
Absorptionsspektroskopie zur isotopenaufgelösten in situ Bestimmung von Wasserdampf in Eiswolken

Dissertation

Dipl. Phys. Benjamin Kühnreich

Fachbereich: Reaktive Strömungen und Messtechnik

Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Absorptionsspektroskopie zur isotopenaufgelösten in situ Bestimmung von Wasserdampf in Eiswolken

Am Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl. Phys. Benjamin Kühnreich

aus Heppenheim

Berichterstatter:

Prof. Dr. Volker Ebert

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. Andreas Dreizler

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Walther

Tag der Einreichung:

01. Dezember 2015

Tag der mündlichen Prüfung:

16. Februar 2016

Darmstadt 2016

D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-54893

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/5489>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung-Keine kommerzielle Nutzung-Keine Bearbeitung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



Gott sei Dank,
daß die Menschen noch nicht fliegen können
und den Himmel ebenso verschmutzen wie die Erde.

Henry David Thoreau
(1817 - 1862),

Kurzzusammenfassung

Zur Verbesserung aktueller Klimamodelle ist die experimentelle Untersuchung von diffusionslimitierter Wolkenbildung in übersättigten Cirrus-Wolken notwendig. Einen möglichen Ansatz zum Nachweis der Diffusionslimitierung stellt die Beprobung verschiedener Wasserisotope (in dieser Arbeit H_2^{18}O und HDO) als Tracer dar, da die Isotope sich in ihren Diffusionskonstanten unterscheiden. Somit kann im Falle einer Diffusionslimitierung eine Abweichung von der Gleichgewichtsfractionierung der Isotope beobachtet werden.

Für die in situ Untersuchung der Isotopenfraktionierung während der Wolkenbildung eignet sich besonders die *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy* (TDLAS), da sie eine hohe Zeitauflösung zur Untersuchung dieser transienten Prozesse (im Gegensatz bspw. zur konventionellen IRMS) bietet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das TDLAS-basiertes Spektrometer IsoPicT zur simultanen Detektion der Wasserisotope H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO entwickelt. Da eine systematische Untersuchung von Wolkenbildung in der freien Atmosphäre nur schwer möglich ist, wurde die Wolkenbildung an der *AIDA-Wolkenkammer* untersucht, welche die atmosphärischen Bedingungen troposphärischer Cirrus-Wolken reproduzierbar simuliert.

Für das IsoPicT-Spektrometer konnten Nachweisgrenzen von 2,6 ppb für H_2^{16}O , 12 ppt für H_2^{18}O und 1,4 ppb für HDO mit einer Zeitauflösung von 1 s mittels einer White-Zelle innerhalb der *AIDA-Wolkenkammer* (227 m Absorptionslänge) erreicht werden. Zur Reduktion der Messunsicherheiten wurden die Linienstärken der verwendeten Isotopenlinien experimentell bestimmt und die Unsicherheiten der tabellierten Daten (HITRAN) von bis zu 10 % auf 1,5 % für H_2^{18}O und 3,2 % für HDO reduziert. Die Gesamtunsicherheit der von IsoPicT gemessenen Konzentrationswerte beträgt somit nur 2,1 % für H_2^{18}O , 3,5 % für HDO und 3,8 % für H_2^{16}O . Dies führt zu einer kombinierten Unsicherheit von 4,3 % für das $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis und 5,2 % für das $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis. Bei der Validierung des IsoPicT-Spektrometers gegen die PTB-validierten Instrumente HAI und SEALDH-II wurde für die H_2^{16}O -Kanäle eine maximale Abweichung der Konzentration von 3 % und ein Offset-Unterschied von maximal 300 ppb festgestellt. Die H_2^{18}O -Konzentrations- und Isotopenverhältnis-Messungen wurden über einen Vergleich mit dem isotopenselektiven *SIRI*-Instrument mit einer Abweichung von 1 % verifiziert, welches selbst gegen einen Transferstandard für Isotope kalibriert ist.

Bei Messungen an der *AIDA-Wolkenkammer* wurde gezeigt, dass IsoPicT mit einer Präzision von 0,25 % für H_2^{18}O bzw. 2,4 % für HDO in der Lage ist eine Diffusionslimitierung während der Wolkenformation aufzulösen. Bei Experimenten mit eisfreien *AIDA*-Wänden konnte die Isotopenfraktionierung für H_2^{18}O und HDO nach dem Gleichgewichtsfractionierungsmodell nachgewiesen werden. Nachfolgend konnte gezeigt werden, dass, entgegen den Erwartungen, die Wände der *AIDA-Wolkenkammer*, besonders im vereisten Zustand und bei Temperaturen bis 190 K, einen erheblichen Einfluss auf das Isotopengleichgewicht ausüben. Daher ist eine Erweiterung der Fraktionierungsmodelle zur Berücksichtigung des Wandinflusses auf das Isotopenverhältnis während der Eiswolkenbildung in der *AIDA* nötig. Die mittels IsoPicT gewonnenen Daten bieten dafür eine sehr gute Grundlage.



Abstract

To improve state-of-the-art climate models a detailed understanding of the diffusion limited cloud formation at supersaturation in high altitude cirrus clouds is necessary. One promising approach to investigate diffusion-limited models is probing the water isotope ratio (in this work H_2^{18}O und HDO) during cloud formation, since water isotopes differ in their diffusion constants. If a diffusion limitation exists, this will be evident in a change in the isotope equilibrium fractionation.

In this work, the difficulties of detecting isotope ratio changes of water vapor during cloud formation are addressed by developing a new isotope selective spectrometer (*IsoPicT*). With high temporal resolution and the possibility to measure the isotope ratio in situ, tunable diode laser absorption spectroscopy (*TDLAS*) offers significant advantages compared to the common isotope ratio mass spectrometry (*IRMS*). Since systematic studies of cloud formation are only possible in controlled environments (pressure, temperature, humidity) experiments are performed within the AIDA-cloud chamber. By developing the spectrometer to the specific needs of the AIDA cloud chamber, *IsoPicT* is capable of measuring H_2^{16}O , H_2^{18}O and HDO simultaneously down to a level of 2.6 ppb for H_2^{16}O , 12 ppt for H_2^{18}O and 1.4 ppb for HDO using a White cell (227 m absorption path) within the cloud chamber.

To improve the performance of the instrument, separate line strength measurements for the abundant isotope absorption lines were performed to reduce the uncertainty from up to 10 % (tabulated data in HITRAN) down to 1.5 % for H_2^{18}O and 3.2 % for HDO. The combined concentration uncertainties of the instrument concentration values are 3.8 % for H_2^{16}O , 2.1 % for H_2^{18}O and 3.5 % HDO. The uncertainty of the isotope ratio $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ is 4.3% and 5.2% for the isotope ratio HDO/ H_2^{16}O . As an essential part of this work *IsoPicT* was validated against highly accurate and precise instruments *HAI* and *SEALDH-II* for H_2^{16}O . For the H_2^{18}O isotope ratio measurements were compared to the calibrated instrument *SIRI*. In summary the *IsoPicT* data matches the reference instruments within 3 % and offers therefore an excellent tool to investigate the isotope ratios in clouds during cloud formation.

During cloud forming experiments in the AIDA cloud chamber *IsoPicT* was able to resolve basic isotope fractionation with a precision of 0.25 % for H_2^{18}O and 2.4 % for HDO, which is sufficient for both isotopic species to resolve kinetic effects during isotope fractionation. Contrary to the model predictions, *IsoPicT* identified the walls of the AIDA cloud chamber as a significant influence on the trend of the isotopic fractionation. In particular ice covered walls were identified as a significant influence to the extend of covering even the basic isotope fractionation. The wall influence was verified down to 190 K and also for super saturation exceeding 190 % of the relative humidity. Using the data generated by *IsoPicT* development of a more detailed isotopic model for AIDA cloud chamber experiments should be the next step while the spectrometer should be used for additional experiments to investigate the cirrus cloud formation.



Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Abstract.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Nomenklatur	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Aufbau der Atmosphäre und Wolkenbildung	7
2.2 Isotopie von Wasser	13
2.3 Absorptionsspektroskopie.....	18
3 Die AIDA-Wolkenkammer	27
3.1 Aufbau der AIDA und Instrumentierung	27
3.2 Wolkengenerierung.....	29
3.3 Übersättigte Wolken.....	30
3.4 Zwischenfazit	32
4 Entwicklung eines isotopenselektiven Spektrometers.....	33
4.1 Linienselektion und Lasercharakterisierung.....	33
4.2 Optische Messobjektschnittstellen	42
4.3 Datenerfassung	49
4.4 Unsicherheitsbetrachtung.....	50
4.5 Gesamtkonzept für IsoPicT.....	53
5 Isotopenlinienstärkenbestimmung	55
5.1 Datengüte in HITRAN	56
5.2 Durchführung der Experimente und Datenanalyse	57
5.3 Liniendatenbestimmung.....	61
5.4 Zusammenfassung der Linienstärkenmessung	71
6 IsoPicT Charakterisierung.....	73
6.1 IsoPicT an der AIDA-Wolkenkammer: Ein Überblick.....	73
6.2 Spektreninterpretation und Auswertungsalgorithmus.....	73
6.3 Instrumentenperformance und Dynamikanalyse.....	83
6.4 Instrumentenstabilität	86
6.5 IsoPicT-Kenndaten	90

7	Validierung der IsoPicT Absolutgenauigkeit.....	91
7.1	Wertigkeit von Hygrometer-Kalibrationen	91
7.2	Hauptisotopen-Validierung.....	93
7.3	Neben-Isotopenvalidierung.....	106
7.4	Ergebnisse der Instrumentenvalidierung.....	112
8	Nachweis von Isotopenfraktionierung in dynamischer Wolkenbildung.....	113
8.1	Isotopenverhältnis für konstanten Druck und Temperatur	114
8.2	Isotopenfraktionierung.....	115
8.3	H ₂ ¹⁸ O–Fraktionierung.....	119
8.4	Einfluss eisbedeckter Wände auf die Fraktionierung	122
8.5	HDO-Fraktionierung.....	123
8.6	Aerosol Einfluss.....	126
8.7	Diskussion der Ergebnisse und Einfluss der AIDA	127
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	129
	Literaturverzeichnis.....	134
	Abbildungsverzeichnis.....	150
	Tabellenverzeichnis.....	154
	Danksagung	156

Nomenklatur

Abkürzung	Bedeutung
AIDA	Aerosol Interaction and dynamics in Atmosphere
APeT	AIDA-PCI-extractive TDL
APicT	AIDA-PCI-in cloud TDL
ATD	Arizona Test Dust
CF-Flansch	ConFlat-Flansch
CRDS	Cavity Ringdown Spectroscopy
DAQ	Data Aquisition
DAS	Direct Absorption Spectroscopy
DFB-Laser	Distributed Feedback Laser
EMRP	European Meterology Resarch Project
EUMETRISPEC	Projektname für <i>“European spectroscopy infrastructure enabling traceable measurements of spectral line data under well controlled conditions”</i>
FSR	Free Spectral Range
FTIR	Fouriertransform Infrared
GESIA	Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques
GISP	Greenland Ice Sheet Precipitation
GS22 GS48 GS50	Grenoble Standard Nr. 22, 48, 50
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
HAI	Hygrometer for Atmospheric Investigations
HITRAN	high-resolution transmission molecular absorption database
IAEA	International Atom and Energie Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IRMS	Isotoperatio mass spectroscopy
ISOCLOUD	Isotopic Water in clouds
IsoPicT	Isotope selective PTB in cloud TDL
KF	Kleinflansch
KIT	Karlsruhe Institute of Technologie
LASER	Light Amplifying by Stimulated Emission of radiation
LD	Laser diode
MIR	Midinfrared
NIR	Nearinfrared
OAP	off axis parabolic mirror
OD _e	Optische Dichte, berechnet mit dem Logarithmus zur Basis e
OFCEAS	optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy
PA	parasitäre Absorption
PCVI	paricle counterflow virtual impactor
PD	photo diode
PHG	primary humidity generator
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt

Abkürzung	Bedeutung
SEALDH-II	Selective Extractive Airborne Laser Diode Hygrometer - 2
SIRI	Spectromètre Infrarouge des Rapports Isotopiques
SLAP2	Standard Light Antarctic Precipitation 2
SM / SMF	Single Mode Fiber
SMSR	Side mode supression ratio
SNR	Signal to noise ratio
TDL	Tunable diode laser
TDLAS	Tunable diode laser absorption spectroscopy
THG	transfer humidity generator
VCSEL	Vertikal-Surface-Emitting-Laser
VSMOW	Vienna standard mean ocean water
WMO	world metrology organisation
WMS	Wavelength modulation spektroskopy
ZBLAN	Glasfaser Material, siehe chemische Zeichen und Symbole

Lateinische Zeichen	Bedeutung	Einheit
A	Atomare Masseneinheit	u
a, b, c	Konstanten	-
A_ϕ	Linienfläche	cm^2
c	Konzentration	ppm
\bar{c}	Mittelwert der Konzentration	ppm
D	Diffusionskonstante	cm^2/s
E	Grundzustandsenergie	J, cm^{-1}
E(t)	Zeitabhängige Hintergrundemission	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
F	Fermi-Energie	J, eV
f(E)	Fermi-Dirac-Statistik	-
G	Reaktionsenthalpie	J/mol
g_i	Entartungsfaktor	-
h	Höhe	m
I(ν), $I_0(\nu)$	Spektrale Intensität	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-1})$
k_p	Gleichgewichtskonstante	-
L	Absorptionslänge	m
M	molare Masse	g/mol
m	Masse	kg
n	Teilchenzahl	-
N	Anzahl Neutronen	-
n_0	Brechungsindex	-
N_V	Absorberzahldichte	Molekül/ m^3
p	Partialdruck	hPa
P	Druck	hPa
p_{Eis}	Sättigungsdampfdruck über Eis	Pa

Lateinische Zeichen	Bedeutung	Einheit
Q(T)	Zustandssumme .	-
r	Radius	m
rF	relative Feuchte / Sättigung	-
R _{if}	Matrixübergangselement	-
r _{iso}	Isotope-Gewichtung	-
R _x	Isotopenverhältnis	-
s	Temperaturkoeffizient	-
S(T)	Temperaturabhängige Linienstärke	$\frac{cm^{-1}}{Molekül \cdot cm^{-2}}$
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
Tr	Spektrale Transmission	W/(m ² ·s)
U	Aerosol-Auswaschung	L/m ³
v	Geschwindigkeit	m/s
Z	Atomare Ordnungszahl	-

Griechische Zeichen	Bedeutung	Einheit
α	Fraktionierungsfaktor	-
γ	Halbwertsbreite des Linienformprofils	cm ⁻¹
δ	δ-Notation für Isotopenverhältnisse	‰
ε	Isotope Execes	‰
λ	Wellenlänge	nm
μ _i	Chemisches Potential	J/mol
ν	Wellenzahl	cm ⁻¹
ν _i	Stoffmenge	mol
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Standardabweichung	ppm
σ(ν)	Absorptionsquerschnitt	m ²
τ	Zeitkonstante	1/s
φ(ν)	Linienformfunktion	cm ⁻¹
ω	Oberflächenspannung	N/m

Naturkonstanten	Bedeutung	Größe
c	Vakuum Lichtgeschwindigkeit	299792458 m/s
ε ₀	elektrische Feldkonstante	$8,854 \times 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m}$
g	Erdbeschleunigung	9.81 m/s
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$
k _B	Boltzmann Konstante	$1,380 \times 10^{-23} J/K$
R	Universelle Gaskonstante	$8,3144 \frac{J}{mol \cdot K}$
S ₀	Solare Einstrahlung	342 W/m ²



Chemische Symbole	Bezeichnung
$\text{CO}_2^{13}\text{CO}_2^{17}\text{OCO}$	Isotope des Kohlenstoffdioxid
N_2	Stickstoff
H_2O	häufigstes Wasser Isotop
$\text{HDO}, \text{H}_2^{18}\text{O}, \text{D}_2\text{O}$	seltene Isotope von Wasser
NO_x	Stickoxide
CH_4	Methan
SA	Schwefelsäure
HNO_3	Salpetersäure
ZnSe	Zinkselenid
ZBLAN	ZrF ₄ -BaF ₂ -LaF ₃ -AlF ₃ -NaF - Fluorid-Glasfasermaterial
ZrF ₄	Zirconium(IV)-fluorid

Index	Bedeutung
i, f, m	Laufvariable
tot	total
Ref	Referenz
kin	Kinetisch
GG	Gleichgewicht
g	gasförmig
k	kondensiert
nat	natürlich
d	Doppler-



1 Einleitung

Die Wissenschaftler des *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) entwickeln heutzutage immer detaillierte Vorhersagen, um den Einfluss des Menschen auf die globale Erwärmung abschätzen zu können [1], [2]. Dabei sind Umfang und Ursachen des anthropogenen Anteils an der Klimaveränderung Gegenstand der aktuellen Forschung [3], [4]. In den letzten Jahren sind große Fortschritte in der Berechnung und Erforschung der Auswirkungen des Ausstoßes an klassischen Treibhausgasen, wie Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Methan (CH_4), erzielt worden [5]–[8]. Ein Beleg für den positiven Einfluss ist die Stabilisierung der Ozonschicht der Erde. Laut aktuellen Studien ist der Anteil an Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) seit dem Jahre 2000 rückläufig und das Ozonloch wird sich bis zum Jahre 2070 geschlossen haben [9].

Neben den klassischen Treibhausgasen und dem FCKW-Ausstoß gibt es aber noch andere menschengemachte Faktoren, die zur Erderwärmung beitragen. Denn auch Wasserdampf ist ein Treibhausgas. Genau wie CO_2 wirkt Wasserdampf in der Atmosphäre als Absorber für infrarotes Licht und verhindert so die Abstrahlung von Wärme [10]–[12]. Durch die Erhöhung der mittleren Temperatur der Erde kann die Atmosphäre auch deutlich mehr Wasserdampf tragen, was dann wiederum die Erwärmung weiter verstärkt. In kondensierter Form, z. B. als Wolke oder als Schnee, beeinflusst Wasser außerdem die Albedo der Erde [6], [10], [13]. Gerade die eisbedeckten Polkappen und Eiswolken reflektieren viel Sonnenlicht und reduzieren so die Aufheizung der Erde. Das Schmelzen der Polkappen senkt dabei die Erdalbedo und trägt so ebenfalls zur Erwärmung der Erde bei. Die Wolkenbildung hat in Wechselwirkung mit einem verstärkten Aerosolausstoß durch den Menschen nach aktueller Forschung einen kühlenden Effekt auf die Erde [14]–[16].

Die Modellbildung und die mikrophysikalische Untersuchung von Wolkenbildungsprozessen bilden dabei eine wichtige Basis für aktuelle Klima- und Wettermodelle, die zur Vorhersage des Klimawandels genutzt werden [6], [13], [17]. Dabei sind die Modelle zur Abbildung der Atmosphärenphysik auf Messdaten angewiesen, die den Wasser- und Aerosolgehalt in verschiedenen Höhen der Atmosphäre bestimmen. Mit der Sammlung und Generierung dieser Messdaten beschäftigten sich verschiedene Arbeitsgruppen mit den unterschiedlichsten Messmethoden, die grob in drei Klassen zu unterteilen sind. Zum einen sind dies satellitengestützte Messsysteme, die große Bereiche der Atmosphäre beproben können [13], [18]. Zum anderen existieren bodengestützte Netzwerke aus Wetterstationen und Sensor-Netzwerke, die nur lokalen Messdaten liefern können. Den dritten Standfuß bilden flugzeug- und ballongestützte Instrumente, deren Daten wertvolle Informationen über das vertikale Profil der Wasserverteilung in der Atmosphäre oder die Wasserdampfkonzentration in Wolken liefern [19]–[21].

In den letzten Jahren wurden gerade durch die Fortschritte in der Hygrometrie in Bezug auf Geschwindigkeit und Auflösung der flugzeuggestützten Instrumente neue Informationen über die Wasserdampfkonzentration in Eiswolken der oberen Troposphäre gesammelt. Diese Daten zeigen eine teilweise erstaunlich hohe Übersättigung trotz der Anwesenheit von Kondensationskeimen [22]–[25]. Da die Messung der hohen Übersättigung keinen Einzelfall darstellt, sind

mögliche Ursachen in der wissenschaftlichen Gemeinschaft intensiv diskutiert worden [26]–[29].

Neben Begründungen, wie der mangelnden Absolutgenauigkeit der eingesetzten Hygrometer, wurden auch mikrophysikalische Ursachen diskutiert. Eine sehr wahrscheinliche mikrophysika-

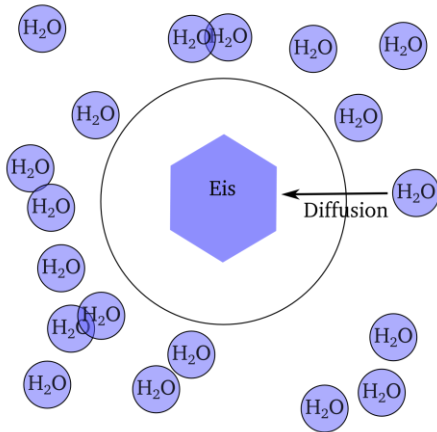


Abbildung 1.1: Diffusionslimitierung bei Wolkenbildung

lische Ursache betrifft die Kondensation aus der Gas- in die Eisphase [30]–[34]. Die niedrigen Temperaturen (um die 200 K) in der oberen Troposphäre begünstigen eine schnelle Kondensation. Diese schnelle Kondensation kann dabei zu einer lokalen Abreicherung der Atmosphäre um die Eiskristalle führen (vergl. Abbildung 1.1). Als Folge reduziert sich das Eiskristallwachstum dramatisch, da keine neuen Wassermoleküle zur Anlagerung zur Verfügung stehen. Damit ist die Kondensationsgeschwindigkeit von der Diffusion neuer Wassermoleküle an die Kristalloberfläche abhängig. Diese diffusionslimitierte reduzierte Kondensation führt so wiederum zu einer Übersättigung der Gasphase.

Um die Theorie eines diffusionslimitierten Eiswachstums in troposphärischen Eiswolken experimentell zu bestätigen, muss man zwei Fragen beantworten: Welcher physikalische Prozess kann genutzt werden, um die Diffusionslimitierung nachzuweisen, und mit welcher Messtechnik kann man diesen physikalischen Prozess quantifizieren?

Die Beantwortung der ersten Frage benötigt einen physikalischen Prozess, der sensitiv ist für kinetische Diffusionseffekte. Der Phasenübergang von Wasserdampf nach Eis kann als Transportprozess aufgefasst werden, welcher in der Regel mit Tracern untersucht wird, die diesen nicht stören. Daher wäre ein diffusionsabhängiger Tracer geeignet, um kinetisch limitierte Wolkenbildung zu untersuchen. Die Anwendungen von Isotopentracern ist ein vielversprechender Ansatz. Sie werden neben der Untersuchung von Kristallwachstum und Phasenwechsel auch bei der Radiokarbondatierung [35]–[37] oder der Markierung von Gewässerquellen benutzt [38], [39]. In der Geologie oder zur Untersuchung von pflanzlicher Transpiration [40] werden verschiedene Isotope als Tracer. Besonders der Einsatz von Isotopentracer zur Untersuchung von Transpiration, bei der auch ein Phasenwechsel stattfindet, ist ein vielversprechender Ansatz, zur Verständnis der Übersättigung in Eiswolken.

Die Verwendung unterschiedlicher Isotope desselben Moleküls macht diese zu einem idealen Tracer. Die Isotope sind in der Natur in sehr unterschiedlichen Mengen vorhanden, sie gehen die gleichen chemischen Reaktionen ein, aber sie unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander. Für die Untersuchung der Kondensation in Eiswolken ist besonders die isotopenabhängige Kondensation interessant. Vereinfacht ausgedrückt haben schwere Isotope eines Moleküls eine größere Präferenz, in die kondensierte Phase zu wechseln als die leichteren Isotope. Im Falle von Wasser bedeutet das, dass die Isotope H_2^{18}O und HDO gegenüber dem häufigsten Isotop H_2^{16}O bevorzugt kondensieren [41]–[43]. Beide Isotope sind interessant

zu untersuchen. H_2^{18}O ist das häufigste der seltenen Isotope, und HDO zeigt die größte Präferenz zu kondensieren. Die Stärke dieser Präferenz ist nicht nur temperatur-, sondern auch diffusionsabhängig. Das bedeutet, mit der Untersuchung der Isotopenverteilung von Wasserdampf während der Entstehung von Eiswolken ließe sich eine diffusionslimitierte Wolkenbildung nachweisen und so das Modell zur Erklärung der gemessenen Übersättigung in Eiswolken bekräftigen.

Jedoch ist der Nachweis einer Isotopenfraktionierung in Eiswolken sehr schwierig. Schon die reine Wasserdampfmesung in atmosphärischen Höhen von über 8 km ist technisch sehr anspruchsvoll. Wie eingangs erläutert, werden diese Messungen zumeist mit flugzeuggestützten Instrumenten durchgeführt, die hohe Anforderungen an die Stabilität und Robustheit des Hygrometers setzen. Hinzu kommen geringe Wasserkonzentrationen von wenigen ppm, die mit einem ausreichenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis detektiert werden müssen. Will man zudem die Wolkenbildung isotopenabhängig auflösen, muss man zusätzlich die seltenen Isotope, wie H_2^{18}O und HDO, die um einen Faktor 500 bis 3000 seltener sind als H_2^{16}O , nachweisen können. Außerdem ist es wichtig, direkt die Gasphase zu beproben, da sonst die Gefahr besteht, das Phasengleichgewicht zwischen Dampf und Eisphase zu stören. Zusammenfassend stellt das Vorhaben, Wolkenbildung isotopenabhängig aufzulösen, eine enorme Herausforderung dar.

Für eine systematische Untersuchung der isotopenaufgelösten Wolkenbildung müssen die Randbedingungen, unter denen diese stattfinden, reproduzierbar sein. Dies betrifft nicht nur Druck und Temperatur, sondern auch Anzahl und Art der Kondensationskeime sowie relative Feuchte der Atmosphäre. All dies ist in der freien Atmosphäre nicht gegeben. Hier wäre man den aktuellen atmosphärischen Bedingungen ausgeliefert. Eine einzigartige Möglichkeit, Wolkenbildung zu untersuchen, bietet die *Aerosol Interaction and Dynamics in Atmosphere* – Wolkenkammer (AIDA) in Karlsruhe [44]. Die AIDA-Wolkenkammer besteht aus einem 84 m³ großen Druckbehälter, in dem alle wolkenrelevanten atmosphärische Bedingungen nachgebildet und manipuliert werden [45]. Über adiabatische Expansionen kann sogar das konvektive Aufsteigen von feuchten Luftmassen nachgebildet und durch Zugabe verschiedener Aerosole die Sättigung während der Wolkenbildung beeinflusst werden [46]–[49]. Damit bietet die AIDA ideale Voraussetzungen, um die Eiswolkenbildung isotopenabhängig zu untersuchen.

Die Wahl der geeigneten Messmethode ist für die Lösung der messtechnischen Aufgabe ein wichtiger Schritt, da man nicht immer auf bestehende Hygrometertechniken zurückgreifen kann. Viele der Hygrometer, z. B. Taupunktspiegel- oder Lyman- α -Hygrometer, sind nicht isotopensensitiv. Auf der anderen Seite werden für die isotopenabhängige Untersuchung häufig Massenspektrometer verwendet. Die Isotopenverhältnis-Massenspektroskopie (engl. Isotope ratio mass spectrometry – IRMS) liefert dabei hochgenaue Isotopenverhältnisse mit einer zeitlichen Auflösung in der Größenordnung von Minuten [50]–[53]. Trotz des Auflösungs Vorteils besitzt die IRMS für die Anwendung in Eiswolken eine Reihe von Nachteilen. Neben der Zeitauflösung ist ein weiterer Nachteil dieser Instrumente, dass sie ausschließlich massenselektiv sind und so zwischen Molekülen gleicher Masse in der Regel nicht unterscheiden können. Außerdem ist der Nachweis von sehr leichten Isotopen aufgrund der geringen Masse, relativ komplex. Für die Untersuchung der Gasphase in Eiswolken ist ein weiterer Nachteil, dass diese Instrumente nur extraktiv und mit Probenaufbereitung arbeiten. Damit ist eine Untersuchung der dynamischen Wolkenbildung ausgeschlossen.

Betrachtet man jedoch aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Isotopen-Gasphasen-Analytik, so kann man eine intensive Entwicklung laserbasierter Isotopen-Spektrometer erkennen. Sie können sehr selektiv und mit hoher zeitlichen Auflösung Isotope über ihre unterschiedlichen spektralen Übergänge unterscheiden. Des Weiteren kompensieren laserbasierte Spektrometer die natürliche Abwesenheit der seltenen Isotope in der Regel mit großen Absorptionslängen resonatorbasierter Spektrometer (Cavity Enhanced Spectroscopy [54], [55] oder Integrated Cavity Output spectrometry [56]). Jedoch ist es auch für diese Instrumente schwierig, nur die Gasphase zu beproben, da sie in der Regel ebenfalls extraktiv arbeiten [57], [58].

Als alternative Messtechnik bietet sich die direkte Absorptionsspektroskopie mittels durchstimmbarer Diodenlaser (*tunable diode laser absorption spectroscopy* - TDLAS) [59]–[61] an. Diese Messtechnik hat sich schon als Hygrometer sowohl in extraktiven als auch in in-situ-Konfigurationen bewährt und ist auch bei großer Partikelbelastung, z. B. durch Eiskristalle, in der Lage, ausschließlich die Gasphase zu beproben [21], [62]–[65]. Ein weiterer Vorteil der TDLAS ist, dass sie grundsätzlich kalibrationsfrei betrieben werden kann und direkt absolute Konzentrationswerte liefert [20], [66], [67]. Damit ist die TDLAS die geeignetste Messmethode für die isotopenaufgelöste Untersuchung von Eiswolken.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines isotopenselektiven TDLAS-Spektrometers zur Untersuchung der HDO- und H_2^{18}O -Fraktionierung in Eiswolken. Dies umfasst den gesamten Instrument-Entwicklungsprozess von der Selektion geeigneter Absorptionslinien über das optische Design des Spektrometers bis zu ausführlichen Tests und Validierungsmessungen. Des Weiteren soll das Instrument modular aufgebaut sein, um einen Einsatz sowohl an der AIDA-Wolkenkammer als auch im Labor zu ermöglichen. Zur Auflösung der Isotopeneffekte der Eiswolkenbildung muss das Spektrometer außerdem einen Gesamtwassergehalt von wenigen ppm messen und Änderungen im Isotopenverhältnis $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ mit einer Auflösung in der Größenordnung von 10^{-4} nachweisen können. Um die Wolkendynamik erfassen zu können, muss das Instrument außerdem eine zeitliche Auflösung im Sekundenbereich ermöglichen.

An diese einleitenden Worte schließt sich nun die Struktur und Gliederung dieser Arbeit an.

- Die Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit werden zunächst zusammengefasst und in Kapitel 2 erläutert. Dies umfasst eine allgemeine Betrachtung des Aufbaus der Atmosphäre und der Wolkenentstehung in der Natur sowie die Prinzipien der Isotopenfraktionierung im Gleichgewichtsfall und im diffusionslimitierten Fall. Außerdem wird kurz auf die Grundlagen der Molekülspektroskopie und der TDLAS zur Konzentrations- und Isotopenverhältnismessung eingegangen.
- In Kapitel 3 wird die AIDA-Wolkenkammer in ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise erläutert. Darüber hinaus werden die Möglichkeiten der AIDA zur Präparation und dem Design von Eiswolkenexperimenten dargelegt.
- Die Konzeption und das Design des Spektrometers werden in Kapitel 4 geschildert. Dies umfasst die Auswahl und den Einsatz der verschiedenen Hardware-Komponenten, die Diskussion der Linienselektion, sowie die Anbindung an die AIDA-Wolkenkammer und den Laboreinsatz des Spektrometers.

-
- Kapitel 5 befasst sich mit der experimentellen Bestimmung und Verifikation der Linienstärken zu den in Kapitel 4 gewählten Absorptionslinien.
 - In Kapitel 6 wird der Einsatz des Spektrometers an der AIDA-Wolkenkammer vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird der Auswertungsalgorithmus vorgestellt und daraus zusammen mit ersten Messungen die Kenndaten des Spektrometers abgeleitet.
 - Nach dem Aufbau und der Charakterisierung des Spektrometers in den vorherigen Kapiteln werden in Kapitel 7 die umfangreichen Validierungsexperimente vorgestellt. Dabei wird die H_2^{16}O -Konzentration gegen einen Transferstandard für Hygrometer validiert und die Isotopenkonzentrationen und Isotopenverhältnisse für H_2^{18}O mit einem kalibrierten Isotopen-Spektrometer verglichen.
 - In Kapitel 8 erfolgt die Vorstellung der Eiswolken-Experimente an der AIDA-Wolkenkammer. Dabei werden die gemessenen Isotopenfraktionierungen für H_2^{18}O und HDO ausführlich diskutiert.
 - Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten gegeben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit benötigt werden erläutert. Dazu werden die Zusammenhänge, Formeln und Funktionsweisen zentraler Vorgänge, Prinzipien und Techniken beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf den für diese Arbeit wissenswerten Grundlagen. Weiterführende und vertiefende Informationen zu den weitreichenden Themen sind in der referenzierten Literatur zu finden.

2.1 Aufbau der Atmosphäre und Wolkenbildung

Um die globale Erwärmung besser beschreiben zu können, ist ein weitreichendes Verständnis der Mechanismen nötig, die den Treibhauseffekt beeinflussen. Nur mit diesem Verständnis ist es möglich, den Umfang des anthropogenen Treibhauseffektes abzuschätzen [12], [68]–[71]. Der Treibhauseffekt der Erde wird dabei im Wesentlichen durch die Abschirmwirkung der Erdatmosphäre auf die thermische Strahlung der Erde erzeugt [72]. Ein großer Anteil dieser Abschirmwirkung wird dabei durch Wolken verursacht. Insbesondere Eiswolken in Höhen um 10 km haben einen großen Einfluss auf die Albedo der Erde [6], [8], [73], [74]. Daraus folgt, dass ein Verständnis des Treibhauseffektes ein umfassendes Verständnis von Wetterphänomenen und Wolkenbildung voraussetzt. Im Folgenden soll daher der Aufbau der Erdatmosphäre, die physikalischen Prozesse der Wolkenbildung sowie der aktuelle Stand der Forschung erläutert werden. Die Inhalte dieses Kapitels basieren im Wesentlichen auf [72] und [75].

2.1.1 Aufbau der Atmosphäre

Der Begriff Atmosphäre setzt sich aus den griechischen Wort *atmós* für Dunst oder Hauch und *sphaira* für Kugel zusammen und bezeichnet die gasförmige Hülle, die die Erde umgibt. In Bodennähe (bis ca. 100 km) besitzt die Erdatmosphäre eine gleichförmige Zusammensetzung mit variierendem Wasseranteil (vergl. Tabelle 2.1). Dabei sind der variierende Wasseranteil und der Energieeintrag durch Sonnenstrahlung, sowie die vertikale Schichtung der Atmosphäre für die Entstehung von Wetterphänomenen verantwortlich.

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der Erdatmosphäre.

Stickstoff	78 % vol.
Sauerstoff	21 % vol.
Argon	0,9 % vol.
CO ₂	0,04 % vol.
Wasserdampf	0-4 % vol.

Abbildung 2.1 zeigt die vertikale Schichtung der Erdatmosphäre. In Bodennähe bis ca. 20 km über der Erdoberfläche befindet sich die Troposphäre. In dieser Schicht finden die meisten Wetterphänomene statt. Bis zu der Grenzschicht zur Stratosphäre, der Tropopause, sinkt die Temperatur mit zunehmender Höhe auf ca. 210 K mit einer Rate von -0,5 bis -1 K/100 m. Oberhalb der Tropopause überwiegt die Heizung durch die solare Strahlung und die mittlere Temperatur steigt wieder. Über der Stratosphäre liegt nur noch die Mesosphäre und von dort ist der Übergang zum freien Weltraum fließend. Die obere Grenze der Erdatmosphäre wird durch die

Kármán-Linie in 100 km Höhe definiert. Diese Höhe wurde von der Fédération Aéronautique Internationale festgelegt und dient im Wesentlichen der Unterscheidung zwischen Luftfahrt und Raumfahrt.

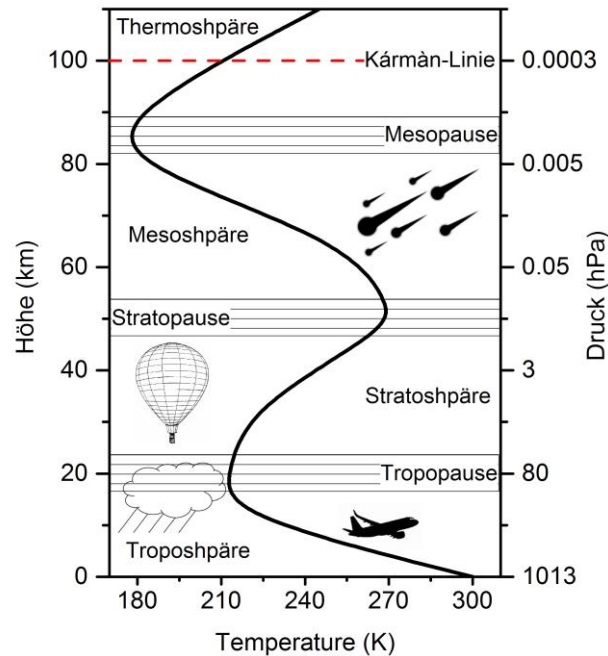


Abbildung 2.1 Stockwerkaufbau der Erdatmosphäre.

In der untersten atmosphären Schicht der Troposphäre spielen sich die meisten wetterrelevanten Prozesse ab. Die Tropopause stellt auf Grund ihres Temperaturgradienten eine natürliche Sperrschicht für Wasser da. Daher ist der Anteil an stratosphärischem Wasser auch Objekt aktueller Studien [19], [25], [31], [54], [76], [77]. (Abbildung nach [72])

Der globale Druck- und Temperaturverlauf in der Atmosphäre kann auf Basis einfacher Überlegungen hergeleitet werden. Zunächst wird die Druckabnahme mit der Höhe durch die barometrische Höhenformel beschrieben. Dabei lassen sich die Änderung von Druck und Dichte in der Atmosphäre in Abhängigkeit von der Höhe durch die hydrostatische Grundgleichung beschreiben. Da die Temperatur im Allgemeinen in der Atmosphäre nicht konstant ist, kann man den Druckverlauf der Troposphäre unter der Annahme einer linearen Temperaturabnahme berechnen. Dabei beschreibt $T(h) = T(h_0) - a \cdot (h - h_0)$ die Temperaturabnahme mit der Höhe. Diese Annahme führt zur barometrischen Höhenformel für einen linearen Temperaturverlauf.

$$(2.1) \quad P(h_1) = P(h_0) \cdot \left(1 - \frac{a \Delta h}{T(h_0)}\right)^{\frac{M \cdot g}{R a}}$$

Eine umfassende Herleitung der Höhenformel, sowie zusätzliche Erläuterungen zum Aufbau des Temperaturprofils oder zur Durchmischung der Erdatmosphäre sind in der Literatur zu finden [72], [75].

2.1.2 Wolkenbildung

Wie schon angedeutet finden die meisten Wetterphänomene in den unteren Atmosphärenschichten statt. Damit sind der für die Wolkenbildung relevante Druck- und Temperaturbereich

im Wesentlichen durch die Bedingungen in der Troposphäre definiert. Der minimale Druck beträgt dort etwa 80 hPa und die niedrigsten Temperaturen liegen bei etwa 190-210 K in der Tropopause. Dabei ist die Bildung von Wolken ein komplexer Prozess, der immer noch nicht umfassend verstanden ist. Bei der Bildung von Wolken führen unterschiedliche Umgebungsbedingungen zu sehr unterschiedlichen Wolkentypen. Typische Parameter, die einen Einfluss auf die Wolkenbildung haben, sind Druck, Temperatur, Luftfeuchte, Konvektion und der Sättigungsdampfdruck von Wasser. Dabei gilt die sehr verallgemeinerte Aussage, dass Wolken immer dann entstehen, wenn die Feuchtigkeit der Luft den Sättigungsdampfdruck dieser überschreitet.

Sättigungsdampfdruck und Phasenübergänge von Wasser

Wasser existiert in den drei bekannten Aggregatzuständen, fest, flüssig und gasförmig, welche sich energetisch unterscheiden. Dabei wird das Gleichgewicht zwischen den Zuständen durch die Thermodynamik beschrieben, während die Kinetik den Übergang zwischen ihnen beschreibt.

Der Druck, der sich in einem evakuierten Gefäß über einer Flüssigkeit oder einem Feststoff durch das Verdampfen eines Teils dieser einstellt, wird als Sättigungsdampfdruck bezeichnet und ist eine Funktion der Temperatur. Um ein Molekül aus der flüssigen in die Gasphase zu bringen, muss Arbeit verrichtet werden. Die Anzahl der Moleküle, die genügend Energie besitzen, diese Arbeit zu verrichten, hängt von der Temperatur ab und wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Daher steigt der Sättigungsdampfdruck mit der Temperatur immer weiter an, bis alle Moleküle die flüssige Phase überwinden können. Es gibt daher nur gewisse Druck- und Temperaturbereiche, in denen beide Phasen (flüssig und gasförmig) koexistieren können. Die Kurve, die den p-T-Verlauf zwischen beiden Phasen trennt, wird als Dampfdruckkurve bezeichnet.

$$(2.2) \quad P_D = b \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Wobei die E die Verdampfungsenergie bezogen auf das Molekül beschreibt und die Größe b zusätzlich von der Temperatur abhängen kann.

Analog zu dem Übergang zwischen flüssig und gasförmig können Moleküle auch zwischen den Aggregatzuständen fest/gasförmig und fest/flüssig wechseln. Letzteres wird durch die Schmelzdruckkurve beschrieben. Diese verläuft im P-T-Diagramm fast senkrecht und daher bei konstanter Temperatur unabhängig vom Druck. Der direkte Übergang von fest zu gasförmig wird durch die Sublimationskurve beschrieben. Nach der *Clausius-Clapeyron-Gleichung* hat die Sublimationskurve immer eine positive Steigung.

Im p-T-Diagramm (Abbildung 2.2) treffen sich alle drei Kurven im Tripelpunkt. Nur an diesem Punkt können alle drei Phasen koexistieren. Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei 0,0075 °C und 6,1 hPa.

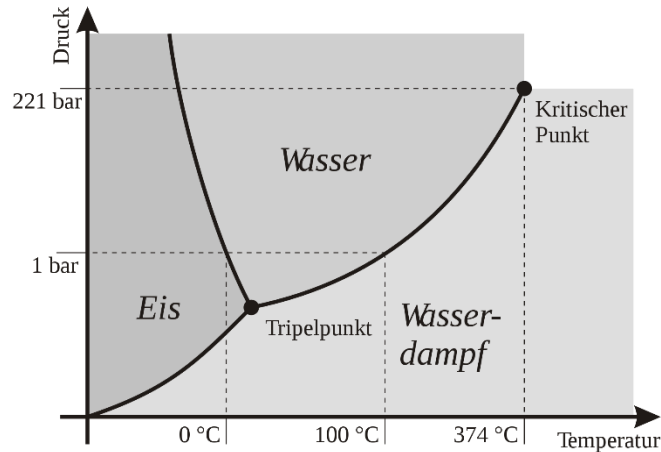


Abbildung 2.2: Phasendiagramm von Wasser.

Die Dampfdruckkurve im p-V-Diagramm von Wasser trennt Flüssigkeit und Dampf voneinander, während die Schmelzkurve eisförmiges und flüssiges Wasser trennt. Im Tripelpunkt von Wasser treffen sich die beiden Kurven mit der Sublimationskurve. (Abbildung aus: <http://resources.jwidmer.de/wikipedia/Phasendiagramme.cdr>)

Für die Wolkenbildung sind besonders die Sublimation und die Kondensation von Wasser interessant. Beide Übergänge werden durch den Sättigungsdampfdruck von Wasser über der Eisphase bzw. der flüssigen Phase bestimmt. Für die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks für beide Phasen gibt es viele verschiedene Modelle bzw. daraus abgeleitete Formeln, die sich jedoch nur geringfügig unterscheiden.

So empfiehlt die World Meteorological Organization (WMO) seit 2012 die Formel nach Goff [78], während die Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Braunschweig die Formel nach Sonntag [79] verwendet, um den Sättigungsdampfdruck über flüssigem Wasser zu berechnen.

Für den Sättigungsdampfdruck über Eis existieren ebenfalls viele verschiedene Formeln [80], [81]. In der wissenschaftlichen Gemeinschaft ist die Gleichung nach Murphy und Koop [82] am gebräuchlichsten und wird auch in dieser Arbeit zur Berechnung des Sättigungsdampfdruckes verwendet:

$$(2.3) \quad \ln(p_{Eis}) = 9,550426 - \frac{5723,265}{T} + 3,53068 \ln(T) - 0,00728332 \cdot T$$

Mit der Temperatur T in Kelvin und dem Sättigungsdampfdruck p_{Eis} in Pa.

Die Luft in der Atmosphäre ist im Allgemeinen nicht mit Wasser gesättigt. Die absolute Feuchte φ bezeichnet daher die Konzentration an Wassermolekülen, die in der Luft gelöst sind. Ihr Zusammenhang zu dem Partialdruck p_w des Wassers ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$(2.4) \quad p_w = n_w k_B T = \frac{\varphi}{m_W} k_B T$$

Dabei ist die Masse $m_w = 2,9 \cdot 10^{-26}$ kg und die Anzahldichte n_w .

Die relative Feuchte ist nun definiert als Partialdruck/Sättigungsdampfdruck. Bei einer relativen Feuchte größer als eins ($p_w > p_D$) spricht man von Übersättigung.

Mechanismen der Wolkenbildung

Die Bildung von Wolken ist die Folge von Kondensation atmosphärischen Wassers zu Tropfen oder Eiskristallen. Voraussetzung dafür ist eine gewisse Mindestübersättigung. Oftmals entsteht diese Übersättigung durch Abkühlung von feuchten Luftmassen bei gleichbleibendem Wassergehalt. Eine grobe Unterteilung unterscheidet zwischen zwei Mechanismen für die Abkühlung. Zum einen die isobare Abkühlung, wie sie zum Beispiel über einer kalten Bodenfläche stattfindet, zum anderen die adiabatische Abkühlung aufsteigender Luftmassen. Letzterer ist der atmosphärisch wichtigere und für diese Arbeit relevantere Prozess.

Die unterschiedlichen Wolkenformen werden im Wesentlichen durch die Aufstiegsmechanismen beeinflusst. Schichtwolken (Stratuswolken) entstehen, wenn sich eine warme Luftmasse über eine kalte schiebt, während Haufenwolken (Cumulus) beim Aufstieg warmer Luftmassen durch Konvektion entstehen. Die WMO unterscheidet im Internationalen Wolkenatlas [83] vier Wolkenfamilien, die in Tabelle 2.2 gelistet sind. Für diese Arbeit sind die Cirrus-Wolken in großen Höhen relevant.

Tabelle 2.2: Wolkenfamilien und Höhen in denen sie vorkommen.

Für nimbo bezieht sich die Angabe auf die Höhe der Wolkentürme, da sie in jeder Höhe vorkommen.

Wolkenfamilie	Polarregion	mittlere Breiten	Tropen
Hohe Wolken (cirro)	3 bis 8 km	5 bis 13 km	6 bis 18 km
Mittelhohe Wolken (alto)	2 bis 4 km	2 bis 7 km	2 bis 8 km
Tiefe Wolken (strato)	0 bis 2 km	0 bis 2 km	0 bis 2 km
Vertikale Wolken (nimbo)	0 bis 3 km	0 bis 3 km	0 bis 3 km

Für die homogene Kondensation hat Thomsen (Lord Kelvin) den Zusammenhang zwischen dem Tropfenradius und der notwendigen Übersättigung hergeleitet [72]. Geht man davon aus, dass der Gleichgewichtsdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche größer ist als über einer ebenen Fläche, wird klar, dass die Entstehung kleiner Tröpfchen eine hohe Übersättigung (relative Feuchte $rF > 1$) benötigt. Lord Kelvin hat die Beziehung zwischen Tröpfchenradius und Übersättigung wie folgt beschrieben:

$$(2.5) \quad r = - \frac{2 \cdot \omega \cdot M}{\rho_{Fl} \cdot R \cdot T \cdot \ln(rF)}$$

Umstellen nach der Sättigung rF liefert:

$$(2.6) \quad rF = \text{Exp} \left(\frac{2 \cdot \omega \cdot M}{\rho_{Fl} \cdot R \cdot T \cdot r} \right)$$

Wobei r den Tröpfchenradius, rF die Sättigung, M die Molmasse, ρ_{Fl} die Dichte der Flüssigkeit, ω die Oberflächenspannung und R bzw. T die ideale Gaskonstante und die Temperatur bezeichnen.

Rolle von Aerosolen bei der Wolkenbildung

Aerosole nehmen in dieser Arbeit eine wichtige Rolle zur Präparation der Kondensationsbedingungen bei den durchgeführten Experimenten ein. Daher wird an dieser Stelle der Auswaschprozess von Aerosolen bei der Niederschlagsbildung durch *rain-out*, das Auswaschen als Kondensationskeim beschrieben [84]. Neben dem *rain-out* können Aerosole auch durch Diffusion in bestehende Tropfen oder Mitnahme im Wasserdampf-Luft-Strom (Stefan-Flow) aus der Atmosphäre ausgewaschen werden.

Um den Auswaschprozess zu beschreiben, wird die dimensionslose Größe U eingeführt. Sie beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Aerosols im Niederschlag c_R und der Konzentration des Aerosols in der Luft c_L . In der Praxis wird U jedoch mit der Konzentration pro Volumen Niederschlag pro Volumen Luft angegeben und besitzt damit folgende Form:

$$(2.7) \quad U = \frac{\text{Masse/l(Regen)}}{\text{Masse/m}^3(\text{Luft})}$$

Womit deutlich wird, dass in einem Liter Niederschlag die Masse aus einem Kubikmeter Luft an Aerosolen ausgewaschen wird.

Durch ihre Funktion als Kondensationskeime können Aerosole die Kondensation von Wasserdampf beschleunigen oder hemmen. Die Wirkungsweisen verschiedener Aerosole, angefangen bei Staub- und Silikat-Partikeln bis hin zu freien Säuren und organischen Gläsern, sind Gegenstand aktueller Forschung. Dabei konnte gezeigt werden, dass Aerosole einen entscheidenden Einfluss auf die Wolkenchemie in der oberen Troposphäre haben [49], [85]–[90].

Rolle von Wolken im Strahlungshaushalt der Erde

Neben ihrer Rolle im Wasserkreislauf der Erde haben Wolken auch einen besonders großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde. Eine Veränderung der Bilanz aus auf die Erde treffender Sonnenstrahlung, erzeugter thermischer Strahlung und in den Weltraum abgegebener planetarer Abstrahlung macht einen Großteil des anthropogenen Treibhauseffektes aus [8], [12], [16], [70].

