin wurde die Intensität der luftseitigen Fluoreszenz bestimmt, wenn sich die Konzentrationen in beiden Phasen im Gleichgewicht befinden (s. Henry-Gesetz Gleichung (2.22)), um die Beeinträchtigung von wasserseitigen Messungen abzuschätzen.

Durch die Messung der Fluoreszenz einer wässrigen Anisollösung mit der Konzentration  $c = 1.4 \times 10^{-3} \,\mathrm{g \, L^{-1}}$  nach Anregung mit einem Laser konnte ein Fluoreszenzintensitätsspektrum vom 220 nm bis 280 nm ermittelt. Die Fluoreszenzintensitäten wurden aus den Bildern einer UV-sensitiven Kamera bestimmt und auf die Laserintensität korrigiert. Anisol zeigt in Wasser in den Bereichen zwischen 255 nm und 275 nm und unterhalb von 230 nm erhöhte Fluoreszenz in der gleichen Größenordnung auf. Durch das ebenfalls bestimmte Absorptionsspektrum konnte gezeigt werden, dass eine Anregung im Bereich von 255 nm bis 275 nm im verwendeten Versuchsaufbau etwa 3-fach effektiver ist, als im Wellenlängenbereich unter 230 nm. Das Optimum der Fluoreszenzanregung wurde bei 269 nm bestimmt, aber die Anregung ist in einem breiten Band um diese Wellenlänge ähnlich gut zu erreichen. Bei der Aufnahme des Spektrums war eine eindeutige Zuordnung der Wellenlängen nicht möglich (s. Abschnitt 4.2), weshalb die bestimmten Wellenlängen einer systematischen Unsicherheit von etwa 0.4 nm unterliegen.

Weiterhin wurden die Auswirkungen der luftseitigen Fluoreszenz auf die Messung von wasserseitigen Fluoreszenzen bei einer Beleuchtung von oberhalb des Wassers abgeschätzt. Dazu wurde im Messzylinder der Konzentrationssprung an der Luft-Wasser-Grenzschicht gemäß Henry-Gesetz (Gleichung (2.22)) im Messzylinder simuliert. Die Fluoreszenz von Anisol wird durch molekularen Sauerstoff stark gequencht (Faust, Dreier und Schulz 2013). Durch Vergleich der luft- und wasserseitigen Fluoreszenzintensitäten wurde gezeigt, dass die Fluoreszenz im Wasser durch die geringere Sauerstoffkonzentration weniger stark unterdrückt wird. Zusammen mit dem Konzentrationsunterschied an der Phasengrenze stellt die luftseitige Fluoreszenz so keine Beeinträchtigung der wasserseitigen Messungen dar.

In den Testmessungen am Aeolotron konnte einerseits gezeigt werden, dass in einem Schnitt mit 1 cm Ausdehnung in Windrichtung bis in 3 cm Tiefe unter der mittleren Wasseroberfläche mit zeitlicher Auflösung von 20 Hz die wasserseitige Messung laserinduzierter Fluoreszenz zur Bestimmung von Konzentrationsfeldern möglich ist. Andererseits konnte eine hohe Fluoreszenzintensität in der wasserseitigen Massengrenzschicht erzeugt werden, die durch den Konzentrationsverlauf an der Grenzschicht bei einem Invasionsexperiment bedingt ist. Weiterhin wurden die Beobachtungen, die zur Unterdrückung der luftseitigen Fluoreszenz im Messzylinder gemacht wurden, bestätigt. Durch die Anregung mit einer nicht-optimalen Wellenlänge wurde gezeigt, dass die Anregung in dem gesamten breiten Wellenlängenbereich von 255 nm bis 275 nm ausreichend gute Fluoreszenzintensitäten für die Messungen zeigen. Das bedeutet ebenfalls, dass die Fluoreszenzanregung mit einer breitbandigeren Lichtquelle, wie z.B. einer LED, möglich ist.

Aus den durchgeführten Messungen lässt sich folgern, dass sich Anisol als ein vielversprechender Tracer für die Messung von Gasaustausch herausstellt. So ist es möglich, bestehende Verfahren zur Aufnahme von vertikalen Konzentrationsprofilen (z.B. Herzog 2010, Friedl 2013) oder flächiger Konzentrationsfelder nahe der Wasseroberfläche (z.B. Papst 2019, Kräuter 2015) für die Messung mit Anisol als Tracer anzupassen. In den dort entwickelten Verfahren werden die Konzentrationen der Tracer indirekt und mit teils komplizierten chemischen Systemen gemessen, die ein sehr kontrolliertes Umfeld brauchen. Die Konzentration von Anisol beim Gasaustausch kann direkt über die Fluoreszenzintensität gemessen werden, sodass es in robusteren Umgebungen und eventuell sogar im Feld eingesetzt werden kann. Durch die jüngste Entwicklung von starken und preisgünstigen LEDs im UV-Bereich mit Wellenlängen um 265 nm kann die flächige Fluoreszenzanregung von Anisol sehr gut ermöglicht werden.