Dabei wird durch die emittierten Treibhausgase (CO_2 , CH_4 , NO_x) die atmosphärische Absorption verstärkt und so mehr Strahlungsleistung innerhalb der Erdatmosphäre gespeichert [5], [91], [92]. Ein zweiter Effekt betrifft die von Menschen erzeugten Aerosole. Sie wirken auf die Wolkenbildung und verändern sowohl die Albedo der Erde als auch die Abstrahlung thermischer Energie.

In Abbildung 2.3 ist der Strahlungshaushalt der Erde dargestellt. Die Strahlungsleistung von $S_0 = 342 \text{ W/m}^2$ entspricht der mittleren Strahlungsleistung, die durch die Sonne auf der Erde eingetragen wird. Dabei wird rund 20 % der auftreffenden Strahlung von Wolken reflektiert. Da die Sonne nicht die einzige Strahlungsquelle der Erde ist, wird von der Erdoberfläche eine Strahlungsleistung als thermische Strahlung emittiert, die ca. 114 % der Strahlungsleistung S_0 entspricht, von dieser Strahlungsleistung werden 77 % in der Atmosphäre von Wolken absorbiert oder reflektiert.

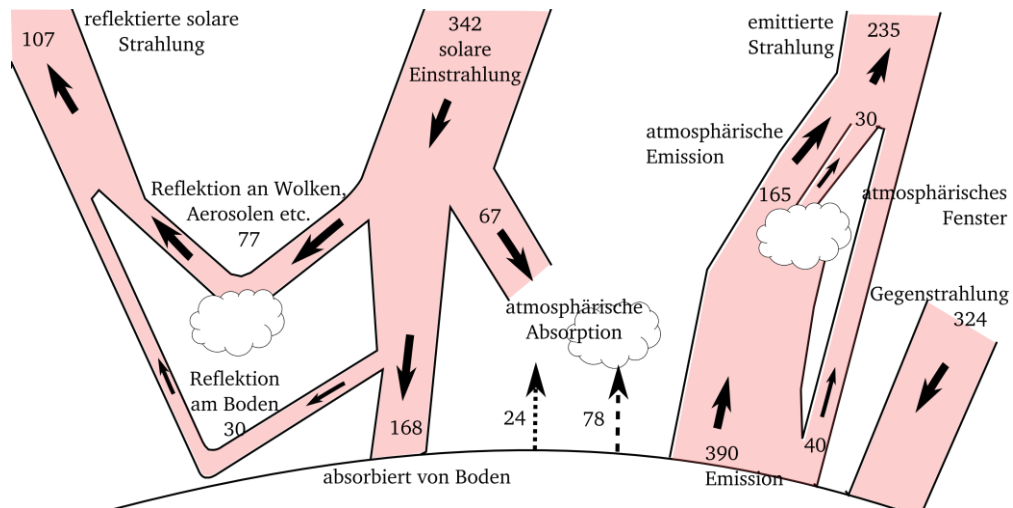


Abbildung 2.3: Strahlungshaushalt der Erde.

Der Strahlungshaushalt der Erde zeigt, an welchen Stellen in der Atmosphäre Strahlung absorbiert und emittiert wird. Wolken haben dabei eine zentrale Rolle. Sie absorbieren und reflektieren Strahlung über verschiedene Prozesse. (Zahlenwerte in W/m^2 , Abbildung nach [72])

Nach dem Bericht des *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) von 2007 tragen anthropogene Wolkenbildung und Aerosole kühlend zur Gesamtbilanz des Strahlungshaushaltes bei. Dieser Beitrag besitzt allerdings eine große Unsicherheit, denn der Einfluss von Cirruswolken wird als wissenschaftlich unzureichend verstanden bezeichnet [8].

2.2 Isotopie von Wasser

Atome bestehen aus einem Kern, der umgeben ist von einer Elektronenhülle. Der Atomkern besteht dabei aus zwei Arten von Teilchen: Neutronen und Protonen. Diese Teilchen haben in etwa die gleiche Masse, unterscheiden sich aber in ihrer Ladung. Die Anzahl der positiv geladenen Protonen ergibt die Ordnungszahl Z des Atoms und entspricht der Anzahl an Elektronen in der Hülle. Die Summe aus Protonen und den elektrisch neutralen Neutronen (N) ergibt die Massenzahl des Atoms (A).

$$(2.8) \quad A = Z + N$$

Die Notation, die ein Element X beschreibt, ist: ${}^A_Z X_N$.

Elemente mit gleicher Ordnungszahl Z , aber unterschiedlicher Massenzahl A , nennt man Isotope. Das Wort Isotope ist aus dem Griechischen *ισο τοπο* abgeleitet, was übersetzt bedeutet „gleicher Ort“. Gemeint ist damit die gleiche Position im Periodensystem der Elemente.

Dabei unterscheiden sich die Isotope geringfügig in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Außerdem unterscheidet man zwischen stabilen und nicht stabilen Isotopen. Ein Isotop eines Elementes wird dabei als stabil bezeichnet, wenn sein Zerfall bisher nicht beobachtet wurde. Diese Unterschiede macht man sich bei der Radiokarbon-Datierung, der Kernspaltung, der Untersuchung von Kristallwachstum oder der Gewässerkartierung zu Nutze.

Für diese Arbeit sind vor allem die schweren Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff relevant. Dabei wird ${}^2\text{H}$ auch als Deuterium bezeichnet und mit D abgekürzt. Für Sauerstoff werden die

Isotope ^{16}O und ^{18}O betrachtet. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Wasser, die aus den unterschiedlichen Isotopen resultieren, werden im Folgenden dargelegt.

2.2.1 Isotopenfraktionierung

In dieser Arbeit sollen die Wasserisotope H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO als Tracer für kinetisch limitierte Wolkenbildung nachgewiesen werden. Dabei machen die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften diese drei Wasserisotope zu geeigneten Tracern. Sie unterscheiden sich im Gewicht, dem Dampfdruck, der Diffusivität und in ihrem Absorptionsspektrum. Der Unterschied der Isotope im Dampfdruck, der hauptsächlich auf dem Masseunterschied beruht, führt zu einer Aufspaltung der Isotope beim Phasenübergang.

Da die unterschiedlichen Isotope eines Elementes nicht gleich häufig in der Natur vorkommen, beziffert man die relative Häufigkeit der Isotope zu dem am häufigsten vorkommenden Isotop. Das Isotopenverhältnis eines seltenen Isotope B zu dem am stärksten vertretenen Isotop A wird durch das Isotopenverhältnis R_B ausgedrückt:

$$(2.9) \quad R_B = \frac{N_B}{N_A}$$

In der Regel wird das Isotopenverhältnis immer in Bezug auf eine Referenz gemessen, da sich nur an Hand dieses Vergleichs beurteilen lässt, ob das gemessene Isotopenverhältnis von den Erwartungen abweicht. Üblicherweise wird dafür die δ -Notation verwendet:

$$(2.10) \quad \delta_B = \left(\frac{R_B}{R_{Ref}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Für den Übergang eines Isotopen aus dem Aggregatzustand g in den Aggregatzustand k wird eine ähnliche Notation verwendet, für die der englische Begriff *excess* gebraucht wird.

$$(2.11) \quad \epsilon_{g-k} = \left(\frac{R_g}{R_k} - 1 \right) \cdot 1000$$

Die Stärke der chemischen Bindungen zwischen Atomen oder Molekülen verschiedener Isotope unterscheidet sich leicht. Sie folgt aus den unterschiedlichen atomaren Massen der Isotope eines Elementes und der damit verbundenen Verschiebung der Energieniveaus. Da es für schwere Isotope energetisch günstiger ist, sich in einem System der stärkeren Bindungen aufzuhalten als für leichte Isotope, bedeutet das für den Übergang zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, dass schwere Isotope sich mit Vorliebe im kondensierten Zustand aufhalten. Diese quantenmechanischen Einflüsse werden für niedrige Temperaturen stärker und verlieren sich zu hohen Temperaturen.

Betrachtet man ein System mit zwei Phasen (gasförmig (g) und kondensiert (k)) mit zwei Isotopen A und B des gleichen Elementes, von denen B gegenüber A deutlich unterdrückt ist, so gilt im thermischen Gleichgewicht folgendes Verhältnis zwischen den Isotopenverhältnissen der beiden Phasen:

$$(2.12) \quad \alpha_{GG} = \frac{R_g}{R_k} = \frac{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_g}{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_k}$$

Das Verhältnis α wird als Aufspaltungs- oder Fraktionierungsfaktor bezeichnet.

Da die Energie der chemischen Bindungen hochgradig temperaturabhängig ist, wird die Temperaturabhängigkeit des Fraktionierungsfaktors wie folgt parametrisiert:

$$(2.13) \quad \ln \alpha = \frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c$$

Die ersten quantenmechanischen Berechnungen wurden dabei von Biegeleisen und Mayer durchgeführt [43], [93]. Die ersten Messungen der Gleichgewichtsfractionierungsfaktoren wurden vom [42], [94] und [95] bzw. für H_2^{18}O und HDO gegen H_2^{16}O gemessen. Verwendet werden in dieser Arbeit die folgenden Gleichungen zur Berechnung der Gleichgewichtsfractionierung:

$$(2.14) \quad \alpha_{GG}(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \text{Exp} \left(\left(\frac{11,839}{T} \right) - 28,224 \times 10^{-3} \right) \quad [42]$$

$$(2.15) \quad \alpha_{GG}(\text{HDO}) = \text{Exp} \left(\left(\frac{16,289}{T^2} \right) - 9,45 \times 10^{-2} \right) \quad [95]$$

Neben der Gleichgewichtsfractionierung gibt es noch weitere Nicht-Gleichgewichtseffekte, die die Fraktionierung beeinflussen. Ursachen für Nicht-Gleichgewichtsfractionierung können z.B. Diffusion oder chemische Reaktionen sein. In unserem Fall ist die kinetische Fraktionierung durch Diffusion ($D \propto \bar{v} \propto \sqrt{\frac{k_B T}{M}}$) besonders wichtig. Dabei kann das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten über die reduzierten Massen der jeweiligen Isotope A und B durch ein Medium C abgeschätzt werden.

$$(2.16) \quad \frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{M_A + M_C}{M_A \cdot M_C} \cdot \frac{M_B \cdot M_C}{M_B + M_C}}$$

Für einen Phasenwechsel muss demnach die relative Sättigung der zwei zu betrachtenden Phasen berücksichtigt werden. Der kinetische Anteil der Fraktionierung ergibt sich dann zu:

$$(2.17) \quad \alpha_{kin} = \frac{rF_k}{\alpha_{GG} \cdot \frac{D_A}{D_B} \cdot (rF_k - 1) + 1}$$

Für Sättigungen gleich eins ergibt sich kein Anteil an kinetischer Fraktionierung. In diesem Fall herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht für den Phasenwechsel und es gilt die Gleichgewichtsfractionierung. Für $rF > 1$ gilt der zusätzliche Faktor α_{kin} mit $\alpha_{total} = \alpha_{GG} \cdot \alpha_{kin}$. Eine detaillierte Beschreibung findet man unter [30], [34].

Bei dem Übergang eines Stoffes von einer Phase g in eine Phase k werden aus der Phase g Teilchen entfernt. Dies hat Auswirkungen auf die Fraktionierung der g-Phase. In der Phase g

befinden sich N_A Moleküle des Isotopes A und N_B Moleküle des Isotopes B, sodass die Gesamtzahl an Molekülen $N_A + N_B = N_g$ ist. Da N_B im Verhältnis zu N_A sehr klein ist, gilt näherungsweise: $N_A = N_g$. Für eine Änderung im Isotopenverhältnis gilt also:

$$(2.18) \quad dR = \frac{dN_B}{N_A} - \frac{N_B}{N_A^2} dN_A$$

$$(2.19) \quad \Rightarrow \frac{dR}{dN_A} = \frac{1}{N_A} \cdot \left(\frac{dN_B}{dN_A} - \frac{N_B}{N_A} \right)$$

$$(2.20) \quad = \frac{R}{N_A} \left(\frac{dN_B/dN_A}{N_B/N_A} - 1 \right)$$

Mit der Definition: $\frac{dN_B/dN_A}{N_B/N_A} = \alpha_{kin}$ ergibt sich

$$(2.21) \quad \frac{dR}{dN_A} = \frac{R}{N_A} (\alpha_{tot} - 1)$$

Und die Differentialgleichung $\frac{dR}{R} = \frac{dN_A}{N_A} (\alpha_{tot} - 1)$ lässt sich lösen:

$$(2.22) \quad d \ln(R) = d \ln N_A \cdot (\alpha_{tot} - 1)$$

$$(2.23) \quad \frac{d(\ln R)}{d(\ln N_A)} = (\alpha_{tot} - 1)$$

$$(2.24) \quad \Rightarrow R = R_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha_{tot}-1} = R_0 \cdot f^{\alpha_{tot}-1}$$

Was dann der Gleichung für die *Rayleigh Distillation* entspricht, mit deren Hilfe sich die Fraktionierung bei einem Phasenwechsel berechnen lässt [38], [96].

2.2.2 Definition von Standards in der Isotopenanalyse

Die Isotopenzusammensetzung von Wasser ist nicht überall auf der Welt identisch. Für hochreine oder Hochpräzisionsmessungen ist es jedoch erforderlich, einen Referenzpunkt zu haben, auf den sich Wissenschaftler beziehen können. Dieser Referenzisotopenstandard wird von der *International Atom and Energy Agency* (IAEA) gestellt. Die Isotopenhäufigkeit im Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) ist Tabelle 2.3 zu entnehmen. Alle weiteren Standards geben ihre relativen Häufigkeiten in δ -Werten, relativ zu VSMOW an.

Tabelle 2.3: Isotopenhäufigkeiten in den Referenzstandards.

Isotope Standard	HDO/H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O/H ₂ ¹⁶ O
VSMOW [97], [98]	155,75 ± 0,08 ppm	2005,20 ± 0,45 ppm
GISP	δ ² H = -189,5 ‰	δ ¹⁸ O = -24,76 ‰
SLAP2	δ ² H = -427,5 ‰	δ ¹⁸ O = -55,5 ‰

2.2.3 Isotopen-Detektion: Stand der Technik

Zur Bestimmung von Wasser-Isotopenverhältnissen haben sich verschiedene Messtechniken etabliert, die sich grob in zwei Klassen unterteilen lassen. Zum einen die *Isotope Ratio Mass Spectrometry* (IRMS) und zum anderen laserbasierte Isotopen-Verhältnismessungen. Die Funktionsweisen beider Methoden werden im Folgenden mit ihren Vor- und Nachteilen erläutert.

IRMS

Ein Isotopen-Verhältnis-Massen-Spektrometer besteht aus drei Teilen. Einer Ionenquelle, einem Analysator für das magnetische Feld und mehreren Faraday-Auffängern als Detektoren. Zur Analyse muss die Probe in die Gasphase gebracht und in der Ionenquelle ionisiert werden [50]. Der Analysator oder Massenselektor trennt dann die ionisierte Probe nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis auf, die dann detektiert werden. Ist die Ladung bekannt, kann man nun direkt auf die Masse des Ions schließen. Bedingt durch das Messprinzip ist es schwierig, Isotopenspezies zu unterscheiden, welche die gleiche Masse haben, zum Beispiel $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Außerdem erfordern kondensierende Gase eine aufwendige Probenvorbereitung. Dennoch wird im Falle von Deuterium und ^{18}O eine Präzision von bis zu 0,5 ‰ für δD und bis zu 0,3 ‰ für $\delta^{18}\text{O}$ mit einer Analysezeit von ca. 4 min erreicht [52], [99]. Der große Vorteil bei dieser Methode ist die sehr geringe Probenmenge bei einer guten Präzision. Nachteile sind der komplexe Instrumentenaufbau, die lange Auswertungszeit und die Probenvorbereitung. Daher etablierten sich in den letzten Jahren laserbasierte Messmethoden.

Laserbasierte Methoden

Als alternative Methodik zu IRMS haben sich verschiedene laserbasierte Messtechniken für die Isotopenverhältnismessung durchgesetzt, die ihre Vorteile besonders im Feldeinsatz haben. Diese Methoden schließen die Lücken, die mit IRMS nicht abgedeckt werden können. Die meisten kleineren Moleküle besitzen charakteristische rotations-vibrations-Banden im infraroten Teil des elektromagnetischen Spektrums. Änderungen in den Grundzustandniveaus der Rotations-Vibrations-Schwingungen erzeugen Änderungen im Spektrum, die sehr sensitiv für Isotopsubstitutionen in den Molekülen sind. Dabei ist das Grundprinzip der optischen Isotope Messtechniken identisch. Sie alle detektieren Änderungen in den Rotations-Vibrations-Übergängen eines aufgelösten Spektrums. Sie unterscheiden sich in ihrem Grundprinzip daher nicht von den schon bekannten Messtechniken [56], [100], [101]: Wavelength modulation Spectroscopy [57], [102], Cavity Ring Down Spectroscopy [103], Direct Absorption Spectroscopy [104], Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy [54], [58].

Von der Messtechnik unabhängig, erreichen alle diese Messmethoden ähnliche Isotopenauflösungen wie die IRMS, wobei die Messzeiten im Bereich von wenigen Minuten bis zu einer Stunde liegen. Der große Nachteil aller bisherigen Instrumente ist die extraktive Arbeitsweise. Dabei muss das Experimentdesign (im Falle von Wasser) unbedingt Kondensation verhindern, um durch wiederholte Phasenwechsel das Isotopenverhältnis nicht zu verschieben.

2.3 Absorptionsspektroskopie

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der Absorptionsspektroskopie, die zu dem Verständnis dieser Arbeit nötig sind. Beschrieben wird die Lichtabschwächung durch Absorption, die Funktionsweise der in dieser Arbeit verwendeten Diodenlaser und die Anwendung der Absorptionsspektroskopie zur Isotopenverhältnisbildung. Dabei orientieren sich die Inhalte in diesem Kapitel an der Betrachtung von V. Ebert [105], sowie einigen Grundlagen-Büchern [106]–[108].

In der Absorptionsspektroskopie macht man sich das Phänomen zunutze, dass ein Atom oder Molekül Photonen absorbieren kann, aber dadurch die Anzahl der Absorber im Grundzustand nicht verändert wird. Die Abschwächung der Intensität des Lichtes beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium wurde von Johann Heinrich Lambert [109] beschrieben. Über 100 Jahre später hat August Beer das Gesetz von Lambert erweitert, indem er die Beziehung zu der Konzentration des absorbierenden Stoffes herstellte [110]. Zusammen werden beide Gesetze heute als Lambert-Beer Gesetz bezeichnet und bilden die Grundlage der Absorptionsspektroskopie. Die Herleitung des Lambert-Beer Gesetzes geht dabei von der Intensitätsabschwächung des Lichtes beim Durchstrahlen einer Probe aus.

$$(2.25) \quad Tr(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$$

Die Transmission $Tr(\nu)$ ist dabei definiert als das Verhältnis aus gemessener Intensität $I(\nu)$ und eingestrahelter Intensität $I_0(\nu)$. Unter der Annahme einer linearen Absorption kann man nun die Änderung der Intensität entlang eines infinitesimalen Wegstückes definieren:

$$(2.26) \quad dI = -k(\nu) I dL$$

Durch Umformen und Integration erhält man mit $I_0(\nu) = I(L=0)$ und den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$:

$$(2.27) \quad I(\nu, L) = I_0(\nu) \cdot \text{Exp}(-k(\nu) \cdot L)$$

Substituiert man nun den Absorptionskoeffizienten mit dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ und der Absorberzahldichte pro Volumen N_V ergibt sich schließlich das Lambert-Beer-Gesetz:

$$(2.28) \quad I(\nu, L) = I_0(\nu) \cdot \text{Exp}(-\sigma(\nu) \cdot N_V \cdot L)$$

Die Frequenzabhängigkeit in der Schwächung des Lichtes führt zur Bildung von Absorptionsspektren, die Struktur dieser Spektren kann durch die quantenmechanische Betrachtung diskreter Energieniveaus von Atomen und Molekülen erklärt werden [106]. Die Lage der Energieniveaus kann dabei durch Lösen der Schrödinger-Gleichung berechnet werden. Vernachlässigt man in erster Näherung die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung, so kann man die Energien des elektronischen Zustandes und der Rotation berechnen und die Kopplung zwischen Rotation und Schwingung durch einen störungstheoretischen Ansatz berücksichtigen [111],

[112]. Die Lage der Absorptionslinien im Spektrum entspricht nun dem Übergang zwischen zwei Energieniveaus (unter Berücksichtigung der Auswahlregeln).

Der Absorptionsquerschnitt kann durch intrinsische Größen des Moleküls beschrieben werden und ist damit eine Funktion der temperaturabhängigen Linienstärke $S(T)$, der Linienposition ν_0 und der Linienform $\phi(\nu)$.

$$(2.29) \quad \sigma(\nu) = S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0)$$

Da das Integral der Linienformfunktion auf eins normiert ist:

$$(2.30) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\nu - \nu_0) d\nu = 1$$

Kann die Linienstärke definiert werden über:

$$(2.31) \quad S(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\nu) d\nu$$

2.3.1 Linienstärke

Die Linienstärke ist eine für den jeweiligen spektralen Übergang charakteristische Größe und zählt damit wie auch die Linienposition und die Linienform zu den Linienparametern. Dabei ist die Linienstärke von der Besetzung der Ausgangszustände abhängig und wird mittels der kanonischen Zustandssumme, gemäß der Boltzmann-Verteilung, berechnet. Dabei ist die Besetzung des Energieniveaus E_m mit einer Anzahl an Absorbern N_m aus einer Gesamtheit N an Absorbern gegeben durch:

$$(2.32) \quad \frac{N_m}{N} = \frac{g_m \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B \cdot T}\right)}{Q(T)}$$

Mit dem Entartungsfaktor g_m des Energieniveaus E_m und der Summe über alle Zustände $Q(T)$.

$$(2.33) \quad Q(T) = \sum_i g_m \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B \cdot T}\right)$$

Separiert man die Zustandssumme wiederum in elektronische, vibronische und rotatorische Zustände, kann man die Linienstärke aus dem Matrixübergangselement R_{if} und der Differenz zwischen dem Ausgangs- und Endzustand berechnen.

$$(2.34) \quad S(T) = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 hc} \cdot \nu_{if} \cdot \frac{g_i}{g_f} \cdot \frac{|R_{if}|^2}{Q(T)} \cdot e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_B T}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_B T}}\right)$$

Unter Kenntnis der Linienstärke bei einer Referenztemperatur T_{Ref} kann man die Linienstärke für jede beliebige Temperatur berechnen. Einzig die Lage der beteiligten Energieniveaus und die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme müssen bekannt sein.

$$(2.35) \quad S(T) = S(T_{Ref}) \cdot \frac{Q(T_{Ref})}{Q(T)} e^{-\frac{h\nu_{if}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right)} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\frac{h\nu_{if}}{k_B T}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{h\nu_{if}}{k_B T_{Ref}}\right]}$$

Die Linienstärken $S(T_{Ref} = 296 \text{ K})$, die Grundzustandsenergie und die Linienposition der Spektrellinien sind in Datenbanken hinterlegt, während die Zustandssumme für Wasser mit der folgenden Näherung berechnet werden kann.

$$(2.36) \quad Q(T) = a + b T + c T^2 + d T^3$$

Die Koeffizienten der Formel a-d sind wiederum in der Literatur hinterlegt [113], [114].

2.3.2 Linienform

Neben der Linienstärke ist die Linienform $\phi(\nu - \nu_0)$ in Formel 2.29 der zweite Parameter von dem der Absorptionsquerschnitt abhängt. Die Linienform wird dabei maßgeblich von den physikalischen Randbedingungen bestimmt und entsteht unter anderem durch die Eigenbewegung der Moleküle oder durch Stoßprozesse untereinander. Damit lassen sich die verschiedenen Verbreiterungseffekte in die natürliche Linienbreite, die Dopplerverbreiterung und die Stoßverbreiterung unterscheiden.

Natürliche Linienbreite

Die natürliche Linienbreite ist ein Effekt der Heisenberg'schen Unschärferelation für Energie und Zeit.

$$(2.37) \quad \Delta E \cdot \tau = h \cdot \Delta \nu \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2}$$

Aus der Unschärferelation und der endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände folgt die Energieunschärfe, die eine homogene Verbreiterung der Absorptionslinie verursacht.

$$(2.38) \quad \phi_{nat}(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_{nat}}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_{nat}^2}$$

Die Linienform der natürlichen Verbreiterung kann mit einer Lorentzfunktion und der Halbwertsbreite γ_{nat} beschrieben werden.

Dopplerverbreiterung

Die Dopplerverbreiterung wird durch die Eigenbewegung der Moleküle verursacht. Diese bewegen sich in einem Gas im thermischen Gleichgewicht mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeitsverteilung. Die Bewegung der Moleküle relativ zum Beobachter führt daher zu einer Dopplerverschiebung der Übergangsfrequenz. Für Moleküle, die sich im Vergleich zu der Lichtgeschwindigkeit c mit einer geringen Relativgeschwindigkeit v bewegen, gilt für die Verschiebung der Absorptionsfrequenz ν_0 :

$$(2.39) \quad v = v_0 \left(1 \pm \frac{v}{c}\right)$$

Kombiniert man die Frequenzverschiebung mit der Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell, ergibt dies ein Linienprofil, das durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann.

$$(2.40) \quad \phi_D(v - v_0) = \frac{1}{\gamma_0} \cdot \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot e^{-\frac{(v-v_0)^2 \cdot \ln(2)}{\gamma_D^2}}$$

Die Halbwertsbreite γ_D bezeichnet man auch als Dopplerbreite, und sie ist nur von der Molekülmasse m , der Temperatur T und der Absorptionsfrequenz ν_0 abhängig.

$$(2.41) \quad \gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 k_B T \cdot \ln(2)}{m}}$$

Stoßverbreiterung

Absorber, welche sich in einem Medium bewegen, führen Stöße mit sich selbst und mit den Molekülen des umgebenden Mediums aus. Diese Stöße führen zu einer Verkürzung der Lebensdauer angeregter Zustände und verbreitern auf diese Weise den spektralen Übergang. Mit steigendem Druck nimmt auch die Anzahl der durchgeführten Stöße zu, dies führt zu einer Verstärkung des Verbreiterungseffektes. Eine ausführliche theoretische Betrachtung ist u. A. in der Arbeit von Sobel'man et al. zu finden [115].

Da die mathematische Beschreibung der Stoßverbreiterung von der Potentialform der beteiligten Moleküle abhängt, wird die Stoßverbreiterung durch eine Lorentzfunktion auf Basis empirischer Untersuchungen ausgedrückt.

$$(2.42) \quad \gamma_{Sto\beta}(P, T) = \gamma_{0,Sto\beta} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^s$$

Dabei repräsentiert $\gamma_{0,Sto\beta}$ die Linienbreite bei der Temperatur $T_0=273,14$ K und dem Druck $p_0=1013,25$ hPa, während mit P und T die gemessenen Experimentparameter für Druck und Temperatur und mit s der Temperaturkoeffizient bezeichnet werden. Betrachtet man ein Gasgemisch aus verschiedenen Molekülen, kann man die Verbreiterungsanteile γ_i auf die verschiedenen Gasspezies i aufteilen:

$$(2.43) \quad \gamma_{Druck} = \left(\gamma_{0,Eigen} \cdot p_{Eigen} + \sum_i \gamma_i \cdot p_i \right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^s$$

Nach dieser Näherung ergibt sich die Gesamtstoßverbreiterung als Summe der Verbreiterungen abhängig von den verschiedenen Gasspezies, wobei γ_{eigen} die Verbreiterung durch Stöße des Absorbers mit sich selbst beschreibt und der Temperaturkoeffizient aus der kinetischen Gastheorie berechnet werden kann. Aus praktischen Gründen sind in Datenbanken für atmosphärische Gasspeziesuntersuchungen der summierte Verbreiterungskoeffizient für Luft, die Eigenverbreiterung und der Temperaturkoeffizient hinterlegt.

Linienformfunktion

Für atmosphärische Anwendungen, deren Umgebungsbedingungen etwa einen Druckbereich von 80-1200 hPa und eine Temperatur von 190-330 K umfassen, sind die Verbreiterungsanteile durch Stöße und Dopplerverschiebung dominant. Daher müssen die beiden unterschiedlichen Linienformen (Gauß und Lorentz), die die Verbreiterungen abbilden, für eine Beschreibung des Gesamtprofils berücksichtigt werden. Dies wird durch eine mathematische Faltung beider Profile erreicht. Das Ergebnis der Faltung aus Lorentz- und Gaußprofil bezeichnet man als Voigtprofil.

$$(2.44) \quad \phi_{voigt}(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{sto\beta}(\nu') \phi_{Doppler}(\bar{\nu} - \nu') d\nu'$$

Analytisch ist diese Funktion jedoch nicht lösbar. Daher werden verschiedene Näherungen für das Voigtprofil verwendet. In dieser Arbeit wird das Voigtprofil auf Basis der Publikationen von Pierluissi et al. [116] und Humlíček [117], [118] approximiert. Mit der Olivero-Longbothum-Näherung [119] lässt sich die Breite des Voigtprofils nach folgender Formel berechnen:

$$(2.45) \quad \gamma_{Voigt} = 0,5346 \cdot \gamma_{sto\beta} + \sqrt{0,2166 \cdot \gamma_{sto\beta}^2 + \gamma_{Doppler}^2}$$

Die Voigtfunktion ist für viele absorptionsspektroskopische Anwendungen sehr gut geeignet, um die Linienprofile zu beschreiben. Allerdings stößt das Voigtprofil bei niedrigem Druck, oder wenn das Medium von idealen Gas abweicht, an seine Grenzen. So berücksichtigt zum Beispiel das Galatryprofil [120] Einschnürungen des Absorptionsprofils durch *Dicke-Narrowing* [121]. Daneben existieren noch weitere Linienformprofile, die weitere spezielle Linieneffekte berücksichtigen [122]–[127]. Für die Anwendung in dieser Arbeit ist das Voigtprofil jedoch gut geeignet.

2.3.3 Funktionsweise und Abstimmverhalten von Diodenlasern

1928 ist Ladenburg der experimentelle Nachweis der von Einstein postulierten stimulierten Emission [128] gelungen. Der erste Laser wurde jedoch erst 1960 realisiert [129]. Laser steht dabei für den englischen Begriff *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*. Kurz darauf konnte auch der Halbleiterlaser entwickelt werden [130], auf dessen Funktionsprinzip die in dieser Arbeit verwendeten Distributed Feedback Laser (DFB-Laser) basieren. Zur Lichtverstärkung wird in einem Laser eine Besetzungsinversion zweier Energieniveaus durch einen Pumpvorgang erzeugt, welche dann durch die stimulierte Emission abgeregt wird. In Halbleiterlasern findet die Besetzungsinversion innerhalb der Bandlücken des Halbleiters statt. Detaillierte Darstellungen zur Funktionsweise von Halbleiterlasern, insbesondere DFB-Lasern, finden sich in [106], [131]–[134].

In Halbleiterkristallen überlagern sich die Atomorbitale und bilden so quasikontinuierliche Energieniveaus aus, die als Valenz- und Leitungsband bezeichnet werden. Diese beiden Bänder sind durch eine Energielücke in das energetisch höher gelegene Leitungsband und das tiefer

gelegene Valenzband getrennt. Die Fermi-Dirac-Statistik beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit beider Energieniveaus.

$$(2.46) \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - F}{k_B T}\right]}$$

Mit der Fermi-Energie F , der Energie des Zustandes E , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T .

Für $T=0$ K nimmt die Fermiverteilung eine scharfe Grenze an. Diese Grenze zwischen den Energieniveaus liegt bei nicht entarteten Halbleitern in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Daher wirken Halbleiter bei 0 K wie ein Isolator. Bringt man nun einen p- und einen n-dotierten Halbleiter in Kontakt, können Elektronen aus dem Leitungsband des n-dotierten Halbleiters in das Leitungsband des p-dotierten Bereiches diffundieren. Löcher diffundieren dann aus dem Valenzband des p-dotierten Halbleiters in das Valenzband des n-dotierten. Im Gleichgewicht sind Valenzband des p-dotierten Halbleiters und Leitungsband des n-dotierten Halbleiters jeweils bis zum Fermienergielevel besetzt (Abbildung 2.4) [134].

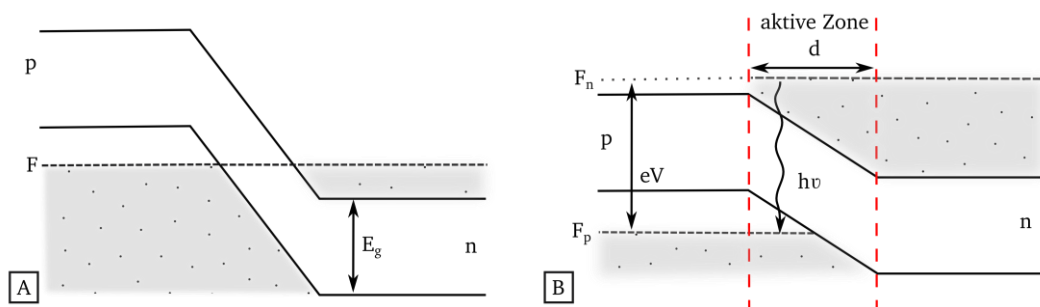


Abbildung 2.4: Lage der Energiebänder eines p-n-Übergangs.

A: Lage und Besetzung der Energieniveaus im Gleichgewicht. B: Verschiebung der Energieniveaus durch Anlegen einer äußeren Spannung. Durch die Verschiebung der Energieniveaus kann in der aktiven Zone Licht emittiert werden. (nach [134])

Bei einem Fabry-Pérot-Halbleiter Laser wird das Licht, das in der aktiven Zone emittiert wird, nun verstärkt, indem der Brechungsindexwechsel an den Kristallgrenzen zur Luft teilreflektierend wirkt und innerhalb des Halbleiters ein Resonator entsteht, in dem sich eine stehende Welle ausbildet. Für die Erzeugung der Besetzungsinversion sorgt der Pumpvorgang durch das Anlegen einer externen Spannung. Somit kann die stimulierte Emission zum dominierenden Prozess werden.

Der Distributed Feedback Laser ist eine Weiterentwicklung des Fabry-Pérot Lasers, in welchem die Modensprünge des Fabry-Pérot Lasers durch Integration einer periodischen Struktur in die aktive Zone des Lasers unterdrückt werden. Die aufgebrachte Struktur innerhalb des Resonators des DFB-Lasers bildet durch ihre Struktur und die wachsende Brechzahl einen Bragg-Spiegel (eindimensionaler Frequenzfilter) und erzeugt so eine interne Rückkopplung (Feedback). Damit wird den unerwünschten Seitenmoden Energie entzogen und die resultierenden Laser sind deutlich modenstabiler als ein Fabry-Pérot Laser.

Durch die Wahl der Dotierung und der Halbleiterkomponenten kann der Emissionswellenlängenbereich des Lasers bestimmt werden. Damit emittiert der Laser für einen Betriebspunkt, der

durch Temperatur und Betriebsstrom definiert ist, Licht mit einer spektralen Breite von einigen MHz. Die zentrale Wellenlänge kann durch Änderung des Betriebszustandes beeinflusst werden. Eine Temperaturänderung des Lasers bewirkt zum einen eine Verschiebung der Bandlücke, zum anderen führt die thermische Ausdehnung des Halbleiters zu einer Änderung der Resonatorlänge und des Brechungsindex.

Die Änderung des Betriebsstroms besitzt ebenfalls einen Einfluss auf die Emissionswellenlänge, da sich mit ihm die Ladungsträgerdichte und damit der Brechungsindex ändern. Die ohmschen Verluste hingegen verursachen eine lokale Änderung der Halbleitertemperatur und verschieben so das Verstärkungsprofil. Im Vergleich zu der Variation der Wellenlänge durch die Temperatur ändert sich die Emissionswellenlänge des Lasers mit dem Strom sehr schnell. Daher ist es möglich, mit einer Modulation des Laserstroms im kHz-Bereich die Emissionswellenlänge um mehrere Wellenzahlen zu verändern [135], [136].

Raumtemperatur-DFB-Laser sind zurzeit bis ca. $3,4 \mu\text{m}$ kommerziell erhältlich [137], [138] und besitzen neben der guten Modenstabilität auch eine relativ hohe Ausgangsleistung und eine gute Temperaturstabilisierung. Sie sind somit sehr gut geeignet für die Integration in ein Spektrometer.

2.3.4 Spektroskopie mittels durchstimmbarer Diodenlaser

Bei der Spektroskopie mittels abstimmbarer Diodenlaser wird nun die Durchstimbarkeit von DFB-Diodenlasern mit dem Betriebsstrom mit dem Lambert-Beer-Gesetz verknüpft. Der DFB-Laser wird dabei kontinuierlich im Strom moduliert. Der Strommodulation folgen eine Amplituden- und eine Wellenlängenmodulation über der Zeit. So können eine oder mehrere Absorptionslinien in der Wellenlänge überstrichen werden. Aus dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 2.27 und 2.28) erhält man dann die Absorption des Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

$$(2.47) \quad I(\nu, L) = I_0 \cdot e^{-S(T)\phi(\nu-\nu_0) \cdot N_V \cdot L}$$

Dabei wird $I_0(\nu)$ nun durch das intensität- und wellenlängenmodulierte Licht des DFB-Lasers definiert. Entfernt man die Amplitudenmodulation kann die Linienform $\phi(\nu-\nu_0)$ weiterhin mit einem Voigt-Profil abgebildet werden. Durch Integration und Umstellen kann nach der Absorberzahldichte aufgelöst werden.

$$(2.48) \quad N_V = \frac{1}{S(T) \cdot L} \int \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu$$

Mit der Konzentration c als Verhältnis aus Absorberzahldichte N_V und Gesamtteilchenzahldichte N_G und dem idealen Gasgesetz [139], [140] kann die Gleichung 2.48 wie folgt umgeformt werden:

$$(2.49) \quad c = -\frac{k_B \cdot T}{S(T) \cdot P \cdot L} \int \ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) \frac{d\nu}{dt} dt$$

Berücksichtigt man nun, dass das detektierte Signal I in einem realen Prozess durch zusätzliche Emissionsquellen ($E(t)$) oder eine zusätzliche Abschwächung $Tr(t)$ beeinflusst werden (vergl. Abbildung 2.5), müssen diese in dem Lambert-Beer-Gesetz berücksichtigt und korrigiert werden.

$$(2.50) \quad c = -\frac{k_B \cdot T}{S(T) \cdot P \cdot L} \int \ln \left(\frac{I_0(\nu) - E(t)}{I(\nu) \cdot Tr(t)} \right) d\nu dt$$

So erhält man die in dieser Arbeit angewendete Form des Lambert-Beer-Gesetzes zur Konzentrationsbestimmung. In Abbildung 2.5 sind die verschiedenen Einflüsse auf ein TDLAS Signal noch einmal dargestellt. Das vom Laser emittierte Licht (I_0) ist in schwarz dargestellt. Es wird beim Überstreichen einer Absorptionslinie teilweise absorbiert. Ein breitbandiger Emissionshintergrund $E(t)$ kann den allgemeinen Signallevel anheben, wobei für eine Korrektur dieses Effekts die Änderung in der Wellenlänge des Lasers deutlich schneller sein muss als die Änderung des Emissionshintergrundes. Transmissionsverluste $Tr(t)$, z.B. durch Streuung an Partikeln, schwächen das Signal ab. Das resultierende Signal in blau wird dann detektiert und nach Korrektur der Amplitudenmodulation mit Gleichung 2.56 interpretiert. Damit liefert die Spektroskopie mittels abstimbarer Diodenlaser (TDLAS) absolute Konzentrationswerte.

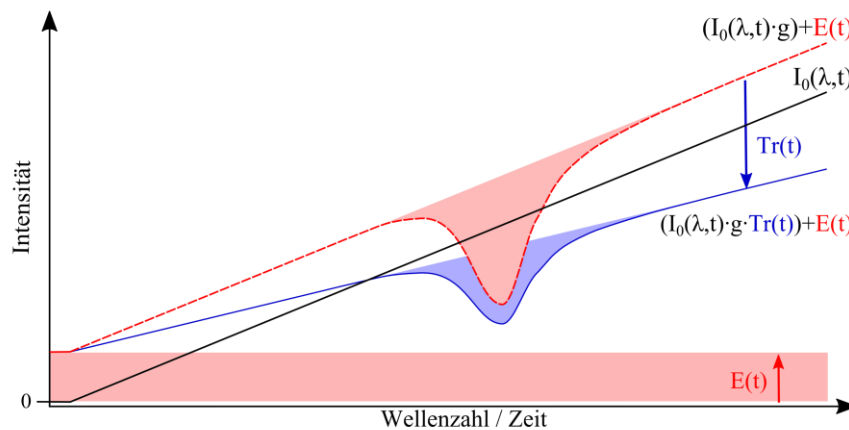


Abbildung 2.5: Funktionsweise von TDLAS.

Das vom Laser emittierte Signal (schwarz) wird von zusätzlicher Emission ($E(t)$) rot und Transmissionsverlusten (blau) beeinflusst. Durch Absorption in einem Teil des emittierten Spektrums kann die Fläche der Absorption bestimmt und daraus auf die Absorberkonzentration geschlossen werden.

2.3.5 Direkte Isotopenverhältnisbestimmung

Neben der Konzentrationsbestimmung kann TDLAS auch zur Isotopenverhältnisbestimmung genutzt werden. Dazu wird die Absorption von zwei spektralen Übergängen miteinander verglichen. Die betrachteten spektralen Übergänge müssen dabei zu den jeweiligen Isotopen gehören, deren Verhältnis bestimmt werden soll. Betrachtet man die beiden Isotope unter den gleichen Umgebungsbedingungen für Druck und Temperatur, ergibt sich das Verhältnis der beiden Isotope (1) und (2) nach Gleichung 2.48 mit der folgenden Gleichung:

$$(2.51) \quad \frac{N_{V,1}}{N_{V,2}} = \frac{S_2(T) \cdot L_2}{S_1(T) \cdot L_1} \cdot \frac{A_{\phi,1}}{A_{\phi,2}}$$

Wobei das Integral vereinfacht mit der Linienfläche A_{ϕ} abgekürzt wurde.

Der große Vorteil dabei ist, dass im Gegensatz zu der Konzentrationsbestimmung die Isotopenverhältnisbestimmung in erster Näherung druckunabhängig ist, so lange sich beide Isotope in der gleichen Umgebung befinden. Im Gegensatz zu anderen Messtechniken (IRMS, CEAS) liefert die TDLAS direkt absolute und kalibrationsfreie Isotopenverhältnisse.

3 Die AIDA-Wolkenkammer

Die Bildung von Wolken ist ein sehr komplexer und dynamischer Vorgang innerhalb der Erdatmosphäre. Es ist äußerst schwierig, die mikrophysikalischen Prozesse, welche zu dem makroskopischen Phänomen Wolken führen, in der freien Atmosphäre zu untersuchen. Die Umgebungsbedingungen, wie Luftfeuchte, Temperatur oder Menge und Art der gelösten Aerosole, bestimmen diesen Prozess, können aber nicht direkt beeinflusst oder reproduziert werden. Für ein tieferes Verständnis der Physik ist es allerdings wichtig, diese Parameter gezielt modifizieren und reproduzierbar manipulieren zu können. Die Wolkenkammer „*Aerosol Interaction and Dynamics in Atmosphere*“ (AIDA) erlaubt die Untersuchung von dynamischen Prozessen in der Atmosphäre, wobei es hierbei möglich, die Parameter präzise zu reproduzieren und zu variieren. Dabei werden insbesondere die physikalischen und mikrophysikalischen Wechselwirkungen von Wasserdampf mit Aerosolen untersucht, welche in der Folge zur Wolkenbildung führen. Der Aufbau der Wolkenkammer inklusive der Instrumentierung werden im folgenden Kapitel beschrieben.

3.1 Aufbau der AIDA und Instrumentierung

Die für die Wolkenentstehung relevanten Luftschichten befinden sich ungefähr in den ersten 20 Höhenkilometern über der Erdoberfläche (Troposphäre bis zur unteren Stratosphäre). Die Umgebungsbedingungen in diesen Luftschichten umfassen ein Druckbereich von ca. 10 hPa bis 1100 hPa mit Temperaturen von 190 K bis 320 K. Zur umfassenden Untersuchung von Wolkenbildung müssen diese Umgebungsbedingungen von der Wolkenkammer generiert werden können.

Um dies erreichen zu können, besteht die AIDA-Wolkenkammer aus einem zentralen Druckbehälter aus Aluminium und einer thermischen Isolierung. In Abbildung 3.1 ist die 84 m³ große Druckkammer mit einem Durchmesser von 4.1 m und einer Höhe von 8 m und dem umgebenden thermisch-isolierten Gehäuse ① schematisch dargestellt. Zur Temperaturkontrolle sind über den gesamten Umfang des Druckbehälters ② Thermoelemente angebracht, die die Wandtemperatur messen. Innerhalb des Druckbehälters sind entlang der vertikalen und der horizontalen Zentral-Achse ebenfalls Thermoelemente angebracht, die die Temperaturverteilung im Gas messen. Hierdurch können während der späteren Untersuchungen Aussagen zur Homogenität des Gemisches getroffen werden. Innerhalb des thermisch-isolierten Gehäuses ① kann die Temperatur mittels einer Flüssigstickstoffkühlung bis auf 183 K gesenkt werden. Dies führt dazu, dass die Wände, wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gasvolumen

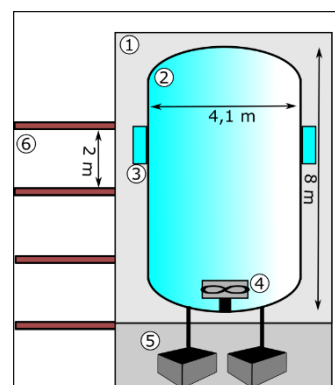


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der AIDA-Wolkenkammer.

① Thermisch isoliertes Gehäuse um den Druckbehälter ② thermisch stabiler Druckbehälter ③ Verschiedene Flansche zum Anbringen von Instrumenten ④ Großer Ventilator ⑤ Separater Pumpenraum ⑥ Verschiedene Ebenen auf denen Instrumente aufgebaut werden.

innerhalb der Kammer befinden, in der Regel 1-3 K K hler als das Gas sind. Der Druck innerhalb des Behälters wird von vier MKS Baratron Sensoren für jeweils einen Gesamtdruck von 10, 100, 1000 und 30000 hPa gemessen. Für eine kontinuierliche Durchmischung des Volumens sorgt ein großer Ventilator ④ am Boden der Kammer. Für die Experimente in AIDA notwendige Instrumente, die zu groß für das thermisch-isolierte Gehäuse oder nicht geeignet für die tiefen Temperaturen sind, können in den Arbeitsebenen ⑥ aufgebaut werden und über große Flansche ③ mit dem Druckbehälter verbunden werden. Ebenfalls in Abbildung 3.1 ist der separate Pumpenraum ⑤ unterhalb der Wolkenkammer zu erkennen. Hier stehen zwei Vakuumpumpen, die den Druckbehälter bis auf einstellige Hektopascal abpumpen können. Zusammen mit der Stickstoffkühlung kann mittels der AIDA-Wolkenkammer ein Druckbereich von 1000 hPa bis 1 hPa und ein Temperaturbereich von 333 K bis 183 K angefahren werden.

Zur Untersuchung von Wolkendynamiken kann unter konstanten Bedingungen in AIDA eine Luftfeuchtigkeit zwischen 0 % und 100 % relativer Feuchte dosiert werden. Des Weiteren können der AIDA Atmosphäre verschiedene Aerosole als Kondensationskeime hinzugefügt werden. Während adiabatischer Expansionen, zur Generierung von Wolken, können, abhängig von der Aerosolzugabe, kurzzeitig Übersättigungen von weit über 100 % relativer Feuchte erreicht werden. Ein zentraler Unterschied zwischen AIDA und der freien Atmosphäre ist, dass die Kammer durch Wände begrenzt ist. Dieser Unterschied ist für die Durchführung der Experimente jedoch von kritischer Bedeutung, da die Wände mit der Gasphase und den entstehenden Wolken interagieren. Mit Eis bedeckt steuern die Wände den Sättigungsdampfdruck innerhalb der Kammer und wirken sowohl als Quelle als auch als Senke von Wasserdampf. In der Natur gibt es diese Effekte nicht, daher muss der Einfluss der Wände für den Vergleich mit der Wolkenbildung in der Atmosphäre zusätzlich gemessen oder modelliert werden. Der Einfluss der Wände kann einzig dadurch minimiert werden, indem das Volumen zu Oberflächenverhältnis der Kammer maximiert wird.

Um ein vollständiges Bild der Prozesse in AIDA-Wolkenkammer zu erhalten, ist, neben der Erfassung von Druck und Temperatur, eine umfassende Instrumentierung notwendig. Zur Instrumentierung von AIDA gehören ein Fourier-Transform-Infrarot Spektrometer (FTIR, Typ Bruker IFS66v), ein optischer Partikelzähler vom Typ WELAS[®], ein MBW 373 Taupunktspiegel Hygrometer sowie TDLAS basierte Hygrometer. Die verschiedenen Hygrometer dienen dabei zur Bestimmung des Wasseranteils in den verschiedenen Aggregatzuständen (fest/flüssig/gasförmig). Der Taupunktspiegel und ein TDLAS-Hygrometer (APeT, [62]) messen das Gesamtwasser in der Kammer. Ein weiteres TDALS Instrument (APicT, [63], [141]) bestimmt zusätzlich den gasförmigen Anteil. Aus der Differenz zwischen Gesamtwasser und gasförmigem Wasser lässt sich dann der jeweilige Flüssig- bzw. Eis-Wasseranteil bestimmen. Mit Hilfe der optischen Partikelzähler (WEALS, Palas) lassen sich Gr o enverteilung und Anzahl der entstehenden

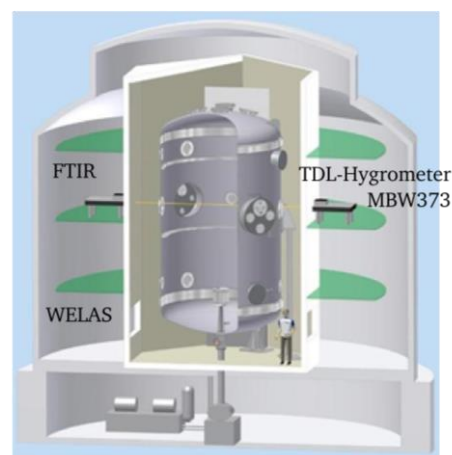


Abbildung 3.2: Positionen, der für den Betrieb der AIDA Wolkenkammer nötigen Instrumente.

Eispartikel messen. Als redundantes System steht das FTIR zur Verfügung, aus dessen breitbandigen Absorptionsspektren im UV-VIS-NIR-Bereich sich mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes zum einen die Aerosoldichte und andererseits über Mie-Streuung ebenfalls die Eispartikel-Anzahl und mittlere Kristallgrößen berechnen lassen [142]. Zusätzlich zu diesen permanent zur Verfügung stehenden Instrumenten gibt es die Möglichkeit, zwei weitere Instrumente über Flansche an zusätzliche White-Zellen [143] in situ in die AIDA zu koppeln. Für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Spektrometer wurde stets einer dieser beiden Zugänge genutzt.