# A. Anhang



Abbildung A.1.: Ermitteltes Fluoreszenzintensitätsspektrum von Anisol in wässriger Lösung mit Normierung auf Laserintensität: (a) 290/10 nm-Filter (b) 300/10 nm-Filter



Abbildung A.2.: Ermitteltes Fluoreszenzintensitätsspektrum von Anisol in wässriger Lösung mit Normierung auf Laserintensität: (a) 310/10 nm-Filter (b) 330/10 nm-Filter



Abbildung A.3.: Ermitteltes Fluoreszenzintensitätsspektrum von Anisol in wässriger Lösung mit Normierung auf Laserintensität: (a) 340/10 nm-Filter (b) 350/10 nm-Filter



Abbildung A.4.: Filter 325/50 nm: Fluoreszenzintensitäten ausgewählter Vertikalprofile in logarithmischer Darstellung mit Vertikalposition für die luftseitige Auswertung (eingezeichnet bei 700px)

## Literatur

- Madakumbura, Gavin D. u. a. (Juli 2021). "Anthropogenic influence on extreme precipitation over global land areas seen in multiple observational datasets". In: *Nature Communications* 12.1. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-021-24262-x.
- Watson, Andrew J. u. a. (Sep. 2020). "Revised estimates of ocean-atmosphere CO2 flux are consistent with ocean carbon inventory". In: *Nature Communications* 11.1. ISSN: 2041-1723. DOI: 10.1038/s41467-020-18203-3.
- Chang, Ping u. a. (Nov. 2020). "Atmosphere–Ocean Interactions". In: Interacting Climates of Ocean Basins. Cambridge University Press, S. 89–119. ISBN: 9781108492706. DOI: 10. 1017/9781108610995.004.
- Krall, Kerstin Ellen u. a. (2022). "Sufficiently Realistic Simulation of Oceanic Conditions for Air-Sea Gas Exchange at the Re-Engineered Heidelberg Aeolotron". In: DOI: 10.5281/ ZENOD0.6770055.
- Mbayachi, Vestince Balidi u.a. (2023). "Laser-Induced Fluorescence in Combustion Research". In: Advanced Diagnostics in Combustion Science. Springer Nature Singapore, S. 223– 243. ISBN: 9789819905461. DOI: 10.1007/978-981-99-0546-1\_7.
- Friedl, Felix (2013). "Investigating the Transfer of Oxygen at the Wavy Air-Water Interface under Wind-Induced Turbulence". Dissertation. Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Heidelberg University. DOI: 10.11588/heidok.00014582.
- Kräuter, Christine (2015). "Visualization of air-water gas exchange". Dissertation. Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Heidelberg University. DOI: 10. 11588/heidok.00018209.
- Kunz, J. und B. Jähne (2018). "Investigating small scale air-sea exchange processes via thermography". In: Front. Mech. Eng. 4, S. 4. DOI: 10.3389/fmech.2018.00004.
- Faust, S., T. Dreier und C. Schulz (2013). "Photo-physical properties of anisole: temperature, pressure, and bath gas composition dependence of fluorescence spectra and lifetimes". In: *Appl. Phys. B* 112, S. 203–213. DOI: 10.1007/s00340-013-5420-7.
- Fick, Adolf (Jan. 1855). "Ueber Diffusion". In: Annalen der Physik 170.1, S. 59–86. ISSN: 1521-3889. DOI: 10.1002/andp.18551700105.
- Behroozi, F und N Podolefsky (2001). "Capillary-gravity waves and the Navier-Stokes equation". In: European Journal of Physics 22.6, S. 587–593. URL: http://stacks.iop.org/ 0143-0807/22/587.
- Roedel, Walter und Thomas Wagner (2017). Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre. ger.
  5. Aufl. SpringerLink : Bücher. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum. ISBN: 978-3-662-54257-6. DOI: 10.1007/978-3-662-54258-3.
- Friman, Sonja I. und Bernd Jähne (2019). "Investigating SO<sub>2</sub> transfer across the air-water interface via LIF". In: *Exp. Fluids* 60, S. 65. DOI: 10.1007/s00348-019-2713-6.
- Sander, Rolf (Okt. 2023). "Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent". In: Atmospheric Chemistry and Physics 23.19, S. 10901–12440. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-23-10901-2023.