Mit Hilfe der Dosierungs- und Einspritzsystemen für Wasser und Aerosole lassen sich vielfältige Experimente durchführen. So kann das Phänomen der Wolkenbildung in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Aerosol untersucht werden. Durch ihre Größe bietet die Wolkenkammer darüber hinaus auch die Möglichkeit, ballongetragene oder flugzeuggestützte Instrumente unter realen Bedingungen zu testen und zu vergleichen.

3.2 Wolkengenerierung

In der Atmosphäre entstehen Wolken beispielsweise, wenn feuchte Luftmassen in der Höhe aufsteigen und dabei abkühlen. Während des Abkühlens sinkt der Sättigungsdampfdruck der Luft bei gleichbleibendem Wasserdampfanteil und die relative Luftfeuchtigkeit steigt. In Anwesenheit von Kondensationskeimen kondensiert der Wasserdampf daher bei Überschreiten des Sättigungsdampfdruckes in die flüssige oder feste Phase aus und eine Wolke entsteht. Mit Hilfe der AIDA-Wolkenkammer kann dieser Vorgang komplett nachgebildet werden. Der Ablauf eines solchen Experiments zur Wolkenbildung ist im Folgenden beschrieben.

Jedes Wolken-Experiment in AIDA beginnt mit der Kühlung der Wände auf Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser (273,15 K) und der Evakuierung des Druckgehäuses auf 0,01 hPa. Anschließend wird die Kammer mindestens zweimal mit trockener Luft gespült, bevor ca. 210 ml Wasser in die Kammer gedüst werden, die in der Kammer einen Dampfdruck von 3 hPa bilden. Der zum atmosphärischen Druck fehlende Anteil wird mit synthetischer Luft aufgefüllt. Die so entstandenen Bedingungen (273,15 K, 1000 hPa, 3 hPa Partialdruck Wasser) werden dann mit einer Kühlrate von -2 K/h bis -4 K/h auf die für das Experiment notwendige Temperatur abgekühlt. Bei Temperaturen unterhalb von 265 K fällt die Temperatur unter den Sättigungsdampfdruck von 3 hPa Wasser und eine dünne Eisschicht bildet sich an den Wänden des Behälters. Unter der Annahme, dass sich eine Eisschicht homogener Dicke auf den 110 m² Wandfläche bildet, ist die Eisschicht ca. 2 μm dick [48]. Für Experimente bei Temperaturen oberhalb von 265 K wird nun Wasser hinzugegeben, bis die Luft innerhalb AIDAS gesättigt ist. Für Temperaturen unterhalb von 265 K ist die Luft bereits gesättigt. Dabei wird der Sättigungsdampfdruck von dem kältesten Punkt der Kammer bestimmt. Durch die Kühlung ist dieser Punkt immer an den Wänden. Diese sind etwas kälter als die Gastemperatur, daher wird eine 100 % Sättigung der Gasphase im thermischen Gleichgewicht nicht erreicht.

Startend bei leicht untersättigten Bedingungen wird mit Hilfe der Pumpen, die an AIDA angeschlossen sind, eine adiabatische Kühlung erzeugt. Die Pumpen können unter Vollast eine Änderung in der Dampfdrucksättigung von 50 % rH/min erzeugen [47]. Umgerechnet auf die Steigrate von Luftmassen in der Atmosphäre entspricht dies bis zu 100 m/min. In Abbildung 3.3 ist ein exemplarischer Verlauf eines Experimentes dargestellt. Dargestellt sind die relative

Feuchte über Eis berechnet nach Murphy und Koop [82] (siehe auch Kapitel 2), die Stoffmenge Wasser in der Gasphase sowie der Druck- und Temperaturverlauf (von oben nach unten). Vor dem Experiment sind Wasserdampf und Wandeis sowie Gas- und Wandtemperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht. Zu Beginn von Abschnitt A in Abbildung 3.3 wird die Expansion gestartet. Dabei wird die Gasphase gekühlt und die relative Feuchte in der Kammer steigt bis in die Übersättigung. Der Ventilator in der Mitte der Kammer sorgt dabei für eine homogene Mischung in der gesamten Kammer. In Abschnitt B setzt dann die Kondensation ein und Wasser wird aus der Gasphase in die Eisphase überführt. Die Kondensationsphase dauert ca. eine Minute, danach stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wolke (Eisphase) und Gasphase ein. Die relative Feuchte schwankt in Anwesenheit von Eis um konstante 100 % rH. Die Temperatur der Wände ändert sich dabei nicht, da ihre thermische Masse deutlich größer ist, als die des Gases. Am Ende der Expansion erwärmen die Wände die Gasphase wieder und die Wolke löst sich auf.

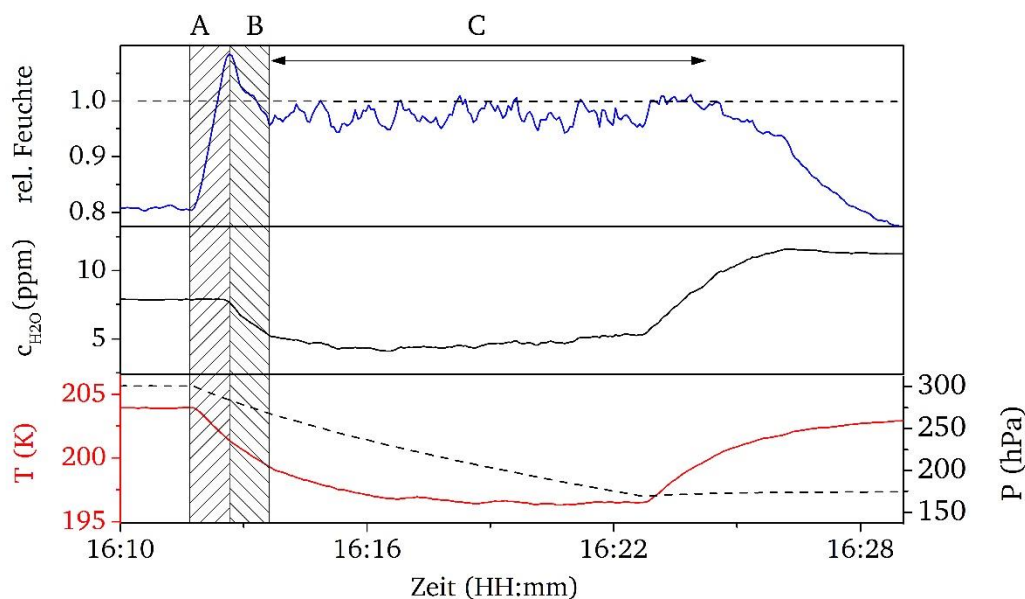


Abbildung 3.3: Exemplarischer Verlauf einer adiabatischen Expansion.

In Abschnitt A wird die Expansion gestartet. Dabei setzt zuerst die Gaskühlung ein und die relative Feuchte steigt an. Es entsteht eine übersättigte Gasphase. In Abschnitt B beginnt dann die Kondensation und die Wasserdampfkonzentration sinkt. Auch die relative Feuchte sinkt auf Sättigung zurück. In Abschnitt C befindet sich die entstandene Wolke dann im Gleichgewicht mit der Gasphase.

3.3 Übersättigte Wolken

In AIDA lassen sich Wolken nicht nur bei verschiedenen Startbedingungen von Temperatur und Druck mit unterschiedlichen Kühlraten erzeugen, sondern zugegebenen Kondensationskeime (Aerosole) haben auch einen entscheidenden Einfluss auf die Wolkenbildung. Bei unbekanntem Aerosolen kann dieser Einfluss in AIDA untersucht werden. Für Aerosole, deren Eigenschaften und Einfluss auf die Wolkenbildung bekannt sind, kann somit z.B. der Kondensationspunkt beeinflusst werden. In dieser Arbeit wurden drei Aerosole oder Mischungen daraus als Kondensationskeime verwendet. In Tabelle 3.1 sind die Aerosole und ihre wichtigsten Eigenschaften aufgelistet. Die flüssigen Aerosole (SA und HNO_3) werden bei dem Einbringen in die Wolkenkammer zerstäubt und gefrieren nahezu instantan. Die verschiedenen Aerosole werden dazu ver-

wendet, die Übersättigung der AIDA-Atmosphäre vor dem Einsetzen der Kondensation zu steuern. Arizona Test Dust (ATD) aktiviert die Kondensation in der Nähe von 100 % rH während Salpetersäure die Kondensation erst bei hoher Übersättigung bis 200 % rH aktiviert [142], [144], [145]. Durch die Verwendung dieser Aerosole können verschiedene Kondensationsbedingungen der Atmosphäre simuliert werden. Dies ist besonders interessant, da einige aktuelle Veröffentlichungen hohe Übersättigungen in atmosphärischen Eiswolken gemessen haben, diese Übersättigung ist nach heutigem Stand der Forschung aber nur schwer zu erklären [22], [23], [25], [28], [146]. Mittels AIDA ist es nun möglich, dieselben Bedingungen kontrolliert zu erzeugen und systematisch zu untersuchen.

Tabelle 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Aerosole und ihre Eigenschaften. [142], [145]

Aerosol	Größe	Anzahlkonzentration	Aktivierungspotential
Arizona Test Dust (ATD)	0,1-1 μm	$\sim 22000 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 100 \text{ \% rH}$
Schwefelsäure (SA)	0,2-0,3 μm	10000-15000 cm^{-3}	$> 140 \text{ \% rH}$
Salpetersäure (HNO_3)	0,2-0,3 μm	10000-15000 cm^{-3}	$\sim 125 \text{ \% rH}$

Die unterschiedlichen Auswirkungen der Aerosole auf die Wolkenbildung sind in Abbildung 3.4 zu sehen. Bei Experimenten mit ATD als Aerosol ist nur eine geringe Übersättigung der Gasphase zu beobachten und die relative Feuchte sinkt schnell wieder auf 100 %rH ab. ATD aktiviert folglich nahe 100 %rH und fördert ein Gleichgewicht zwischen Eis- und Gasphase entsprechend der Theorie. Schwefelsäure hingegen verschiebt die Aktivierung zu höheren Peak-Werten für die Sättigung und fördert eine leichte Übersättigung der Gasphase gegenüber dem Eis. Die Mischung von Schwefelsäure und ATD zeigt also eine größere Übersättigung, mit einem Peak bei 123 %rH, und pendelt sich dann bei einer Übersättigung von 105 %rH ein. Salpetersäure-Aerosole beeinflussen folglich weniger die Peak-Übersättigung als das Sättigungsgleichgewicht. Die Aerosolmischung SA- HNO_3 erzeugt Peakwerte von 150 % rH und weist die höchste Übersättigung (125 %rH) in Anwesenheit von Eispartikeln auf. Ein reines Schwefelsäure-Aerosol dagegen erzeugt zwar die größten Peakwerte (hier 181 %rH), allerdings wachsen die Eispartikel schneller, wodurch der Peak schmaler als bei der SA- HNO_3 Mischung ausfällt. Des Weiteren fällt die Übersättigung in der Wolkenphase mit 115 %rH im Vergleich zu SA etwas geringer aus.

Die Möglichkeiten Wasserdampf-Übersättigung, Kristallwachstum und Dampfdruck-Gleichgewicht zu beeinflussen, sind bei der Untersuchung mikrophysikalischer, isotonenabhängiger Phänomene besonders nützlich. Denn gerade kinetische Isotopeneffekte werden stark durch die vorhandene Dampfättigung beeinflusst (vergl. Kapitel 2.2.1) [30], [147]–[149].

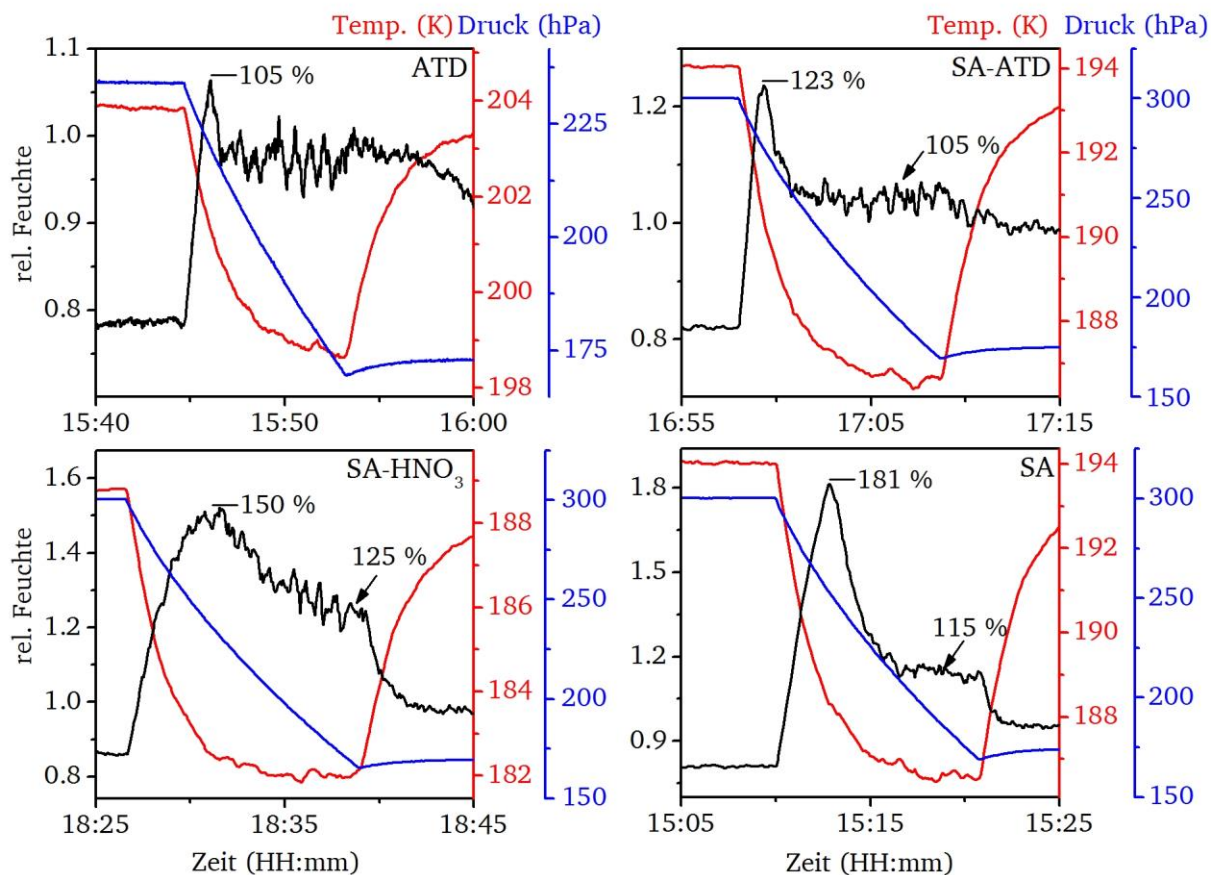


Abbildung 3.4: Experimente mit verschiedenen Aerosolen und Aerosolmischungen. Dargestellt ist der Verlauf der relativen Feuchte bei Eiswolkenexperimenten. Die eingesetzten Aerosole besitzen ein unterschiedliches Aktivierungsverhalten. Schwefelsäure (unten, rechts) erzeugt zum Beispiel sehr hohe Peakwerte in der Anfangsphase der Experimente während eine Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure eine lang anhaltende Übersättigung erzeugt.

3.4 Zwischenfazit

Zur Untersuchung von dynamischen atmosphärischen Vorgängen, die zur Bildung von Wolken führen, ist die AIDA Wolkenkammer bestens geeignet. Ihre umfangreiche, instrumentelle Ausstattung erlaubt es, über die Erzeugung von adiabatischen Expansionen Wolken bei Temperaturen bis 183 K zu erzeugen. Über die Zugabe von verschiedenen Aerosolen als Kondensationskeimen kann sogar die Höhe und die Dauer der Übersättigung während der Wolkenbildung gesteuert werden. Die Instrumentierung liefert dabei Informationen über Wasserkonzentration, Partikelgröße und -dichte und Temperaturverteilung sowie Kammerdruck. Auch für die Untersuchung mikrophysikalischer Prozesse bietet die AIDA-Wolkenkammer gute Grundvoraussetzungen. Mittels des in dieser Arbeit entwickelten Spektrometers sollen zusätzlich isotopenaufgelöste Wasserdampfmessungen zum besseren Verständnis von kinetisch-limitierter Wolkenbildung in der AIDA-Wolkenkammer möglich werden.

4 Entwicklung eines isotopenselektiven Spektrometers

Um isotoopenabhängige, mikrophysikalische Prozesse in situ in dynamischen Umgebungen zu erforschen, war es im Rahmen dieser Arbeit notwendig, ein hochsensitives und selektives Spektrometer zur Erfassung von Wasser-Isotopen-Konzentrationen und Isotopenverhältnissen zu entwickeln. Das Spektrometer mit dem Akronym IsoPicT (Isotope selective PTB In Cloud TDL) wird im folgenden Kapitel hinsichtlich seines grundlegenden Aufbaus und den verschiedenen Betriebsmodi beschrieben. Zusätzlich werden verschiedene Spektrometer-Variationen beschrieben, die zur Anpassung des Spektrometers an besondere Aufgabenstellungen vorgenommen wurden. Anforderungen an das Spektrometer waren grundsätzlich die Erfassung der Isotope HDO, H_2^{18}O und H_2^{16}O , wobei H_2^{16}O als Referenz zur Isotopenverhältnisbildung dient. Gewählt wurden die Isotope HDO und H_2^{18}O , da HDO in Verhältnis zu den anderen Isotopen eine große Gleichgewichtsfraktionierung und starke kinetische Effekte zeigt. H_2^{18}O wurde gewählt, da es das häufigste der seltenen Wasserisotope ist und damit eine stärkere Absorption als für HDO erwartet werden kann (vergl. Kapitel 2.2). Als Messobjekt für das Spektrometer sollte die AIDA-Wolkenkammer genutzt werden, da sich in der Wolkenkammer die Bildung von Eiswolken und der Einfluss des Isotopen-Fraktionierungsverhältnisses auf diese Prozesse systematisch untersuchen lässt. Daher war eine zentrale Forderung an das Instrument die Anbindung an die AIDA-Wolkenkammer.

Die Beschreibung des Spektrometers in diesem Kapitel ist in drei Bereiche untergliedert. Der erste Schritt besteht in der Wahl geeigneter Absorptionslinien, da die Stärke des spektralen Übergangs die nötige Absorptionslänge bestimmt. Außerdem hängt von der temperaturabhängigen Linienstärke die Sensitivität der Messwerte von der Temperaturinhomogenität und Temperaturunsicherheiten ab. Basierend auf den selektierten Absorptionslinien wird dann die Wahl und Charakterisierung der Laser beschrieben. Den zweiten Baustein des Spektrometers bilden das optische Interface und die Anbindung an die Messobjekte. Als drittes und letztes Modul wird die Detektions- und Datenerfassungshardware beschrieben. Die Kombination aus Laserquelle, Messobjekt und Datenerfassungshardware bilden dann das Spektrometer IsoPicT.

4.1 Linienselektion und Lasercharakterisierung

Der Auswahl eines Lasers und seiner Charakterisierung hinsichtlich seines Abstimmverhaltens ist die Wahl eines geeigneten spektralen Übergangs zur Detektion der Zielspezies vorangestellt. Dabei ist die Auswahl einer geeigneten Absorptionslinie ein sehr komplexer Vorgang, der von vielen verschiedenen Parametern abhängig ist, deren Relevanz zudem noch je nach Anwendung variiert. Ein wichtiges Kriterium hierbei sind stets die Größe und der Verlauf der Linienstärke ($S(T)$), da die Linienstärke ein Maß für die temperaturabhängige Übergangswahrscheinlichkeit und damit ein Maß für die Stärke der Absorption (siehe Kapitel 2.3) ist. Durch die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke ist jedoch nicht nur die absolute Größe der Linienstärke bei einer gegebenen Temperatur, sondern auch ihr Verlauf über die Temperatur wichtig. Bei der Untersuchung von Eiswolkenbildung sollten die Absorptionslinien „kalt-aktiv“ sein. Das bedeutet,

dass die Linie zu kälteren Temperaturen hin in ihrer Stärke ansteigen sollte. Damit die Sensitivität der Messungen auf Temperaturschwankungen und Temperaturinhomogenitäten klein ist, muss für die Messung der Isotopenverhältnisse zusätzlich auf den Verlauf des Linienstärkenquotienten der beteiligten Absorptionslinien der jeweiligen Isotope geachtet werden. Des Weiteren ist es wichtig, dass die Linien keine Querabsorption durch andere Spezies erfahren. Man spricht in diesem Zusammenhang davon, dass die Linie „freistehend“ sein sollte. In letzter Instanz ist die Verfügbarkeit der Komponenten, wie Laser und Optiken zu prüfen.

Anschließend werden Laser mit der entsprechenden Emissionswellenlänge gewählt und seitens ihrer spektralen Breite und ihrer strom- und temperaturabhängigen Emissionswellenlänge charakterisiert. Basierend auf diesen Informationen kann dann der Betriebspunkt für die dynamische Strommodulation festgelegt und die Wellenlänge des Lasers in Abhängigkeit von dieser Modulation bestimmt werden (vergl. Kapitel 2.3).

Für das Isotopen-selektive Spektrometer werden zunächst die relevanten spektralen Regionen identifiziert. In Abbildung 4.1 ist das Absorptionslinienspektrum von Wasser im Bereich vom nahen Infrarot (NIR) bei $1\ \mu\text{m}$ bis ins mittlere Infrarot (MIR) bei $3\ \mu\text{m}$ zu sehen. Das Spektrum ist auf $3\ \mu\text{m}$ begrenzt, obwohl bei größeren Wellenlängen weitere und stärkere Absorptionsbanden von Wasser liegen. In diesem Spektralbereich ist die Verfügbarkeit von optischen Komponenten insbesondere Glasfasern und Linsen, allerdings stark eingeschränkt. Damit steigt der Design- und Konzeptionsaufwand für eine Emissionswellenlänge größer als $3\ \mu\text{m}$ sowie die Kosten für optische Komponenten und Laser signifikant.

Starke Absorptionslinien von Wasser sind über den gesamten Spektralbereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $3\ \mu\text{m}$ verteilt (vergl. Abbildung 4.1). Für Wasser liegen starke Absorptionsbanden mit wenig Interferenz zu anderen Molekülen in den Rotationsschwingungsbanden bei $1,4\ \mu\text{m}$ und $2,6\ \mu\text{m}$ Wellenlänge. Die Darstellung der Absorptionslinien der seltenen Isotope H_2^{18}O und HDO ist deutlich geringer als jene von H_2^{16}O , da die Eigenschaften der Absorptionslinien in der HITRAN-Datenbank mit ihrem natürlichen Vorkommen skaliert sind, um die Absorption in der Atmosphäre korrekt darzustellen [113]. Seitens der Theorie zur Molekülspektroskopie sind die Linien

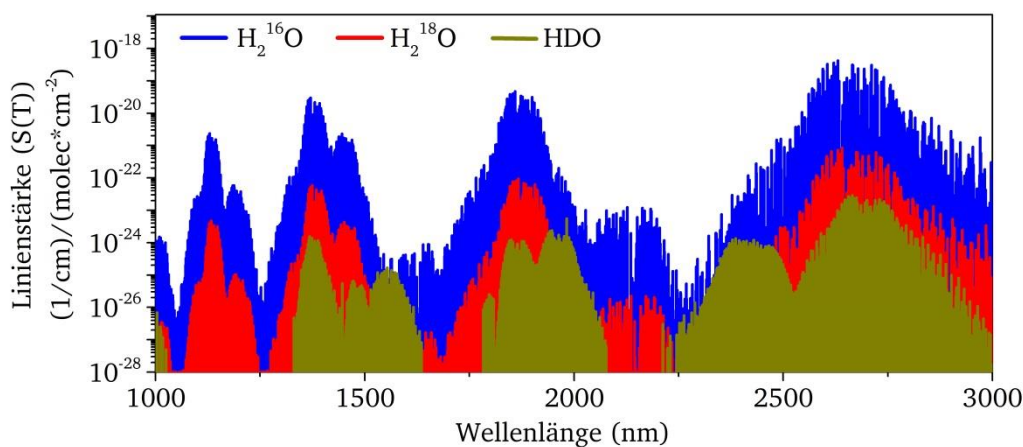


Abbildung 4.1: Linienpektrum von Wasser im Spektralbereich von 1000 bis 3000 nm. Starke, leicht zu adressierende Absorptionsbanden liegen im Telekommunikationsband bei $1,4\ \mu\text{m}$. Absorptionslinien der seltenen Isotopen sind deutlich schwächer, so dass geeignete Absorptionslinien im Band um die $2,6\ \mu\text{m}$ gesucht werden müssen.

für die gleichen Übergänge jedoch gleich stark (vergl. Kapitel 2.3). Da für Experimente zur Untersuchung von Eiswolken auch ein natürliches Isotopenverhältnis zu erwarten ist, ist es sinnvoll passende Absorptionslinien für die seltenen Isotope im $2.6\ \mu\text{m}$ Band zu suchen.

4.1.1 Linienauswahl für H_2^{16}O

Bei der Wahl von Absorptionslinien im Naheninfrarot (NIR) ist die Verfügbarkeit von optischen Komponenten leichter gegeben. Die Telekommunikationsindustrie nutzt Licht im NIR zur Datenübertragung via Lichtwellenleiter, sodass in diesem Spektralbereich sehr gute Glasfasern, Optiken, Fasersplitter und auch Laser verfügbar sind. Die erhältlichen Komponenten zeichnen sich durch hohe Effizienz, geringe Verluste und geringe Kosten aus. Die Eigenschaften machen den NIR-Bereich zum primären Spektralbereich auf der Suche nach Absorptionslinien für neue Anwendungen. Im $\nu_1 + \nu_3$ Oberton-Kombinationsband des Wasserspektrums liegt eine häufig verwendete und gut charakterisierte Absorptionslinie für H_2^{16}O [141], [150]–[152]. Der spektrale Übergang von dem Quantenzustand 000-101 nach 110-211 dieser Linie liegt bei $1369,963\ \text{nm}$ und wurde für diese Arbeit für die Detektion von H_2^{16}O gewählt [20], [113], [153].

Die Absorptionslinie erfüllt alle zuvor genannten Kriterien. Vergleicht man das Spektrum in Abbildung 4.2, links, mit dem Abstimmbereich eines DFB-Diodenlasers, dargestellt durch einen grauen Bereich, werden nur kleine Seitenlinien von H_2^{16}O innerhalb eines Laserscans erfasst. Somit ist die Linie mit einem Abstand von ca. $1\ \text{nm}$ zu größeren, benachbarten Spektrallinien hinreichend freistehend. Auch der Verlauf der Linienstärke zeigt über den relevanten Temperaturbereich nur eine geringe Steigung ($dS(T)/dT < 0.6\ \text{K}^{-1}$, vergl. Abbildung 4.2, rechts). Zudem ist die absolute Linienstärke mit $1 \times 10^{-20}\ (\text{cm}^{-1}/\text{Moleküle}\ \text{cm}^{-2})$ im Vergleich zu anderen Linien relativ hoch. Ein zusätzlicher Vorteil ist die geringe Querempfindlichkeit zu den anderen Isotopen H_2^{18}O und HDO. Diese sind im Vergleich zur Hauptlinie für H_2^{16}O um ca. drei Größenordnungen unterdrückt. Damit ist diese Linie ideal für die H_2^{16}O Speziesmessung in IsoPicT geeignet.

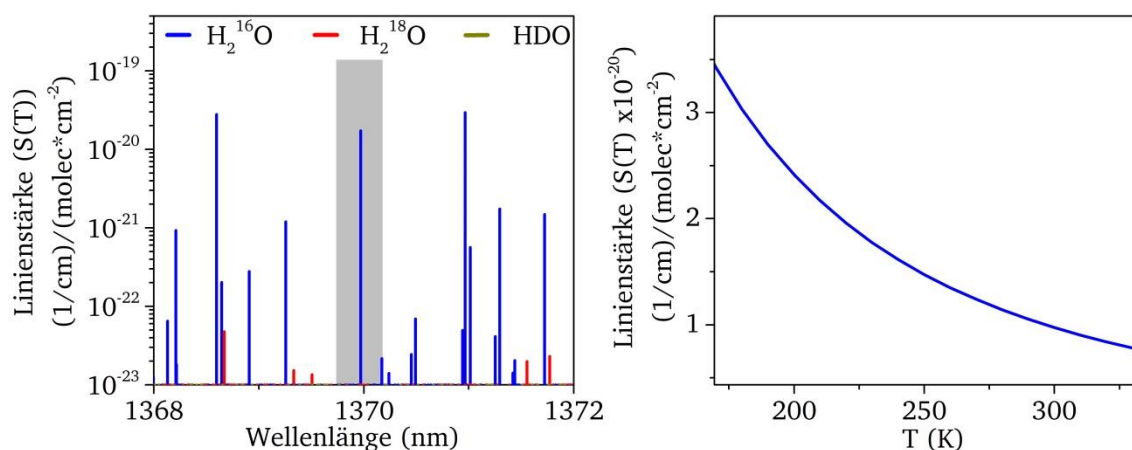


Abbildung 4.2: Spektrum für die H_2^{16}O -Linienselektion bei $1,4\ \mu\text{m}$ sowie die Temperaturabhängigkeit der gewählten Linie.

Auf der linken Seite, im Spektrumsausschnitt um die selektierte H_2^{16}O -Linie herum ist der Abstimmbereich eines DFB-Diodenlasers grau markiert. Rechts die temperaturabhängige Linienstärke der selektierten Absorptionslinie bei $1370\ \text{nm}$.

Wie in Abbildung 4.2 links zu erkennen ist, sind die Linienstärken der seltenen Isotope im $1,4\ \mu\text{m}$ Band deutlich geringer als die Linienstärken von H_2^{16}O , sodass keine ausreichende Sensitivität gegeben ist. Im Experiment ist es also nötig, die Linien aus dem deutlich stärkeren ν_1, ν_3 -Band bei $2,6\ \mu\text{m}$ zu selektieren. In diesem Spektralbereich ist die Verfügbarkeit von Lasern und optischen Komponenten geringer, so wie die Qualität der verfügbaren Liniendaten deutlich schlechter als im NIR. Aus diesem Grund wurden vor dem Einsatz des Spektrometers umfangreiche Tests zur Eignung der Absorptionslinien im MIR durchgeführt. So wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit den NIR Daten zusätzlich zu den Isotopenlinien auch eine sehr starke H_2^{16}O -Linie im MIR selektiert. Die selektierte H_2^{16}O Referenzlinie (Abbildung 4.3, links) im MIR ist der 000-414/001-515-Übergang und liegt bei $2596,01\ \text{nm}$. Auch diese Linie weist für den nötigen Temperaturbereich mit $0,2\ \%/K$ eine geringe Temperaturabhängigkeit der Linienstärke auf (Abbildung 4.3, rechts) und ist aus diesem Grund auch für Messungen in sehr kalten Eiswolken geeignet.

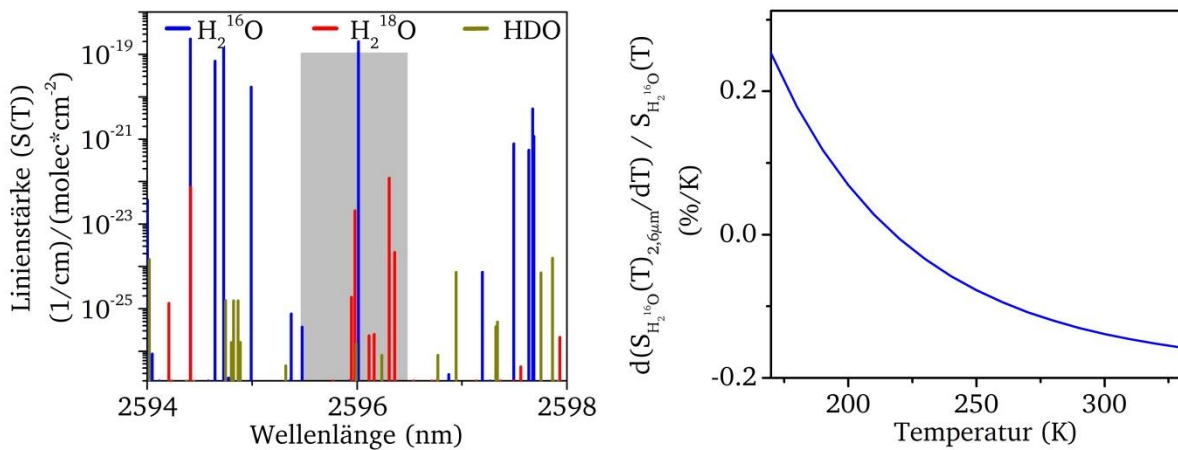


Abbildung 4.3: Linienauswahl und Temperatur abhängig für H_2^{16}O im MIR.

Auf der linken Seite zu sehen ist der Spektralbereich um die gewählte H_2^{16}O -Referenzlinie bei $2,6\ \mu\text{m}$. Der Abstimmbereich eines DFB-Lasers ist grau eingefärbt. Die relative Temperaturabhängigkeit der Absorptionslinie ist auf der rechten Seite abgebildet.

4.1.2 Linienauswahl für H_2^{18}O und HDO

Die Selektion der Spektrallinien für die anderen Isotopenspezies, folgt primär den Selektionskriterien für H_2^{16}O : freistehend, Temperaturverhalten, Linienstärke. Für die finale Linienselektion ist allerdings zu beachten, dass mit dem hier entwickelten Spektrometer nicht nur Isotopenkonzentrationen, sondern vor allem Isotopenverhältnisse in hoch dynamischen, adiabatischen Expansionen gemessen werden sollen. In diese Isotopenverhältnissberechnung aus TDLAS-Daten (vergl. Kapitel 2.3.5) fließt der Quotient der Linienstärken der beiden Absorptionslinien der beteiligten Isotope ein, wodurch sich die Sensitivität auf Temperaturschwankungen und damit die Messunsicherheiten stark erhöhen. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ändern sich im Falle einer adiabatischen Expansion in der AIDA-Wolkenkammer der Kammerdruck und die Temperatur rapide. Dies hat zur Folge, dass bei einem ungünstigen Temperaturverhalten der Linienstärkenverhältnisse das resultierende Isotopenverhältnis starken Schwankungen und Unsicherheiten unterliegt. Um diesen Effekt zu minimieren, muss schon bei der Linienselektion darauf geachtet werden, dass die Linienstärkenverhältnisse paarweise einen möglichst konstanten Quotienten aufweisen. Der Verlauf der temperaturabhängigen Linienstärke wird von der

Grundzustandsenergie des jeweiligen Übergangs bestimmt (vergl. Kapitel 2.3.1), sodass ähnliche Grundzustandsenergien in einem ähnlichen Temperaturverhalten resultieren.

Die Linien für die anderen Isotope wurden so gewählt, dass sie innerhalb des Abstimmereichs eines Lasers liegen. Im sehr dicht besiedelten 2,6 μm -Band ist es nicht möglich, isoliert stehende Linien wie im 1,4 μm -Band zu finden. Da mittels H_2^{16}O -Messung im NIR die Möglichkeit zur Korrektur eines entsprechenden Untergrund zur Verfügung steht, wurde eine spektrale Überlagerung von H_2^{18}O und HDO im Vergleich zu einem etwas stärkeren H_2^{16}O -Untergrund vorgezogen. Abbildung 4.4, zeigt ein Absorptionslinienspektrum mit einer H_2^{18}O -Linie bei 2640,66 nm (000-101/001-202 Übergang) sowie HDO bei 2640,25 nm (000-413/001-514-Übergang) [113]. Die Linienstärken der gewählten Übergänge fallen im direkten Vergleich mit den Linienstärken für H_2^{16}O etwas geringer aus (vergl. Tabelle 4.1). Dieser Unterschied muss beim Experimentdesign über die Wahl der Absorptionslänge berücksichtigt werden, damit die Absorptionssignale später im Experiment ausreichend stark sind. Ein Nachteil der durch die Verwendung der Spektrallinien im 2,6 μm -Band entsteht, sind die großen Unsicherheiten der HITRAN-Datenbank [113]. Zur Minimierung dieser Unsicherheiten wurden Messungen durchgeführt, die in Kapitel 5 beschrieben sind.

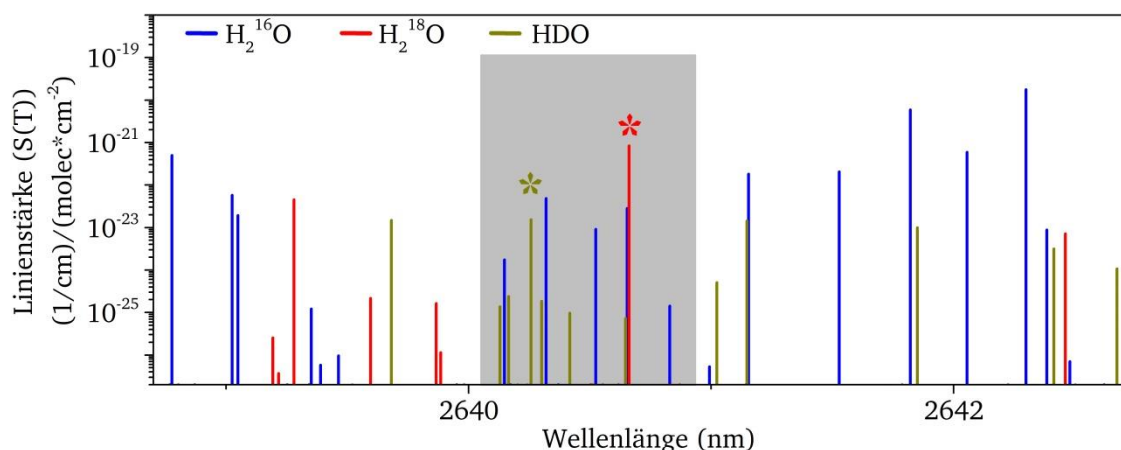


Abbildung 4.4: Spektren der selektierten Isotopen Absorptionslinien im MIR.

Die gewählten Absorptionslinien zur Detektion von H_2^{18}O und HDO sind mit einem Stern markiert. Der Abstimmereich eines DFB-Lasers ist grau hinterlegt.

Abbildung 4.5 stellt jeweils für H_2^{18}O (links) und HDO (rechts), von oben nach unten gelesen, den Verlauf der Linienstärke, die Ableitung der Linienstärke nach der Temperatur und die Ableitung des Linienstärkenquotienten dar. Beide Linien sind kalt-aktive Linien, deren Linienstärke zu kälteren Temperaturen hin ansteigt. Betrachtet man die Ableitung der Linienstärke in Abhängigkeit von der Temperatur, so ist eine geringe Steigung von Vorteil, da diese eine geringe Sensitivität auf Temperaturschwankungen, Inhomogenitäten und Temperaturmessfehler bedeutet. Die Ableitung der Linienstärke nach der Temperatur ergibt eine relative Änderung der Linienstärke von 0,7 %/K für H_2^{18}O und 0,2 % für HDO. Sollte die Temperatur um 1 K falsch bestimmt sein, würde der resultierende Konzentrationswert für H_2^{18}O maximal um 0,7 % von der tatsächlichen Konzentration abweichen. Für die Bildung des Isotopenverhältnisses wird die H_2^{16}O Linie im 1,4- μm -Band hinzugezogen. Nach Kapitel 2.3.5 folgt aus der Verhältnisbildung der Linienflächen für das Isotopenverhältnis $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ eine direkte Proportionalität zu

4. Entwicklung eines isotopenselektiven Spektrometers

$S_{\text{H}_2^{16}\text{O}}(T)/S_{\text{HDO}}(T)$. Die Temperatursensitivität ergibt sich folglich aus der Ableitung dieses Quotienten entsprechend nach der Temperatur. Obwohl HDO bezüglich der Temperatursensitivität der Konzentration einen günstigeren Verlauf als H_2^{18}O hat, zeigt Abbildung 4.5 dritte Zeile, bei der Sensitivität des Isotopenverhältnisses größere Einflüsse. Hier kann es zu Fehlern bis zu 8 %/K bezüglich des Isotopenverhältnisses für HDO kommen. Bei H_2^{18}O liegt die Unsicherheit bei nur 2 %/K.

Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Absorptionslinien.

Isotope	Wellenlänge	Übergang	Linienstärke (296 k)	$dS(T)/dT$	$dR_{S(T)}/dT$
H_2^{16}O	1369,96 nm	000-101/ 110-211	$1,00 \times 10^{-20} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2}}$	0,6 %/K	-
H_2^{16}O	2596,01 nm	000-414/ 001-515	$1,92 \times 10^{-19} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2}}$	0,2 %/K	-
H_2^{18}O	2640,66 nm	000-101/ 001-202	$4,08 \times 10^{-22} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2}}$	0,7 %/K	2 %/K
HDO	2640,25 nm	000-413/ 001-514	$1,29 \times 10^{-23} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-2}}$	0,2 %/K	8 %/K

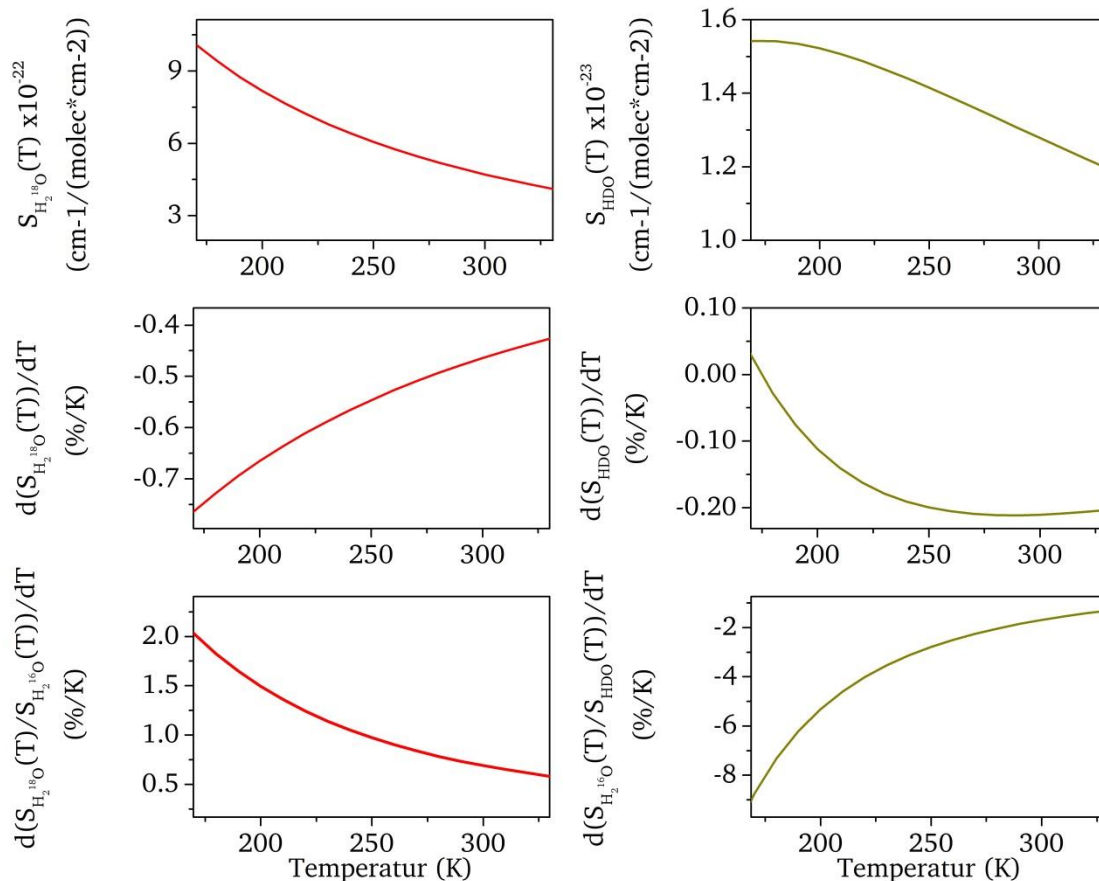


Abbildung 4.5: Absorptionslinien-Charakteristik abgeleitet aus den Linienstärken für H_2^{18}O und HDO. Oben nach unten: Verlauf der Linienstärke, die relative Änderung der Linienstärke mit der Temperatur und die relative Sensitivität des Isotopenverhältnisses in Abhängigkeit zu der Temperatur. Links: H_2^{18}O , rechts HDO.

Mit der abgeschlossenen Linienselektion konnten passende Diodenlaser beschafft werden, deren Charakterisierung für ihren Einsatz in einem TDLAS-Spektrometer im Folgenden beschrieben wird.

4.1.3 Statische Laser Charakterisierung

Auf Grundlage der in Kapitel 4.1.1 und Kapitel 4.1.2 selektierten Linien wurden Distributed-Feedback-Diodenlaser (DFB-Laser) mit den entsprechenden Emissionswellenlängen ausgewählt. Für Experimente an künstlich erzeugten Eiswolken ist der Druckbereich von 100-500 hPa interessant, da Eiswolken in der Atmosphäre in Luftschichten mit ähnlichen Druck entstehen. Die spektrale Linienbreite für diesen Druckbereich liegt in der Größenordnung von 10^{-1} cm^{-1} , sodass der Abstimmbereich eines DFB-Lasers von ca. $1,5 \text{ cm}^{-1}$ ausreichend groß ist. DFB-Laser stimmen im Vergleich zu Vertikal-Surface-Emitting-Lasern (VCSEL) spektral deutlich weniger weit ab, bieten dafür aber auch eine deutlich größere Ausgangsleistung. Diese größere Ausgangsleistung hat zur Folge, dass Leistungsverluste z.B. an Strahlteilern und anderen Optiken nicht der limitierende Faktor beim Spektrometerdesign von IsoPicT sind. Die FreistrahldFB-Diodenlaser mit Emissionswellenlängen für die Absorptionslinien im $2,6 \mu\text{m}$ -Band wurden als Sonderanfertigungen bei der Firma Nanoplus GmbH beschafft. Für die H_2^{16}O -Linie bei $1,37 \mu\text{m}$ kann auf handelsübliche NIR-Telekommunikationslaser zurückgegriffen werden, so dass ein fasergekoppelter DFB-Laser der Firma NEL (Typ: NLK1E51EAA) gewählt wurde.

Die Charakterisierung der Laser ist nötig, da es bei der Abtastung einer Absorptionslinie mittels eines Lasers bei TDLAS zur Faltung des Laserprofils mit der Linienformfunktion der Absorptionslinie kommt. Bei einer hohen spektralen Breite des Lasers, z.B. durch Seitenmoden, würde das detektierte Profil der Absorptionslinie merklich verfälscht. Da die exakte Emissionswellenlänge des Lasers von seinem Betriebspunkt (Betriebsstrom und Lasertemperatur) abhängig ist, muss die exakte Emissionswellenlänge des Lasers für unterschiedliche Betriebsströme und Lasertemperaturen charakterisiert werden. Trotz der im Allgemeinen sehr hohen Qualität der verfügbaren Diodenlaser werden alle Laser in der Linearität ihres Abstimmverhaltens sowie hinsichtlich der Seitenmodenunterdrückung (Side-Mode-Suppression-Ratio, SMSR) charakterisiert. Abbildung 4.6 zeigt die statische Lasercharakterisierung für den verwendeten fasergekoppelten

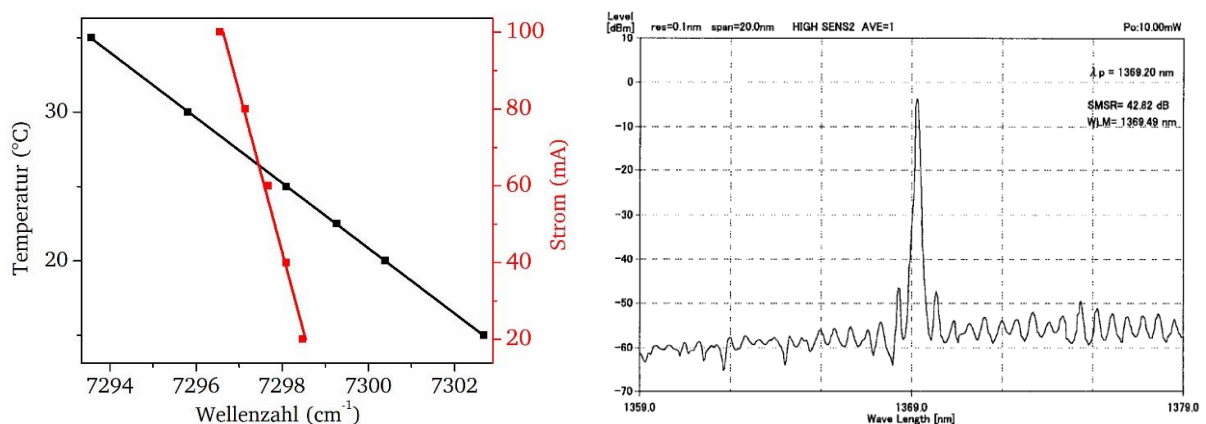


Abbildung 4.6: Charakterisierung des statischen Abstimmverhaltens des $1,4 \mu\text{m}$ -DFB-Lasers. Auf der linken Seite dargestellt ist das Tuningverhalten des Lasers in Abhängigkeit von Strom und Temperatur. Die rechte Grafik zeigt das Side-Mode-Suppression-Ratio des Lasers bei 1370 nm .

Laser bei 1369 nm und Abbildung 4.7 die statische Lasercharakterisierung für den Freistrahl-Laser bei 2641 nm. In Abbildung 4.6 wurden die Daten für das Strom- und Temperatur-Tuning mit einem *Bristol Spektrum Analyzer* (Typ 721A-IR) erfasst. Das Spektrum des SMSR wurde vom Hersteller NEL gemessen und ist dem Datenblatt des Lasers entnommen. Der Laser zeigt in Abbildung 4.6, links, einen linearen Zusammenhang zwischen Temperatur bzw. Strom und Wellenlänge. Dabei ist die statische Abstimmtiefe über den Strom mit ca. 2 cm^{-1} ($0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) kleiner als die Abstimmtiefe über die Temperatur (ca. 9 cm^{-1} , $0,46 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$). Das SMSR (vergl. Abbildung 4.6, rechts) liegt in der Größenordnung von 43 dB und zeigt die hohe Güte des Lasers.

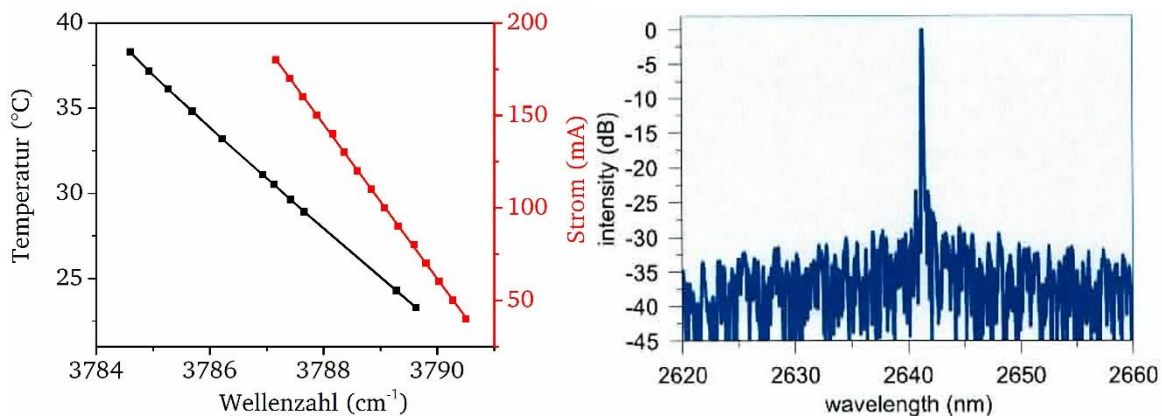


Abbildung 4.7: Lasercharakterisierung des Lasers bei 2641 nm durch den Hersteller Nanoplus. Auf der rechten Seite sind Strom- und Temperaturtuning dargestellt, auf der linken Seite ist die Messung des Side-Mode-Suppression-Ratios abgebildet.

Abbildung 4.7 zeigt auf der rechten Seite die statische Lasercharakterisierung hinsichtlich des SMSR für den 2641 nm Laser von Nanoplus basierend auf Herstellermessungen, die dem Datenblatt des Lasers entnommen wurde. Für das Abstimmverhalten über den Strom bei 32 °C und das Temperatur-Abstimmverhalten bei 140 mA wurden die Abstimmkoeffizienten von $0,024 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ und $0,34 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ gemessen. Diese Werte ähneln sehr dem Abstimmverhalten des 1369 nm Lasers. Die Messung des SMSR von 30 dB ist in Abbildung 4.7 auf der rechten Seite zu sehen.

Basierend auf den Daten des statischen Lasertunings wird im nächsten Abschnitt die Wahl der Betriebspunkte für die einzelnen Laser und die Charakterisierung des dynamischen Abstimmverhaltens um diese Betriebspunkte beschrieben.

4.1.4 Dynamisches Abstimmverhalten der Laser

Für die korrekte Bestimmung der Linienfläche von Absorptionslinien von TDLAS-Signalen ist die Kenntnis des dynamischen Abstimmverhaltens des Lasers über der Wellenlänge erforderlich. Dies bedeutet, dass der funktionale Zusammenhang zwischen der zeitlichen Modulation mittels Strom und Temperatur und der jeweils emittierten Wellenlänge bestimmt werden muss. Die Laser werden für TDLAS bei konstanter Temperatur betrieben und schnell (10 Hz-30 kHz) im Strom moduliert. Dabei beeinflussen Mittenstrom, Modulationsfrequenz und Basistemperatur des Lasers das Abstimmverhalten über der Wellenlänge bzw. der Zeit. Das Abstimmverhalten ist für einen gewählten Betriebspunkt (Mittenstrom, Temperatur, Modulation) jedoch konstant

und kann, einmal bestimmt, immer wieder für die Auswertung des TDLAS-Signals verwendet werden. Bestimmt wird das Abstimmverhalten eines Lasers mit Hilfe eines Fabry-Pérot-Etalons mit einer hohen Finesse. Ein Etalon besteht aus zwei planparallelen Flächen, an denen das Licht teilweise reflektiert wird. So entsteht eine Vielstrahl-Interferenz, deren Interferenzmaxima einen definierten Frequenzabstand ($\Delta\nu$) haben, der von der Länge des Etalons (L), dem Brechungsindex des Mediums (n_0) im Etalon und sowie der Lichtgeschwindigkeit (c) abhängen. Dieser Abstand zweier Maxima wird auch als „free spectral range“ (FSR) bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$(4.1) \quad \Delta\nu = FSR = \frac{c}{2n_0L}$$

Im Folgenden wird die Durchführung und Auswertung eines dynamischen Lasertunings am Beispiel des verwendeten 1396 nm Lasers beschrieben. Diese Vorgehensweise ist auf alle verwendeten Laser übertragbar. Der Laser wird bei einer Temperatur von 21,3 °C betrieben und von einem mittleren Strom von 42,66 mA aus mit einem Dreieckssignal von 105 mA Peak-Peak-Höhe moduliert. Der Laser wird durch ein Etalon bestehend aus zwei halbdurchlässigen Spiegeln mit einem Abstand von 10 cm und Raumluft als Medium gelenkt. Abbildung 4.8 (links) zeigt das detektierte TDLAS-Signal nach dem Durchgang durch das Etalon. Durch Absorption des Lichts durch Wasserdampf in der Luft kommt es zu einem Transmissionseinbruch. Durch die Anpassung mit einer Voigt-Funktion wird das Signal um die Absorption bereinigt, während die Laser-rampe mit einem Polynom beschrieben wird. Davon abgeleitet wird das reine durch das Etalon verursachte Transmissionsbild (Abbildung 4.8, rechts). Diese Struktur (blau) wird durch eine Airy-Funktion angepasst und daraus das Abstimmverhalten $d\nu/d\text{Pixel}$ berechnet.

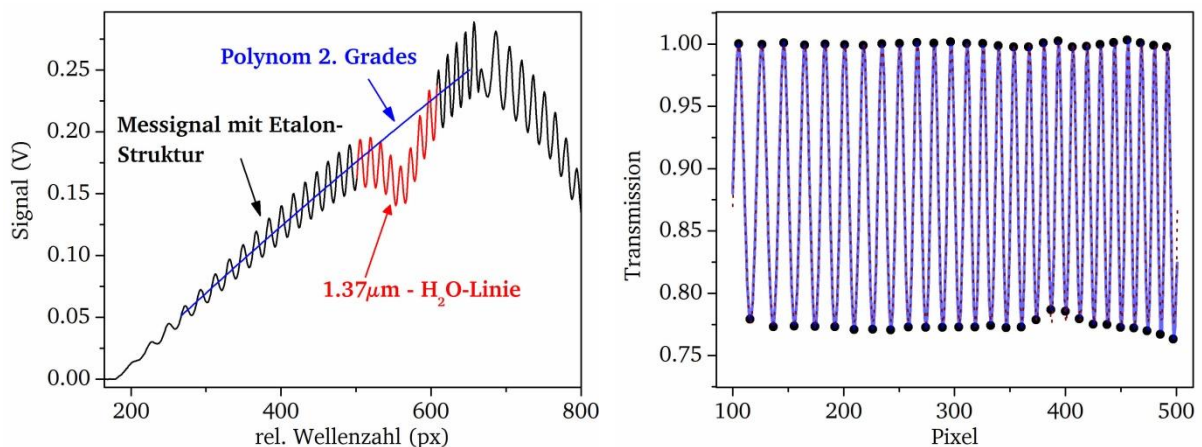


Abbildung 4.8: TDLAS-Signal zur Bestimmung des dynamischen Abstimmverhaltens. Der Graph auf der linken Seite zeigt das TDLAS-Signal eines 1369 nm Lasers nach passieren des Etalons. Auf der rechten Seite ist die um die Rampe bereinigte Transmission des Etalons dargestellt.

Den Frequenzabstand, den der Laser pro Pixel überstreicht, kann man mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben (vergl. Abbildung 4.9). Das Residuum zeigt eine mittlere Abweichung zwischen Anpassung und Messwerten von 0,3 % und damit eine sehr gute Übereinstimmung. Basierend auf der Exponentialfunktion des dynamischen Tunings lässt sich anschließend die relative Wellenlänge zur jedem Pixel der Rampe berechnen. Für Laser, die im MIR emittieren, kann man auch Festkörper-Etalons aus Germanium, Silizium oder Saphir verwenden. Die

4. Entwicklung eines isotopenselektiven Spektrometers

einzigste Voraussetzung ist, dass Länge und Brechungsindex des Etalons bei gegebener Wellenlänge des Lichts sehr genau bekannt sind. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht über alle in dieser Arbeit verwendeten Lasereinstellungen. Die dynamischen Tunings mit 2039,8 Hz Modulationsfrequenz wurden alle bei Wolkenexperimenten verwendet, während die 139,8 Hz Modulationsfrequenzen Anwendung im Labor fanden.

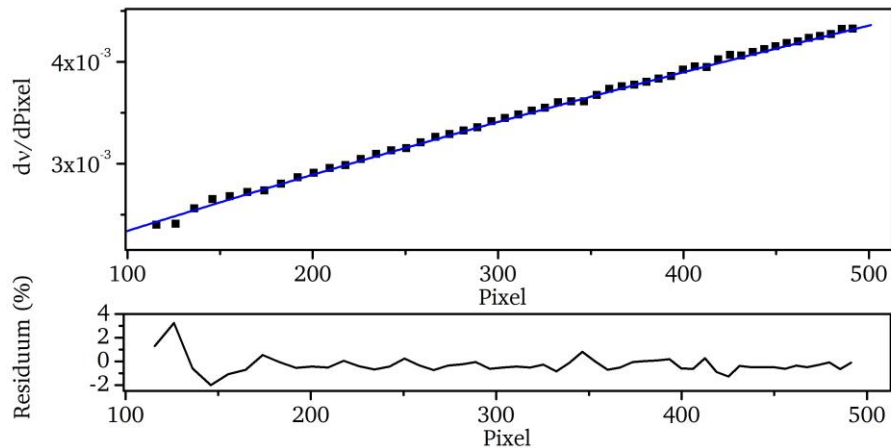


Abbildung 4.9: Aus der Transmissionsstruktur verursacht durch das Etalon lässt sich der spektrale Abstand errechnen den Laser pro Pixel ($dv/d\text{Pixel}$) überstreicht. Oben ist dieser spektrale Abstand mit Polynom-Anpassung dargestellt. Im unteren Teil des Graphen ist die relative Abweichung der Anpassung zu den gemessenen Werten (Residuum) zu sehen.

Tabelle 4.2: Übersicht der verschiedenen, verwendeten Lasereinstellungen.

Isotop	Wellenlänge	Basisstrom	Temperatur	Modulation	Frequenz
H ₂ ¹⁶ O	1370 nm	0 mA	24,96 °C	5,6 Vpp	2039,8 Hz
H ₂ ¹⁶ O	2696 nm	0 mA	44,84 °C	6,4 Vpp	2039,8 Hz
H ₂ ¹⁶ O	2696 nm	75,3 mA	43,33 °C	2,65 Vpp	139,8 Hz
H ₂ ¹⁸ O & HDO	2641 nm	0 mA	32,32 °C	6 Vpp	2039,8 Hz
H ₂ ¹⁸ O	2640 nm	105,9 mA	29,62 °C	3,2 Vpp	139,8 Hz
HDO	2641 nm	105,9 mA	31,12 °C	3,2 Vpp	139,8 Hz

Im nächsten Abschnitt wird die Einbindung der Laser in das Spektrometer so wie die optische Anbindung an die Messobjekte AIDA und Labormesszelle beschrieben.

4.2 Optische Messobjektschnittstellen

Die Verknüpfung des Spektrometers mit den jeweiligen Messobjekten stellt einen zentralen Punkt im Experimentdesign dar. Im Folgenden wird der optische Aufbau der Laseranbindung beschrieben. Hierbei wurde eine Gehäuse entworfen, dass sowohl die Anbindung an die AIDA-Wolkenkammer als auch an die im Labor eingesetzte Absorptionszelle erlaubt.

4.2.1 Zeitliches Laser-Multiplexing Setup

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben wurden zwei unterschiedliche Lasertypen gewählt: ein direkt fasergekoppelter Laser und zwei Freistrahl-Laser. Für Isotopenmessungen ist es wichtig,

die HDO/H₂¹⁸O Spektren um den H₂¹⁶O Untergrund zu korrigieren. Daher ist eine möglichst synchrone Aufzeichnung der beiden Lasersignale wichtig. Prinzipiell existieren zwei Möglichkeiten, um dies zu realisieren. Man kann beide Laser auf unabhängigen Wegen mit zwei getrennten Photodioden detektieren oder man kann beide Laser überlagern und beide auf dem gleichen optischen Weg auf einen einzigen Detektor abbilden. Beide Varianten haben Vor- und Nachteile.

Die erste Variante hat den Vorteil, dass der Absorptionsweg der Laser unterschiedlich gestaltet werden kann und somit hinsichtlich Sensitivität und Länge individuell optimiert werden kann. Des Weiteren muss keine Rücksicht auf unterschiedliche Laserleistungen und damit unterschiedlich große Signale auf dem Detektor genommen werden. Allerdings kann es zu einer Schwebung zwischen den beiden Lasersignalen kommen, wodurch das Isotopenverhältnis zusätzlich verwaschen wird. Da alle optischen und elektrischen Komponenten doppelt benötigt werden, wird das Spektrometer komplexer und folglich auch störungsanfälliger.

Die zweite Variante, in welcher beide Laser über denselben optischen Pfad geführt werden, hat auf der einen Seite den Vorteil, dass die Komplexität des Aufbaus reduziert wird und es durch Verwendung identischer Datenerfassungshardware nicht zu einem Zeitversatz oder einer Schwebung zwischen den unterschiedlichen Signalen kommt. Auf der anderen Seite besteht die Schwierigkeit bei dieser Methode darin, die Laser zu kombinieren, sowie ein gemeinsames Optimum für die Absorptionslänge zu finden und die Laser für Detektion mittels einer Photodiode wieder zu trennen. Für diese Trennung existieren mehrere Möglichkeiten, die sich vor allem in der Dimension der Trennung unterscheiden (räumlich, spektral, zeitlich).

Berücksichtigt man, dass es innerhalb der AIDA-Wolkenkammer und der Laborzelle sehr schwierig ist, unterschiedliche optische Wege zu realisieren, wurde die Entscheidung zugunsten der stahlüberlagernden Variante mit identischem optischen Pfad gefällt. Abbildung 4.10 zeigt den optischen Aufbau der Strahlüberlagerung. Der fasergekoppelte 1,4 µm-Laser wird durch eine Faserdurchführung (1, Single-Mode Faser, SMF) in das evakuierte Aluminium-Gehäuse (2) geführt und dort mit einem Kollimator der Firma *Schäfter und Kirchhoff* (SuK, Typ 60FC-4-A3-45, 3) kollimiert. Der 2,6 µm-Laser wird von einem SuK-Mount (Typ: 48-0-TO5 mit Kollimator 60CL, 4) mit einer speziell entworfenen Kollimatorlinse (5) direkt in das Gehäuse gesetzt. Der Lasermount ist modular aufgebaut, sodass ein einfacher Wechsel der beiden 2,6 µm-Laser möglich ist. Die Strahlüberlagerung wird mittels eines Strahlteilers (30%/70%, 6) realisiert. Anschließend wird der überlagerte Laserstrahl über einen goldbeschichteten Umlenkspiegel durch ein Calcium-Fluorid (CaF₂)-Fenster (7) in die AIDA-Wolkenkammer gelenkt. Nach Passieren der White-Zelle innerhalb der AIDA-Wolkenkammer (8) wird der Strahl über ein zweites Fenster (9) zurück in das Lasergehäuse gelenkt. Dort wird der Strahl über einen *Off-Axis-Parabolspiegel* (OAP, 10) auf eine Photodiode (InAs, 1,4 MHz Bandbreite, 11) fokussiert. Außerdem bietet das Lasergehäuse die Möglichkeit, den 2,6 µm-Laser direkt in eine Single-Mode-Glasfaser zu koppeln (12). Dazu wird nur der Strahlteiler durch eine Fasereinkopplung ebenfalls von SuK (Typ 48TE-0-TO03 mit speziell entworfenen Linse) ersetzt und durch eine zweite Faserdurchführung aus dem Gehäuse geführt.

4. Entwicklung eines isotopenselektiven Spektrometers

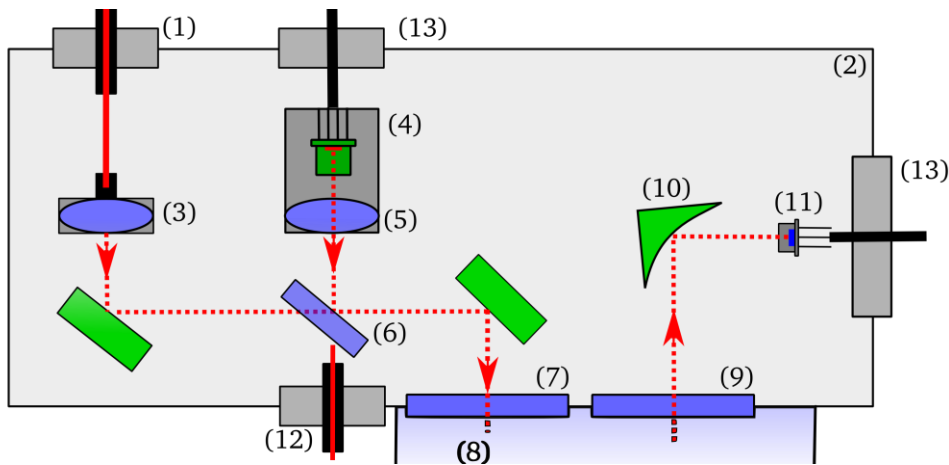


Abbildung 4.10: Skizze des Lasergehäuses mit Strahlüberlagerungsoptik und AIDA-Anbindung. Über eine Faserdurchführung (1, SMF) wird das Licht des 1,4- μm -Lasers kollimiert (3) und mit dem kollimierten 2,6- μm -Laser (4-Mount, 5-Kollimator) an einem Strahlteiler (6) kombiniert und anschließend über einen Spiegel durch ein CaF₂-Fenster (7) in die AIDA-Wolkenkammer (8) gelenkt. Nach der Auskopplung (9) aus AIDA wird das Licht über einen OAP (10) auf eine Photodiode (11) fokussiert. Anstelle des Strahlteilers kann der 2,6 μm Laser auch direkt in eine Glasfaser ausgekoppelt werden (12). Zur Ansteuerung des Lasers und Signalübertragung von der Photodiode sind zwei elektrische Durchführungen (13) verbaut.

Im Falle von räumlich überlagerten Laserstrahlen müssen die beiden spektralen Kanäle für die Detektion separiert werden. Eine spektrale Trennung wäre beispielsweise mit einem Gitter und zwei Photodioden möglich. Eine Alternative ist jedoch die zeitliche Trennung beider Signale. Dabei werden die Laser zeitlich alternierend betrieben, sodass bei einer kontinuierlichen Signalaufzeichnung erst ein Laser emittiert, dann ausgeschaltet wird, während der zweite Laser emittiert. Das zeitliche Signalmultiplexing wurde schon mehrfach erfolgreich angewendet [154]–[156] und ist auch für die Anwendung in der AIDA-Wolkenkammer geeignet. Eine Bedingung zum Betrieb eines Zeit-Multiplexing-Spektrometers ist die ausreichend schnelle Durchstimmung beider Laser, damit die Signalerfassung quasi-simultan stattfindet. Das Detektorsignal der abwechselnd betriebenen Laser ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Das gesamte Modulationsschema wird mit 1 kHz wiederholt, was aus der Modulationsfrequenz von 2 kHz der einzelnen Laser resultiert. Da die Prozesse innerhalb der Wolkenkammer auf Zeitskalen von

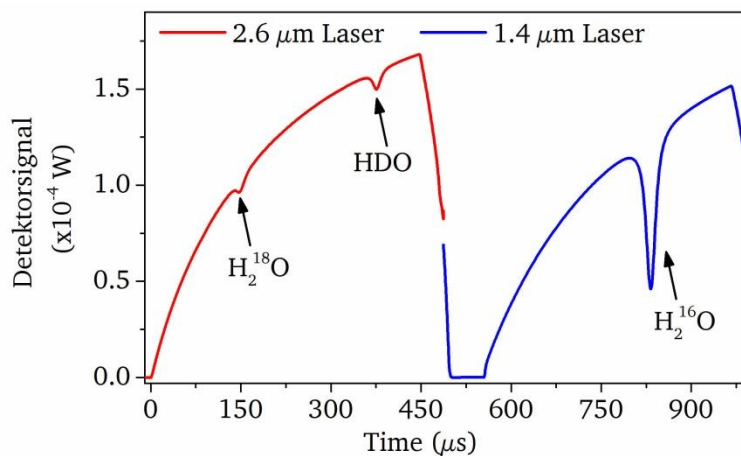


Abbildung 4.11: Zeit-Multiplex-Modulationsschema des Isotopenspektrometers. Alle drei Hauptisotopen Linien sind gut zu erkennen. Die einzelnen Laser werden zeitlich versetzt mit 2039,8 Hz druchgestimmt.

0,1 – 1 s stattfinden erfahren, beide Lasersignale bei dieser schnellen Modulationsfrequenz die gleichen Transmissionsstörungen und Konzentrationsfluktuationen, die sich später bei der Isotopenverhältnissbildung nicht aufaddieren, da sie die gleiche Zeitbasis besitzen.

Für die Auslegung des gesamten Multiplex-Aufbaus müssen auch die unterschiedlichen Laserintensitäten beachtet werden. Wenn sich die mit derselben Photodiode detektierten Lasersignale signifikant in ihrer Intensität unterscheiden, muss die Detektionselektronik (z.B. hinsichtlich der Verstärkung) für das stärkere Signal ausgelegt werden. Damit kann jedoch das schwächere Signal nicht mehr optimal verstärkt werden. Dies führt zu einem stärkeren relativen Rauschen und die vertikale Auflösung des Analog-Digitalwandlers der Datenerfassung wird nicht optimal ausgenutzt. Diese Problematik wurde durch das Design der Strahl-Kombinierung und die Wahl des Detektors vermieden. Bei den verwendeten Lasern weist der 1,4 μm -Laser eine Ausgangsleistung von 25 mW, ex-faser, auf. Der 2,6 μm Laser besitzt eine Ausgangsleistung von etwa 4,5 mW. Um diese Differenz auszugleichen, wurden Strahlteiler und Detektor so gewählt, dass sie den Leistungsunterschied kompensieren. Durch den Strahlteiler und die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode (70 % Verlust durch den Strahlteiler und einer Detektorempfindlichkeit von ca. 0,3 A/W bei 1,4 μm) beträgt das Detektorsignal für den 1,4 μm -Kanal ca. 2,3 mA. Für den 2,6 μm Kanal beträgt das Signal ca. 2,2 mA (30 % Verlust durch den Strahlteiler und einer Detektorempfindlichkeit von ca. 0,7 A/W). Damit sind beide Signale beim Verlassen der Laserbox etwa gleich groß. Entlang des Absorptionspfads auftretende Dämpfungen beeinflussen beide Lasersignale gleichermaßen.

4.2.2 Fasergekoppelte Vakuum-Messzelle

Für hoch präzise Isotopenverhältnismessungen sind die Datenbankunsicherheiten der Linienstärken für die selektierten Isotopen-Absorptionslinien im MIR mit bis zu 10 % sehr groß. Der Wert für die Linienstärke und die Unsicherheiten müssen für den effektiven Einsatz des Spektrometers überprüft bzw. reduziert werden. Dazu wurde eigens eine Labormesszelle ausgelegt und entwickelt, um bei der Referenztemperatur $T_0 = 296 \text{ K}$ Linienstärken bestimmen zu können. Die Messungen, Berechnungen und Ergebnisse zur Linienstärkenbestimmung werden in Kapitel 5 vorgestellt. In diesem Kapitel werden auch der Aufbau der Messzelle und die Instrumentierung beschrieben.

Ein großes Problem bei Laborversuchen mit H_2O sensitiven Lasern besonders im MIR, aber auch im NIR, ist, dass es durch die hohe Laborfeuchte von ca. 10000 ppm Wasser schon nach wenigen Zentimetern freier Propagation des Lichtes durch die Luft zur Totalabsorption kommen kann. Starke Absorption, bevor das Licht in die eigentliche Messzelle eintritt, wird somit zu einem großen Problem. Diese ungewollte Absorption, auch als parasitär bezeichnet, kann durch eine direkte Faserkopplung zwischen Laser und Messzelle fast vollständig unterdrückt werden. Für Laborversuche besitzt das Lasergehäuse daher die Möglichkeit den 2,6 μm -Laser fasergekoppelt aus dem Gehäuse zuführen. Die Faserkopplung des Lasers wird, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, mit Hilfe eines auf die Divergenz des Lasers abgestimmten Linsen-Paares bestehend aus einer ZnSe-Kollimator- und einer ZnSe-Fokuslinse in speziellen Halterungen der Firma SuK realisiert. Der 2,6 μm Laser wird in eine Thorlabs Single-Mode-Glasfaser vom Typ SM-2000 eingekoppelt. Die Wellenlänge 2,6 μm liegt zwar außerhalb des spezifizierten Spektralbereiches der Glasfaser, weshalb die Dämpfung mit ca. 1000 dB/km recht hoch ist, dafür ist die Glasfaser

aber ca. einen Faktor 40 günstiger und deutlich besser zu handhaben, als die MIR-Fasern aus ZrF oder ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$).

Mit diesem Ansatz wird nun die parasitäre Absorption auf der Laserseite unterdrückt. Bei der Kopplung des Lichts in die Messzelle kann aber ein weiterer Transfer des Laserlichtes in die Laborluft stattfinden. Um dies zu vermeiden, wurde für die Absorptionszelle ebenfalls eine Faserkopplung entwickelt. Auch der Detektor wurde direkt in die Absorptionszelle integriert, so dass dort ebenfalls ein Übergang zur Laborluft ausgeschlossen werden kann. Abbildung 4.12 gibt einen Überblick über die entwickelte Absorptionszelle. Die Absorptionszelle wurde auf Basis der KF-Kleinflansch Norm entwickelt, die unter der Verwendung von Aluminium-Kantendichtungen kleinste Leckraten bis zu 1×10^{-9} hPa L s^{-1} erreichen kann. Zur Temperaturmessung wurde ein kalibriertes Thermoelement Typ K in einen KF-Blindflansch eingelötet und in der Nähe der Faserkopplung in die Zelle geführt. Die Messunsicherheit der Kalibrierung beträgt 0,2 K. Der Druck wird mittels zweier Drucksensoren der Firma Pfeiffer Vacuum erfasst. Der PKR-251 ist ein Kombinationssensor aus einem Pirani- und einem Kaltkathoden-Sensor mit einer Richtigkeit von 30 % und einer Präzision von 5 %, der zweite Sensor ist ein kapazitiver Sensor (Typ. CMR 363) mit Metallmembran und einer Richtigkeit von 0,2 % und einer Präzision von 0,003 %. Der Kombinationssensor ermöglicht Messungen von 1000 bis 10^{-9} hPa, während der kapazitive Sensor von 10 bis 10^{-3} hPa erfasst. Zur Vakuumerzeugung wird ein Turbopumpenstand ebenfalls von Pfeiffer Vacuum bestehend aus einer HiPace10 Trubomolekular-Pumpe und einer MVP-006-4 Membranpumpe verwendet, die ebenfalls über einen KF-Flansch mit der Zelle verbunden sind.

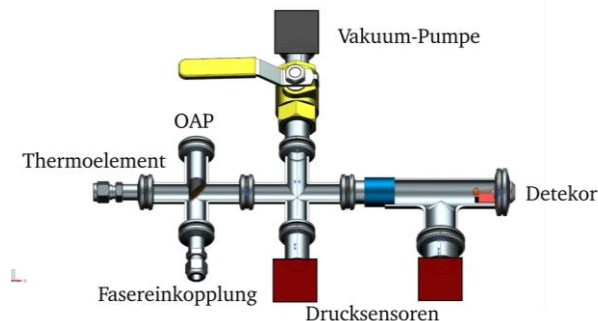


Abbildung 4.12: CAD-Modell der fasergekoppten Labor-Messzelle.

Links befindet sich eine Durchführung für Thermoelemente sowie die Faserkopplung mit Parabol-Spiegel zur Kollimierung. Skizziert sind auch die Anschlüsse für Thermoelement, Pumpe und Drucksensoren. Der Detektor mit elektrischer Signaldurchführung befindet sich auf der rechten Seite.

Die optischen Anbindung der Zelle besteht aus einer direkten Faserkopplung, die wie in Buchholz et al. [157] beschrieben, aus einer in ein Metallröhrchen eingeklebten Glasfaser besteht. Im Unterschied zu dem Modell Buchholz wurde das Metallrohr dann aber mit einer Standard Klemmringverschraubung gedichtet. Metalldichtungen haben gegenüber Teflon den Vorteil, dass geringere Leckraten gegeben sind und dass sie kein Wasser einlagern. Zur Umlenkung und Kollimierung des divergenten Laserlichtes aus der Glasfaser wurde ein Off-Axis-Parabolspiegel (OAP) verwendet. Auf der gegenüberliegenden Seite zur Strahleinkopplung wurde ein Detektor in der Zelle befestigt. Das Detektorsignal wird über eine vakuumdichte Stromdurchführung durch einen Blindflansch nach außen geleitet.

Zur Bestimmung der Unsicherheit durch Leakage wurden die Dichtigkeit der Zelle und der niedrigste erreichbare Enddruck bestimmt (Abbildung 4.13). Der Enddruck der Pumpe liegt nach Hersteller Spezifikation bei 5×10^{-5} hPa. Mit einem Enddruck von $2,2 \times 10^{-4}$ hPa wird der spezifizierte Wert fast erreicht. Zur Bestimmung der Leckrate wurde die Pumpe über einen Kugelhahn von der Zelle getrennt und der Druckanstieg aufgezeichnet. Während des langsamen Schließens des Hahns kommt es zu einem kleinen Druckstoß von $2,2 \times 10^{-4}$ auf 7×10^{-4} hPa, da der Hahn ein geringes Totvolumen besitzt. Der anschließende Druckanstieg verläuft stetig und wird von geringen Leckagen in den Dichtungen und Fittings verursacht. Die Steigung einer linearen Funktion approximiert um 0,1 hPa beträgt dabei 6×10^{-5} hPa/s was multipliziert mit dem Volumen der Zelle (0,135 L) eine Leckage von 8×10^{-6} hPa L/s ergibt. Dies bedeutet, dass bei 0,1 hPa für eine Druckänderung um 1 % 125 s benötigt werden.

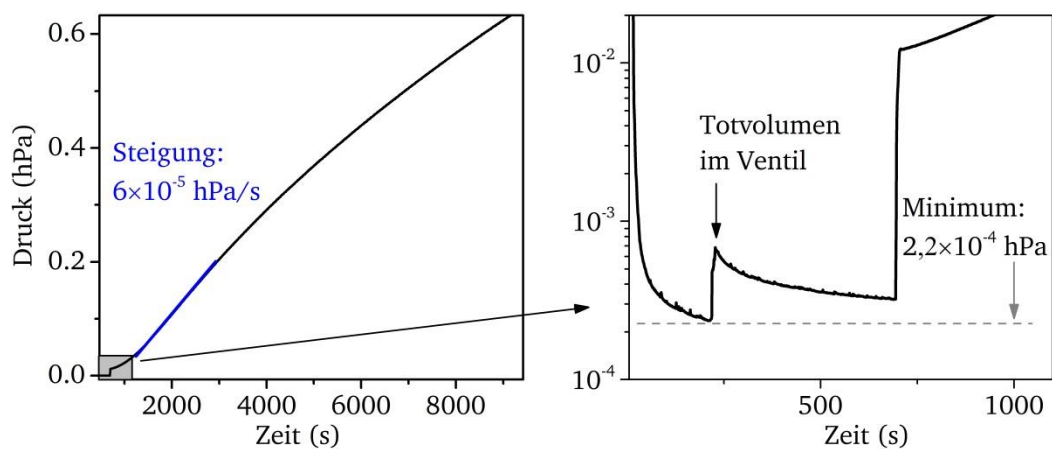


Abbildung 4.13: Bestimmung der Leckrate der fasergekoppelten Absorptionszelle. Der Enddruck liegt bei $2,2 \times 10^{-4}$ hPa. Bei getrennter Pumpe beträgt der Druckanstieg 6×10^{-5} hPa/s.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Charakterisierung der Absorptionszelle ist die Absorptionslänge. Eine Messung der Absorptionsstrecke von Faserende zu Detektor mittels Schieblehre ist auf Grund der Konstruktion zu ungenau. Die Absorptionsstrecke kann allerdings auch direkt spektroskopisch bestimmt werden. Hierzu wird Gas einer bekannten Konzentration in die Zelle geleitet und aus der gemessenen Teilchenzahl kann im Anschluss mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes (vergl. Kapitel 2.3.4) die Absorptionslänge berechnet werden. In diesem Fall wurde für die Absorptionslängenbestimmung CO_2 mit einer Reinheit von 99,99 % verwendet. Aus der gemessenen Absorption wurde eine Absorptionslänge von 22,3 cm ermittelt. Dieser Wert entspricht mit einer Differenz von ca. 1 % der aus einem CAD-Modell berechneten Absorptionslänge von 22,5 cm. Diese 1-%-Differenz zwischen Messung und Berechnung wird in der Folge als Unsicherheit der Absorptionslänge interpretiert und fließt in die Bestimmung der Gesamtunsicherheit in Kapitel 4.4 ein.

4.2.3 Anbindung an die AIDA-Wolkenkammer

Für Messungen an der AIDA Wolkenkammer muss das Laserlicht ebenfalls mit möglichst geringer parasitärer Absorption in die Kammer eingekoppelt werden. Eine Faserkopplung, analog zur Faserkopplung der Laborzelle, wurde auf Grund der großen Dämpfung in der Glasfaser für das MIR, sowie den harschen Umgebungsbedingungen in der Wolkenkammer ausgeschlossen. Der Druckbehälter der AIDA-Wolkenkammer besitzt bereits Flansche, die für die Anbindung

von Experimenten individuell angepasst werden können. Es wurde daher entschieden, das Lasergehäuse direkt an den Druckbehälter der Kammer anzuf lanschen und das Licht über zwei CF-Flansch kompatible Keilfenster in den Druckbehälter einzukoppeln. Mit einem Temperaturbereich von 180 – 240 K für Eiswolken-Experimente sind Wasserkonzentrationen von 0,1 ppm bis 1000 ppm innerhalb der AIDA-Wolkenkammer zu erwarten. Diesen weiten Konzentrationsbereich gilt es mit dem neuen Spektrometer abzudecken, sodass sowohl ausreichend Signalstärke bei sehr niedrigen Konzentrationen (bis 0,1 ppm H_2^{16}O) gegeben ist, als aber auch bei hohen Konzentrationen (ca. 2000 ppm) die Absorptionslinien nicht gesättigt sind.

Nach der Linienselektion ist die maßgebliche Stellgröße für die Auslegung des Spektrometers die Absorptionsstrecke. Der einfache Durchgang durch die AIDA-Wolkenkammer würde eine Absorptionsstrecke von 4,1 m ergeben. Für ein Spektrometer mit hoher Sensitivität und Selektivität bei niedrigen Wasserkonzentrationen sind deutlich größere Absorptionsstrecken von Nöten. Daher wurde IsoPicT an eine der in der AIDA-Wolkenkammer verfügbaren White-Zellen angekopelt. Das Konzept zu dieser Multi-Pass Anordnung besteht aus drei sphärischen Spiegeln. Es wurde 1942 von John U. White entwickelt und seitdem stetig erweitert und verbessert [143], [158], [159]. Durch die Anordnung der Spiegel ist die Zelle sehr robust gegenüber Temperaturexpansion und refokussiert den Laserstrahl immer wieder auf den zentralen Spiegel. Das macht die White-Zelle kompatibel zu Instrumenten wie FTIRs und kompensiert eine leichte Divergenz des einfallenden Laserstrahls hervorragend.

Abbildung 4.14 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer White-Zelle, bestehend aus dem zentralen Feldspiegel und zwei Fokusspiegeln. Der Krümmungsradius der Spiegel muss dabei dem Spiegelabstand entsprechen. Ein einfallender Strahlkegel mit einer definierten Strahldivergenz (vergl. Abbildung 4.14 links roter Strahlverlauf) wird vom ersten Fokusspiegel auf den Feldspiegel fokussiert und von dort auf den zweiten Fokusspiegel gelenkt. Wird der Laser nun im zweiten Durchlauf durch die Zelle (Abbildung 4.14, blauer Strahlverlauf) über den Feldspiegel und den ersten Fokusspiegel wieder zurück in die Eintrittsebene geworfen, wird der Laserstrahl dort wieder fokussiert. Man kann nun die Anzahl der Reflexionen auf dem Feldspiegel vergrößern und das Licht so mehrfach durch die Zelle laufen lassen, bevor es zu seinem Ausgangspunkt zurückgeworfen wird. Dadurch wird die Absorptionsstrecke erhöht. Für das Spektrometer dieser Arbeit wurde die Basisversion der White-Zelle um zwei weitere Spiegel erweitert. Mit

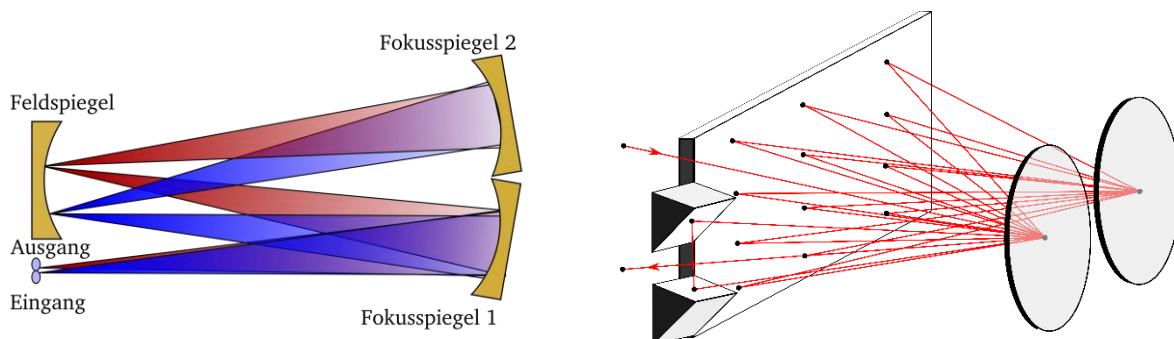


Abbildung 4.14: Strahlengang des Lasers in der AIDA-White-Zelle.

Dargestellt ist die Funktionsweise der AIDA-White-Zelle. Auf der linken Seite sind der erste (in rot) und der zweite (blau) Umlauf durch die White-Zelle dargestellt. Der Laser wird dabei immer auf die Ebene des Feldspiegels refokussiert. Mit Hilfe der Strahlumkehr in der Abbildung auf der rechten Seite lässt sich der Laserstrahl höhenversetzt ein zweites Mal durch die White-Zelle lenken.

Hilfe dieser zwei zusätzlichen Spiegel kann das Licht nach einem vollen Durchlauf durch die White-Zelle höhenversetzt zurückgeworfen werden und die White-Zelle ein zweites Mal durchlaufen. Die Absorptionslänge L in dieser Konfiguration lässt sich mit der Basislänge der White-Zelle β und der Anzahl an Umläufen durch die White-Zelle η nach folgender Formel berechnen:

$$(4.2) \quad L = 2 \cdot \beta \cdot (\eta + 2) + 1 \text{ (in m)}$$

Der Offset von einem Meter resultiert aus dem Abstand des Feldspiegels von der Strahlein- und der Strahlauskopplung.

Die schematische Darstellung der Konfiguration mit Strahlumkehr und 12 Umläufen durch die White-Zelle ist in Abbildung 4.14 auf der rechten Seite dargestellt. In dieser Variante können mit der White-Konfiguration in AIDA theoretisch bis zur 378 m erreicht werden. Da eine Justage mit weniger Umläufen aber eine höhere Stabilität aufweist, wurden für die experimentelle Durchführung in dieser Arbeit Absorptionsstrecken von 227,4 m und 53,8 m gewählt was 30 Umläufen (7 Umläufe) durch die White-Zelle entspricht, wobei ein Umlauf etwa der doppelten Basislänge β von 3,8 m entspricht.

Das Licht wird nach dem Passieren der White Zelle wieder durch ein CaF_2 -Fenster zurück in das Gehäuse mit dem Laser gekoppelt und dort nach der Fokussierung durch einen OAP von einer Photodiode detektiert. Die nötige Elektronik zur Datenaufnahme und Erfassung wird im nächsten Abschnitt erläutert.

4.3 Datenerfassung

Nach Linien- und Laserauswahl sowie der Auslegung der optischen Schnittstellen zu den jeweiligen Messobjekten (Labormesszelle oder AIDA-Wolkenkammer) muss die Erfassung der Messdaten folgen. Diese umfasst die Hardware zum Aufzeichnen der Messdaten, aber auch die Hardware zum Modulieren des Laserstroms. Der Aufbau und die Verschaltung der verwendeten Hardware ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Aufgebaut wurde die Hardware basierend auf einem PXI-Rack von National Instruments (NI PXIe 1073) mit einer Vier-Kanal Datenerfassungskarte (4 MS/s pro Kanal, NI PXIe 6124) und zwei Funktionsgenerator-Karten (NI PXIe 5402). Die Steuerung wurde durch ein eigens erstelltes LabVIEW Programm realisiert, welches sowohl die Steuerfunktionen für die Funktionsgeneratoren als auch die Datenerfassung realisiert. Das Programm kann die erfassten Rohdaten vorgemittelt speichern und besitzt eine Anbindung an den Zentralserver der Wolkenkammer, um direkt die aktuellen Messwerte für Druck und Temperatur parallel zu den Laser-Messdaten zu speichern. Im Laborbetrieb können weiterhin eigene Temperatur und Drucksensoren angeschlossen werden. Die Funktionsgeneratorkarten geben ein zeitlich moduliertes Spannungssignal aus, welches dann von dem Lasertreiber (Thorlabs LDC 8020 in einem Pro8000 Gehäuse) in ein strommoduliertes Lasersteuersignal transformiert wird. Die Temperaturüberwachung des Lasers wird von einem Thorlabs TEC 8002 Temperatur-Modul übernommen. Der Weg des Lichts führt über die Transferoptik und das Messobjekt zur Detektionselektronik. Das entstehende Stromsignal der Diode wird von einem Transimpedanzverstärker (Femto DLPCA 200, 500kHz Bandbreite) mit einem einstellbaren Verstärkungsfaktor in ein Spannungssignal umgewandelt, welches von der Vier-Kanal-Messkarte (4 MS/s) im PXI Rack digitalisiert und mittels LabVIEW aufgezeichnet wird.

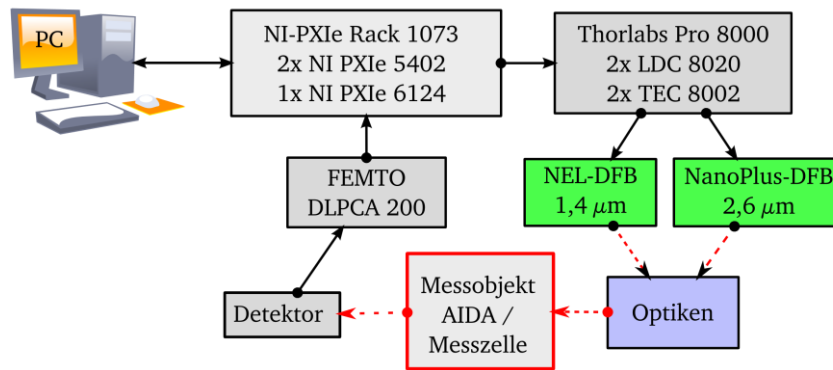


Abbildung 4.15: Eine schematische Darstellung der verwendeten Hardware und ihrer Verschaltung. Über das zentrale PXI-Rack werden die Daten vom Detektor aufgezeichnet und die Funktionen zur Steuerung der Laser über den Lasertreiber generiert. Die Laser werden über ein Pro 8000 Chassis mit LDC 8020 und TEC 8002 gesteuert.

4.4 Unsicherheitsbetrachtung

Die Bestimmung der Messunsicherheit eines Spektrometers ist wesentlicher Bestandteil seiner Charakterisierung und Beurteilung seiner Leistungsfähigkeit. Aufgrund der Komplexität des Spektrometers spielen hierbei viele Parameter eine wichtige Rolle. Eine Richtlinie zur Berechnung von Messunsicherheiten liefert der ISO-„Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM). Darin wird der metrologische Umgang mit Messgrößen und ihren Unsicherheiten beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an diesen Leitfaden ebenfalls eine umfassende Unsicherheitsanalyse durchgeführt.

Dabei ist es wichtig zwischen den häufig synonym verwendeten Begriffen Richtigkeit, Präzision und Unsicherheit zu unterscheiden. Abbildung 4.16 veranschaulicht den Unterschied zwischen Richtigkeit und Präzision. Bei Begriffen werden auf ein Ensemble von N Messpunkten angewandt, wobei die Richtigkeit q die Abweichung des Mittelwertes der N Messpunkte von dem

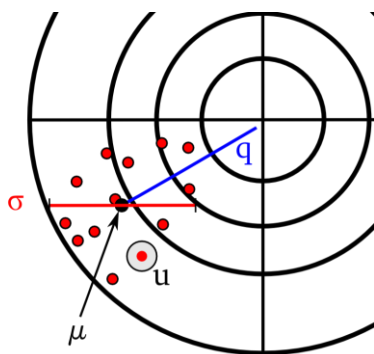


Abbildung 4.16: Veranschaulichung von Richtigkeit, Präzision und Unsicherheit.

wahren Wert an gibt. Während die Präzision durch die Standardabweichung des Mittelwertes σ gegeben ist. Die Unsicherheit u des Spektrometers bezieht sich jedoch nicht auf das gesamte Ensemble, sondern auf den Wert der Einzelmessung, dieser ist in Abbildung 4.16 mit einer grauen Sphäre um den Messwert dargestellt und wird für das Spektrometer an dieser Stelle diskutiert. Die Richtigkeit des Spektrometers wird in Kapitel 7 diskutiert und die Präzision ist sehr stark vom Prozess abhängig und wird daher für jede Messung aus einem repräsentativen Ensemble separat bestimmt.

In die Messunsicherheit der mittels des Spektrometers ermittelten Konzentrationswerte fließen die Unsicherheiten aller abhängigen Größen ein. Dazu gehören Druck, Temperatur, Absorptionslänge, Linienstärke, Temperaturunsicherheit der Linienstärke und Reproduzierbarkeit, so-

wie Unsicherheit des Anpassungsalgorithmus. Des Weiteren müssen zusätzliche ungewollte Absorptionen durch Querempfindlichkeit zu anderen Spezies so wie die Absorption vor oder nach der eigentlichen Messstrecke berücksichtigt werden.

Die Konzentration der zu messenden Spezies wird mittels des Spektrometers, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, unter Anwendung des idealen Gasgesetzes und des Lambert-Beer'schen-Gesetzes berechnet:

$$(4.3) \quad c = -\frac{k_B T}{P V S(T) L} \int \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) dv$$

Für die Berechnung der Unsicherheit kann nun die Gaussche-Fehlerfortpflanzung angewandt werden. Für die Berechnung relativer Messunsicherheiten voneinander unabhängiger Größen kann der relative Fehler als Quotient aus Unsicherheit und Messwert ($\Delta x/x$) bestimmt werden. Lediglich bei der Berechnung der Temperaturunsicherheit ist die Unabhängigkeit von der Linienstärke und ihrem Fehler nicht offensichtlich. Dies kann mit einer partiellen Ableitung der Konzentration (Formel 4.3) nach der Temperatur, als alternative Berechnung der Konzentrationsunsicherheit induziert durch die Temperatur-Unsicherheit überprüft werden. In Formel 4.4 wird das Integral aus Formel 4.3 vereinfacht mit der Linienfläche A abgekürzt.

$$(4.4) \quad \Delta c = \frac{\partial c}{\partial T} \cdot \Delta T = \left(-\frac{k_B A}{P V S(T) L} + \frac{k_B T}{P V S(T) L} \frac{S'(T)}{S(T)} \right) \cdot \Delta T$$

Der erste Summand entspricht dem direkten Einfluss der Temperaturunsicherheit auf die Konzentration und kann als relativer Fehler $\Delta T/T$ beschrieben werden. Der zweite Summand ist proportional zu der inneren Ableitung der Linienstärke nach der Temperatur und ist damit proportional zu der Steigung der Linienstärke normiert auf $S(T)$. Dies entspricht der Temperatursensitivität der Linienstärke und kann im Unsicherheitsbudget mit $(\partial S/\partial T) \Delta T/S(T)$ berücksichtigt werden. Für die Unsicherheitsbetrachtung können damit die Temperaturunsicherheit, Linienstärkeunsicherheit, Temperatursensitivität und die Unsicherheit auf der Bestimmung des Wellenlängenabstimmverhaltens des Lasers getrennt betrachtet werden. Für die Berechnung der Gesamtunsicherheit werden die relativen Unsicherheiten der einzelnen Größen quadratisch addiert.

$$(4.5) \quad \Delta c = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{(\partial S/\partial T) \Delta T}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_\phi}{A_\phi}\right)^2}$$

Im Folgenden werden die Unsicherheiten für die verschiedenen Wasserisotope im Laborversuch und für die Experimente an der AIDA Wolkenkammer zunächst getrennt betrachtet. Da für alle Experimente die gleichen Unsicherheiten hinsichtlich der Liniendaten und des Auswertungsalgorithmus gelten, wirken sich nur die Unsicherheiten für Druck und Temperatur, so wie für die Absorptionslänge unterschiedlich aus. Die Unsicherheiten auf die Linienstärke können der HITRAN-Datenbank entnommen werden und sind in Tabelle 4.3 gelistet. Die Temperaturunsicherheit der Linienstärke wurde schon bei der Linienselektion berücksichtigt (vergl. Kapitel 4.1) und kann ebenfalls der Tabelle 4.3 entnommen werden.

4. Entwicklung eines isotopenselektiven Spektrometers

Für Experimente in AIDA gelten für die Drucksensoren Messunsicherheiten von 0,15 % des Messwertes. Da der Druck durch die Trägheit der Regelung im Gleichgewichtszustand bei konstanten Bedingungen von 80 hPa Gesamtdruck um 0,2 hPa schwankte, wird konservativ eine größere relative Unsicherheit von $80 \text{ hPa} / 0,2 \text{ hPa} = 0,25 \%$ angenommen. Die Thermoelemente für die Gasphasentemperatur weisen während der Expansionsexperimente eine maximale Abweichung untereinander von 0,5 K auf. Dieser Wert wird als Messunsicherheit für die Temperatur angesetzt. Für die Unsicherheit der Absorptionslänge, die durch direktes Vermessen mit einem Bandmaß in AIDA bestimmt wurde, wird 1 cm pro Messung angenommen. Für die Messung von 30 Umläufen ergibt dies eine Unsicherheit von 1 %.

Tabelle 4.3: Unsicherheitsbeiträge für eine Messung an AIDA.

Größe	Bezeichnung	Unsicherheit			
		H ₂ ¹⁶ O 1.4μm	H ₂ ¹⁶ O 2.6μm	H ₂ ¹⁸ O	HDO
P	Druck	0,25 %	0,25 %	0,25 %	0,25 %
T	Temperatur	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
S(T)	Linienstärke	3,5 %	10 %	10 %	10 %
$\frac{\partial S / \partial T}{S}$	Temperatursensitivität	0,3 %	0,1 %	0,35 %	0,1 %
$\Delta v / v$	Laser-Abstimmverhalten	1 %	1 %	1 %	1 %
L	Absorptionslänge	1 %	1 %	1 %	1 %
A _φ	Linienfläche	1 %	1 %	1 %	1 %
c	Konzentration	3,9%	10,2 %	10,2 %	10,2 %

Für die Labormessungen wurde ein eigenes Unsicherheitsbudget erstellt, das sich von der Unsicherheitsbilanz der AIDA-Messungen in den Unsicherheiten der Druck- und Temperatursensoren unterscheidet. Bei den Messungen kamen kalibrierte Thermoelemente mit einer Unsicherheit auf der Kalibration von 0,2 K (entspricht 0,07 % bei 290 K) zum Einsatz. Für die Druckbestimmung wurde ein kapazitiver Drucksensor (Pfeifer CMR 363) verwendet, dessen Unsicherheit im Feinvakuum auf 0,2 % vom Messwert spezifiziert ist. Die Absorptionslänge der fasergekoppelten Messzelle wurde mit einer Unsicherheit von 1 % bestimmt.