- Jähne, B. (1980). "Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten". Dissertation. IUP D-145: Institut für Umweltphysik. DOI: 10.11588/heidok. 00016796. URL: http://d-nb.info/810123614.
- Degreif, K. (2006). "Untersuchungen zum Gasaustausch Entwicklung und Applikation eines zeitlich aufgelösten Massenbilanzverfahrens". Dissertation. Institut für Umweltphysik, Fakultät für Physik und Astronomie, Heidelberg University. DOI: 10.11588/heidok.00006120.
- Kräuter, Christine (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. DOI: 10.11588/heidok.00013010.
- Liss, P. S. und P. G. Slater (1974). "Flux of gases across the air-sea interface". In: *Nature* 247, S. 181–184. DOI: 10.1038/247181a0.
- Lieber, Werner (1965). Leuchtende Kristalle Wissenswertes über Fluoreszenz. Wiesloch: Vetter Verlag.
- Stokes (Dez. 1852). In: Philosophical Transactions of the Royal Society of London 142, S. 463– 562. ISSN: 2053-9223. DOI: 10.1098/rstl.1852.0022.
- Thurber, M. C. u. a. (1998). "Measurements and modeling of acetone laser-induced fluorescence with implications for temperature-imaging diagnostics". In: Appl. Optics 37, S. 4963– 4978. DOI: 10.1364/A0.37.004963.
- Kim, Jong-Uk und Byungyou Hong (2001). "Quantitative vapour-liquid visualization using laser-induced exciplex fluorescence". In: Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 3.5, S. 338. URL: http://stacks.iop.org/1464-4258/3/i=5/a=305.
- Hishida, K. und J. Sakakibara (2000). "Combined planar laser-induced fluorescence-particle image velocimetry technique for velocity and temperature fields". In: *Exp. Fluids* 29, S. 129–140.
- Lozano, A. u. a. (2007). "Imaging of gas flow through a porous medium from a fuel cell bipolar plate by laser-induced fluorescence". In: *Exp. Fluids* 42, S. 301–310. DOI: 10.1007/s00348–006–0241–7.
- Rollins, Andrew W. u. a. (2016). "A laser-induced fluorescence instrument for aircraft measurements of sulfur dioxide in the upper troposphere and lower stratosphere". In: Atmos. Meas. Techn. 9, S. 4601–4613. DOI: 10.5194/amt-9-4601-2016.
- Asher, W. und T. Litchendorf (2009). "Visualizing near-surface concentration fluctuations using laser-induced fluorescence". In: *Exp. Fluids* 46, S. 243–253. DOI: 10.1007/s00348– 008–0554–9.
- Kühn, Pernilla Elisabeth (2022). "Evaluierung von Tracern für schnelle Gasaustauschmessungen im Aeolotron mittels UV-Absorptionsspektroskopie". Bachelor's thesis. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Germany.
- Kohler, Gottfired und Nikola Getoff (1984). "Spectroscopic properties of anisole in mixed polar solvents". In: Journal of Molecular Structure 115, S. 331–334. DOI: 10.1016/0022– 2860(84)80081–2.
- Vesala, Antti (1974). "Thermodynamics of transfer of nonelectrolytes from light to heavy water. I. Linear free energy correlations of free energy of transfer with solubility and heat of melting of a nonelectrolyte". In: Acta Chem. Scand. 28, S. 839–845. URL: http:// actachemscand.dk/pdf/acta\_vol\_28a\_p0839-0845.pdf.

- Krall, Kerstin Ellen (2013). "Laboratory Investigations of Air-Sea Gas Transfer under a Wide Range of Water Surface Conditions". In: DOI: 10.11588/HEIDOK.00014392.
- Beronova, Rada (2022). "Optimierung der Aufnahme hochauflösender SO<sub>2</sub>-Konzentrationsprofile für Gasaustauschmessungen basierend auf LIF". Bachelor's thesis. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Germany.
- Allied Vision (2023). Alvium1800 U-812 UVm Datenblatt. [Online, aufgerufen am 16.12.2023]. URL: https://www.alliedvision.com/fileadmin/pdf/de/Alvium\_1800\_U-812\_UVm\_ Closed-Housing\_CS-Mount\_Standard\_DataSheet\_de.pdf.
- Tang, M. J. u. a. (Mai 2015). "Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: Volume 2. Diffusivities of organic compounds, pressure-normalised mean free paths, and average Knudsen numbers for gas uptake calculations". In: Atmospheric Chemistry and Physics 15.10, S. 5585–5598. ISSN: 1680-7324. DOI: 10.5194/acp-15-5585-2015.
- Gemmrich, Johannes (1990). "Oberflächenerneuerung unter natürlichen Bedingungen". Diplomarbeit. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Germany. URL: http://oceanrep. geomar.de/id/eprint/35612.
- Herzog, Alexandra (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, Heidelberg University. DOI: 10.11588/heidok.00011220.
- Papst, Maximilian (2019). "Development of a method for quantitative imaging of air-water gas exchange". Master's thesis. Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Germany. DOI: 10.11588/heidok.00027271.

# Erklärung

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

Heidelberg, den 25.12.2023,

J. Laille

Johann Michael Lache