Tabelle 4.4: Unsicherheitsbudget für Labormessungen

Größe	Bezeichnung	Unsicherheit			
		H ₂ ¹⁶ O 1.4μm	H ₂ ¹⁶ O 2.6μm	H ₂ ¹⁸ O	HDO
P	Druck	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
T	Temperatur	0,07 %	0,07 %	0,07 %	0,07 %
S(T)	Linienstärke	3,5 %	10 %	10 %	10 %
$\frac{\partial S / \partial T}{S}$	Temperatursensitivität	0,12 %	0,04 %	0,14 %	0,04 %
$\Delta v / v$	Laser-Abstimmverhalten	1 %	1 %	1 %	1 %
L	Absorptionslänge	1 %	1 %	1 %	1 %
A _φ	Linienfläche	1 %	1 %	1 %	1 %
c	Konzentration	3,9%	10,2 %	10,2 %	10,2 %

Die unterschiedlichen Beträge der Druck-, Temperatur- und Absorptionslängenunsicherheiten zwischen den Labormessungen und den AIDA Messungen wirken sich nicht signifikant auf die Gesamtunsicherheit aus, daher wurde die Gesamtunsicherheit mit den etwas größeren Unsi-

cherheiten für die AIDA berechnet. Die Unsicherheit auf die Konzentrationen für die verschiedenen Spektrallinien werden in dieser Arbeit mit einem Erweiterungsfaktor von $k=1$ angegeben. Dabei ist der Erweiterungsfaktor k ein Maß für das Vertrauensintervall der Unsicherheit. Ein Erweiterungsfaktor von $k=1$ entspricht dem Vertrauensniveau der Standardabweichung von ca. 68 %. Für die $1,4 \mu\text{m}$ - H_2^{16}O Linie ergibt sich damit eine Unsicherheit von 3,9 %, für die Linien im $2,6 \mu\text{m}$ Wellenlängenbereich ergibt sich eine Unsicherheit von 10,2 %. Für alle Spektrallinien werden die Unsicherheiten von der Unsicherheit auf die Linienstärke dominiert. Die Unsicherheitsbilanz wird nun zunächst mit den HITRAN-Werten bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem Messungen der Linienstärken für die Absorptionslinien im MIR durchgeführt, um die Unsicherheiten zu reduzieren und die Linienstärken aus HITRAN zu bestätigen. Diese Messungen und die Unsicherheiten auf die Linienstärkenmessungen werden im nächsten Kapitel beschrieben.

4.5 Gesamtkonzept für IsoPicT

In diesem Kapitel wurden Aufbau und Entwicklung eines neuen Isotopenspektrometers mit dem Akronym IsoPicT (*Isotope selective PTB In Cloud TDL*) dargelegt, das exakte in situ Messungen der Wasserisotope H_2^{16}O , HDO und H_2^{18}O ermöglichen soll. Dazu wurden Absorptionslinien im NIR (H_2^{16}O) bei $1,4 \mu\text{m}$ und MIR (H_2^{16}O , HDO und H_2^{18}O) bei $2,6 \mu\text{m}$ selektiert und Laser mit den entsprechenden Emissionswellenlängen ausgewählt. Über ein zeitliches Multiplexing wurden die Laser in einem Gehäuse mit Transferoptik überlagert und können über unterschiedliche optische Zugänge entweder einzeln oder gemeinsam in ein Messobjekt geleitet werden.

Bei dem Design der Transferoptik wurde großer Wert auf die Reduzierung von parasitären Absorptionen gelegt. Dies wurde mit der Möglichkeit zur direkten Faserkopplung für den $2,6\text{-}\mu\text{m}$ -Laser und CF-kompatiblen Keilfenstern zur Strahlauskopplung des kombinierten Strahls sichergestellt. Der Aufbau erlaubt des Weiteren eine Trennung zwischen Transferoptik und Messobjekt und somit ein Spülen der Transferoptik mit trockener Luft. Mit der optischen Anbindung an die AIDA-Wolkenkammer und die Labormesszelle wurden auch deren Aufbau und die eingesetzte Sensorik erläutert.

Das Spektrometer wird durch die verwendete Hardware zur Steuerung der Laser und die Analog-Digital-Wandlung des Photodiodensignals vervollständigt. Die Detektionshardware ermöglicht es, TDLAS-Signale bis zu 2 kHz aufzulösen und ist damit optimal für ein schnelles Isotopenspektrometer geeignet. Abschließend wurde basierend auf der Unsicherheit der Sensoren, der Absorptionslinienstärken und der Absorptionsstreckenlänge ein vorläufiges Unsicherheitsbudget erstellt. Da dieses Unsicherheitsbudget für die MIR-Linien durch die großen Unsicherheiten der in HITRAN hinterlegten Linienstärken dominiert wird, werden im folgenden Kapitel Messungen der Linienstärke zur Reduzierung dieser Unsicherheiten vorgestellt.

5 Isotopenlinienstärkenbestimmung

Für Konzentrationsmessungen in der Gasphase mittels Absorptionsspektroskopie werden die gemessenen Absorptionsspektren mit Hilfe von Informationen über die Absorptionsstärke sowie die Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten des beprobten spektralen Übergangs ausgewertet. Diese Liniendaten werden in der Regel aus Datenbanken entnommen, in welchen die Informationen über Linienstärke, Verbreiterungskoeffizienten oder Temperaturverhalten aus vielen verschiedenen Quellen zusammengefasst werden. Die Datenbanken werden stetig weiter entwickelt und erneuert. Die aktuellsten Versionen der beiden größten Datenbanken für die Gasphasensensorik sind GEISA-2011 [160] mit 3,8 Millionen Einträgen und HITRAN-2012 [161] mit 7,4 Millionen Einträgen. Durch die Kombination verschiedener Quellen sind die Daten unterschiedlich erlangt worden. Ein Teil der Datenbankeinträge wurde quantenmechanisch berechnet und ein anderer Teil ist direkt gemessen worden, wobei den experimentellen Daten verschiedene Messtechniken zu Grunde liegen. Damit unterscheiden sich die Einträge in der Datenbank auch stark in ihrer Unsicherheit. Um einen Überblick über die Unsicherheit des jeweiligen Datenbankeintrages zu geben, werden deren Unsicherheiten in den Datenbanken in Kategorien unterteilt. Besonders Moleküle, wie z. B. Wasser mit vielen intrinsischen Freiheitsgraden und permanenten Dipolmoment, sind nicht nur schwierig zu messen, sondern in ihren quantenmechanischen Übergängen auch aufwendig zu berechnen [162]. Dies führt zu größeren Unsicherheiten in den weniger häufig verwendeten Spektralbereichen oder den seltenen Wasser-Isotopen. Je nach Unsicherheitsklasse des gewählten spektralen Übergangs kann es daher sinnvoll sein, eigene Messungen anzustellen, um die Liniendaten der Datenbank zu überprüfen und die Unsicherheiten zu verbessern.

Die Informationen der für IsoPicT gewählten Spektrallinien sind zu Beginn dieser Arbeit aus HITRAN-2008 entnommen und weisen für die verwendeten Absorptionslinien bei $2,6\ \mu\text{m}$ Linienstärkenunsicherheiten von 5 % - 10 % auf. Diese relativ großen Unsicherheiten stellen ein großes Problem für die direkte Isotopenverhältnisbestimmung dar. Denn das Isotopenverhältnis ist direkt proportional zu dem Quotienten der Linienstärken der verwendeten Spektrallinien (vergl. Kapitel 2.3). Durch den Ansatz des zeitlichen Lasermultiplexings vereinfacht sich die Gleichung zur Isotopenverhältnisbestimmung auf:

$$(5.1) \quad R_{1-2} = \frac{S_2(T)}{S_1(T)} \cdot \frac{A_{\phi,1}}{A_{\phi,2}}$$

Bei der Berechnung von R_{1-2} übersetzt sich jede Unsicherheit der Linienstärke $S(T_0)$ in eine Unsicherheit auf den Änderungen im Isotopenverhältnis. Betrachtet man nun das Ziel, Änderungen im Isotopenverhältnis $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ von 3 % (9 % für $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$) detektieren zu können, sollte die Unsicherheit der Linienstärken wenigstens eine ähnliche Größe haben. Die Kategorisierung von HITRAN hat zur Folge, dass man in der 5%-10%-Klasse mit der größten Unsicherheit von 10 % rechnen muss. Damit muss für Liniendaten aus der 2%-5%-Klasse ebenfalls die größte Unsicherheit angenommen werden. Daher können auch diese Liniendaten nicht ohne genaue Prüfung verwendet werden.

Folglich war es eine zentrale Aufgabe, diese Unsicherheiten auf den verwendeten Spektrallinien zu verbessern. Dazu wurde eigens eine Labormesszelle ausgelegt und aufgebaut, sowie

die entsprechenden Experimente durchgeführt und ausgewertet. Abschließend wurden die gemessenen Liniendaten mit den neusten Einträgen aus HITRAN-2012 verglichen, die erst im späteren Verlauf dieser Arbeit zur Verfügung standen.

5.1 Datengüte in HITRAN

Die Wichtigkeit experimentell bestimmte Liniendaten den häufig nur berechneten Liniendaten aus den Datenbanken zu Validierungszwecken entgegenzustellen, wird deutlich, wenn man die Einträge in der Datenbank statistisch auswertet.

Die Liniendaten für die verschiedenen Wasserisotope, die in HITRAN hinterlegt sind, stammen aus etwa 300 verschiedenen Quellen. Betrachtet man einen Spektralbereich von 1000 nm bis 4000 nm, so befinden sich in diesem Spektralbereich etwa 100 000 Absorptionslinien von Wasser. Beschränkt man sich weiter auf die Betrachtung der wichtigsten Parameter für die Absorptionsspektroskopie: Linienstärke, Verbreiterungskoeffizient und Temperaturkoeffizient, dann zeigt die Statistik in Abbildung 5.1 ein interessantes Bild. Bei den Linienstärken ist festzustellen: 52 % aller Linien haben Unsicherheiten größer als 5 % und sind damit für die Konzentrations- und Isotopenverhältnisbestimmung im Rahmen dieser Arbeit unbrauchbar (Abbildung 5.1, roter Abschnitt). Die Unsicherheit einer Messung basierend auf diesen Linien würde vollständig von der Unsicherheit der Linienstärke dominiert. Lediglich 9 % der Linienstärken besitzen eine Unsicherheit kleiner als 2 % und wären damit für belastbare Isotopenverhältnisbestimmung verwendbar (grüner Abschnitt). Bei den Koeffizienten für die Luftverbreiterung (γ_{Luft}) und die Temperaturabhängigkeit (s) ist die Statistik noch dramatischer: 80 % (γ_{Luft}) und 88 % (s) der Unsicherheiten sind größer als 10 % und lediglich 4 % (γ_{Luft}) bzw. 6 % (s) sind kleiner als 2 %.

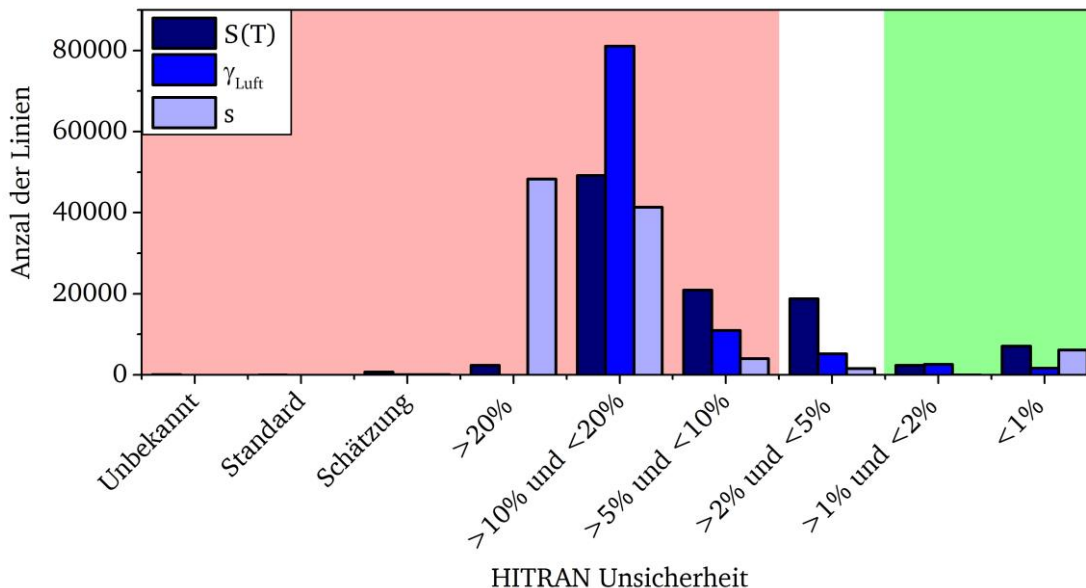


Abbildung 5.1: Statistik der HITRAN-2012 Unsicherheiten.

Die Unsicherheitsklassen aus HITRAN sind aufgeschlüsselt nach Linienstärke ($S(T)$), Luftverbreiterung (γ_{Luft}) und Temperaturkoeffizient (s). Die Unsicherheiten der Linien in dem rot gefärbten Bereich sind für eine Isotopenverhältnisbestimmung zu groß. Linien aus dem grün gefärbten Bereich besitzen eine ausreichende Unsicherheit für die Isotopenmessungen.

Neueste Bestrebungen in der Forschungsgemeinschaft und im Rahmen der *European Metrology Research Programme* (EMRP), insbesondere an der PTB, haben zum Ziel, diese Unsicherheiten im großen Maßstab zu verbessern und experimentell zu validieren [163]. Dazu zählen Gemeinschaftsprojekte wie das EUMETRISPEC [164], in denen mehrere Institutionen systematisch Liniendaten in einem weiten Spektralbereich bestimmen. Allerdings stellt gerade die Liniendatenbestimmung für seltene Isotope eine große Herausforderung für diese Programme dar. Die Absorptionslinien der seltenen Isotope sind zumeist von den Linien des häufigsten Isotopes überlagert und damit sehr schwierig getrennt zu messen. Daher sind Messungen von einzelnen Linien exotischer Isotope weiterhin wichtig und sinnvoll.

Tabelle 5.1: HITRAN-Unsicherheiten der verwendeten Spektrallinien.

Die Liniendaten entstammen aus HITRAN-2008 [113] und basieren auf der Publikation von Toth et al. [165].

Unsicherheit	H ₂ ¹⁶ O 1369,963 nm	H ₂ ¹⁶ O 2596,01 nm	H ₂ ¹⁸ O 2640,66 nm	HDO 2640,25 nm
Linienstärke S(T)	5 % < x < 10 %	5 % < x < 10 %	5 % < x < 10 %	5 % < x < 10 %
Verbreiterung γ_{Luft}	1 % < x < 2 %	2 % < x < 5 %	2 % < x < 5 %	5 % < x < 10 %
Verbreiterung γ_{Eigen}	5 % < x < 10 %	Schätzung	5 % < x < 10 %	5 % < x < 10 %
Temperaturabh. s	10 % < x < 20 %	10 % < x < 20 %	10 % < x < 20 %	10 % < x < 20 %

Für die in dieser Arbeit gewählten Liniendaten stammen die Datenbankeinträge von Toth et al. [165] und basieren auf quantenmechanischen Berechnungen. Die Unsicherheiten der Liniendaten sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und zeigen, dass eine Verbesserung der Unsicherheiten für die verwendeten Linien höchste Priorität hat. Die Absorptionslinie für H₂¹⁶O bei 1,4 μm ist schon in Rahmen einer anderen Publikation sehr präzise vermessen worden [166]. In dieser Publikation wurde der HITRAN-Wert für die Linienstärke der 1,4- μm -Linie bestätigt und die Unsicherheit auf 3,5 % verbessert. Daher wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Verbesserung der Liniendaten bei 2,6 μm konzentriert. Der experimentelle Aufbau, Durchführung und Analyse der Daten werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.2 Durchführung der Experimente und Datenanalyse

Die Bestimmung von Linienstärken für die in Kapitel 4 ausgewählten Absorptionslinien setzt ein dediziertes Experimentdesign voraus, das die Wechselwirkung zwischen den Parametern der Auswertung sowie den Experimentbedingungen (Druck, Temperatur) berücksichtigt und so die Summe der Unsicherheiten minimiert. Auch das Spektrometerdesign und die experimentelle Durchführung müssen auf die Linienstärkenmessung zugeschnitten sein. Zur Festlegung der optimalen experimentellen Randbedingungen werden im Vorfeld entsprechende Absorptionsspektren berechnet. Die entsprechenden Studien, die angestellt wurden, sowie die Auswertung und Ergebnisse der Messungen werden im Anschluss getrennt nach den Spektrallinien erörtert.

5.2.1 Theorie zur Linienstärkenbestimmung

Die Liniendatenbestimmung mittels TDLAS erfolgt ebenso wie die Konzentrationsbestimmung über das erweiterte Lambert-Beer-Gesetz und das ideale Gasgesetz (Kapitel 2.3, Formel (5.2)). Über die Linienformfunktion, die das Integral mit $\ln(I/I_0)$ beschreibt, benötigt das Lambert-Beer-Gesetz implizit Informationen über die Linienbreite, welche sich aus der Doppler- und der Stoßverbreiterung zusammensetzt (vergl. Kapitel 2.3). Die Stoßverbreiterung kann dabei aus den Verbreiterungskoeffizienten (γ_{Luft}) für die jeweiligen Stoßpartner und der Temperaturabhängigkeit (s) berechnet werden. Die Temperaturverbreiterung hingegen wird nur aus der Temperatur, der Molekülmasse und der Mittenfrequenz des Übergangs bestimmt und kann analytisch ohne Abhängigkeit vom Druck berechnet werden. Die Linienstärke dagegen ist explizit im erweiterten Lambert-Beer-Gesetz enthalten und kann mit der zusätzlichen Kenntnis der Konzentration direkt berechnet werden (Gleichung (5.2)). Jedoch, wie in Kapitel 5.1 erläutert, unterliegt nicht nur die Linienstärke relativ großen Unsicherheiten. Auch die Temperatur- und Verbreiterungskoeffizienten, die die Stoßverbreiterung bestimmen, sind mit Unsicherheiten von bis zu 10 % behaftet. Neben der Kenntnis der Konzentration ist also die zweite Herausforderung die Auswertung der Spektren von der Druckverbreiterung der Absorptionslinie zu entkoppeln.

$$(5.2) \quad S(T) = -\frac{k_B T}{P V c_{H_2O} L} \int \ln\left(\frac{I(\lambda, t) - E(t)}{I_0(\lambda) \cdot Tr(t)}\right) \frac{\partial \lambda}{\partial t} dv$$

In Abbildung 5.2 ist der Verlauf von Druck- und Temperaturverbreiterung einer Absorptionslinie in Abhängigkeit des Gesamtdruckes bei konstanter Temperatur dargestellt. Die Stoßverbreiterung zeigt eine starke Abhängigkeit vom Gesamtdruck, während die Temperaturverbreiterung keine Druckabhängigkeit besitzt. Bei ca. 50 hPa schneiden sich die Verläufe von Stoß- und Temperaturverbreiterung und bei etwa 4 hPa ist die Stoßverbreiterung eine Größenordnung kleiner als die Temperaturverbreiterung. Folglich sind Experimentbedingungen unterhalb von 4 hPa zweckmäßig, um den Einfluss durch die Stoßverbreiterung zu minimieren. Unter diesen Bedingungen wird auch der Unsicherheitseinfluss von γ_{Luft} und n minimiert, da diese Koeffizienten

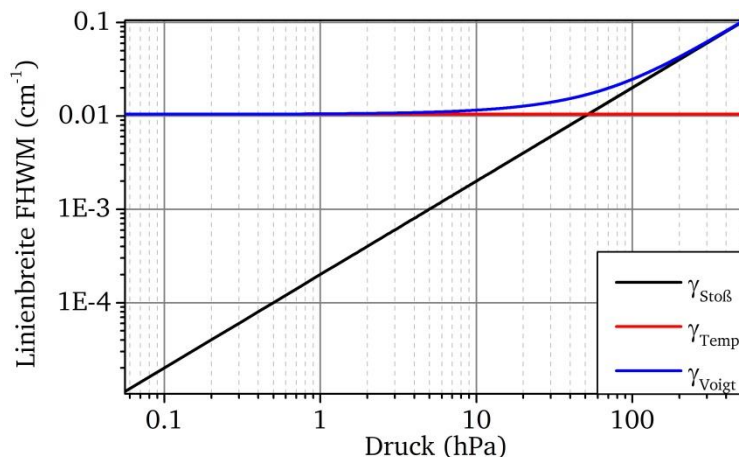


Abbildung 5.2: Dargestellt ist der Verlauf der verschiedenen Beiträge zu der Linienbreite.

In rot ist der Beitrag der Temperaturverbreiterung (Gaußprofil) für 296 K dargestellt. Die schwarze Linie stellt die druckabhängige Stoßverbreiterung (Lorentzprofil) dar und in blau ist die kombinierte Voigtverbreiterung dargestellt.

nur in die Stoßverbreiterung eingehen. Damit verbleibt nur noch das Problem die Konzentration möglichst genau zu kennen, was im Fall von Wasser eine besondere Herausforderung darstellt.

Wenn es um die Erzeugung bekannter Spezieskonzentrationen geht, sind für viele atmosphärisch relevante Gase, darunter Methan oder CO_2 , zertifizierte Prüfgase verfügbar. Diese besitzen eine definierte Menge des gewünschten Gases vermischt mit einem Inertgas wie beispielsweise Stickstoff. Dies liefert eine einfache Möglichkeit, bekannte Konzentrationen von Zielspezies in Messzellen zu erzeugen – jedoch nicht für Wasser. Auf Grund der Polarität von Wasser und der starken Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes ist es sehr aufwendig akkurate Wasserdampfkonzentrationen zu erzeugen [167]–[169]. Eine praktikable Lösung, die in der Literatur für Linienstärkenmessung von Wasser zu finden ist, ist die Erzeugung einer einhundertprozentigen Wasseratmosphäre [170]. Mit einem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei ca. 30 hPa für Raumtemperatur (296 K), ist es möglich, reine Wasserdampfatmosphären mit einem Gesamtdruck kleiner als 4 hPa zu erzeugen. Wie Pogány et al. beschreiben [170], ist die Erzeugung von reinen Wasserdampfatmosphären mit relativ geringem Aufwand möglich. Die Umsetzung dieses Konzeptes unterscheidet sich jedoch ein wenig für die unterschiedlichen Isotope und wird in Kapitel 5.3 ausführlich beschrieben.

Unter Verwendung der in Kapitel 4.2 vorgestellten Messzelle müssen nun die verbleibenden experimentellen Randbedingungen festgelegt werden, um einen optimalen Betriebspunkt zu finden. Die durch Randbedingungen festgeschriebenen Parameter der Messung sind: Wasserdampfkonzentration (100 % vol.), Absorptionslänge (22,3 cm) und Temperatur (296 K). Letztlich verbleibt die Bestimmung des geeigneten Partialdrucks in der Messzelle. Abbildung 5.3 zeigt vier berechnete Spektren für die Messbedingungen der H_2^{16}O -Linie bei 2596 nm. Durch die horizontalen Linien sind die Auflösungsgrenzen des Spektrometers gekennzeichnet. Oberhalb von einer optischen Dichte von 2,7 wird die Absorptionslinie gesättigt (rot) und bei etwa 3×10^{-4} wird die minimale optische Auflösung des Spektrometers erwartet. Bei der Durchführung der Experimente muss sich die erwartete Absorption zwischen diesen beiden Grenzen bewegen.

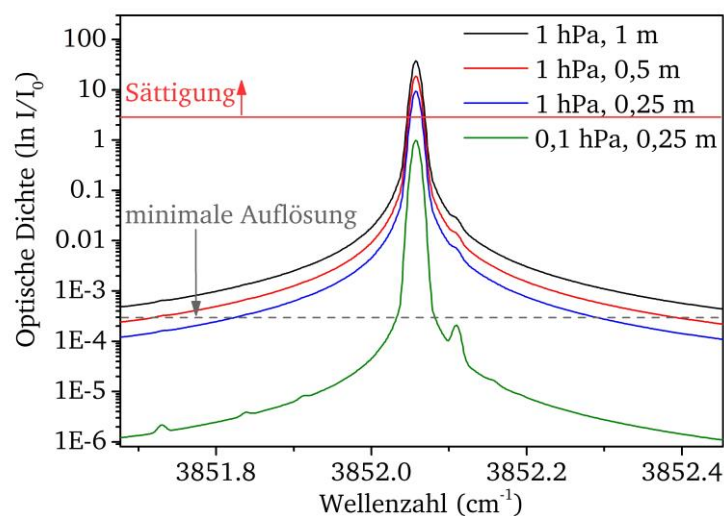


Abbildung 5.3: Berechnete Spektren zur Auslegung der experimentellen Bedingungen.

Dargestellt sind verschiedene berechnete Spektren der H_2^{16}O -Linie bei einer Wellenlänge von 2596 nm für verschiedene Absorptionslängen und unterschiedlichen Druck für eine Temperatur von 296 K. Die Absorptionslinien dürfen für die Messungen nicht in Sättigung gehen und auch nicht kleiner werden als die untere Auflösungsgrenze, gegeben durch die erwartete optische Auflösung.

Mit der Vorgabe unterhalb eines Drucks für die Experimente von 4 hPa zu messen, wurden zur Abschätzung die zu erwartenden Absorptionsspektren mit unterschiedlichen Absorptionslängen für 100 % Wasserdampf bei einer Temperatur von 296 K und einem Druck von 1 hPa berechnet (in Abbildung 5.3 in schwarz, rot und blau dargestellt). Diese drei Berechnungen zeigen alle Absorptionen bis in die Sättigung der Absorption. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Absorptionslänge keine ausreichende Stellgröße für das Experimentdesign darstellt. Der Druck dagegen erweist sich, wie die grüne Berechnung zeigt, als einfach zu applizierende Stellgröße, die mit einer berechneten optischen Dichte von 1 verglichen mit der erwarteten optischen Auflösung zudem ein hohes Signal-zu-Rauschverhältnis verspricht. Ähnliche Überlegungen wurden im Vorfeld isotopenübergreifend durchgeführt und haben gezeigt, dass diese Bedingungen (296 K, 0,1 hPa, 22,3 cm, 100% vol. Wasserdampf) für die Absorptionslinienstärkenbestimmung aller Isotope geeignet ist.

5.2.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau der Labormessungen zur Bestimmung der Linienstärken kombiniert die in Kapitel 4 vorgestellte Absorptionzelle mit der restlichen IsoPicT-Hardware bestehend aus Funktionsgenerator, Lasertreiber, 2,6- μm -Laser, Photodiode, Transimpedanzverstärker und Datenerfassung. Abbildung 5.4 stellt die IsoPicT-Labor-Konfiguration, deren Einzelkomponenten in Kapitel 4 ausführlich erörtert wurden, schematisch dar. Zur Vermeidung von parasitärer Absorption sind die Transferoptiken und der Laser in einem N_2 -spülbaren Gehäuse verbaut. Der Laser wird dort in eine Glasfaser gekoppelt, die direkt bis in die Labor-Messzelle geführt wird. Auch der Detektor ist zur Vermeidung von zusätzlicher Absorption direkt in der Zelle verbaut, sodass nur das elektrische Signal des Detektors aus der Zelle zu dem Verstärker geführt werden muss.

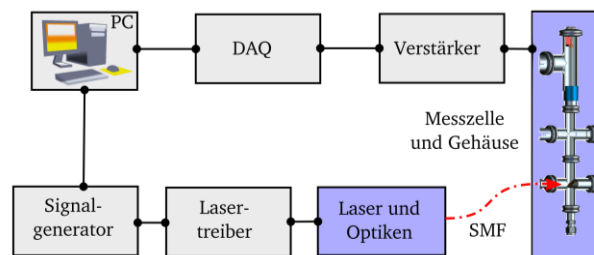


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Experimentaufbaus im Labor.

Die Darstellung zeigt die elektrische und optische Verknüpfung der einzelnen Komponenten. Die Laser und Transferoptiken, sowie die Messzelle befinden sich in einem mit N_2 gespülten Gehäuse.

An der Messzelle sind außerdem zwei Drucksensoren und ein Turbomolekular-Pumpenstand der Pfeiffer Vacuum GmbH angeschlossen (vergl. Kapitel 4.2), um den geforderten Druck von unter 1 hPa in der Messzelle erzeugen zu können.

5.2.3 Durchführung

Die vorrangige Aufgabe bei der experimentellen Durchführung besteht darin, eine Atmosphäre zu erzeugen, die möglichst zu 100 % vol. aus Wasserdampf besteht. Für die Vermessung der Isotopenlinien sollte die Atmosphäre zudem eine bekannte Isotopenkomposition besitzen. Dies

ist nur zu realisieren, wenn die Zelle zu Beginn des jeweiligen Experimentes nahezu wasserfrei ist. Dies schließt an den Wänden anhaftendes Wasser mit ein.

Ein übliches Verfahren der Vakuumtechnik, um wasserfreie Komponenten zu erhalten, ist das Ausheizen aller verwendeten Bauteile. Zusätzlich werden ausschließlich metallische Komponenten, inklusive der Dichtelemente, verwendet, da Metalle, wie kaltgeglühter Edelstahl oder Aluminium, kein Wasser einlagern. Zu diesem Zweck wurde die Messzelle montiert und zunächst abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff der Güteklasse 5.0, welcher mit einem Wasseranteil kleiner 5 ppm spezifiziert ist, gespült. Anschließend wurde die Zelle auf 50 °C geheizt und 24 Stunden lang kontinuierlich evakuiert. Dabei wurde ein Enddruck von ca. 4×10^{-4} hPa erreicht. Nach der Abkühlphase wurde die Zelle erneut mit Stickstoff gefüllt und eine kleine Wasserprobe (ca. 0,2 ml) in gefrorenem Zustand in die Zelle gebracht. Mit dem gefrorenen Wasser in der Zelle liegt das maximal erreichbare Endvakuum bei ca. 6 hPa, was dem Sättigungsdampfdruck von Wasser über Eis bei 0 °C entspricht. Schließt man nun das Ventil zur Pumpe und wartet, bis das Wasser aufgetaut ist, erhält man eine reine Wasseratmosphäre die dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur (ca. 30 hPa bei 296 K) entspricht. Von diesem Betriebspunkt aus kann man nun durch Pumpen den gewünschten Experimentdruck einstellen und die Messungen starten. Die thermische Masse der Zelle ist dabei im Verhältnis zum Zellenvolumen so groß, dass die Temperatur auch beim Evakuieren konstant bleibt.

5.3 Liniendatenbestimmung

Die mathematische Grundlage für die Auswertung der TDLAS-Spektren zur Bestimmung der Linienstärke liefert die Gleichung 5.2. Basierend darauf sind die nötigen Schritte zur Auswertung der Spektren erstens die Transformation des Rohsignals von der Zeit- in eine Wellenlängendomäne ($\partial\lambda/\partial t$), zweitens I_0 -, Emissions- und Transmissionskorrektur des Rohsignals über die Basislinie der Signalrampe und drittens Anpassung eines Linienformprofils an das erhaltene Spektrum. Aus der Fläche des Linienprofils kann anschließend über die Temperatur, den Druck und die Absorptionslänge die Linienstärke berechnet werden.

Der gesamte Auswertungsprozess wird mit einer in der Arbeitsgruppe entwickelten LabVIEW-basierten Software durchgeführt. Diese transformiert das Rohsignal mit Hilfe des dynamischen Abstimmverhaltens der Laser (vergl. Kapitel 4.1) in die Wellenlängendomäne. Das TDLAS-Rohsignal wird durch ein Polynom in Kombination mit dem Linienformprofil angepasst. Dabei wird über das Polynom das I_0 -Signal korrigiert. Dies berücksichtigt auch Transmissionsverluste. In der geschlossenen Zelle kann man zusätzliche Emissionseinflüsse ausschließen. Dennoch werden verbleibende elektrische Offsets über den Startpunkt des Signals korrigiert. Der Druck und die Temperatur werden direkt zusammen mit den TDLAS-Daten erfasst und die Absorptionslänge wurde zuvor in Kapitel 4.2 bestimmt.

Zur Berechnung der Linienfläche als letzter unbekannter Größe der Gleichung 5.2 wird ein Gaußprofil an die Absorptionslinie angenähert. Üblich sind in der Spektroskopie zwar Linienformprofile höherer Ordnung (Voigt, Rautian oder Galatry), aber in starkem Unterdruck kann die Stoßverbreiterung vernachlässigt werden und ein Gaußprofil ist ausreichend [122].

5.3.1 H₂¹⁶O

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Absorptionslinien für H₂¹⁶O verwendet, wobei die Linie im 1,4- μ m-Band schon einmal experimentell vermessen wurde [166] und die Unsicherheiten auf dieser Linie daher hinreichend klein sind (vergl. Kapitel 5.1). Daher wurde in dieser Arbeit nur die H₂¹⁶O-Linie bei 2596 nm vermessen. Ein Spektrum aus der Linienstärkenmessung dieser Linie ist in Abbildung 5.5 in blau dargestellt. Abgesehen von dem Absorptionsanteil aus der Messzelle (grün), der in einer reinen Wasserdampfatmosphäre bei 0,1 hPa und 296 K aufgezeichnet wurde, ist auch mit 25 % der Gesamtabsorption ein großer Anteil parasitärer Absorption zu erkennen (rot). Um das Spektrum korrekt abzubilden, wurden die beiden Absorptionsanteile durch unterschiedliche Linienformfunktionen genähert. Der parasitäre Absorptionsanteil wurde mit einer Gruppe bestehend aus Voigt-Profilen von 20 Absorptionslinien abgebildet. Die Absorption aus der Zelle wurde ebenfalls mit einer Gruppe von 20 Absorptionslinienprofilen angepasst, allerdings wurde, wie einleitend erwähnt, als Formfunktion ein Gauß-Profil verwendet.

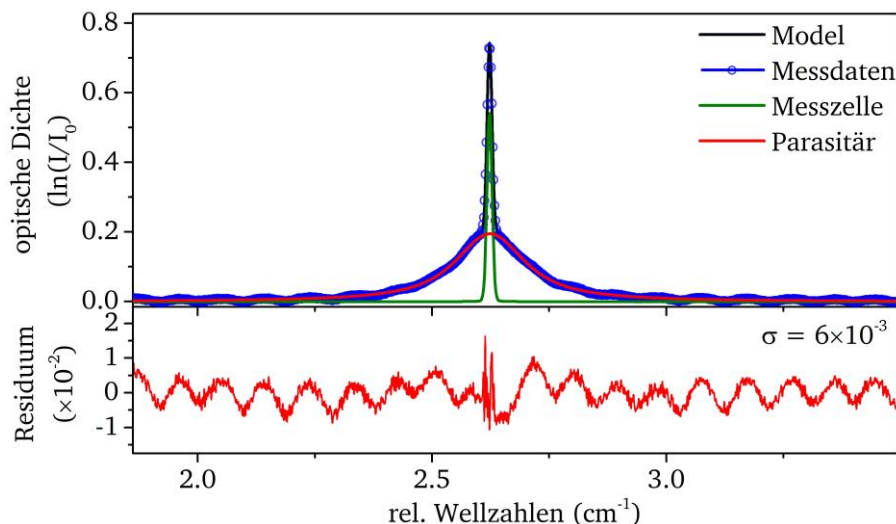


Abbildung 5.5: Gemessenes H₂¹⁶O-Spektrum bei 2596 nm

Die Messdaten (blau) des Spektrums wurden mit einer Kombination (schwarz) von zwei unterschiedlichen Linienformprofilen angenähert, wobei in rot ein Voigt-Profil die parasitäre Absorption und in grün ein Gauß-Profil die Zielabsorption aus der Messzelle abgebildet ist. Das Residuum (unten) wurde aus der Differenz zwischen Messdaten und Modell berechnet. Die Interferenzen auf dem Residuum limitieren dabei die optische Auflösung und werden von der Faserkopplung der Zelle erzeugt. Die Umgebungsbedingungen in der Zelle waren 0,1 hPa, 296 K und es ergibt sich ein SNR-Wert von 91.

Als Differenz aus dem kombinierten Modell der beiden Absorptionsanteile (schwarz) und den Messdaten (blau) in Abbildung 5.5 ergibt sich das Residuum. Dieses wird von einer regelmäßigen Interferenzstruktur dominiert. Diese Interferenzstrukturen entstehen typischerweise, wenn ein Teil des Lichtes zwischen zwei parallel ausgerichteten optischen Elementen reflektiert wird und so mit dem Rest des Laserlichtes interferieren kann. Das gleiche Prinzip wird in einem Fabry-Perot Interferometer genutzt. Der Frequenzabstand zweier Maxima steht dabei in direktem Zusammenhang mit räumlichen Abstand der reflektierenden Oberflächen (vergl. Kapitel 4.1). In diesem Fall lässt sich aus dem Frequenzabstand ein räumlicher Abstand der optischen Elemente von etwa 25 mm berechnen. Dies entspricht ungefähr dem Abstand zwischen der Frontfacette der Glasfaser, in die das Licht eingekoppelt wird und dem Laserchip. Die Quelle

des interferierenden Streulichtes könnte dabei die Einkopplung in die Single-Mode-Faser (SMF) sein. Mit einem Faserkerndurchmesser von lediglich $9\ \mu\text{m}$ führt eine kleine Abweichung von der perfekten Fokussierung auf den Faserkern schon zu teilweiser Reflexion des Lichtes, welches dann wiederum Interferenzen erzeugen kann. Aus dem Spektrum in Abbildung 5.5 ergibt sich mit der Standardabweichung des Residuum von 6×10^{-3} und einer maximalen Absorption von 0,5 ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 91.

Mit diesem Vorgehen wurden für die finale Datenauswertung jeweils 140 Rohspektren gemittelt. Dies entspricht einer Zeitauflösung von 1 s. Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf einer Liniendatenmessung über der Zeit. Von oben nach unten sind in Abbildung 5.6 die berechnete Linienfläche, die daraus berechnete Konzentration und der passende Druck abgebildet. Die Temperatur betrug 296 K mit einer mittleren Schwankung von 0,1 K.

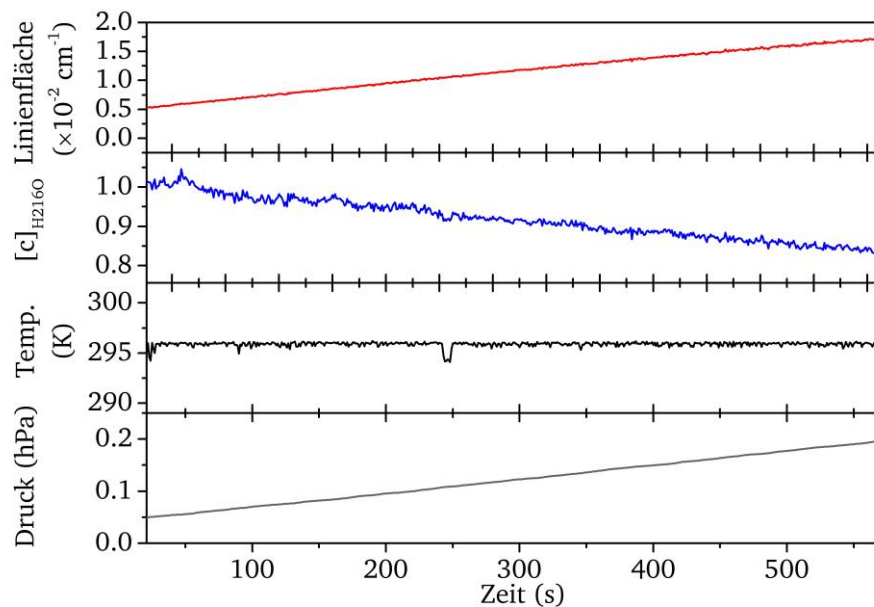


Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf aller wichtiger Größen der H_2^{16}O -Linienstärkenmessung. Aus dem Verlauf der Linienfläche (rot) und dem gemessenen Druck (grau) lässt sich der Verlauf der gemessenen Konzentration (blau) um die Leckrate der Zelle korrigieren. Dies führt zu einer präziseren Bestimmung der Linienstärke. Die gemessene Temperatur (schwarz) zeigt, dass die Gastemperatur in der Zelle über die gesamte Messdauer konstant ist.

Die Anstiege von Druck und Linienfläche in Abbildung 5.6 deuten auf einen Rest flüssigen Wassers in der Messzelle hin, der über die Zeit verdampft. Die gleichzeitig sinkende Konzentration hingegen weist auf eine Leckage hin. Für eine korrekte Bestimmung der Linienstärke verfälscht die Leckrate allerdings die Messung. Daher ist es wichtig, das Signal um dem Leckageanteil zu bereinigen und den Konzentrationsverlauf ohne Leck zu kennen. Da die Messzelle in einem mit Stickstoff gespülten Gehäuse untergebracht ist, kann man davon ausgehen, dass der Leckfluss einen zu vernachlässigenden Wasseranteil enthält ($c_{N_2} \stackrel{\text{def}}{=} 1$). Damit wird der Anstieg der Linienfläche (ΔA) ausschließlich von verdampfendem Wasser innerhalb der Zelle erzeugt ($c_{H_2O} \stackrel{\text{def}}{=} 1$). Mit dieser Annahme und dem erweiterten Lambert-Beer Gesetz lässt sich die absolute Teilchenzahldichte berechnen (Gleichung 5.3), die für reinen Wasserdampf direkt proportional zum Partialdruck von Wasser ist (Gleichung 5.4).

$$(5.3) \quad N = \frac{1}{S(T) \cdot L} \cdot A_\phi$$

$$(5.4) \quad \Rightarrow A_\phi = S(T) \cdot L \cdot n \propto P_{H_2O}$$

Mit Hilfe von zwei einfachen Annahmen kann man den Partialdruck von Wasser P_{H_2O} in der Zelle zu jedem Zeitpunkt berechnen.

Erste Annahme: Zum Zeitpunkt t_0 , wenn das Ventil zur Pumpe geschlossen wird, befindet sich nur Wasserdampf in der Zelle.

Zweite Annahme: Da die Messzelle in einer N_2 -Atmosphäre platziert ist, wird durch die Leckrate ausschließlich N_2 zu der Wasseratmosphäre in der Zelle hinzugefügt.

Auf der ersten Annahme basiert das gesamte Konzept der Linienstärkenmessung. Daher erkennt man einen Fehler in dieser Annahme erst bei der Berechnung der Linienstärke. Zur Überprüfung der zweiten Annahme wurde die Leckrate der Zelle über zwei unterschiedliche Ansätze bestimmt. Zum einen wurde aus der Konzentration, berechnet mit der alten Linienstärke aus HITRAN, und dem gemessenen Gesamtdruck, der Partialdruck von Wasser in der Zelle bestimmt und daraus über Gleichung 5.4 auf die Leckrate geschlossen. Zum andern wurde aus der Linienfläche direkt der Anstieg des Partialdrucks an Wasser (p_{H_2O}) bestimmt und daraus auf den Partialdruck an Stickstoffs (p_{N_2}) geschlossen. Aus der Steigung des N_2 -Partialdrucks kann damit auf die Leckrate geschlossen werden. Für beide Ansätze gilt:

$$(5.5) \quad P_{Gesamt} = p_{H_2O} + p_{N_2}$$

Im vorliegenden Fall der Messung in Abbildung 5.6 errechnet sich, bis auf einen Unterschied von 3 %, eine Leckrate von 9×10^{-6} hPa·L/s für beide Ansätze. Dies liegt nur gering über der für die Zelle charakterisierten Leckrate von 8×10^{-6} hPa·L/s.

Daher ist Annahme zwei gerechtfertigt und es gilt zum Zeitpunkt t_0 Annahme eins:

$$(5.6) \quad p_{H_2O}(t_0) = P_{Gesamt}(t_0)$$

Da die Leckrate den Wasserdampfpartialdruck nicht beeinflusst, gilt Gleichung 5.4. Daraus kann man für jeden späteren Zeitpunkt der Messung den tatsächlichen Partialdruck von Wasser direkt aus der Linienfläche ableiten:

$$(5.7) \quad p_{H_2O}(t) = p_{H_2O}(t_0) \cdot \frac{A_\phi(t_0)}{A_\phi(t)}$$

Mit dem tatsächlichen Wasserdampfpartialdruck kann wiederum direkt die Linienstärke bestimmt werden. Dabei wird die Linienstärke mit dem natürlichen Isotopenverhältnis $r_{iso} = 1,00269$ gewichtet. Die Temperatur ($T=296$ K), die Absorptionslänge ($L=0,223$ m), die Konzentration (c) und die Boltzmann-Konstante k_B sind bekannt.

$$(5.8) \quad S(T) = \frac{T \cdot k_B}{c \cdot p_{H_2O}(t) \cdot L \cdot r_{iso}} \cdot A_\phi(t)$$

Die Auswertung dieser Liniendatenberechnung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die berechnete Linienstärke ergibt einen Wert von $1,954 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/(\text{molek} \cdot \text{cm}^{-2})$. Das verbleibende Rauschen der Linienstärkenberechnung ist ein Effekt der gemessenen Temperaturschwankungen. Da die Linienstärke eine Temperaturabhängigkeit besitzt, spiegeln sich Schwankungen der Temperatur auch in der berechneten Linienstärke wider.

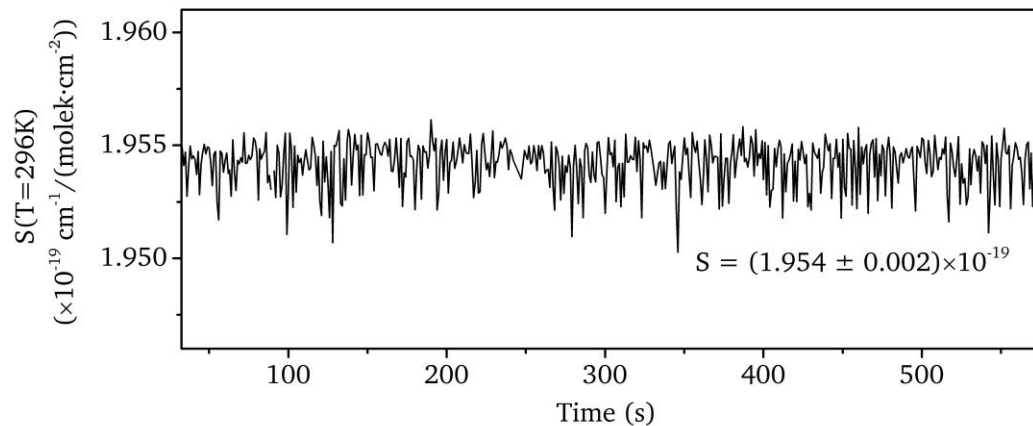


Abbildung 5.7: Verlauf der Linienstärkenmessung für den 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanal.

Da durch die Leckage nur Stickstoff in die Zelle gelangen kann, ist es möglich den Wasserpartialdruck direkt zu berechnen, um die Beeinflussung der Leckrate zu korrigieren und daraus die H_2^{16}O -Linienstärke zu bestimmen.

Abgesehen von den Temperaturschwankungen sind jedoch noch weitere Unsicherheiten zur Bewertung dieser Messung zu beachten. Für die Bestimmung der Temperatur wurde das eingesetzte Thermoelement kalibriert. Die Kalibration besitzt eine Unsicherheit von 0,2 K und ist damit deutlich größer als das Messrauschen von 0,1 K auf der Temperatur. Daraus folgt eine relative Temperaturunsicherheit von 0,06 % für $T = 296 \text{ K}$. Weiterhin wird die Leckratenkorrektur als zusätzliche Unsicherheit auf der Linienstärkenmessung betrachtet. Da die Leckrate etwa ein Drittel des gesamten Druckanstieges beträgt und ca. 10 % von der errechneten Leckrate der Zelle abweicht, wird die zusätzliche Unsicherheit der Leckrate auf die Linienstärke aus dem Produkt der beiden Werte auf 3 % bestimmt. Die Unsicherheit des Drucksensors ist mit 0,2 % angegeben (vergleiche Kapitel 4.2). Für die berechnete Linienfläche wird der Fehler aus dem Kehrwert des SNR des Rohspektrums auf 1,1 % abgeschätzt. Nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung analog zu Kapitel 4.4 berechnet sich somit eine Gesamtunsicherheit auf die Bestimmung der Linienstärke von 3,35 %. Der Wert für die Linienstärke liegt innerhalb des Unsicherheitsbereiches von 10 %, der in der AIDA-Datenbank hinterlegt ist.

Zusammenfassend wurde die Linienstärke der H_2^{16}O -2,6- μm -Linie auf $1,954 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/(\text{molek} \cdot \text{cm}^{-2})$ experimentell bestimmt und die Unsicherheit um einen Faktor drei auf 3,35 % verbessert.

5.3.2 H_2^{18}O

Durch die natürliche Abwesenheit von H_2^{18}O im Gegensatz zu H_2^{16}O befindet sich in destilliertem Wasser ein zu geringer Anteil H_2^{18}O , um mit diesem in der Labormesszelle Linienstärken

bestimmen zu können. Darüber hinaus ist einfaches destilliertes Wasser in seiner Isotopenkomposition nicht spezifiziert. Beide Probleme können durch Verwendung von hochreinem spezifizierten H_2^{18}O als Quelle für die Linienstärkenmessungen umgangen werden. Firmen, wie die EuroIsotop GmbH, vertreiben H_2^{18}O mit einer Reinheit besser als 97 % vol., das als Referenz und zur Erzeugung der Wasseratmosphäre in der Messzelle genutzt wurde.

Abbildung 5.8 zeigt ein Spektrum von H_2^{18}O eines Messpunktes bei 0,2 hPa und 301,5 K. Das Absorptionsprofil wurde hierbei mit einer Kombination aus sechs Gaußprofilen angepasst. Um den Einfluss parasitärer und Querabsorption auf die Messung abzuschätzen, wurde das Spektrum zusätzlich für 97 % vol. H_2^{18}O , 3 % vol. H_2^{16}O und einen parasitären Wasseranteil von 1 % vol. H_2^{16}O berechnet. Aus dem berechneten Spektrum in Abbildung 5.8, rechts, ist zu schlussfolgern, dass der größte Einfluss mit 1×10^{-3} durch die parasitäre Absorption zustande kommt. Da dieser Anteil aber im Vergleich zu dem Residuum (3×10^{-3}) in dem realen Spektrum vernachlässigt werden kann, wird er in der Unsicherheitsbetrachtung als zusätzliche Unsicherheit von 0,1 % der Linienfläche berücksichtigt. Aus dem Residuum und der Absorption berechnet sich außerdem das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu 670.

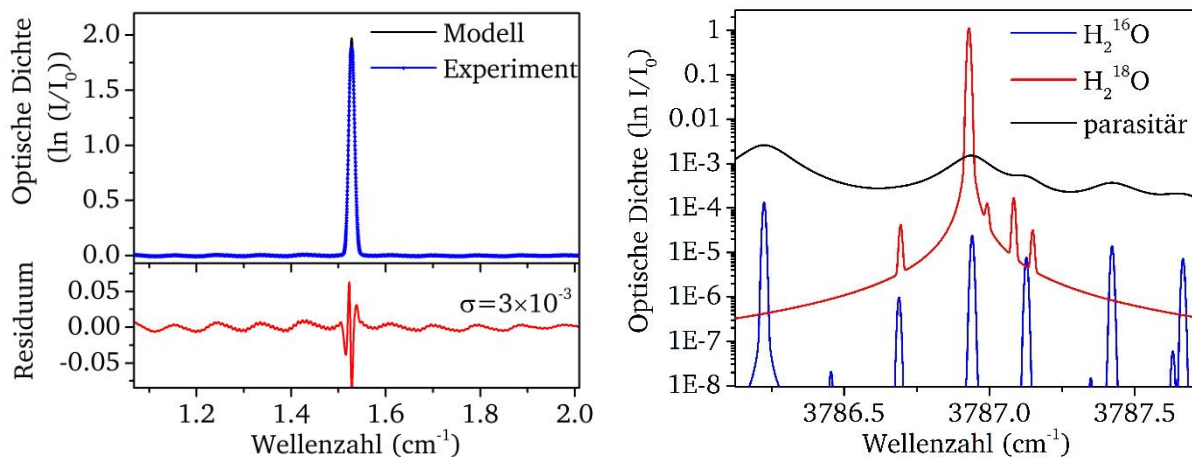


Abbildung 5.8: Links: Gemessenes H_2^{18}O -Spektrum. Rechts: Berechnetes Spektrum.

Auf der linken Seite ist das gemessene Spektrum für die Linienstärkenmessung der H_2^{18}O -Linie bei 301 K und 0,2 hPa mit einem SNR von 670 dargestellt. Das Residuum (rot) errechnet sich aus der Differenz der Messdaten (blau) und dem angepassten Modell (schwarz). Auf der rechten Seite wurde ein Spektrum für ähnliche Bedingungen (300 K, 0,1 hPa) berechnet, um den Einfluss von parasitärer und Querabsorption abzuschätzen.

Die Auswertung der gemessenen Linienfläche (rot) führt in Abbildung 5.9 zu dem Verlauf der berechneten H_2^{18}O -Linienstärke (in blau). Die gemessene Linienfläche entspricht $1,02 \pm 0,1$ % vol. H_2^{18}O unter Benutzung der HITRAN-2008 Linienstärke bei 301,5 K und 0,08 hPa. Außerdem ist in Abbildung 5.9 in grau der Druckverlauf dargestellt. Um die gemessene Linienstärke bei 301,5 K auf die Linienstärke bei $T_0 = 296$ K zurückzuführen, muss sie bezgl. der Temperatur korrigiert werden. Dies wird mittels der jeweiligen Zustandssumme berechnet (vergl. Kapitel 2.3):

$$(5.9) \quad S(T_0) = S_T \cdot \frac{Q_T}{Q_{ET}} \exp\left(\frac{h \cdot c \cdot E}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

Da die Zustandssummen (Q) sowie die Grundzustandsenergie (E) in HITRAN hinterlegt sind und das Plancksche Wirkungsquantum (h), die Lichtgeschwindigkeit (c) und die Boltzmannkonstante (k_B) bekannt sind, lässt sich $S(T_0)$ direkt berechnen.

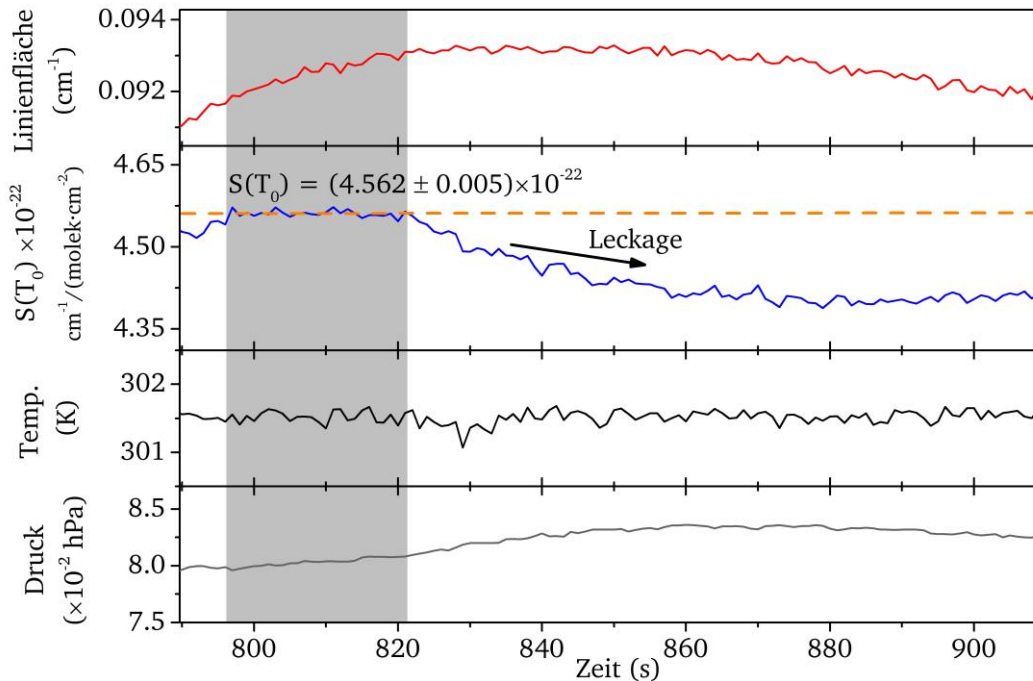


Abbildung 5.9: Überblick über den Verlauf der $H_2^{18}O$ -Linienstärkenmessung.

Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Linienfläche (in rot), der daraus berechneten Linienstärke (blau) und des gemessenen Drucks (in grau). Innerhalb des grauen Abschnittes steigen zwar Linienfläche und Druck an, aber die Linienstärke bleibt konstant. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich hier ausschließlich um verdampfendes Wasser handelt, welches den Druckanstieg verursacht. Bei etwa 830 s beginnt die Leckage zu dominieren.

Die Berechnung der Unsicherheit wird analog zu der Unsicherheit der $H_2^{16}O$ -Linie durchgeführt. Druck- und Temperaturunsicherheit ergeben sich zu 0,2 % (P) und 0,06 % (T). Die Unsicherheit der Linienfläche wird wieder mit dem Kehrwert des SNRs genähert (0,15 %), die Absorptionslänge ist bis auf 1 % genau bestimmt worden. Für die Konzentrationsunsicherheit lässt sich eine untere Grenze über die Schwankung der Messwerte von 0,1 % abschätzen. Da sich die Restgasmenge in der Zelle nach dem Einbringen der gefrorenen Probe, aber schwer quantifizieren lässt, wird die Unsicherheit der Konzentration auf 1% festgelegt. Damit ergibt sich für die $H_2^{18}O$ -Linie eine gemessene Linienstärke $S(T_0=296\text{ K})$ von $4,562 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molek} \cdot \text{cm}^{-2})$ mit einer Gesamtunsicherheit von 1,5 %. Diese Unsicherheit ist ausreichend, um die Isotopeneffekte mit einer Gesamtunsicherheit kleiner als 5 % zu bestimmen.

5.3.3 HDO

Für die Messungen der HDO-Linienstärken war die Konzentrationsdosierung eine besondere Herausforderung. Im Gegensatz zu $H_2^{18}O$ gibt es HDO nicht als hochreine Lösung zu kaufen. Dies liegt darin begründet, dass Wasser in der Dampfphase und in der flüssigen Phase ununterbrochen Protonenaustauschreaktionen durchführt und so immer im chemischen Gleichgewicht mit $H_2^{16}O$ und $D_2^{16}O$ steht. Ausführliche Erläuterungen zu chemischen Gleichgewichtsreaktionen finden sich in der Literatur, zum Beispiel [139], [140].



Damit ist es nicht möglich reines HDO zu erhalten. Das stöchiometrische Gleichgewicht dieser Reaktion lässt sich unter der Annahme idealer Gase und bei konstanten Bedingungen für Druck und Temperatur über die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_r G$) berechnen. Befinden sich Produkte und Edukte im Gleichgewicht summieren sich ihre chemischen Potentiale zu null.

$$(5.11) \quad \nu_{H_2O} \cdot \mu_{H_2O} + \nu_{D_2O} \cdot \mu_{D_2O} = \nu_{HDO} \cdot \mu_{HDO} \Leftrightarrow \sum_{i=H_2O, D_2O, HDO} \nu_i \cdot \mu_i = 0$$

$$(5.12) \quad \Delta_r G = \sum_{i=H_2O, D_2O, HDO} \nu_i \cdot G_i = 0$$

Mit der molaren Stoffmenge ν_i und dem chemischen Potential des Stoffes μ_i . Zudem gilt für ideale Gase die Definition der freien Standard-Reaktionsenthalpie:

$$(5.13) \quad \Delta_r G^\ominus = -R T \ln k_p$$

Mit der idealen Gaskonstante R , der Temperatur T und der Gleichgewichtskonstante k_p . Die Konstante k_p ist dabei definiert durch:

$$(5.14) \quad k_p = \prod_i \left(\frac{p_{i,eq}}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} \hat{=} \frac{\prod \text{Partialdruck der Produkte}}{\prod \text{Partialdruck der Edukte}}$$

Wendet man die Formeln 5.10 und 5.11 nun auf die Gleichgewichtsreaktion von $H_2^{16}O$ und $D_2^{16}O$ zu HDO an, erhält man mit dem Reaktionspotential von H_2O ($-228,57 \text{ kJ mol}^{-1}$), D_2O ($-234,54 \text{ kJ mol}^{-1}$) und HDO ($-233,54 \text{ kJ mol}^{-1}$) eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_r G^\ominus = -3,11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies ergibt nach Gleichung 5.10 einen Gleichgewichtsfaktor von $k_p = 3,51$ und entspricht dem Partialdruckverhältnis von H_2O und D_2O zu HDO, welches sich im Gleichgewicht einstellt. Da im Gleichgewicht der Partialdruck von D_2O und H_2O gleich sein muss, ergibt sich aus folgenden Gleichungen der Partialdruck für die einzelnen Spezies:

$$(5.15) \quad 3,51 = \frac{p_{HDO}^2}{p_{H_2O} \cdot p_{D_2O}} \quad \text{und} \quad p_{gesamt} = p_{H_2O} + p_{D_2O} + p_{HDO}$$

Daraus kann man für einen Gesamtdruck von 1 hPa die Partialdrücke der Reaktionspartner berechnen: $p_{H_2O} = p_{D_2O} = 0,26 \text{ hPa}$ und $p_{HDO} = 0,48 \text{ hPa}$.

Dies entspricht dem Partialdruckverhältnis, das sich in einer reinen Wasseratmosphäre bestehend aus D_2O und $H_2^{16}O$ zu jeweils gleichen Teilen einstellt und entspricht damit dem Referenzpartialdruck zu Beginn der HDO-Linienstärkenmessung. Für die experimentelle Bestimmung der HDO-Linienstärke wurden 99,99 % vol. D_2O (bezogen von EuroIsotop GmbH) mit einem gleichgroßen Anteil an $H_2^{16}O$ gemischt.

Ein berechnetes Referenzspektrum zur Abschätzung der parasitären Absorption und der Querabsorption durch $H_2^{16}O$ ist in Abbildung 5.10 auf der linken Seite dargestellt. Das Spektrum wurde auf Basis der HITRAN-Datenbank für einen Gesamtdruck von 0,2 hPa, eine Temperatur

von 296 K und eine Absorptionslänge von 22,3 cm mit der oben beschriebenen Isotopenparti-
aldruck-Komposition berechnet. Die HITRAN Datenbank enthält keine Information über D₂O,
entsprechend kann über den spektralen Untergrund von D₂O keine Aussage getroffen werden.
H₂¹⁶O dagegen interferiert zum einen durch eine breitbandige Absorption, die vor der Einkopp-
lung des Lasers in Glasfaser stattfindet (schwarz) und zum anderen durch die Überlagerung mit
der HDO Linie in der Messzelle (blau). Dagegen ist in Abbildung 5.10 auf der rechten Seite ein
real gemessenes Spektrum bei 0,16 hPa, 301 K und 22,3 cm dargestellt. Dieses Spektrum wurde
mit je einem Liniensatz für H₂¹⁶O und einem Liniensatz für HDO modelliert. Die HDO- und die
H₂¹⁶O-Linie überlagern sich in der Mitte des Spektrums bei 1,6 cm⁻¹, können aber von der Aus-
wertungssoftware über ihren spektralen Abstand von 0,01 cm⁻¹ getrennt werden. Die HDO Linie
wurde als Satz aus 14 Absorptionslinien mit je einem Gaußprofil angenommen. Der Liniensatz
für die H₂¹⁶O-Linie bestand aus 45 Linien ebenfalls mit einem Gaußprofil.

Im Gegensatz zu dem berechneten Spektrum zeigt das real gemessene Spektrum zunächst Ab-
sorptionslinien, die in HITRAN nicht hinterlegt sind und daher D₂O zuzuschreiben sind. Des
Weiteren ist ebenso wie bei der H₂¹⁶O- und der H₂¹⁸O-Messung die Interferenzstruktur, verur-
sacht durch die Faserkopplung, mit einer Höhe von 3×10^{-3} im Residuum sichtbar. Dies führt mit
einer maximalen Absorption von 1,15 zu einem SNR von 380. Im direkten Vergleich mit dem
realen Residuum der Messung ist der Anteil an parasitärer Absorption von 1×10^{-3} spektral nicht
zu separieren. Die Unsicherheit, die bei dieser Messung durch Nichtbeachten des parasitären
Anteils entsteht, liegt unter 0,1 % und rechtfertigt damit eine Vernachlässigung der parasitären
Absorption.

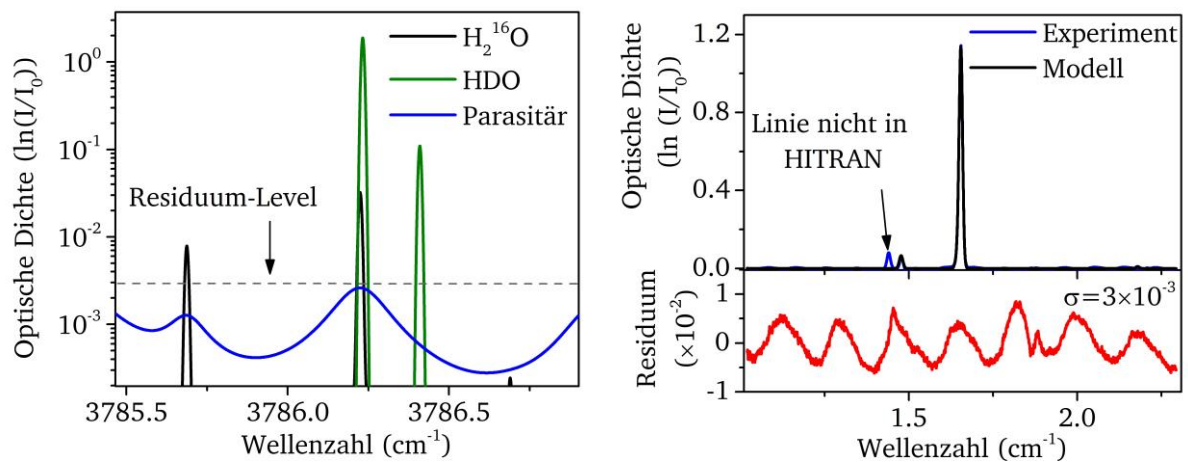


Abbildung 5.10: Berechnetes und gemessenes Spektrum der HDO-Linienstärkenmessung.
Auf der linken Seite ist ein berechnetes Spektrum für die erwartete Absorption der Linienstärkenmessung
inklusive der parasitären Anteile und der Querabsorption der H₂¹⁶O-Linie dargestellt. Auf der rechten
Seite ist ein gemessenes Spektrum dargestellt.

Eine erste Auswertung der Messdaten mit der alten HITRAN-Linienstärke zeigt in den HDO
Werten die gleichen Phänomene, die auch schon in der Linienstärkenmessung zu H₂¹⁶O beo-
bachtet wurden. Zunächst tritt ein weiteres Verdampfen von Wasser auf, was in der Linienfläche
in Abschnitt A von Abbildung 5.11 zu erkennen ist. Im Abschnitt B verdampft kein weiteres
Wasser und die Linienfläche bleibt konstant. Der weitere Druckanstieg wird daher ausschließ-
lich von der Leckrate der Zelle dominiert. Die Leckrate lässt sich in Abschnitt B direkt aus der

Steigung des Drucks auf $5 \times 10^{-6} \text{ hPa} \cdot \text{L/s}$ bestimmen, dieser Wert ist sogar kleiner als die in Kapitel 4.2 bestimmte Leckrate von $8 \times 10^{-6} \text{ hPa} \cdot \text{L/s}$ der Zelle. Damit kann der HDO-Partialdruck wie schon in der Sektion zu H_2^{16}O beschrieben direkt berechnet und darauf aufbauend dann auch die Linienstärke zu HDO bestimmt werden.

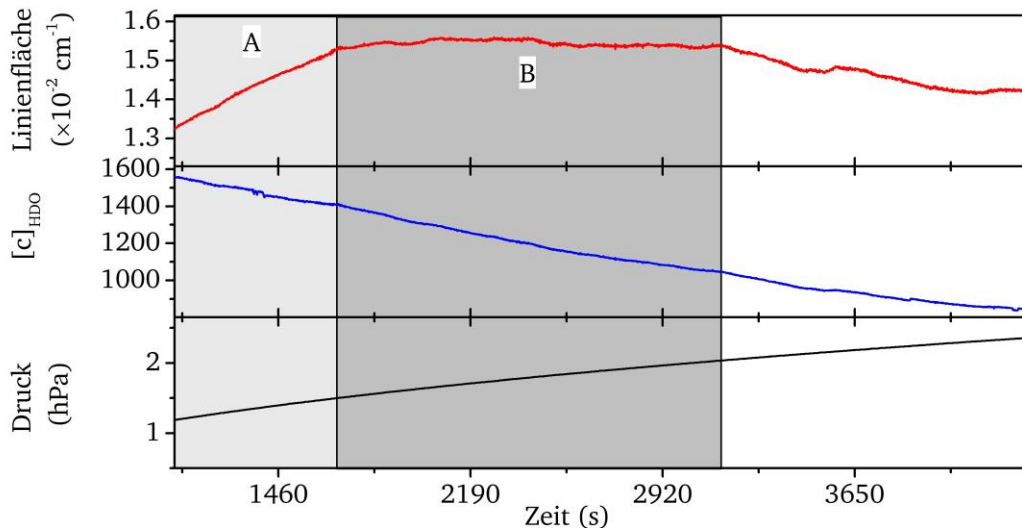


Abbildung 5.11: Verlauf der Linienstärken Messung für HDO.

Von oben nach unten sind der Verlauf der Linienfläche (in rot), der Konzentration HDO (blau) und des Drucks (grau) für die HDO-Linienstärkenmessung dargestellt. In Sektion A verdunstet weiter HDO in die Gasphase zu erkennen an der steigenden Linienfläche. In Sektion B trägt dann nur noch die Leckrate zum Druckanstieg bei, der Verlauf der Linienstärke ist in diesem Bereich konstant.

Mit Hilfe des berechneten Partialdruckes wurde nun über Formel 5.8 und 5.9 und die Partialdruckgewichtung des chemischen Gleichgewichtes die Linienstärke zu HDO bei $3786,2 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Dazu wurde für die Beschreibung der natürlichen Häufigkeit von HDO der HITRAN-Wert für $r_{\text{iso}} = 3218,6$ verwendet. Außerdem wurde, wie auch schon bei der H_2^{18}O -Messung, der gemessene Linienstärkenwert auf die Referenztemperatur $T_0 = 296 \text{ K}$ korrigiert (Gleichung 5.9). Der zeitliche Verlauf der leckraten- und der temperaturkorrigierten Linienstärkenmessung von HDO ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Linienstärke wurde dabei auf $1,356 \times 10^{21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molek} \cdot \text{cm}^{-2})$ mit einer Schwankung von $1 \times 10^{-26} \text{ cm}^{-1}/(\text{molek} \cdot \text{cm}^{-2})$ bestimmt.

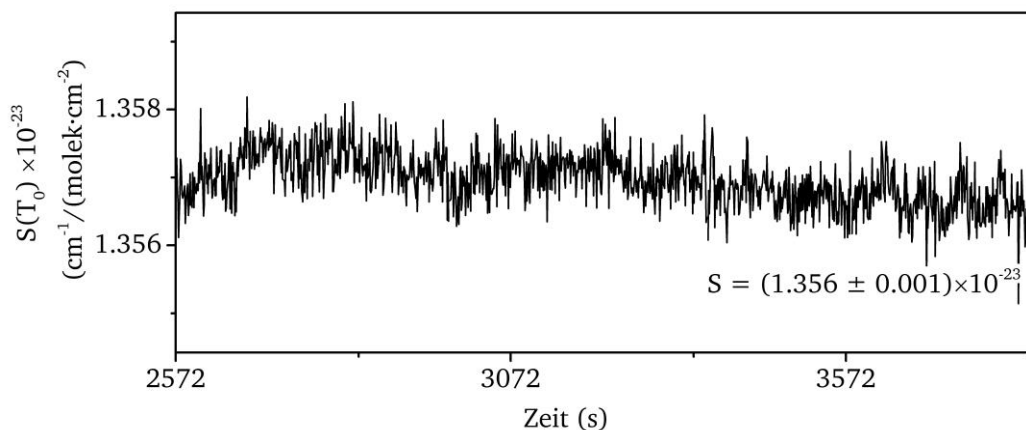


Abbildung 5.12: Verlauf der Linienstärken Messung für die verwendete HDO-Linie.

Die relativen Unsicherheiten von Druck, Temperatur und Absorptionslänge sind für alle Messungen identisch. Durch die Druckkorrektur ergibt sich analog zur H_2^{16}O Messung eine Unsicherheit von 3 %. Aus dem SNR lässt sich die Unsicherheit der Linienfläche auf 0,3 % bestimmen. Die Gesamtunsicherheit beläuft sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung auf 3,2 %.

5.4 Zusammenfassung der Linienstärkenmessung

Das isotopenauflösende Spektrometer soll an der AIDA Wolkenkammer hochpräzise Messungen der Isotopenverhältnisse $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ durchführen. Dies steht im Widerspruch zu den großen Linienstärkenunsicherheiten, mit denen die Werte der HITRAN-2008-Datenbank zu Beginn dieser Arbeit belegt waren (vergl 5.1). Insbesondere die Unsicherheiten auf den Linienstärken dominieren die Gesamtunsicherheit des Spektrometers (vergl. Kapitel 4.4). Daher wurden in diesem Kapitel Labormessungen zur Bestimmung der Linienstärke und zur Minimierung der Unsicherheiten durchgeführt. In einer Unterdruck-Messzelle wurden dazu reine Wasseratmosphären erzeugt, aus deren Linienfläche direkt auf die Linienstärke geschlossen werden kann. Um die Präzision der Messungen zu verbessern, wurden die gemessenen Werte auch um die Leckrate der Zelle korrigiert. Dabei wurden Unsicherheiten auf die Linienstärkenmessung von bis zu 1,5 % erreicht. Der relative Einfluss aller Größen zu den Messunsicherheiten und die linienabhängige Gesamtunsicherheit sind in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Die relativ große Konzentrationsunsicherheit (Δc) für die H_2^{16}O - und die HDO-Messung wird durch die Unsicherheit in der Leckratenkorrektur verursacht. Diese war für H_2^{18}O wesentlich kleiner.

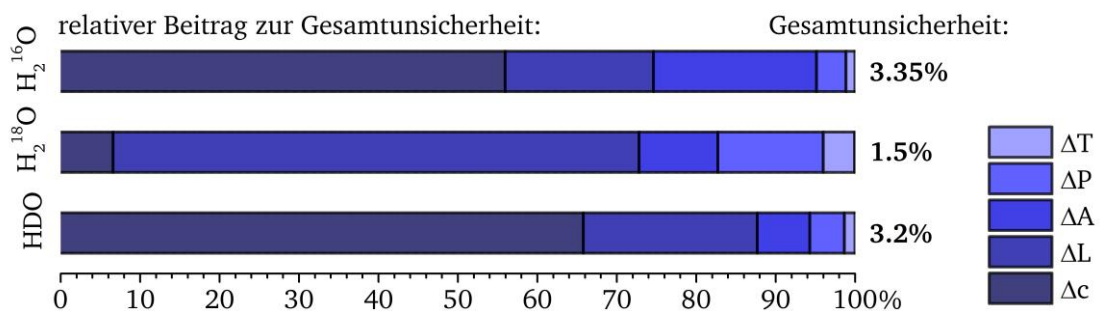


Abbildung 5.13: Darstellung der relativen Beiträge zur Gesamtunsicherheit der Linienstärkenmessungen. Die Darstellung skaliert die Beiträge der jeweiligen Unsicherheitsquellen, wobei 100 % immer der jeweiligen Gesamtunsicherheit entsprechen. Die relevanten Unsicherheitsquellen sind: Konzentration (Δc), Absorptionslänge (ΔL), Linienfläche (ΔA), Druck (ΔP) und Temperatur (ΔT).

Die in dieser Arbeit gemessenen Linienstärken sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den Einträgen aus den HITRAN Datenbanken von 2008 und 2012, sowie der Gesamtunsicherheit für den jeweiligen Spektrometer Kanal aufgelistet. Beim Vergleich der Datenbanken hat sich im Laufe dieser Arbeit nur der Eintrag für die verwendete H_2^{18}O -Linie verbessert, die anderen Einträge sind in HITRAN-2008 und HITRAN-2012 identisch. Innerhalb der Messunsicherheiten stimmen die gemessenen Linienstärken mit den HITRAN-Linienstärken sehr gut überein. Dadurch konnte die Unsicherheit der Konzentrationswerte für die einzelnen Spektrometerkanäle von 10,2 % auf 3,66 % für $\text{H}_2^{16}\text{O}_{2,6\mu\text{m}}$ signifikant reduziert werden. Im Falle von H_2^{18}O beträgt die Messunsicherheit nun 2,1 % und für HDO 3,52 % (vergl. Tabelle 5.2).

5. Isotopenlinienstärkenbestimmung

Tabelle 5.2: Linienstärken aus den Datenbanken HITRAN-2008 und HITRAN-2012 im Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werten. Die Linienstärken sind alle in Einheiten von $(\text{cm}^{-1})/(\text{molek.} \cdot \text{cm}^{-2})$ angegeben. Die Letzte Spalte gibt die neu errechneten Gesamtunsicherheiten für Konzentrationsmessungen mittels IsoPicT für die jeweilige Absorptionslinie an.

Linie	HITRAN-2008	HITRAN-2012	Diese Arbeit	Spektrometer-unsicherheit
H ₂ ¹⁶ O (2596,01 nm)	1,924×10 ⁻¹⁹ 5 % < x < 10 %	1,924×10 ⁻¹⁹ 5 % < x < 10 %	1,954×10 ⁻¹⁹ 3,35 %	3,66 %
H ₂ ¹⁸ O (2640,66 nm)	4,80×10 ⁻²² 5 % < x < 10 %	4,567×10 ⁻²² 1 % < x < 2 %	4,562×10 ⁻²² 1,5 %	2,10 %
HDO (2640,25 nm)	1,351×10 ⁻²³ 5 % < x < 10 %	1,351×10 ⁻²³ 5 % < x < 10 %	1,356×10 ⁻²³ 3,2 %	3,52 %

Mit den verbesserten Linienstärkenunsicherheiten kann nun auch die Unsicherheit für die direkte Isotopenverhältnismessung bestimmt werden. Nach Formel 5.1 gehen in die Isotopenverhältnisbestimmung mittels IsoPicT nur die Linienfläche und die Linienstärke der beiden beteiligten Absorptionslinien ein. Als H₂¹⁶O-Referenzlinie soll die 1,4- μm -H₂¹⁶O-Linie mit einer Unsicherheit von 3,5 % verwendet werden [166]. Für die Linienfläche wird eine 1 % Unsicherheit angenommen. Damit ergibt sich eine Isotopenverhältnisunsicherheit für H₂¹⁸O/H₂¹⁶O von 4,3 % und für das Verhältnis HDO/H₂¹⁶O von 5,2 %.

Die neuen Gesamtunsicherheiten für Konzentrations- und Isotopenverhältnismessung liefern nun die nötige Präzision, um die Änderungen im Isotopenverhältnis durch Fraktionierung (3 % für H₂¹⁸O und 9 % für HDO) bestimmen zu können. Mit den verbesserten Unsicherheiten kann IsoPicT nun in der AIDA-Wolkenkammer eingesetzt und seine Performanz unter real-atmosphärischen Bedingungen getestet werden.

6 IsoPicT Charakterisierung

Nach Konzeption, Entwicklung und Aufbau des *IsoPicT* Spektrometers wurden die Linienstärken der HITRAN-Datenbank für den Einsatz an der AIDA Wolkenkammer überprüft. Es gilt nun, die Performance und Stabilität von *IsoPicT* zu überprüfen. Im folgenden Kapitel wird die hierfür erforderliche Charakterisierung des Spektrometers während der Messungen an der AIDA-Wolkenkammer beschrieben. Dazu gehören die Auswertung von Einzel-Spektren, die Analyse des verwendeten Algorithmus sowie die Instrumentenperformance.

6.1 IsoPicT an der AIDA-Wolkenkammer: Ein Überblick

Der Aufbau von *IsoPicT* an der AIDA-Kammer wird im Detail in Kapitel 4 beschrieben. Für die Analyse und Interpretation der TDLAS-Spektren ist die Integration an der AIDA sehr wichtig, daher wird an dieser Stelle noch ein kurzer Überblick über die AIDA-Konfiguration gegeben. Das Spektrometer (vergl. Abbildung 6.1) wird zentral von einem Computer gesteuert. Dieser moduliert über einen Signalgenerator den Strom der Lasertreiber. Die Strahlen der beiden Laser bei $1,4\ \mu\text{m}$ und $2,6\ \mu\text{m}$ Wellenlänge zur Detektion der drei Wasserisotope H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO werden für die isotopenaufgelöste Untersuchung der Wolkenbildung in AIDA in einem Gehäuse mit Transferoptiken kollinear ausgerichtet und von dort auf dem gleichen Pfad durch die AIDA-White-Zelle gesendet. Für die Detektion werden die beiden Laser über ein zeitliches Multiplexing (vergl. Kapitel 4.2) voneinander spektral separiert und die Rohsignale über eine Photodiode und einen Verstärker auf dem Computer aufgezeichnet.

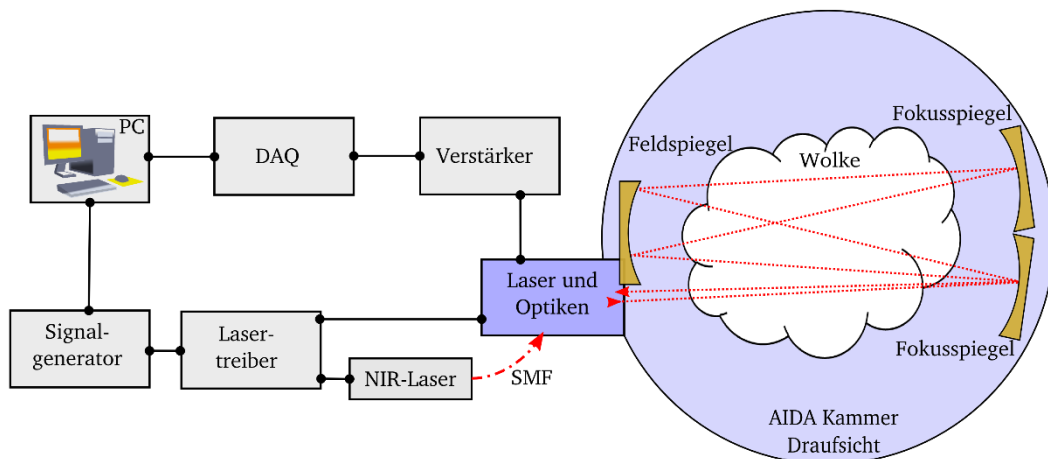


Abbildung 6.1: Aufbau des Spektrometers an der AIDA Wolkenkammer.

6.2 Spektreninterpretation und Auswertungsalgorithmus

Die Beschreibung der Spektren-Interpretation und der Auswertung umfasst die folgenden Punkte:

- Auswertung von TDLAS-Signalen mittels Linienformmodell und Basislinienkorrektur
- Vermeidung und Kompensation von parasitärer Absorption
- Möglichkeiten und Grenzen des Auswertungsalgorithmus

Die Auswertung der TDLAS Daten erfolgt unter Verwendung einer innerhalb der Arbeitsgruppe entwickelten LabVIEW-Software. Zur Auswertung gehören die folgenden Schritte:

- Transformation des Rohsignals von der Zeitdomäne in eine Wellenlängendomäne
- Korrektur Emissionshintergrundes
- Bestimmung und Korrektur der Basislinie
- Anpassung Linienformmodell an das gemessene Absorptionsprofil
- Ableitung spektroskopischer Parameter

Die Parameter für die Auswertung der Messungen sind nachfolgend für die H_2^{16}O -1,4- μm - und 2,6- μm -Isotopen-Kanäle getrennt beschrieben.

6.2.1 Grundlagen Auswertungsalgorithmus

Um das Verfahren zur Auswertung von TDLAS-Signalen grundlegend zu erklären, wird zunächst die Auswertung eines 1,4- μm -TDLAS-Rohsignals betrachtet. Ein Rohsignal, in Abbildung 6.2 oben zusehen, besteht nach der Verstärkung durch den Transimpedanzverstärker aus einer Spannungsrampe in der Zeitdomäne. Das Rohsignal wird mit Hilfe des erweiterte Lambert-

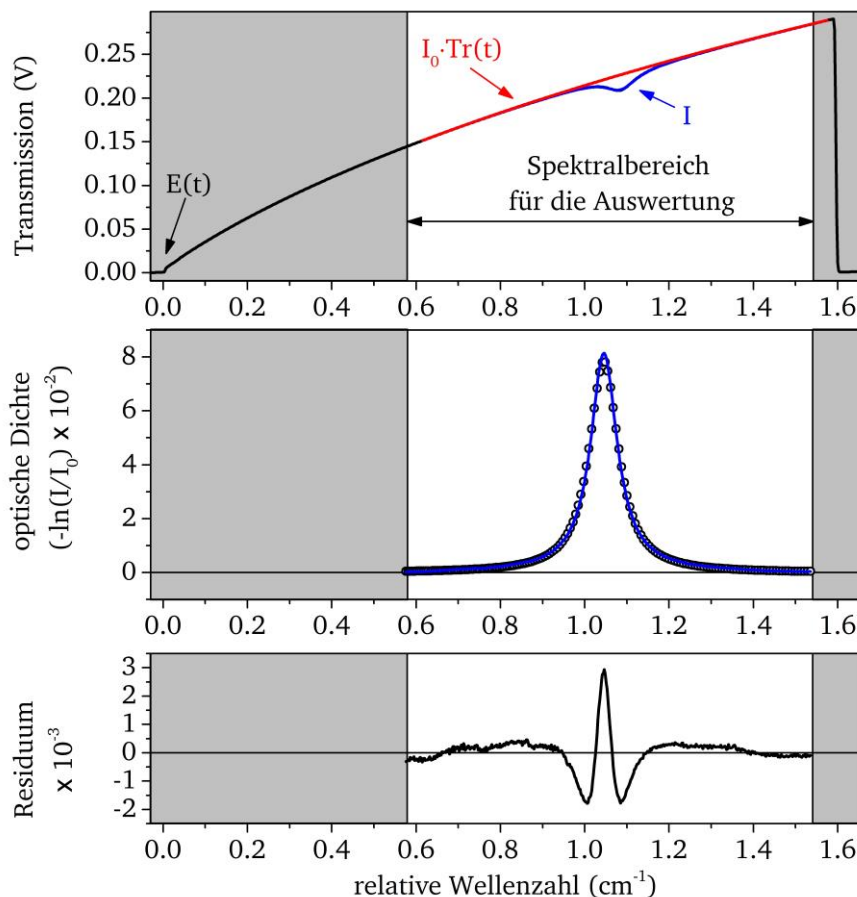


Abbildung 6.2 Überblick über die Auswertung eines TDLAS-Scans.

An die Rohdaten (oben) werden ein Polynom und ein Modell für die Absorptionslinie angepasst. In der Mitte in der $\ln(I/I_0)$ -Darstellung ist das Absorptionslinien-Profil zu sehen, welches auf das Residuum (unten) optimiert wird. Das Modell für das Absorptionsprofil besteht aus der Hauptlinie und 18 Nebenlinien.

Beer-Gesetzes zur Konzentrationsbestimmung mittels TDLAS aus den Grundlagen (Kapitel 2.3) interpretiert:

$$(6.1) \quad c = - \underbrace{\frac{k_B T}{P V S(T) L}}_{\text{Bekannt oder gemessen}} \int \underbrace{\ln \left(\frac{I(\lambda, t) - E(t)}{I_0(\lambda) \cdot Tr(t)} \right)}_{\text{entspricht der Linienfläche}} \underbrace{\frac{\partial \lambda}{\partial t}}_{\text{Lasere- charakterisierung}} dv$$

Um das Integral zu lösen und die Linienfläche zu errechnen, müssen die Signale aus der Zeitdomäne in die Wellenlängendomäne überführt werden. Die Transferfunktion dafür ist über das charakterisierte dynamische Abstimmverhalten des Lasers ($\partial\lambda/\partial t$, vergl. Kapitel 4.1) gegeben. Als nächstes müssen die Terme zur Emissionskorrektur $E(t)$ und $Tr(t)$ bestimmt werden.

Der Emissionshintergrund eines TDLAS-Signals äußert sich in einem additiven Offset auf dem gesamten Signal und wird, unter der Annahme, dass er für die Dauer einer Laserrampe konstant ist, am Beginn der Rampe bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich das Modulationssignal des Lasers noch unter dem Schwellstrom. Daher können alle anderen breitbandigen Offsets an dieser Stelle bestimmt und anschließend korrigiert werden.

Die Transmissionsverluste werden zusammen mit dem Bestimmen des I_0 -Signals über die Anpassung einer Basislinie berücksichtigt. In Abbildung 6.2 wird dazu an die Rohdaten des TDLAS Signals (oben), ein Polynom, in diesem Fall dritter Ordnung, angenähert. Je nach Abstimmverhalten des Lasers können auch höhere Polynomordnungen nötig sein. Damit verbleibt das Absorptionsprofil (I), das durch ein Voigt-Profil [117], [118], [171]–[173] beschrieben werden kann.

In der Darstellung des mittleren Graphen der Abbildung 6.2 ist die Absorptionslinie, durch die Bildung des *logarithmus naturalis* von I/I_0 , gut zu erkennen. Die einheitenlose Größe von $\ln(I/I_0)$ wird auch als optische Dichte zur Basis e (OD_e) bezeichnet. Mehrere Absorptionslinien, die sich überlagern, werden durch die gleiche Anzahl Voigt-Profile beschrieben. Im Spektralbereich bei $1,4 \mu\text{m}$ zum Beispiel werden nicht nur die Hauptlinie, sondern auch ca. 18 kleinere Nebenlinien an das Spektrum angepasst. Um die Komplexität der Auswertung zu reduzieren, werden die Voigtprofile der vielen kleinen Absorptionslinien im Abstimbereich des Lasers an die starke Hauptabsorptionslinie gekoppelt. Dieser Satz an Absorptionslinien wird im weiteren Verlauf immer gemeinsam verändert.

Alle Voigtprofile eines Satzes werden dabei relativ zu dem Profil der Hauptlinie skaliert. Dies hat den Vorteil, dass auch verschiedene Liniensätze gleichzeitig gefittet werden können, um beispielsweise Absorption durch verschiedene Moleküle im Spektrum zu adressieren. Im Folgenden wird der Begriff Liniensatz für die gemeinsame Anpassung mehrerer gekoppelter Absorptionslinien verwendet.

Zusammenfassend wird das TDLAS-Rohsignal durch ein Modell bestehend aus einem Polynom n -ter Ordnung und mindestens einem Voigt-Absorptionslinienformprofil angenähert und auf Basis eines Levenberg-Marquart-Algorithmus [174] auf ein minimales Residuum zwischen Messdaten und Modell optimiert. Dieses ist in Abbildung 6.2 (unten) dargestellt. In dem ge-

wählten Beispiel wird das Residuum von einer W-förmigen Struktur dominiert, die darauf hinweist, dass das angepasste Voigt-Profil in seiner Form von den Messdaten abweicht. Dies ist typisch, da zusätzlich zu den im Voigt-Profil berücksichtigten Druck- und Temperatur-Verbreiterungen, noch weitere physikalische Effekte auftreten können, welche durch das Voigt-Profil nicht vollständig abgebildet werden.

Bei reduziertem Druck tritt beispielsweise der Dicke-Effekt [121] auf, der den Doppler-Anteil des Voigt-Profils verengt. Man kann durch Verwendung anderer Linienform-Profile diese Anteile auch korrekt abbilden. Die entsprechenden Linienformen höherer Ordnung, zum Beispiel das Rautian- oder das Galatry-Profil, führen daher einen weiteren Freiheitsgrad im Modell ein [120], [123]–[126], [175]. Da dieser Freiheitsgrad in der Regel nicht auf Basis physikalischer Größen berechnet, sondern als freier Parameter angepasst wird, kann dieser Freiheitsgrad zu einer Destabilisierung des Levenberg-Marquart-Algorithmus führen. Das und die Tatsache, dass der Linienflächenfehler durch die Formabweichung nicht die Unsicherheit dominiert [153] führt dazu, dass das Voigt-Profil für diese Arbeit, die stabileren und zuverlässigeren Ergebnisse liefert. Ist der Levenberg-Marquart-Algorithmus in einem Optimum konvergiert, wird aus der Linienfläche der Hautlinie die Teilchenzahldichte und die absolute Konzentration berechnet (siehe Formel 6.1, Kapitel 2.3).

6.2.2 Methoden zur Reduktion und Kompensation von parasitärer Absorption

Da Absorption an jeder Stelle des optischen Pfades auftreten kann, ist gerade beim Messen von Wasserdampfkonzentrationen eine ungewollte Absorption vor dem Eintritt des Lichtes in das eigentliche Messobjekt nur schwer zu vermeiden. Tritt diese ungewollte Absorption in einem Spektrum auf, spricht man auch von parasitärer Absorption (PA). Diese parasitäre Absorption tritt ebenfalls auf allen Kanälen von IsoPicT auf. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten diesem Phänomen zu begegnen. Es ist möglich, parasitäre Absorption durch das Spektrometerdesign zu minimieren. Alternativ kann der parasitäre Anteil im Spektrum von der Zielabsorption getrennt und korrigiert werden. Im Vorfeld wurden durch die Wahl der Spektrometer-Komponenten und das Design schon Möglichkeiten geschaffen die parasitäre Absorption zu minimieren (Kapitel 4.2), aber vollständig unterdrücken lässt sich der parasitäre Anteil nicht. Deshalb wurde, ergänzend zu der Vermeidung der parasitären Absorption, der verbleibende Anteil durch das Modell zur Beschreibung der Absorption korrigiert.

In Abbildung 6.3 sind die Orte entlang des Lichtpfades in AIDA, an denen PA auftreten kann, dargestellt. Folgt man dem Lichtpfad, so kann es im Modul des Fasergekoppelten Lasers (A), im Gehäuse der Strahlüberlagerung (B), in AIDA selbst (C) und auf der Strecke zum Detektor, bzw. im Detektorgehäuse (D) zur parasitären Absorption kommen. Je nach Isotop und Wellenlänge ist der Anteil an PA der verschiedenen Teilstrecken (A-D) unterschiedlich groß. Um parasitäre Absorption bei der Auswertung der Daten für jeden Kanal zu korrigieren, ist eine genaue Kenntnis der Spektrometerkomponenten und der Umgebungsbedingungen nötig.

Zur Vermeidung der PA auf dem H_2^{16}O -Kanal bei $1,4\ \mu\text{m}$ Wellenlänge wurde ein Laser mit einer direkten Faserkopplung gewählt. Wie in Buchholz et al. [157] beschrieben, gibt es innerhalb des Lasergehäuses nur ein kleines Volumen, in dem Wasserdampf eingeschlossen ist. Dieser

Anteil ist jedoch konstant und kann charakterisiert und später korrigiert werden. Im verbleibenden Teil der Faserkopplung ist der Wasseranteil durch Spülen mit sehr trockenem Stickstoff oder synthetischer Luft einfach zu vermeiden. Wie in Abbildung 6.3-A angedeutet, befindet sich der fasergekoppelte Laser daher in einem separat gespülten Gehäuse. Durch die Faserkopplung kommt das Licht ab diesem Punkt ohne zusätzliche Absorption in das Gehäuse, in dem die beiden Laser kollinear ausgerichtet werden, und von dort aus in die AIDA-Wolkenkammer.

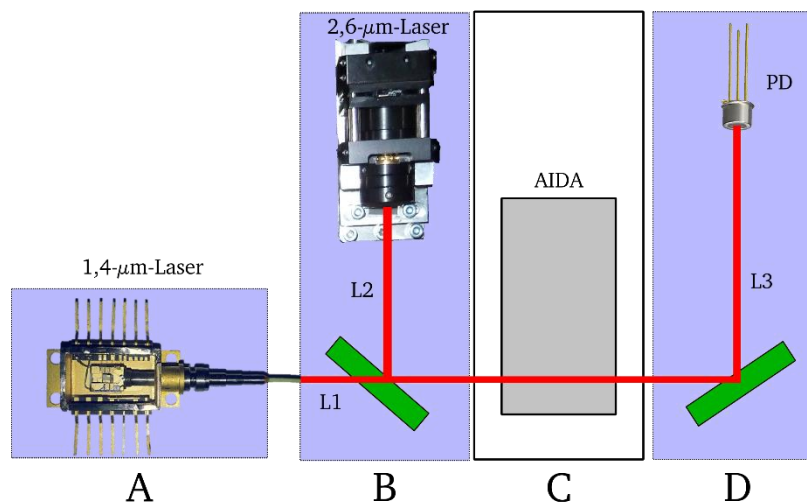


Abbildung 6.3: Parasitäre Absorption entlang des Laserpfades in AIDA.

Der fasergekoppelte 1,4-µm-Laser ist in einem gespülten Gehäuse (A) untergebracht. PA tritt hier nur innerhalb des Lasers auf. Das Licht wird über eine Glasfaser in das Gehäuse zur Strahlüberlagerung (B) geführt. Dieses ist ebenfalls mit N_2 gespült. Dennoch kann es durch Restwasser im N_2 zur parasitären Absorption kommen. Durch ein Fenster gelangt das Licht in die AIDA (C). Hier kann es zur Querabsorption von anderen Spezies kommen. Das Licht wird durch ein Fenster wieder in ein gespültes Gehäuse gekoppelt (D). Dort und im hermetisch abgeschlossenen Detektor kann es, analog zu (B), ebenfalls zur Absorption durch Restwasser im N_2 und durch die Atmosphäre im Detektor kommen.

Weiter entlang des Lichtpfades kann es dann im Gehäuse der Strahlüberlagerung (B), in dem auch der Laser bei 2,6 µm verbaut ist, zur PA kommen. Beide 2,6-µm-Laser, die wahlweise in IsoPicT eingebaut werden können, sind fasergekoppelt nicht erhältlich und wurden daher ohne schützendes Fenster beschafft. Der offenliegende 2,6-µm-Laser, kann so ausreichend gespült werden, was die parasitäre Absorption auf den 2,6-µm-Kanälen miniert. Zusätzlich besteht ohne Fenster nicht die Gefahr, dass das Fenster störende Interferenzen erzeugt. Im Übergang zur AIDA findet keine zusätzliche Absorption statt, da das Lasergehäuse aus B nur durch ein Fenster von AIDA getrennt ist. So kommt es in AIDA (Abbildung 6.3-C) zwar nicht zu einer parasitären Absorption durch die jeweilige Zielspezies, allerdings kann es zu Querabsorption durch andere Spezies kommen. Auf der Detektionsseite (Abbildung 6.3-D) wurde eine Photodiode mit hermetisch abgeschlossenen Gehäuse verwendet. Die eingeschlossene Atmosphäre enthielt ebenfalls geringe Mengen Wasserdampf. Durch das hermetische Gehäuse kann dieser Beitrag als konstant angenommen und zusammen mit dem Wasseranteil im Lasergehäuse korrigiert werden.

Der Spektrometernaufbau von IsoPicT vermeidet eine Vielzahl der möglichen Quellen parasitärer Absorption und minimiert deren Einfluss. Der verbleibende Anteil kann charakterisiert und durch Einführung eines separaten Liniensatzes aus dem Spektrum entfernt werden. Dazu muss

zunächst der Beitrag der parasitären Absorption abgeschätzt oder anderweitig bestimmt werden. Dann kann die Linienfläche der parasitären Absorption mit einem separaten Liniendatensatz vorgegeben und zu dem Polynom-Untergrund hinzugefügt werden. Der verbleibende Absorptionsanteil im Spektrum entspricht dann der Zielabsorption. Allerdings müssen diese Untersuchung und Berechnungen für jeden Kanal von IsoPicT und jedes Isotop einzeln durchgeführt werden.

6.2.2.1 Parasitäre Absorptionskorrektur für 1,4 μm

Da im Spektrum um die Absorptionslinie bei 1369 nm nur sehr wenige Isotopenlinien absorbieren, muss hier nur die parasitäre Absorption durch H_2^{16}O aus den Teilstrecken des Lasers, der Strahlüberlagerungsoptik und dem Detektor berücksichtigt werden. Für eine erste Schätzung wird die GesamtabSORPTION dieser Teilstrecken aufaddiert. In Tabelle 6.1 sind die jeweiligen Anteile und die Gesamtfläche, zu denen die Anteile sich aufaddieren, aufgelistet. Die Atmosphäre innerhalb des Lasers, welcher sich außerhalb der Wolkenkammer in einem separaten Gehäuse befindet (vergl. Abbildung 6.3-A), wird auf 2000 ppm geschätzt [157]. Die Anteile in Optikgehäuse und Detektor (Abbildung 6.3-B,D) befinden sich innerhalb des gekühlten Gehäuses der Wolkenkammer. Damit ist die Feuchtigkeit innerhalb dieser Komponenten auf den Taupunkt der Kühlluft von ca. 200 K (entspricht ca. 1,5 ppm) begrenzt. Der Wert für die resultierende Gesamtfläche der berechneten parasitären Absorption wird nun mit einer direkten Messung der parasitären Fläche verglichen (Abbildung 6.4). Dazu muss sichergestellt werden, dass die Absorptionsanteile aus AIDA und PA gut unterscheidbar sind. Da die Spektrallinien in ihrer Breite mit dem Druck skalieren (vergl. Kapitel 2.3), können parasitärer und AIDA-Anteil der Absorption durch die unterschiedliche Linienbreite getrennt werden.

In Abbildung 6.4 links ist eine Messung dargestellt, in der die Trennung zwischen parasitärer (rot) und nicht parasitärer Absorption (schwarz) möglich ist. Der parasitäre Anteil entsteht größtenteils im Lasergehäuse bei Umgebungsbedingungen von 1000 hPa und ca. 300 K, während die Absorption in AIDA bei 75 hPa und 190 K stattfindet. Zusammen ergeben beide Anteile

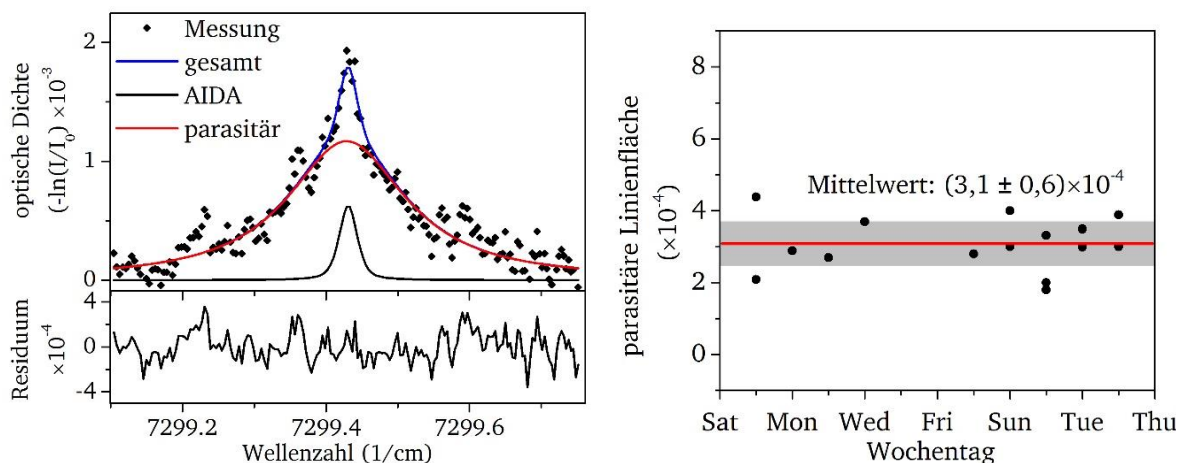


Abbildung 6.4: Bestimmung der parasitären Absorption an der AIDA Wolkenkammer.

Auf der rechten Seite ist eine Messung (schwarze Punkte) dargestellt, deren Spektrum durch zwei Absorptionsliniensätze angenähert wird. Mit dem roten Linienprofil wird die parasitäre Absorption im Spektrum korrigiert, während in blau die Absorption in AIDA markiert ist. Im Graphen auf der rechten Seite ist die gemessene Fläche der parasitären Absorption über mehrere Tage einer Messkampagne dargestellt.

das detektierte Signal (schwarze Punkte). Indem beide Absorptionsanteile simultan angepasst werden, kann der parasitäre Anteil direkt vom Signal abgezogen werden und man erhält so die korrekte Konzentration für den AIDA-Anteil.

Bei starken Absorptionen innerhalb der Wolkenkammer kann das parasitäre Signal jedoch vollständig maskiert werden. In diesem Fall wäre die Software nicht mehr in der Lage zwischen AIDA und parasitärer Absorption zu unterscheiden. Daher darf der parasitäre Anteil kein freier Parameter des angepassten Modells mehr sein, sondern muss festgehalten werden können. Damit dies keine systematischen Fehler verursacht, darf der parasitäre Anteil keinen großen Schwankungen unterliegen. Für alle Messkampagnen an der Wolkenkammer wurden daher in regelmäßigen Abständen AIDA-Bedingungen in Bezug auf den Druck gefahren, die eine Bestimmung des parasitären Anteils möglich machen. Somit konnte die Linienfläche der parasitären Absorption über 1½ Wochen hinweg beobachtet werden. Dabei wurde die parasitäre Linienfläche zu $(3,1 \pm 0,6) \times 10^{-4}$ bestimmt (vergl. Abbildung 6.4, rechts). Im Vergleich mit dem Messwert liegt die Schätzung (vergl. Tabelle 6.1) etwas niedriger, jedoch noch innerhalb der Messunsicherheit.

Tabelle 6.1: Beiträge zur parasitären Absorption aufgeschlüsselt nach Quellen.

Quelle	Länge der Teilstrecke	Wasserkonzentration	Linienflächen Anteil
Lasergehäuse	ca. 5 mm	ca. 2000 ppm	24×10^{-5}
Optikgehäuse	730 mm	ca. 1,5 ppm	2×10^{-5}
Detektor	ca. 1,5 mm	ca. 1,5 ppm	$5,5 \times 10^{-8}$
Summe			$2,6 \times 10^{-4}$
Gemessene Fläche			$(3,1 \pm 0,6) \times 10^{-4}$

Der parasitäre Anteil der Absorption kann somit im Rahmen der Unsicherheiten als konstant angenommen werden. Dies ermöglicht es, alle Parameter (Breiten und Fläche) des zweiten Liniensatzes zur Beschreibung der parasitären Absorption im Modell fest vorzugeben und so auch unter Bedingungen zu berücksichtigen, unter denen der parasitäre Anteil im Spektrum von der Absorption innerhalb AIDAs maskiert wird. Dieses Vorgehen wurde im weiteren Verlauf der Arbeit für alle Ergebnisse des $1,4 \mu\text{m}$ -Kanals angewandt.

6.2.2.2 Parasitäre Absorptionskorrektur für $2,6 \mu\text{m}$

Analog zu der parasitären Absorptionskorrektur des $1,4 \mu\text{m}$ Kanals wird die parasitäre Absorption der $2,6 \mu\text{m}$ Kanäle bestimmt. Die parasitäre Absorption der H_2^{16}O Linie bei 2596 nm, sowie der Isotopenlinien von HDO und H_2^{18}O bei 2641 nm wird zunächst abgeschätzt. Hierbei fallen die Absorptionsanteile innerhalb des Lasergehäuses weg, da sich die beiden Laser jeweils ohne Fenster im Transferoptikgehäuse befinden. Damit kommen nur Anteile innerhalb des Transferoptikgehäuse und innerhalb des Detektors in Betracht (Abbildung 6.3-B,D). Auf Grund der hohen Speziesselektivität müssen nur die parasitären Anteile für die jeweilige Isotopenlinie betrachtet werden. Die Behandlung von Querabsorption durch andere Isotopenspezies wird in Abschnitt 6.2.3 beschrieben. Die Isotope H_2^{18}O und HDO besitzen ein sehr geringes natürliches Vorkommen und sind damit im Falle von HDO um den Faktor 3000 gegenüber H_2^{16}O reduziert. Der Faktor beträgt bei H_2^{18}O 500. Dies muss für die Abschätzung des parasitären Anteils dieser Isotope berücksichtigt werden.

Ausgehend von einer Atmosphäre mit 1,5 ppm Wasserdampf im Spektrometer-Gehäuse und einer Strecke von 64 cm zwischen den Lasern und dem Fenster zur AIDA führt dies zu einer Schätzung der parasitären Absorption zu 3×10^{-6} für $H_2^{18}O$ und 5×10^{-8} für HDO. Die zu erwartenden Linienflächen für eine Absorption von 0,1 ppm Gesamtwasser (kleinste zu erwartende Konzentration) auf 227 m innerhalb der AIDA belaufen sich auf ca. 1×10^{-4} für beide Isotope. Somit liegen die Werte der PA deutlich unter den Linienflächen der zu messenden Absorption. Die parasitäre Absorption im Transferoptikgehäuse kann für die Auswertung der seltenen Isotope daher vernachlässigt werden.

Tabelle 6.2: Abschätzung der parasitären Absorption für den HDO-Kanal.

Quelle	Länge der Teilstrecke	HDO-Konzentration	Linienflächen Anteil
Optikgehäuse	640 mm	ca. 0,5 ppb	5×10^{-8}
Detektor	ca. 3 mm	ca. 0,5 ppb	$1,5 \times 10^{-10}$
Summe			5×10^{-8}

Tabelle 6.3: Abschätzung der parasitären Absorption für den $H_2^{18}O$ -Kanal.

Quelle	Länge der Teilstrecke	Wasserkonzentration	Linienflächen Anteil
Optikgehäuse	640 mm	ca. 3 ppb	3×10^{-6}
Detektor	ca. 3 mm	ca. 3 ppb	7×10^{-9}
Summe			3×10^{-6}

Für die $H_2^{16}O$ -Linie ($2,6 \mu m$) wurde die PA auf $5,5 \times 10^{-4}$ (ausgehend von den oben genannten Konzentrationen und Längen) abgeschätzt und ebenfalls analog zu dem $1,4 \mu m$ -Kanal an mehreren Tagen während der Messung experimentell bestimmt (vgl. Abbildung 6.5). Der mittlere Wert von $5,4 \times 10^{-4}$ für die parasitäre Linienfläche stimmt gut mit den Schätzungen aus Tabelle 6.4 überein.

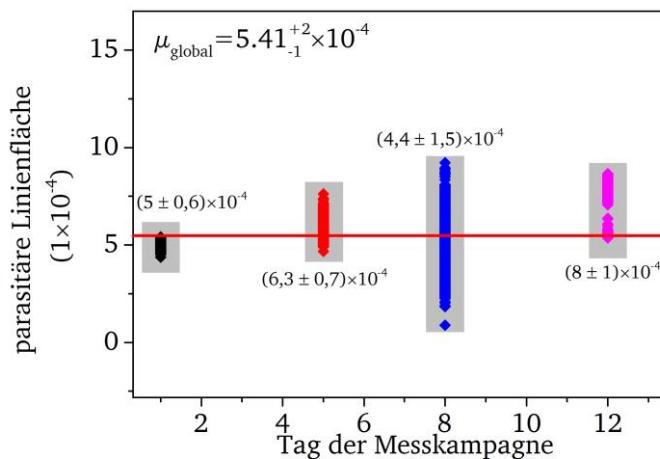


Abbildung 6.5: Bestimmung der parasitären Absorption für $H_2^{16}O$ -2,6- μm . Dargestellt sind Messungen der Linienfläche der parasitären Absorption an verschiedenen Tagen einer Messkampagne an AIDA. Jede Messung setzt sich aus mindestens 2000 Datenpunkten zusammen. Je nach Kontrast zwischen parasitärer und AIDA-Absorption schwanken die Messungen unterschiedlich stark.

Tabelle 6.4: Abschätzung der parasitären Absorption auf dem H_2^{16}O -2,6- μm -Kanal.

Quelle	Länge der Teilstrecke	Wasserkonzentration	Linienflächen Anteil
Optikgehäuse	640 mm	ca. 1,5 ppm	$5,5 \times 10^{-4}$
Detektor	ca. 1,5 mm	ca. 1,5 ppm	1×10^{-6}
Summe			$5,5 \times 10^{-4}$
Gemessene Fläche			$(5,4_{-1}^{+2}) \times 10^{-4}$

Durch eine Messung des parasitären Anteils an mehreren Tagen kann außerdem gezeigt werden, dass dieser nur geringen Schwankungen unterliegt und als konstant angenommen werden kann. Dem zu Folge können die Liniensatzparameter für den parasitären Beitrag der Absorption bei der Auswertung ebenfalls fest vorgegeben werden.

6.2.3 Einfluss von Isotopen-Querabsorptionen

Neben der parasitären Absorption tritt noch ein zweiter spektroskopischer Effekt auf, der die Auswertung der jeweiligen Zielspezies deutlich erschwert. Unter Umständen absorbieren neben der eigentlichen Zielspezies auch noch andere in der Gasmatrix vorkommende Moleküle im gleichen Spektralbereich wie die Zielspezies. Kommt es dann zu einer Überlappung der unterschiedlichen Absorptionsanteile können sich diese, wie bei der parasitären Absorption, gegenseitig maskieren (Abbildung 6.3-C). Der Unterschied ist, dass eine Spezies aus der Gasmatrix des zu beprobenden Volumens nur sehr schwer zu unterdrücken oder zu kompensieren ist. Die Schwierigkeit liegt darin, dass man die Gasmatrix in der Regel nicht exakt genug kennt, um korrigierende Annahmen zu treffen. Im Falle eines Isotopenspektrometers müssen nicht nur Fremdspezies, sondern auch die anderen Wasserisotopen-Spezies berücksichtigt werden. Bedenkt man nun, dass sich die Wasserkonzentration über ein Expansionsexperiment auch noch isotopenabhängig ändert, wird deutlich, dass gerade Isotopen-Querabsorption zu großen systematischen Fehlern führen kann, wenn sie nicht sorgfältig korrigiert wird.

In dem Spektralbereich des 1,4- μm -Lasers kommt es nur zu einer sehr geringen Überschneidung mit anderen Isotopenspezies (vergl. Kapitel 4.1), sodass die Absorption durch andere Isotopenspezies vernachlässigt werden kann. Im dichter besiedelten 2,6- μm -Band, insbesondere in der selektierten Region mit starken Absorptionslinien für die seltenen Isotope, verhält es sich aber anders. Das Linienspektrum bei 2641 nm (vergleiche auch Kapitel 4.1) weist eine starke Überschneidung der Isotope untereinander auf. Um die einzelnen Isotope zuverlässig zu trennen, ist ein deutlich aufwändigeres Vorgehen nötig, als noch bei der Korrektur der parasitären Absorption. Im Wesentlichen sind drei Schritte nötig. Diese Schritte werden in Abbildung 6.6 veranschaulicht.

1. Auswertung des 1,4- μm -Kanals, um eine möglichst akkurate Bestimmung der H_2^{16}O Konzentration zu erhalten (Abbildung 6.6, linken Seite).
2. Verwendung der H_2^{16}O -1,4- μm -Konzentration, um den H_2^{16}O -Untergrund im Spektrum des 2641-nm-Lasers zu berechnen. (Übertrag von Abbildung 6.6, linke Seite auf den H_2^{16}O -Untergrund, in blau, auf der rechten Seite der Abbildung)

3. Simultanes Anpassen eines Liniensatzes für die HDO-Linie und eines Liniensatzes entsprechend der H_2^{18}O -Linie (Bestimmung der Linienfläche der roten und grünen Liniensätze aus Abbildung 6.6, rechts).

Auf diese Weise erhält man ein Gesamtmodell für das gemessene Spektrum ohne Quereinflussung der Isotope und damit eine Minimierung der systematischen Unsicherheiten.

Um die dynamischen Änderungen in der H_2^{16}O -Konzentration während der Experimente zu berücksichtigen, muss diese Querabsorptionskorrektur für jeden Zeitschritt der Messung durchgeführt werden. Dies funktioniert besonders gut, wenn die Detektion der beiden Kanäle simultan erfolgt, da so eine eindeutige Zuordnung der H_2^{16}O -Konzentrationen zu den $2,6\text{-}\mu\text{m}$ -Spektren mit der gleichen zeitlichen Auflösung möglich ist. Für die Experimente in AIDA wird das realisiert, indem die Laser zwar sequentiell emittieren, aber so schnell moduliert werden, dass die Änderungen in der Konzentration für die gemeinsame Dauer beider Laser-Modulationen eingefroren werden (vergl. Kapitel 4.2). Durch das zeitliche Multiplexing der beiden Laser existiert zu jedem Spektrum des $2,6\text{-}\mu\text{m}$ -Kanals ein korrespondierendes Spektrum im $1,4\text{-}\mu\text{m}$ -Kanal.

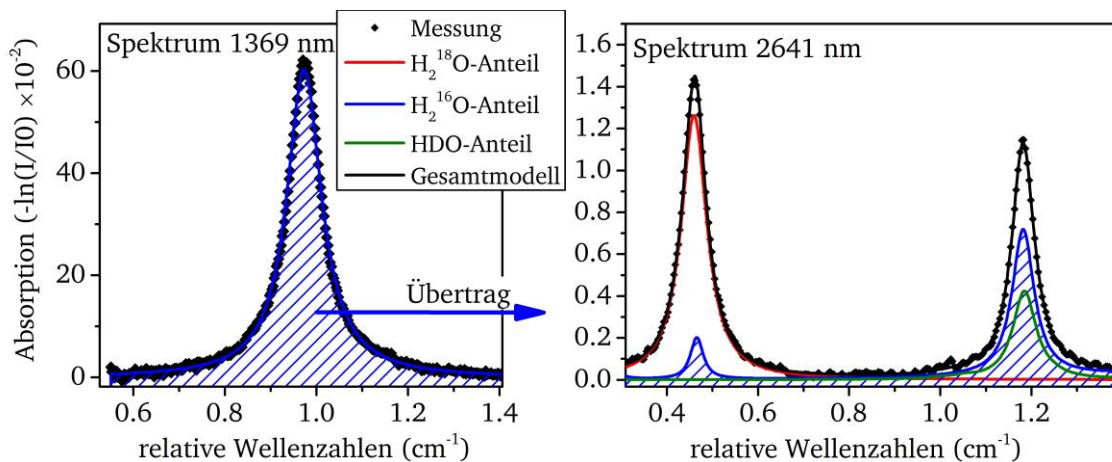


Abbildung 6.6: Korrektur der H_2^{16}O -Querabsorption im Laserspektrum bei 2641 nm .

Die Informationen über die H_2^{16}O -Konzentration aus dem $1,4\text{-}\mu\text{m}$ -Kanal (links) wird verwendet, um den H_2^{16}O -Untergrund des $2,6\text{-}\mu\text{m}$ -Kanals (rechts) zu berechnen. So wird eine simultane Modellierung der H_2^{18}O - und HDO-Linienflächen möglich.

6.2.4 Finale Auswertung Parameter der Einzel Isotopen

Nach der Behandlung der störenden parasitären Absorption und der Querabsorptionen lässt sich nun der Auswertungsprozess für die Messdaten an der AIDA Wolkenkammer beschreiben und zusammenfassen. Bedingung für die simultane Messung aller drei Isotopen ist, dass das Signal-Multiplexing von $1,4\text{-}\mu\text{m}$ - und $2,6\text{-}\mu\text{m}$ -Laser sowie eine Gesamtmodulationsfrequenz deutlich schneller ist als die Prozesse, die beobachtet werden sollen, damit diese durch die Lasermodulation eingefroren werden können. Für die Messungen an der AIDA-Wolkenkammer wurde eine Gesamtmodulationsfrequenz von ca. 1 kHz gewählt (vergl. Kapitel 4).

Für die Auswertung der H_2^{16}O -Konzentration des $1,4\text{-}\mu\text{m}$ -Kanals wurden ein Polynom dritter Ordnung und zwei Liniensätze mit jeweils 19 Absorptionslinien an die Messdaten angepasst. Beide Liniensätze wurden mit einem Voigt-Profil modelliert, wobei aus dem ersten (Haupt-) Liniensatz die H_2^{16}O -Konzentration berechnet wurde. Für diesen Liniensatz wurden die Druck-

und die Temperatur-Verbreiterung basierend auf den Sensordaten aus AIDA (vergl. Kapitel 3) berechnet. Der zweite Liniensatz dient zur Beschreibung der parasitären Absorption (vergl. Kapitel 6.2.2) und hat keinen freien Fitparameter. Damit waren die freien Parameter des Gesamtmodells neben den Polynomkoeffizienten, die relative Linienposition innerhalb des Spektrums und die Linienfläche.

Für den 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanal wurde ein Polynom vierter Ordnung ebenfalls mit zwei Liniensätzen (je 18 Linien) kombiniert. Analog zu dem 1,4- μm -Kanal wurden hier die Breiten des Hauptliniendatensatzes berechnet und Linienfläche und Linienposition frei angepasst. Mit dem zweiten Liniensatz wurde die parasitäre Absorption kompensiert (vergl. Kapitel 6.2.2).

Für die simultane Messung aller drei Isotopen (H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO) wurde anstelle der 2596-nm- H_2^{16}O -Linie der Laser bei 2641 nm eingesetzt (vergl. Kapitel 4.1). Die Basislinie wurde bei diesem Laser mit einem Polynom sechster Ordnung approximiert. Diese hohe Polynomordnung ist nötig, um die Basislinie über die gesamte Rampe hinweg richtig abzubilden. Zusätzlich wurde für jede Isotopenspezies im Spektrum ein Liniensatz eingeführt. Für H_2^{16}O (37 Linien) wurden alle Parameter vorgegeben oder berechnet. Die Linienfläche wurde für jedes Einzelspektrum zu jedem Zeitschritt aus den Informationen des 1,4- μm -Kanals berechnet, während die Linienbreiten basierend auf Druck und Temperaturmessung in AIDA berechnet wurden. Die Linienposition wurde relativ zu dem Liniensatz der HDO-Linie festgehalten. Der Liniensatz für HDO umfasste 10 Absorptionslinien und hatte die freien Parameter relative Linienposition und Linienfläche, während die Linienbreiten berechnet wurden. Aus dem dritten Liniensatz wurden die H_2^{18}O -Konzentrationen berechnet. Für die Voigt-Profile der 11 Linien wurden ebenfalls die Linienbreiten berechnet und Position sowie Linienfläche frei angepasst.

Basierend auf dem beschriebenen Vorgehen für die Auswertung, wird im Folgenden die Leistungsfähigkeit, der Dynamikumfang, sowie die Stabilität des Instrumentes unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen in AIDA analysiert.

6.3 Instrumentenperformance und Dynamikanalyse

Vor dem Einsatz zur Isotopen-Verhältnisbestimmung in AIDA wurde das Spektrometer unter Gleichgewichtsbedingungen ausführlich charakterisiert und getestet, um mögliche Grenzen und Einschränkungen der Messbedingungen spektrometerseitig ausschließen zu können. Zur Berechnung der Nachweisgrenzen wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl. Signal-to-noise-ratio, SNR) des Spektrums betrachtet und mithilfe der gemessenen Konzentration und der Absorptionslänge auf die instrumentenspezifische, normierte Nachweisgrenze bezogen. Die normierte Nachweisgrenze wird in Konzentration multipliziert mit der Absorptionslänge und der Wurzel der Zeitauflösung ($c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L \cdot \sqrt{1/\Delta t}$) berechnet. Mit dieser Einheit ist es möglich, spektrometerunabhängig von Absorptionslänge und Zeitauflösung zu vergleichen. Des Weiteren ermöglicht dieser Wert eine Abschätzung, ob das entwickelte Spektrometer im späteren Einsatz an einem anderen Messobjekt oder für eine andere Fragestellung ebenfalls geeignet ist.

Auch die obere Detektionsgrenze lässt sich anhand des Spektrums abschätzen. Unter der Annahme, dass das größte auswertbare Signal erreicht ist, wenn die Ausgangsintensität I_0 zu 95 % absorbiert ist, ist die größte mögliche Signalthöhe über $I=0,05 \cdot I_0$ definiert. Damit gilt für die

optische Dichte der Grenzwert $-\ln(I/I_0) \approx 3$. Unter konstanten Bedingungen skaliert die Höhe der Absorptionslinie mit der Konzentration. Da die Absorptionslinienfläche bei gleicher Konzentration erhalten ist, gilt diese Annahme nur für kleine Druckbereiche. Für die Messungen an AIDA, die im Druckbereich zwischen 150 hPa und 300 hPa stattfinden sollen, ist diese Annahme daher gerechtfertigt.

Die folgenden Spektren wurde alle bei der niedrigsten angestrebten Experiment-Temperatur von 189 K gemessen und wie im letzten Kapitel beschrieben ausgewertet. Für die Auswertung wurden jeweils 1000 Rohspektren gemittelt, sodass sich eine Zeitauflösung von 0,98 s ergibt. Abbildung 6.7 zeigt auf der linken Seite das Spektrum des 1,4- μm -Kanals für eine Messung bei 300 hPa mit 227 m Absorptionsstrecke. Die gemessene Wasserkonzentration beträgt 0,8 ppm H_2^{16}O bei einer maximalen Absorption von 0,027. Das Residuum wird von der typischen Linienformabweichung des Voigt-Profiles dominiert. Diese skaliert mit der Größe der Absorption [153] und ist daher nicht der limitierende Anteil des Residuums. Für die Signalauflösung limitierend sind hingegen die Rauschanteile in den Flanken des Residuums. Die Standardabweichung über diese Bereiche des Residuums wird als lokale Standardabweichung bezeichnet und für die weitere Berechnung des SNR herangezogen. Damit ergibt sich ein SNR von 317 für 0,8 ppm H_2^{16}O auf dem 1,4- μm -Kanal. Die kleinste detektierbare Konzentration des 1,4- μm -Kanals liegt damit bei 2,6 ppb H_2^{16}O oder $0,6 \text{ ppm} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$. Die Obergrenze für die maximale detektierbare Konzentration lässt sich mit der $I=I_0$ -Näherung auf ca. 80 ppm berechnen – dies bedeutet für IsoPicT einen möglichen Dynamikumfang auf dem 1,4- μm -Kanal bei 227 m von fünf Größenordnungen.

Im direkten Vergleich mit der 1,4- μm - H_2^{16}O -Linie ist die Absorption der 2,6- μm - H_2^{16}O -Linie etwa zwanzig Mal stärker. Die Performance des 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanals wurde daher an einem Betriebspunkt von 200 hPa, 189 K und einer kürzeren Absorptionslänge von 53,8 m bestimmt. Die kürzere Absorptionsstrecke ist nötig, da sonst bei Konzentrationen um 10 ppm schon Totalabsorption eintreten würde. Aus der Linienfläche der 1000 gemittelten Rohspektren in Abbildung 6.7 (rechts) errechnet sich eine H_2^{16}O -Konzentration von 1,5 ppm mit einer optischen Dichte von 0,17 und einer Standardabweichung des Residuums von $2,1 \times 10^{-4}$.

Untersucht man das Residuum genauer, ist es möglich, zusätzliche Erkenntnisse über die Grenzen des Spektrometers zu erlangen. So ist neben der Voigtprofil-Abweichung deutlich ein regelmäßiges, hochfrequentes Interferenzmuster auf dem Residuum des 2,6- μm -Kanals zu erkennen. Dieses Muster ist frequenzstabil und lässt sich durch zusätzliches Mitteln der Rohspektren nicht weiter reduzieren. Aus dem Frequenzabstand der Interferenzmaxima kann man analog zu der Bestimmung des dynamischen Abstimmverhaltens (Kapitel 4.1.4) den Abstand der beiden Oberflächen bestimmen, die diese Interferenz verursachen. Für die Interferenz auf dem 2,6 μm - H_2^{16}O -Kanal errechnet sich eine Oberflächendistanz von ca. 20 cm. Um Interferenzen zu vermeiden, wurde bei dem Aufbau der Transferoptik innerhalb des Gehäuses zur Strahlüberlagerung darauf geachtet, dass keine Oberflächen planparallel zueinander ausgerichtet sind. Dies schließt Interferenzen auf dem direkten Strahlweg aus. Die geringe Größe der Interferenzen lässt ebenfalls drauf schließen, dass die Interferenz von Streulicht verursacht wird. Die interferenzerzeugenden Komponenten könnten in diesem Fall das Fenster des Detektors und das

Fenster zur AIDA sein (vergl. Kapitel 4.2). Die Distanz zwischen den optischen Elementen beträgt etwa 20 cm und der fokussierende Offaxis-Parabol-Spiegel könnte Streulicht auffangen und auf den Detektor fokussieren.

Dass die Interferenzen auf dem MIR-Kanal, aber nicht auf dem NIR-Kanal auftreten, kann an der Verwendung von MIR-Komponenten (Laser, Photodioden und Optiken) liegen. Bei diesen besteht im Gegensatz zu NIR-Komponenten verstärkt die Tendenz zur Interferenzbildung. Die Gründe hierfür sind vielfältig. Die Optiken und Beschichtungen sind nicht auf das mittlere Infrarot optimiert, da das industrielle Interesse an MIR-Komponenten gering ist. Hinzu kommt, dass die vielen Sonderlösungen, die nötig sind, um dennoch ein Instrument aufzubauen, meist größere Toleranzen haben als industrielle Präzisionsoptiken. In Summe werden die Kopplungseffizienzen geringer und der Anteil an gestreutem Licht größer. Dies führt dann zu ungewollten Interferenzen. Für die Anwendung in der AIDA Wolkenkammer limitieren die Interferenzen die Konzentrationsauflösung nach unten, beeinflussen aber durch ihre hohe Frequenz das Formprofil der Spektrallinie nicht, sodass eine korrekte Auswertung der Spektren immer noch möglich ist.

Zieht man noch einmal den Vergleich zu dem 1,4 μm -Kanal, ist das Residuum in Abbildung 6.7 (rechts) doppelt so groß, wird aber durch die stärkere Absorption des Übergangs kompensiert. Mit den gegebenen Werten errechnet sich eine untere Detektionsgrenze von 1,9 ppb bei einem SNR von 809, was einer normierten Detektionsgrenze von 98 ppb $\cdot\text{m}\cdot\sqrt{\text{Hz}}$. Damit ist die normierte Detektionsgrenze für den 2,6 μm H_2^{16}O -Kanal um einen Faktor 6 geringer als bei 1,4 μm . Die größte detektierbare Konzentration liegt nach Überlegungen analog zu dem 1,4- μm -Kanal für die 2,6- μm - H_2^{16}O Linie bei 24 ppm.

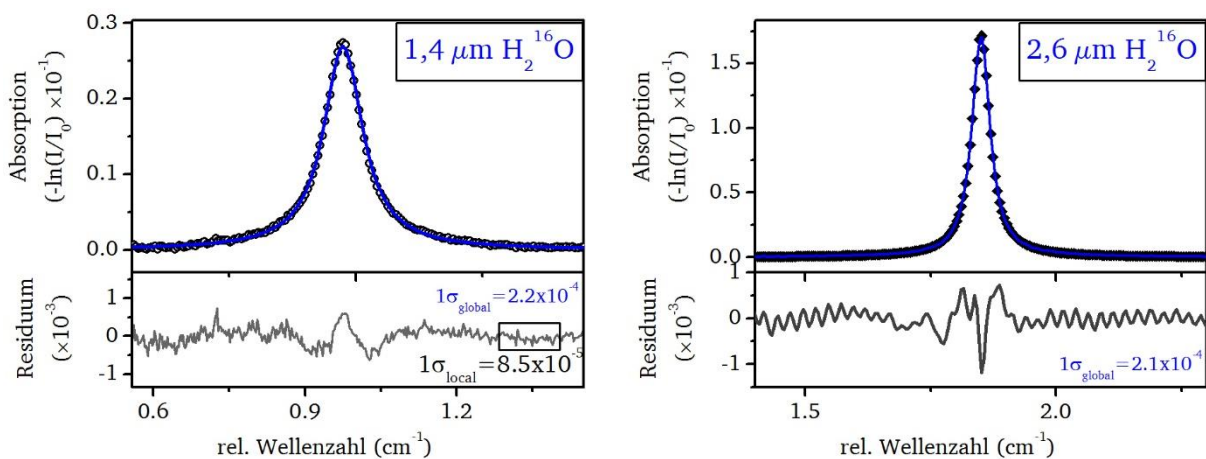


Abbildung 6.7: Absorptionsspektrum der 1,4- μm und 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanäle.

Aus dem linken Absorptionsprofil, aufgezeichnet bei 300 hPa und 189 K, errechnet sich eine Konzentration von 0,8 ppm mit einem SNR von 317. Das rechte Spektrum zeigt eine Absorption von 1,5 ppm H_2^{16}O bei 2,6 μm mit einem SNR von 809, gemessen bei 200 hPa und 189 K.

Da beide Isotopen-Linien, H_2^{18}O und HDO, mit dem Laser bei 2641 nm überstrichen werden können, sind die beiden Spektren in Abbildung 6.8 Ausschnitte desselben Gesamtspektrums. Ausgewertet wurde hier für ein Mittel aus 1000 Rohspektren einer Messung bei 189 K und 300 hPa mit einer Absorptionslänge von 227 m. Das Residuum wird ebenfalls von einer Interferenzstruktur dominiert, deren Frequenzabstand auf eine Etalon-Distanz von 20 cm schließen

lässt. Damit wird die Interferenz in abgeschwächter Form vermutlich von denselben Komponenten erzeugt wie auf dem 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanal. Die Standardabweichung des Residuums der beiden Isotopenlinien beträgt damit $1,2 \times 10^{-4}$. Für die Berechnung der maximalen Absorption muss berücksichtigt werden, dass unter beiden Isotopenlinien ein großer H_2^{16}O -Anteil zu der dargestellten Gesamtabsorption beiträgt. Daher gilt die Skalierung auf eine maximale detektierbare Konzentration mit der $I=I_0$ -Annahme nur für reine H_2^{18}O /HDO Atmosphären. Für Wasserdampf-Konzentrationen mit H_2^{16}O -Anteil kann ein entsprechend größerer Untergrund schon bei niedrigeren Isotopen-Konzentrationen zur Totalabsorption führen. In diesem Fall muss für eine korrekte Abschätzung das Isotopenverhältnis der Zielatmosphäre bekannt sein. Damit ergibt sich für H_2^{18}O eine Absorption von 9×10^{-3} und für HDO 3×10^{-4} und führt mit einem SNR von 75 für H_2^{18}O bzw. 2,5 für HDO zu den oberen Detektionsgrenzen von 270 ppb für H_2^{18}O bzw. 32 ppm für HDO. Aus den gemessenen Konzentrationen von 900 ppt für H_2^{18}O (3,6 ppb für HDO) werden die Detektionsgrenzen von 12 ppt (H_2^{18}O) und 1,4 ppb (HDO) berechnet. Die normierten Nachweisgrenzen betragen demzufolge $2,7 \text{ ppb} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$ (H_2^{18}O) und $320 \text{ ppb} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$ (HDO).

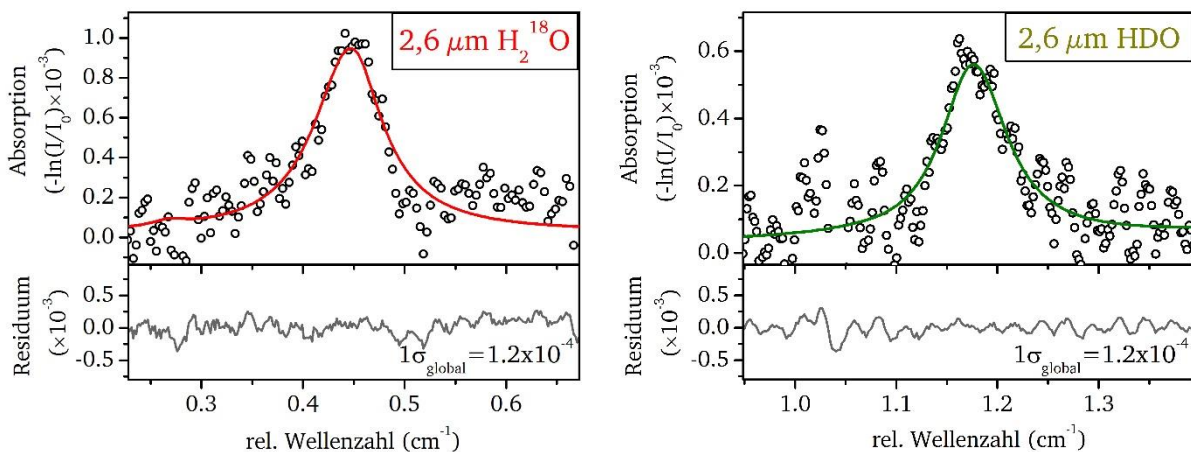


Abbildung 6.8: Absorptionsprofile der Wasserisotopenkanäle von H_2^{18}O (links) und HDO (rechts). Die H_2^{18}O -Absorption mit einem SNR 75 von führt zu einer Konzentration von 0,9 ppb. Das SNR des HDO-Signal beträgt 2,5 mit einer errechneten Konzentration von 3,6 ppb.

Neben der in diesem Kapitel betrachteten rein spektralen und optischen Analyse der Instrumentenperformance ist es auch wichtig die gesamte Instrumentenstabilität und die Schwankungen in der Konzentration bei konstanten Betriebsbedingungen zu untersuchen. Diese Analysen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

6.4 Instrumentenstabilität

Nach der Charakterisierung der Nachweisgrenzen des Spektrometers, welche noch nichts über das zeitabhängige Verhalten des Spektrometers aussagt, wird nun die zeitliche Stabilität des Spektrometers untersucht. Damit wird ausgeschlossen, dass die Stabilität von IsoPicT die Präzision der Konzentrationsauflösung begrenzt. Denn bei einer Mittelung über zu viele Messpunkte besteht die Gefahr, dass auch über frequenzabhängige Signalanteile gemittelt wird, die nicht stationär sind. Als Folge einer zu hohen Mittelungszahl kann die Präzision einer Messung verschlechtert werden. Zur Beurteilung des optimalen zeitlichen Mittels wird üblicherweise eine Allan-Werle-Varianz berechnet [176].

Die Allan-Varianz, auch Zweiwert-Varianz genannt, ist nach David W. Allan benannt und wird ursprünglich als ein Maß zur Berechnung der zeitlichen Stabilität von Uhren und Oszillatoren verwendet. Eine geringe Allan-Varianz ist nach ihrer Definition ein Merkmal für eine hohe Frequenz-Stabilität. Peter Werle hat die Allan-Varianz erstmals als Stabilitätsmaß für Spektrometer eingeführt [176]. Dabei wird die Varianz blockweise gemittelter Werte, gegen die Mittelungszahl aufgetragen. Mathematisch kann ein Datensatz mit N Werten durch seinen Mittelwert (\bar{c}), seine Varianz (Var^2) und die Varianz des Mittelwertes ($\text{Var}(\bar{c})$) beschrieben werden.

$$(6.2) \quad \bar{c} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i$$

$$(6.3) \quad \text{Var}^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (c_i - \bar{c})^2$$

$$(6.4) \quad \text{Var}(\bar{c}) = \frac{\text{Var}^2}{N}$$

Für die Bildung der Allan-Varianz werden jetzt die N Messwerte in M Gruppen zu je k Werten eingeteilt. Jede dieser Untergruppen besitzt nun einen von \bar{c} verschiedenen Mittelwert \bar{c}_n und eine Varianz Var_n^2 . Die Varianz der Untergruppen wird analog zu der Varianz des gesamten Datensatzes berechnet:

$$(6.5) \quad \text{Var}_n^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{l=1}^k (c_{(n-1)k+l} - \bar{c}_n)^2$$

Daraus lässt sich die Varianz des Mittelwertes $\text{Var}(\bar{c}_n) = \text{Var}_n^2 / M \cdot k$ berechnen, die für $M=2$ als Allan-Varianz (Var_A^2) bekannt ist [177]. Als einzelner Wert enthält die Allan-Varianz keine Informationen über die Stabilität eines Instrumentes. Da die Allan-Varianz aber eine Funktion von k ist, kann man den Mittelwerte über die Var_A^2 für verschiedene k betrachten und gegen k oder die Mittelungszeit auftragen. Der Mittelwert über $\sigma_A^2(k)$ ist dabei definiert als:

$$(6.6) \quad \langle \text{Var}_A^2(k) \rangle = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^m (\bar{c}_{n+1}(k) - \bar{c}_n(k))^2$$

Für die doppelt-logarithmischen Darstellung von $\langle \text{Var}_A^2(k) \rangle$ über k hat Werle den Begriff Allan-Plot geprägt.

Um die zeitliche Stabilität von IsoPicT in Kombination mit den Umgebungsbedingungen in AIDA zu prüfen, wurde eine Messreihe unter konstanten Bedingen für alle Laserkanäle aufgezeichnet und mit einer Zeitauflösung ausgewertet, die schneller ist als die angestrebte Zeitauflösung für AIDA-Messungen von 1 s. In Abbildung 6.9 sind zwei Messereien dargestellt, die mit einer Zeitauflösung von 0,1 s (100 Rohspektren gemittelt) aufgezeichnet wurden. Der linke Graph zeigt die Auswertung aller drei Kanäle des Isotopenspektrometers über 15 min. Auf der rechten Seite in Abbildung 6.9 ist der 2.6- μm -H₂¹⁶O-Kanal einer anderen Messung dargestellt. In beiden Teilen der Abbildung lässt sich eine leichte Drift in der Temperatur und der Wasserkonzentration erkennen, denn trotz der großen thermischen Masse der AIDA-Kammer lassen sich leichte

Schwankungen oder Regelungszyklen nicht vermeiden. Die größte Drift der Konzentrationswerte von 10 ppb/min weist dabei der 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanal auf. Die Temperaturdrift beträgt 0,01 K/min, während der Druck mit 0,006 hPa/min einer zu vernachlässigenden Drift unterliegt.

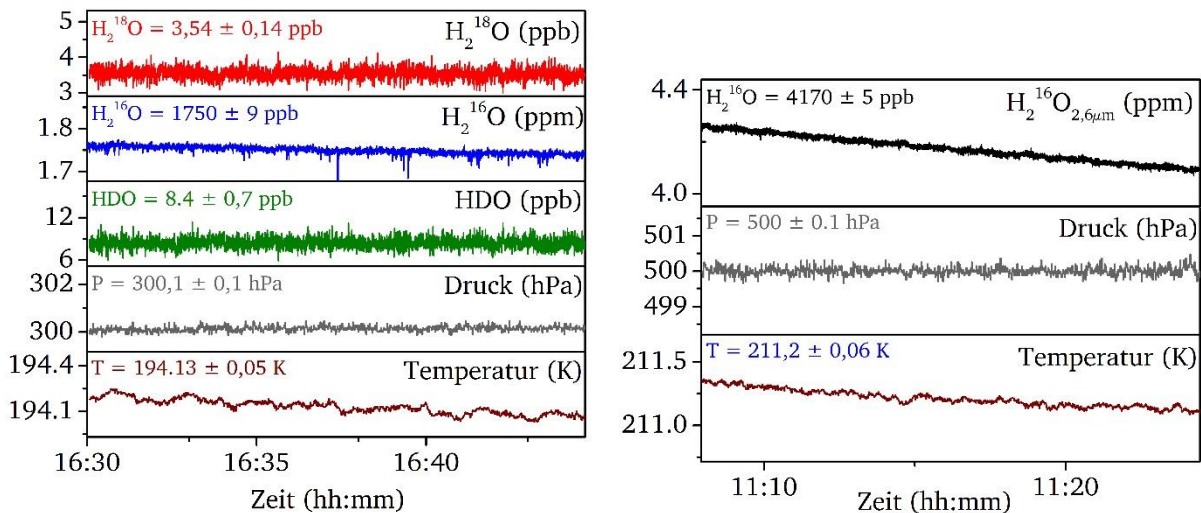


Abbildung 6.9: Messreihe bei konstanten AIDA-Bedingungen für H_2^{16}O , HDO und H_2^{18}O . Ausgewertet wurde ein Mittel aus 100 Rohspektren (0,1 s Zeitaufösung). Auf der linken Seite dargestellt ist eine Messreihe mit simultaner Konzentrationsbestimmung aller drei Isotope, während auf der rechten Seite ein Konzentrationsverlauf für H_2^{16}O bei 2,6 μm dargestellt ist.

Betrachtet man die statischen Schwankungen von Druck, Temperatur sowie der Konzentrationskanäle, so fallen diese um ein Vielfaches geringer aus als die Größe der Messwerte. Die Temperaturschwankungen sind kleiner als 0,05 K und die Standardabweichung der Druckschwankungen beträgt 0,1 hPa. Bei den Konzentrationskanälen besitzt der HDO-Kanal, bei dem auch schon das Spektrum das kleinste SNR aufweist, das größte relative Rauschen von 8,3 %, während der 2,6 μm - H_2^{16}O -Kanal mit dem besten spektralen SNR, auch das kleinste relative Rauschen von 0,1 % besitzt.

Zum Testen der Spektrometerstabilität mittels der Allan-Varianz ist es wichtig, dass die verwendeten Messreihen ein möglichst geringes Rauschen aufweisen und einer geringen Drift unterliegen. Andernfalls würden die instabilen Messbedingungen die Stabilität des Spektrometers dominieren. Die Messreihen in Abbildung 6.9 zeichnen sich durch ein geringes statistisches Rauschen und eine geringe Drift aus. Damit sind sie sehr gut geeignet, um die Stabilität von IsoPicT zu testen.

In Abbildung 6.10 sind die Allan-Plots berechnet aus den Konzentrationsmessungen von Abbildung 6.9 dargestellt. Die V-Form der Graphen in der doppelt-logarithmischen Darstellung ist dabei sehr charakteristisch. Die Steigung des fallenden Astes auf der linken Seite liefert Informationen über die Frequenzabhängigkeit der Daten, über die gemittelt wird. Eine Steigung (m) von -0,5 weist dabei auf ein rein statistisch verteiltes Rauschen (weißes Rauschen) hin. Beeinflusst dagegen eine Drift die Mittelwertbildung so ändert sich die Steigung auf $m = +1$. In der Praxis werden diese Idealwerte selten erreicht. Insbesondere Interferenzstrukturen, die schon das Rohspektrum der Messungen beeinflussen, beeinflussen die Steigung des fallenden Armes im Allan-Plot signifikant.

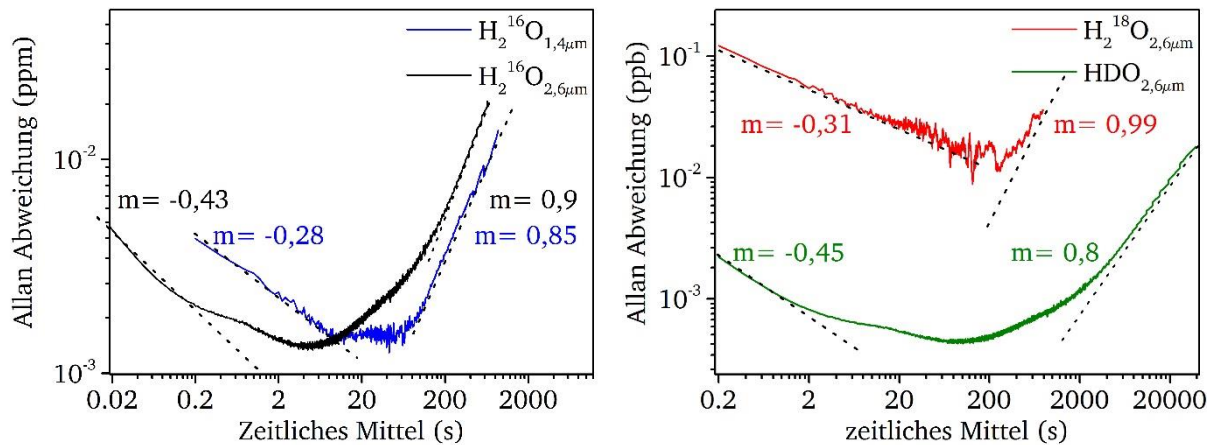


Abbildung 6.10: Allan-Plot der Spektrometerkanäle.

Der Verlauf links zeigt den Allan-Plot für die H_2^{16}O -Kanäle. Für diese liegt die maximale Mittelungszeit bei 10 s für den 1,4- μm -Kanal und bei 5 s für den 2,6- μm -Kanal. Auf der rechten Seite ist der Allan-Plot der beiden Nebenisotope H_2^{18}O und HDO dargestellt. Beide Kanäle haben eine maximale Mittelungszeit von 130 s.

Sehr gut kann man diesen Einfluss im Allan-Plot des 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanals beobachten. Dieser fällt zuerst mit einer Steigung von $m = -0,43$, also nahe $m = -0,5$, was auf einen hohen Anteil weißen Rauschens hinweist, ändert dann aber die Steigung über einen leichten Sattel hin zu $m = -0,3$. Dieser Verlauf weist darauf hin, dass im Bereich von 0,2 s bis 0,5 s die Interferenzstrukturen die Mittelung negativ beeinflussen. Da der Einfluss der Interferenz nicht dominant ist, wird er durch eine Mittelungszeit größer als 0,5 s wieder kompensiert. Die maximale Mittelungszeit für den 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanal wird durch das Minimum des Allan-Plots bei 3 s charakterisiert. Eine längere Mittelungszeit wäre durch die Signaldrift, die schon in Abbildung 6.9 sichtbar ist dominiert und daher nicht mehr sinnvoll. Das gleiche Verhalten ist auf dem Allan-Plot für HDO zu erkennen. Die Anfangssteigung von $m = -0,45$ wird etwas flacher, wenn der Einfluss der Interferenzstrukturen größer wird. Ab einer Mittelungszeit von 130 s nimmt der Einfluss der Konzentrationsdrift so weit zu, dass eine weitere Mittelung die Präzision verschlechtern würde. Die Allan-Plots von H_2^{18}O und H_2^{16}O -1,4- μm weisen zu Beginn eine Steigung von $m = -0,31$ (H_2^{18}O) bzw. $m = -0,28$ (H_2^{16}O). Die Maximale Mittelungszeit für diese zwei Kanäle liegt bei 130s für H_2^{18}O (10s für H_2^{16}O). Dies zeigt, dass auf den Ein-Sekunden-Zeitskalen, welche für die Wolkendynamiken relevant sind, die Stabilität des Spektrometers die Präzision nicht begrenzt.

Neben der Stabilität der Konzentrationsbestimmungen muss auch die Stabilität der Isotopenverhältnisse betrachtet werden. Denn trotz des Laser-Multiplexing-Aufbaus von IsoPicT und der semi-simultanen Erfassung des 1,4- μm - und des 2,6- μm -Kanals, können sich unterschiedliche Rauschcharakteristiken, zum Beispiel durch Interferenzen, bei der Isotopen-Verhältnisbildung addieren. Dies ist besonders kritisch, da die Quotienten sehr sensitiv auf kleine Signalunterschiede sind. In den Allan-Plots der Isotopenverhältnisse $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}_{1,4\mu\text{m}}$ und $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}_{1,4\mu\text{m}}$ in Abbildung 6.11 sind die maximalen Mittelungszeiten mit 90 s für $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}_{1,4\mu\text{m}}$ und 34 s für $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}_{1,4\mu\text{m}}$ gekennzeichnet. Bei einer Mittelung über längere Zeitspannen ist zu erkennen, dass der Allan-Plot beginnt zu oszillieren und daher keine weitere Reduzierung von Rauschen mehr möglich ist. Damit sind die maximalen Mittelungszeiten der Isotopenverhältnisse kürzer als die Zeiten der Einzelisotopen-Konzentrationsbestimmung. Die

Allan-Plots der Isotopenverhältnisse haben letztendlich auch hier eine genügend hohe Stabilität, um auf ADIA-Zeitskalen von 1 s nicht der limitierende Faktor zu sein.

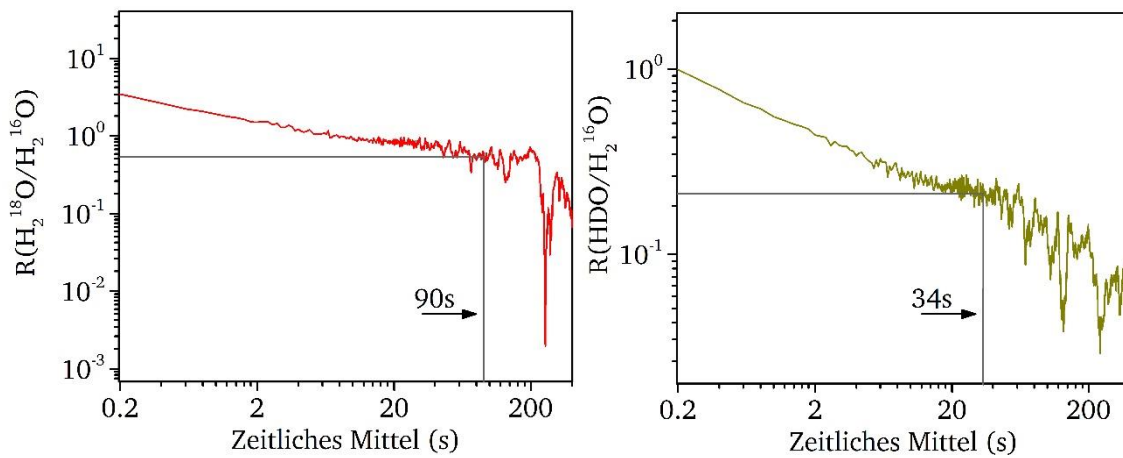


Abbildung 6.11: Allan-Plot für die Isotopenverhältnisse $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$

6.5 IsoPicT-Kenndaten

Eine möglichst akkurate Abbildung des TDLAS-Rohsignals mittels Modellanpassung des Spektrums ist wichtig zur Auflösung sehr kleiner Konzentrationen. Die TDLAS-Spektren wurden daher mit einer Faltung aus Polynom- und Voigt-Funktion angenähert (vergl. Kapitel 6.2.1). Durch die Problematik der parasitären Absorption und der Querabsorption durch andere Isotopenspezies ist es nötig, mehr als ein Voigt-Profil zur Anpassung der Linienformfunktionen anzuwenden. Dies führt zu einer sehr differenzierten Behandlung der unterschiedlichen Absorptionsquellen (Kapitel 6.2.2 und 6.2.3) und damit zu einer Minimierung der systematischen Unsicherheiten. Durch die Festlegung des Auswertungsalgorithmus 6.2.4 können im Folgenden alle Messungen an der AIDA-Wolkenkammer nach dem gleichen Schema ausgewertet werden.

Tabelle 6.5: Gültigkeitsbereich der verschiedenen IsoPicT Kanäle.

Kanal/Größe	$\text{H}_2^{16}\text{O}_{1,4\mu\text{m}}$	$\text{H}_2^{16}\text{O}_{2,6\mu\text{m}}$	H_2^{18}O	HDO
Oberes Limit	80 ppm	24 ppm	270 ppb	32 ppm
Unteres Limit	2,6 ppb	1,9 ppb	12 ppt	1,4 ppb
Absorptionslänge	227 m	53,8	227 m	227 m
Norm. Nachweisgrenze	$0,6 \text{ ppm} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$	$98 \text{ ppb} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$	$2,7 \text{ ppb} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$	$0,3 \text{ ppm} \cdot \text{m} \cdot \sqrt{\text{Hz}}$
Zeitliche Stabilität	10 s	5 s	130 s	130 s

Eine umfassende Analyse der IsoPicT-Spektren (Kapitel 6.3) nach dem beschriebenen Schema konnte zeigen, dass der Dynamikumfang des Isotopenspektrometers auf allen Kanälen ausreichend ist, um Wasserisotopenkonzentrationen von 0,1 ppm H_2^{16}O und entsprechend geringeren Konzentrationen für die seltenen Isotopen bei Temperaturen bis zu 180 K zu bestimmen. Auch die zeitliche Stabilität (Kapitel 6.4) ist ausreichend, um die nötige Zeitauflösung von 1 s oder besser zu ermöglichen. Die Kenndaten von allen IsoPicT Kanälen sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Nachdem in diesem Kapitel das Isotopenspektrometer umfassend charakterisiert wurde, werden die Messdaten im nächsten Kapitel validiert und dazu mit etablierten, kalibrierten und rückgeführten Instrumenten verglichen.

7 Validierung der IsoPicT Absolutgenauigkeit

Als Messtechnik liefert TDLAS kalibrationsfrei absolute Konzentrationswerte, dennoch gibt es einige Einflüsse, die gerade bei sehr präzisen Messungen an komplexen Anlagen wie der AIDA Wolkenkammer, nur schwer zu beurteilen sind. Dazu zählen der Einfluss parasitärer und Querabsorption oder systematische Fehler in der Absorptionslängenbestimmung. Daher wurden die Daten des neuen Isotopenspektrometers IsoPicT umfassend validiert. Dabei wurde zunächst die Konsistenz des 1,4- μm - H_2^{16}O - und des 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanal von IsoPicT mit dem flugtauglichen Transferstandard SEALDH-II und dem PTB-validierten HAI-Instrument validiert. Darüber hinaus wurden die H_2^{16}O -Konzentrationen zusätzlich über den Sättigungsdampfdruck in AIDA verifiziert. Anschließend wurde in IsoPicT der 2,6- μm - H_2^{16}O -Laser auf den 2,6- μm -Isotopen-Laser zur Detektion von H_2^{18}O und HDO umgerüstet. In dieser Konfiguration wurde IsoPicT dann zusätzlich gegen das kalibrierte extraktive Isotopenspektrometer SIRI validiert.

7.1 Wertigkeit von Hygrometer-Kalibrationen

Die Wasserdampf-Konzentrationsbestimmung spielt nicht nur im Rahmen von umweltphysikalischen Fragestellungen eine wichtige Rolle, denn auch in der Raumklimaüberwachung und in industriellen Prozessen, wie der Papierherstellung oder Nusstrocknung muss der Wassergehalt der Luft ständig überwacht werden. Die dazu verwendeten Instrumente beruhen auf sehr unterschiedlichen Messprinzipien und werden im Allgemeinen regelmäßig kalibriert. Um die Güte dieser Kalibrationen zu beurteilen, muss ein internationaler Standard festgelegt werden. Der höchste Standard in der Kalibrierhierarchie (Abbildung 7.1) wird dabei von den nationalen Primärnormalen, wie sie unter anderem in Deutschland von der *Physikalisch-Technischen Bundesanstalt* (PTB) in Braunschweig entwickelt und betrieben werden, gebildet.

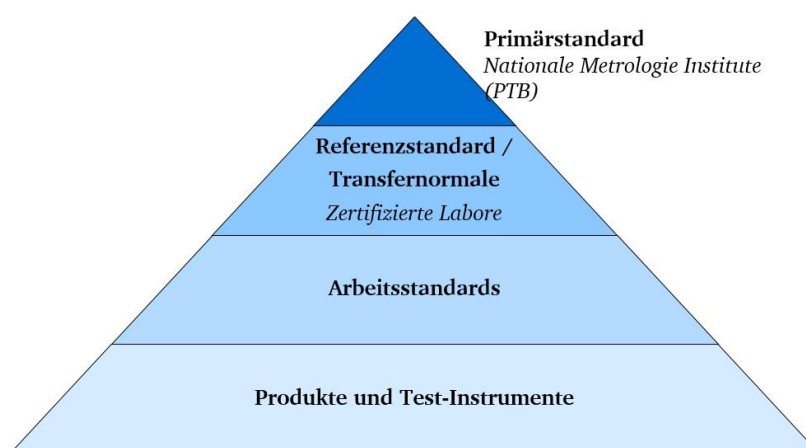


Abbildung 7.1 Hierarchie der Hygrometer-Kalibration.

Die Primärnormale besitzen die höchste Datengüte, an ihnen werden die Referenz- oder Transferrnormale kalibriert. Das Spektrometer in dieser Arbeit wird an dem Transferrnormal SEALDH-II validiert.

Die Primärnormale der PTB zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Messwerte auf eine Naturkonstante zurückgeführt werden können. An der PTB werden zwei Primärnormale betrieben, die jeweils einen unterschiedlichen Dynamikumfang besitzen. Für den Bereich der Spurenfeuchte

(5 ppb – 600 ppm) wird ein coulometrisch arbeitender Feuchtegenerator betrieben [168]. Dieser Generator bestimmt die erzeugte Feuchte durch die Elektrolyse von Wasser in Sauer- und Wasserstoff. Damit ist die Feuchtemessung auf die Messung eines elektrischen Stroms und der Zeit zurückzuführen. In Bereich der mittleren und hohen Feuchte (600 ppm - 44 000 ppm) betreibt die PTB einen Zweidruckgenerator [153]. Dieser nutzt den Sättigungsdampfdruck von Wasser und wird damit rückgeführt auf den Temperaturstandard der PTB. Um die hohe Qualität dieser Primärnormale zu belegen und zu erhalten, werden sie regelmäßig auf internationaler Ebene mit den Primärnormalen anderer Länder verglichen [169], [178].

Des Weiteren betreibt die PTB zusätzlich rückführbar validierte Feuchtegeneratoren, deren erzeugte Wasserdampfkonzentrationen auf die Primärgeneratoren rückgeführt werden können. Für eine externe Instrumentenkalibrierung beispielsweise an einer komplexen, stationären Anlage werden sogenannte Transfernormale verwendet. Diese wurden zuvor an den Primärnormalen kalibriert und stehen damit in der Gütehierarchie an zweiter Stelle. Auf der Stufe der Transferstandards eingeordnet werden können die beiden von B. Buchholz [179] entwickelten Instrumente HAI und SEALDH-II. Letzt genanntes Instrument ist direkt an dem Primärgenerator für mittlere Feuchten und einem rückführbar validierten Feuchtegenerator (THG) der PTB in Braunschweig validiert worden. Das HAI-Instrument ist zusammen mit SEALDH-II entwickelt worden und besitzt durch vielfache Validierung gegen SEALDH-II eine vergleichbare Datengüte. Beide Instrumente sollen zusammen als Referenz für die Validierung der H_2^{16}O -Kanäle des Isotopen-Spektrometers dienen und damit eine direkte Verbindung zu den Primärnormalen bilden.

Im Bereich der Isotopenstandards und Isotopenverhältnismessungen wird der Standard von der Internationalen Atom- und Energiebehörde (*international atom engery agency* - IAEA) gestellt. Dieser Standard wird auf Basis von relativen Isotopenhäufigkeiten im Vergleich zu den natürlichen Häufigkeiten definiert. Der aktuelle internationale Primärstandard für Wasserisotope ist das *vienna standard mean ocean water der zweiten Generation* (VSMOW-2) mit relativen Häufigkeiten von 1:6420 Deuterium zu Wasserstoff und 1:498,7 ^{18}O zu ^{16}O . Auch bei den Isotopenstandards werden Transferstandards, die auf VSMOW-2 bezogen sind, verwendet. Für die Validierung der Isotopendaten (Konzentration, sowie Isotopenverhältnisse) wurde daher das von J. Landsberg entwickelte Isotopenhygrometer SIRI, welches mit den Isotopentransferstandards GS22, GS48 und GS50 (siehe Tabelle 7.1 und [180]) kalibriert wurde, verwendet. Diese Transferstandards wurden mit Hilfe eines Massenspektrometers untersucht und direkt auf VSMOW-2 bezogen.

Tabelle 7.1: Relative Isotopenverhältnisse in den verschiedenen Wasserisotopen-Referenzstandards

Isotope Standard	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
VSMOW [97], [98]	$0 \pm 0,3 \text{ ‰}$	$0 \pm 0,02 \text{ ‰}$
GISP	$-189,5 \pm 1,2 \text{ ‰}$	$-24,76 \pm 0,09 \text{ ‰}$
SLAP2	$-427,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$	$-55,5 \pm 0,02 \text{ ‰}$
GS22	$-43,3 \pm 0,3 \text{ ‰}$	$-6,52 \pm 0,03 \text{ ‰}$
GS48	$-276,7 \pm 0,3 \text{ ‰}$	$-35,01 \pm 0,03 \text{ ‰}$
GS50	$-113,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$	$-15,29 \pm 0,03 \text{ ‰}$

Die gesamte Validierungshierarchie in Abbildung 7.2 für das neu entwickelte Spektrometer IsoPicT hat zwei unabhängige Validierungsäste, einer auf Basis des primären PTB-Normals für Feuchte, der andere auf Basis des Standards für Wasserisotope auf Basis des von der IAEA definierten VSMOW-Standards. Über den H_2^{16}O -Ast werden die absoluten Konzentrationswerte von IsoPicT validiert, so wie die Güte der 2,6- μm -Daten beurteilt. Über den Isotopenabhängigen Ast können zunächst die Einzel-Isotopenkonzentrationen und dann schlussfolgernd auch die Isotopenverhältnisse validiert werden.

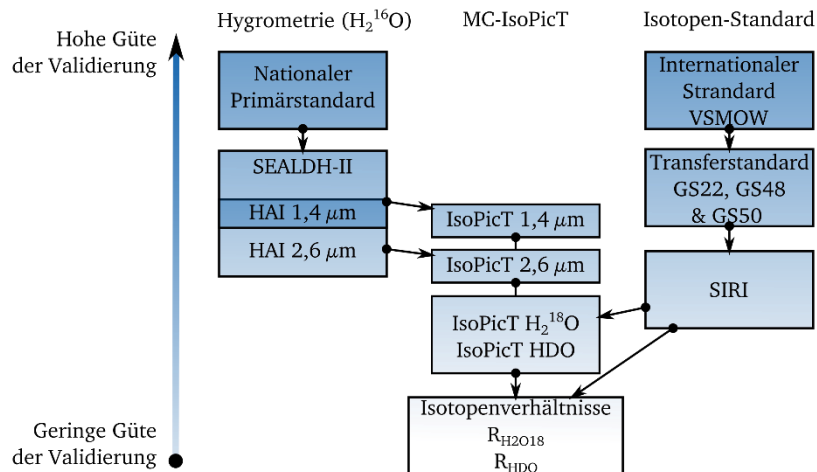


Abbildung 7.2: Veranschaulichung der Validierungsgüte für IsoPicT.

Die Daten von IsoPicT werden über zwei unabhängige Pfade validiert. Der linke H_2^{16}O -Teil führt die primärnormal-validierten Instrumente SEALDH-II und HAI, während die Isotopen-Daten und Isotopenverhältnisse über den Standard VSMOW der IAEA validiert werden.

7.2 Hauptisotopen-Validierung

Eine Instrumentenvalidierung ist im Zuge einer Instrumentenneuentwicklung immer wichtig. Gerade die Validierung an einem Transfernormal ist interessant, da hier die Qualität der Vergleichsdaten besonders hoch ist. Damit können systematische Fehlerquellen wie zum Beispiel Offsetfehler oder Nichtlinearität im Auswertungsprozess schnell identifiziert werden. Für die Validierung der H_2^{16}O Daten werden zunächst die Instrumente HAI und SEALDH-II kurz vorgestellt, gefolgt von einer detaillierten Beschreibung der Datenvalidierung.

7.2.1 Referenzstandards SEALDH-II und HAI

Die beiden Instrumente SEALDH und HAI (Abbildung 7.3) wurden im Rahmen der Dissertation von B. Buchholz [179] entwickelt und als flugfähige Transferstandards konzipiert. Ein Vergleich mit den beiden Hygrometern ist besonders wertvoll, da sie die messtechnischen Grundlagen mit dem in dieser Arbeit entwickelten Isotopenspektrometer IsoPicT teilen.

HAI und SEALDH-II nutzen, genauso wie IsoPicT, ebenfalls die Messtechnik TDLAS und verwenden den gleichen spektralen Übergang bei 1,4 μm zur Bestimmung von Wasserkonzentrationen. Das HAI-Instrument besitzt zusätzlich noch einen zweiten Kanal zur Bestimmung besonders niedriger Feuchten unter Benutzung der gleichen H_2^{16}O -Spektrallinie bei 2,6 μm wie IsoPicT. Die besondere Qualität von HAI und SEALDH-II liegt an den sehr genau bestimmten

und überwachten Randbedingungen. So werden die Spülluftfeuchte der Laser, die Gastemperatur und der Gasdruck ständig überwacht. Sogar die Stabilität des Lasers in Bezug auf sein spektrales Emissionsverhalten wird ständig über eine Referenzzelle überprüft und aktiv stabilisiert. Allerdings arbeiten beide Instrumente extraktiv, eine Validierung ist daher nur unter statischen AIDA-Bedingungen möglich, da nur dort gewährleistet ist, dass HAI und SEALDH-II kleinere Gasentnahmeeffekte erfahren. Auch die Absorptionslänge der Multipass-Zellen in SEALDH-II und HAI ist mit ca. 1,5 m deutlich kürzer als die Absorptionslängen von IsoPicT in Kombination mit der AIDA White-Zelle von bis zu 227 m.

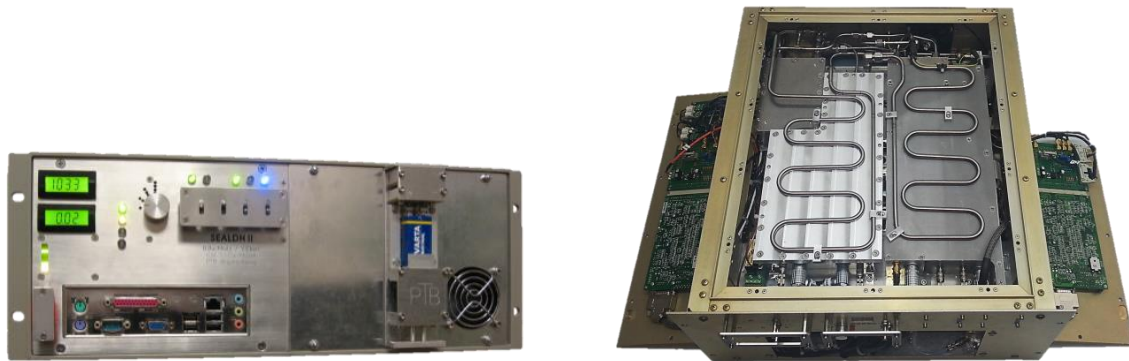


Abbildung 7.3: Bild von SEALDH-II (links) und HAI (rechts)

Die beiden Instrumente SEALDH-II und HAI wurden als flugfähige Transferstandards von B. Buchholz entwickelt [179] und zeichnen sich durch eine hohe Richtigkeit, Präzision und besondere Robustheit aus. Beide Instrumente haben viele Stunden im Flugbetrieb von Forschungsflugzeugen Wasserdampfkonzentrationen bis in die untere Stratosphäre gemessen. (Abbildungen mit freundlicher Genehmigung von B. Buchholz [179])

Beide Instrumente sind für einen Druckbereich zwischen 65 hPa und 950 hPa ausgelegt. Durch den beheizten Gaseinlass ist die Luft innerhalb der Spektrometer auf 30 °C temperiert. Der Operationsbereich von SEALDH-II beträgt 3-40 000 ppm. Bei dem HAI-Instrument muss man zwischen dem 1,4- μm - und dem 2,6- μm -Kanal unterscheiden. Beide Kanäle werden unabhängig

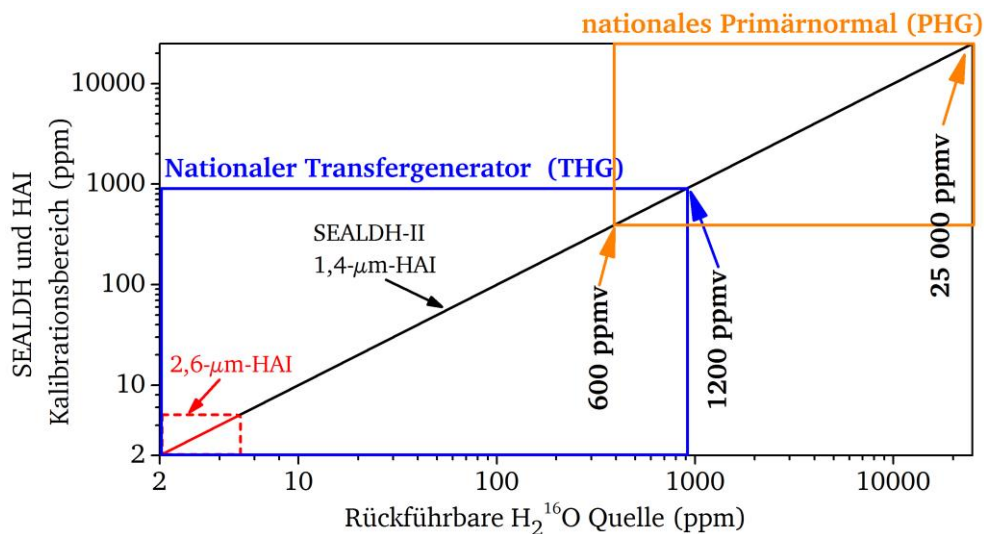


Abbildung 7.4: Kalibrationsbereich von SEALDH und HAI gegen die PTB-Feuchtegeneratoren. Dargestellt ist der Kalibrationsbereich der Spektrometer SEALDH und HAI gegen den PTB-Primär-generator und den rückgeführten nationalen Transferegenerator. Die Fenster markieren die Dynamikbereiche der Feuchtegeneratoren. (Abbildung adaptiert aus [179] mit freundlicher Genehmigung von B. Buchholz)

voneinander betrieben, besitzen also je eine extraktive Absorptionszelle. Der 1,4- μm -Kanal von HAI umfasst eine Konzentrationsspanne von 10 ppm bis 40 000 ppm, während der 2,6- μm -Kanal 1 -20 000 ppm zuverlässig nachweisen kann. Die Gesamtunsicherheit von HAI-1,4 μm und SEALDH-II wurde auf von 4,3 % mit einer Offsetunsicherheit von 3 ppm bestimmt. HAI 2,6 μm besitzt eine etwas größere relative Unsicherheit von 5,9 %, dafür konnte die Offsetunsicherheit auf 0,6 ppm deutlich reduziert werden. Dabei wird die obere Betriebsgrenze über den Sättigungsdampfdruck der Gastemperatur (30 °C) bestimmt. Die untere Grenze wird bestimmt durch die berechnete Unsicherheit.

Ein Ausschnitt der Validierungsmessungen zwischen SEALDH und dem nationalen Primärnormal ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Wie in den Ausschnittsvergrößerungen in Abbildung 7.5 links zu sehen, besteht jeder Messpunkt aus vielen hundert Einzelmessungen (ca. 900-3000), die alle auf einer 1:1-Geraden liegen. Auf der rechten Seite in Abbildung 7.5 sind die mittleren relativen Abweichungen von SEALDH von den Konzentrationswerten des Primärnormales dargestellt. Der Mittelwert der Abweichungen über den gesamten validierten Konzentrationsbereich von 600 ppm bis 20 000 ppm liegt bei ca. -1,45 %. Im Konzentrationsbereich unterhalb von 1 ppm beträgt die Abweichung 6 %, allerdings hat auch der Feuchtegenerator in diesem Bereich eine größere Unsicherheit (1,45 % statt 0,4 % für die mittleren Feuchten). Für die Validierung der H_2^{16}O Kanäle von IsoPicT wurde SEALDH-II in dem Konzentrationsbereich bis minimal 20 ppm verwendet, da SEALDH-II bis zu diesem Konzentrationswert bis auf 1,45 % genau validiert ist. Für geringere Konzentrationen ($[\text{c}]_{\text{H}_2\text{O}} < 10$ ppm) wurde das Instrument HAI herangezogen, da es durch den 2,6 μm Spektrometerkanal im Bereich geringer Feuchte mit einer Abweichung von der Referenzkonzentration von 1 % deutlich akkurater ist.

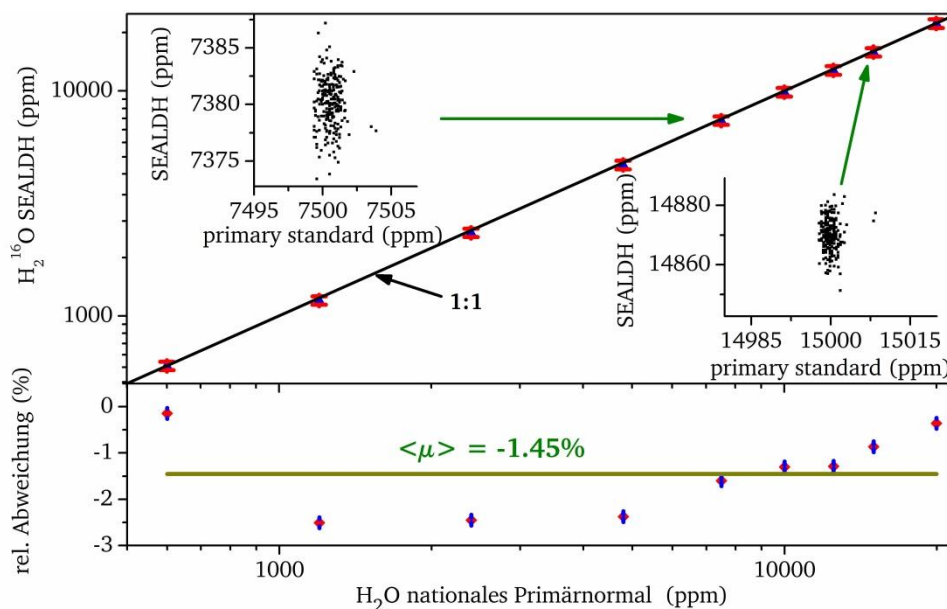


Abbildung 7.5: Validierung von SEALDH gegen das PTB-Primärnormal.

SEALDH-II ist ausführlich gegen den Generator des PTB-Primärnormals validiert worden. Über einen Konzentrationsbereich von 500 ppm bis 25 000 ppm liegen die Messpunkte bestehend aus vielen Einzelmessungen auf einer Geraden mit einer Steigung von $m=1$ und einer relativen mittleren Abweichung von -1,45 %. (Abbildung adaptiert aus [179] mit freundlicher Genehmigung von B. Buchholz)

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die beiden flugfähigen Transferstandards HAI und SEALDH-II sehr gut geeignet sind, um die H_2^{16}O Kanäle von IsoPicT an AIDA zu validieren. Im Folgenden wird nun die Verbindung der Instrumente an AIDA und die Validierungsmessung für IsoPicT vorgestellt.

7.2.2 Reproduzierbarkeit der Auswertung

Eine umfassende Datenvalidierung ist nur sinnvoll, wenn die erhaltenen Ergebnisse auch reproduzierbar sind. Dies bedeutet insbesondere, dass die Software und damit der Auswertungsalgorithmus auf Konsistenz und Reproduzierbarkeit getestet werden müssen. Folglich wurde die Auswertung eines Datensatzes mehrfach wiederholt. Dabei wurde nicht nur einfach die Software neu gestartet, sondern die Auswertung auf einem zweiten Computer nur mit der Information über die Eingangsparameter und Einstellungen der Software separat durchgeführt. Die Abweichungen zwischen den Konzentrationswerten der „ersten“ Auswertung und jenen einer zweiten gibt Aufschluss über die Stabilität des Auswertungsalgorithmus. Verwendet wurde dafür ein repräsentativer Datensatz des H_2^{16}O -2,6- μm -Kanals, dargestellt in Abbildung 7.6 links, bei einer mittleren AIDA Temperatur von 203 K über einen weiten Druckbereich von 100 bis 1000 hPa. Der Konzentrationsbereich überdeckt dabei Konzentrationen von 1-22 ppm.

Abbildung 7.6 zeigt außerdem auf der rechten Seite die Stabilität der Auswertung in Form der relativen Abweichung der beiden Auswertungen voneinander. Dabei zeigt sich eine mittlere Abweichung von 5×10^{-6} mit einer Schwankung von 0,06 %. Die beiden Auswertungen stimmen also im Rahmen ihrer Unsicherheiten sehr gut überein. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der Auswertungsalgorithmus zuverlässig das globale Optimum findet und alle Ergebnisse reproduzierbar sind.

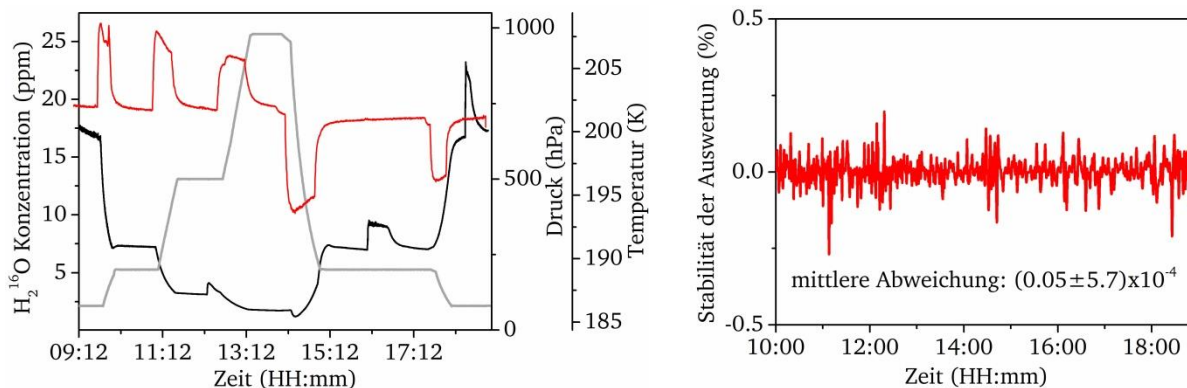


Abbildung 7.6: Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Dargestellt ist links der repräsentative Datensatz, der für die Prüfung gewählt wurde. Er umfasst einen Konzentrationsbereich von 1-22 ppm und einen Druck von 100-1000 hPa. Auf der rechten Seite ist die relative Abweichung der Auswertungen zueinander als Indikator für die Stabilität der Auswertung dargestellt.

7.2.3 Validierung gegen flugfähigen Transferstandard

Die Validierungsmessungen, die im Folgenden beschrieben werden, wurden im Rahmen einer Internationalen Hygrometer-Vergleichskampagne (AquaVIT-2) generiert. In dieser Kampagne war IsoPicT, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, an die AIDA-Wolkenkammer angeschlossen. Die an

der AIDA-White Zelle eingestellte Absorptionslänge betrug 53,8 m, was IsoPicT einen Dynamikumfang von 10 ppb bis zu 340 ppm auf dem $1,4\ \mu\text{m}$ Kanal bzw. 1,9 ppb bis 24 ppm auf dem $\text{H}_2^{16}\text{O}_{2,6\mu\text{m}}$ Kanal ermöglicht. Die Instrumente HAI und SEAL, beide extraktiv arbeitend, wurden über eine beheizte Edelstahlleitung an AIDA angeschlossen. AIDA-seitig besitzt die Gasentnahmeleitung eine Lanze, die im oberen Drittel der Wolkenkammer angebracht ist und ca. 1 m in die Kammer hinein ragt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass das entnommene Gas nicht durch Wandaheeffekte beeinflusst wird. Die beheizte Entnahmeleitung minimiert Kondensation und Adhäsion von Wasser auf der Strecke zu den extraktiven Instrumenten. Im Rahmen der Messkampagne wurden über zehn Tage hinweg Konzentrationsstufen von ca. 0,1 ppm bis ca. 2 000 ppm bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Druckstufen gefahren. Das Programm eines Messtags folgte immer dem gleichen Schema. Bei einer voreingestellten mittleren Temperatur wurde der Druck, ausgehend von ca. 100 hPa, stufenweise durch Zugabe synthetischer Luft bis zu einem Druck von 1000 hPa erhöht. Anschließend wurde eine adiabatische Expansion in einer oder mehreren Stufen zurück auf 100 hPa durchgeführt. Begrenzt durch den Sättigungsdampfdruck bei den verschiedenen Ausgangstemperaturen der Wolkenkammer konnte mit diesem experimentellen Vorgehen jeweils nur ein Teil des Konzentrationspektrums abgedeckt werden.

Ein Überblick über die verschiedenen dynamischen Messbereiche der Instrumente IsoPicT, HAI und SEALDH-II, sowie den gesamten Konzentrationsbereich, der in den Validierungsmessungen abgedeckt wurde, ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Der Kasten mit dem hellblauen Hintergrund stellt den in AIDA gemessenen Konzentrationsbereich dar, während die farbigen Kästen jeweils den Messbereich der Instrumente abbilden. Grundsätzlich sind die Instrumente HAI und SEALDH-II für die mittleren bis hohen Feuchten ausgelegt, während IsoPicT auf niedrigen Feuchten optimiert ist. Des Weiteren stellt die Abbildung das Auswertungsschema für die Validierungsmessungen dar. Auf der X-Ordinate ist in den folgenden Abbildungen zur Validierung jeweils die Referenzkonzentration angegeben, deren Messwerte über einen höheren Standard

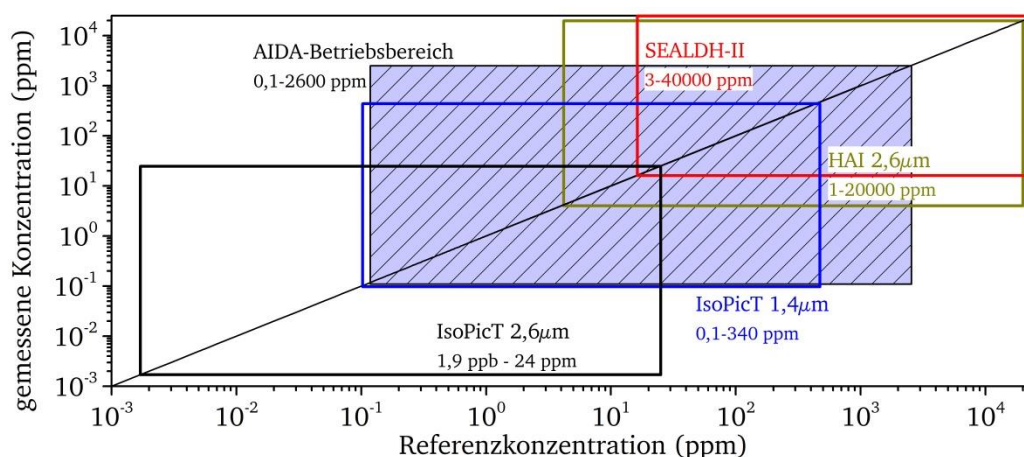


Abbildung 7.7: Arbeitsbereiche der Instrumente im Vergleich.

Abgebildet sind die Arbeitsbereiche der Instrumente IsoPicT (blau, schwarz), HAI (dunkelgelb) und SEALDH-II (rot), so wie der für die Validierungsmessungen abgedeckte Konzentrationsbereich (hellblau). Die Abbildungen, die die Ergebnisse der Validierungsmessung zeigen, werden später den gleichen Aufbau haben: Auf der X-Ordinate wird die Referenzkonzentration und auf der Y-Ordinate die gemessene Konzentration des zu validierenden Instrumentes aufgetragen sein.

bereits validiert wurden. So ist entsprechend Abbildung 7.2 SEALDH direkt an dem primären Feuchtgenerator der PTB validiert worden und damit entsprechend höherwertig validiert als HAI, welches nur über den nationalen Transferringenerator validiert wurde. Auf der Y-Ordinate ist dann jeweils die gemessene Konzentration des zu validierenden Instruments aufgetragen. Im Idealfall liegen gemessene und Referenzkonzentration auf einer Geraden mit Steigung $m=1$. Im Folgenden wird dies für die Kombinationen SEALDH/HAI, HAI/IsoPicT-1,4 μm , HAI/IsoPicT-2,6 μm und IsoPicT-1,4 μm /IsoPicT-2,6 μm durchgeführt.

Ein exemplarischer Experimentverlauf eines Tages ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Zwischen 7:30 Uhr und 9:00 Uhr wurde die Kammer auf die kommenden Messungen vorbereitet. Da es sich um ein adiabatisches System handelt, folgt bei jeder Druckänderung auch eine Änderung im Temperaturverlauf, welche sich dann nach einigen Minuten wieder auf ein thermisches Gleichgewicht mit den Wänden der AIDA einstellt. Mit zunehmendem AIDA-Druck wird die Zeitkonstante, die die Temperatur benötigt, um das thermische Gleichgewicht zu erreichen, länger, da die Gesamtwärmekapazität der Atmosphäre in AIDA bei größerem Druck proportional zu der Anzahl der Moleküle steigt. Außerdem reagiert IsoPicT als in situ Instrument deutlich sensibler auf Temperatur und Druckschwankungen, als die temperaturstabilisierten, extraktiven Instrumente. Daher wurden die dynamischen Sektionen der Messungen für die Validierung nicht berücksichtigt. Abbildung 7.8 zeigt zudem, dass selbst unter konstanten AIDA-Bedingungen, die H_2^{16}O Konzentration, durch die Interaktion des Wasserdampfes mit den AIDA-Wänden, einer leichten Drift unterliegt. Die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Instrumente in Abbildung 7.8 zeigen außerdem einen druckabhängigen Offset zueinander. Dies

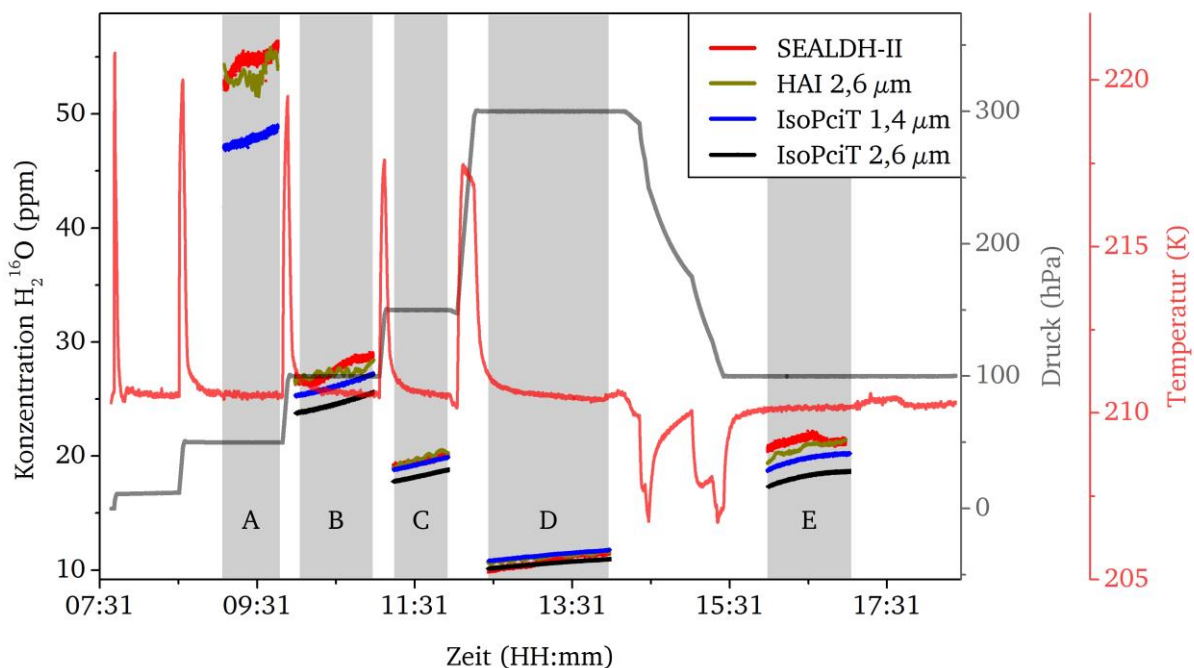


Abbildung 7.8 Konzentrationsverlauf einer Validierungsmessung.

Konzentrationsverlauf eines Messtages aus den Validierungsmessungen. Für den Instrumentenvergleich wurden nur die Daten aus den grauen Bereichen verwendet. Die Konzentrationswerte SEALDH-II und HAI liegen aufgrund geringer Leckage in extraktiven Leitungen besonders bei niedrigem Druck etwas höher als die Werte von IsoPicT.

kann z.B. von einem kleinen Leck in der Zuleitung zu HAI und SEAL verursacht werden. Dennoch stimmen die Messwerte innerhalb von 2σ der Instrumentenunsicherheiten sehr gut überein.

Die gute Übereinstimmung der Messdaten kann im Konzentrationsbereich von 4-5 ppm verdeutlicht werden. In diesem Konzentrationsbereich überschneiden sich die Arbeitsbereiche aller Instrumente, daher können dort valide Aussagen über alle Instrumente getroffen werden. Abbildung 7.9 stellt auf der linken Seite den Konzentrationsverlauf einer Messung bei 200 hPa und 210 K dar. Der Konzentrationsverlauf, den alle Instrumente verzeichnen, ist leicht ansteigend. Um die Abweichungen und Konzentrationsschwankungen zu beurteilen, wurde an jeden Konzentrationsverlauf ein Polynom zweiter Ordnung angepasst und der mittlere Verlauf des HAI Instrumentes als Referenzverlauf bestimmt. Auf der rechten Seite von Abbildung 7.9 ist dann die mittlere Abweichung der Polynomanpassungen untereinander und die jeweilige Schwankung der Konzentration um den Polynomverlauf herum angegeben, wobei die Schwankung als Standardabweichung des Rauschens um den Mittelwert bestimmt wurde. Alle Instrumente weisen ein sehr geringes Konzentrationsrauschen von bis zu 30 ppb auf. Berücksichtigt man die Unsicherheiten von HAI ($5,9\% \pm 0,6$ ppm) und IsoPicT-1,4 μ m ($3,8\% \pm 0,1$ ppm), so stimmen alle Daten innerhalb von 2σ ihrer Unsicherheit überein.

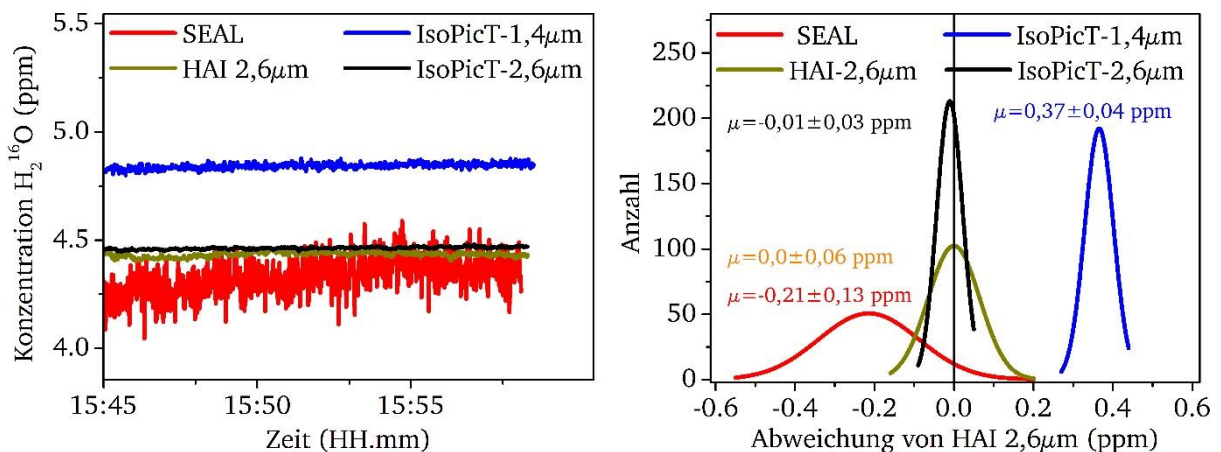


Abbildung 7.9: Konzentrationsverlauf bei 4,5 ppm aus der Validierungsmessung für IsoPicT.

Die verschiedenen Farben in der Abbildung repräsentieren die Messdaten der verschiedenen Instrumentkanäle. Aus dem Konzentrationsverlauf (links) lässt sich die Abweichung von den HAI Daten, sowie deren Streuung (rechts) berechnen. Dabei stimmen die Daten von HAI und IsoPicT-2,6 μ m besonders gut überein.

Da die Validierungsdaten für IsoPicT nicht an einem Primärgenerator PTB erzeugt wurden, sondern innerhalb der AIDA-Wolkenkammer, die weniger stabil hinsichtlich der Randbedingungen und erzeugbaren Wasserkonzentrationen ist als die Feuchtegeneratoren der PTB, wurde zunächst die Konsistenz der HAI und SEALDH-II untereinander geprüft. Dazu wurde die Korrelation der Konzentrationswerte über einen weiten Konzentrationsbereich geprüft. Im Idealfall sollten die Konzentrationswerte von HAI und SEALDH-II auf einer gemeinsamen 1:1-Geraden liegen. In Abbildung 7.10 ist die Korrelation zwischen den Konzentrationswerten von HAI und SEALDH-II dargestellt. Die dargestellten Konzentrationswerte umfassen mehrere Größenordnungen und entsprechen damit Messdaten von mehreren voneinander unabhängigen Messtagen. Damit wurden die Daten auch bei unterschiedlichen Temperatur- und Druckwerten aufge-

zeichnet. Trotz der sehr unterschiedlichen Bedingungen zeigen die Daten eine sehr gute Übereinstimmung. Im Mittel liegen alle Werte auf einer Geraden mit der Steigung $m=0.994$ mit einem Offset von -10 ppb. In den Ausschnittsvergrößerungen von Abbildung 7.10 ist die Konzentrationsverteilung für zwei Konzentrationsstufen dargestellt. Jede Konzentrationsstufe besteht aus mehreren Tausend Messpunkten mit relativen Schwankungen von 1-2,5 %. Damit lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Messdaten von HAI und SEALDH-II sehr gut übereinstimmen, und dass sich die Messdaten dieser beiden Instrumente sehr gut zur Validierung der IsoPicT H_2^{16}O Kanäle eignen.

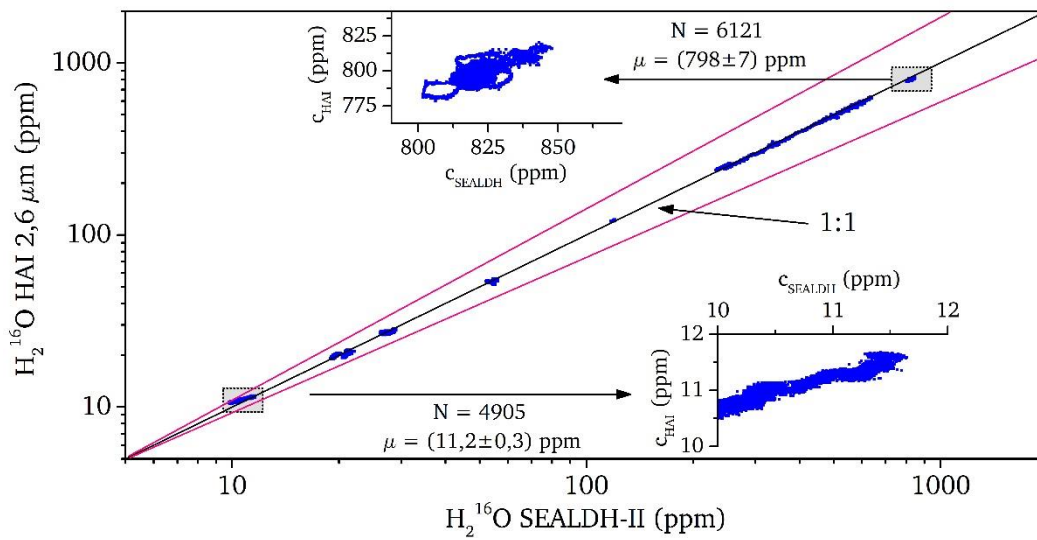


Abbildung 7.10: Überprüfung der SEALDH- und HAI-Messdaten mit einer Korrelationsdarstellung. Die schwarze Linie repräsentiert die 1:1-Gerade, die beiden Seitengraden haben eine Steigung von $m=0,9$ beziehungsweise $m=1,1$. Die Korrelation zwischen SEALDH-II und HAI liegt über den gesamten Konzentrationsbereich auf einer Geraden mit Steigung $m=0,994$, lediglich in der Ausschnittsvergrößerung zeigt sich, dass die Daten kleinen Schwankungen und Abweichungen unterliegen.

In Abbildung 7.11 zeigt auf der linken Seite die Validierungsdaten für den $1,4 \mu\text{m}$ -Kanal von IsoPicT in einem Konzentrationsbereich von $1,5$ ppm bis 340 ppm. Dieser Konzentrationsbereich bildet den dynamischen Umfang des $1,4\text{-}\mu\text{m}$ -Kanals sehr gut ab. Die Daten liegen hier ebenfalls auf einer 1:1-Korrelationsgeraden mit einer Steigung von $m=0,997$ und einem Offset von 36 ppb. Allerdings ist die Streuung der Daten um diese Gerade herum deutlich größer als bei dem Vergleich zwischen HAI und SEALDH in Abbildung 7.10. Lediglich Konzentrationen kleiner als $1,5$ ppm sind nicht mit einbezogen, da HAI und SEALDH in diesen Konzentrationsbereichen nahe an ihrer Auflösungsgrenze arbeiten und für eine Validierung zu große Unsicherheiten besitzen.

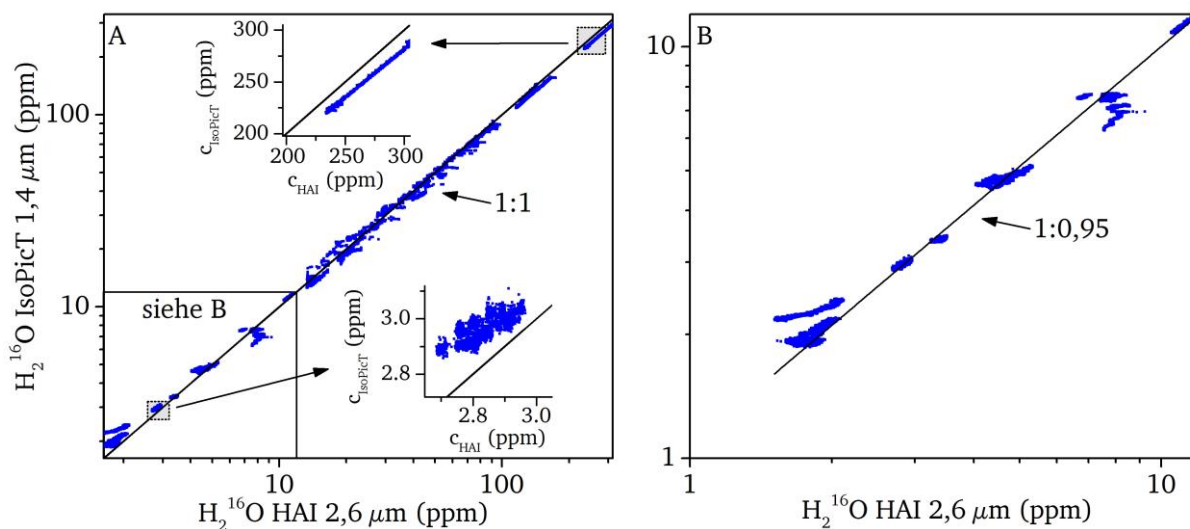


Abbildung 7.11: Auswertung der Validierungsmessung von 1,4- μm -IsoPicT mit HAI

Die Daten von IsoPicT und HAI weisen für mittlere H_2^{16}O -Konzentrationen eine starke Korrelation auf (A). Lediglich für niedrige Konzentrationen (Abbildung 7.11 B) ändert sich die Steigung der Korrelation auf 0,95. Dieser Konzentrationsbereich liegt jedoch an den Systemgrenzen von HAI und kann auch durch Leckage verursacht werden.

Größere Abweichungen von IsoPicT zu HAI-2,6- μm sind bei Konzentrationen kleiner als 10 ppm zu erkennen. In Abbildung 7.11-B ist dieser Ausschnitt noch einmal hervorgehoben. Eine separate Korrelationsberechnung für den dargestellten Ausschnitt besitzt eine Steigung von $m=0,95$. Die Ursache der Abweichungen bei niedrigen Konzentrationen ist die unterschiedliche Anbindung der beiden Instrumente an die Wolkenkammer. IsoPicT misst als in situ Instrument direkt die Wasserdampfkonzentration innerhalb der Wolkenkammer. Damit ist das System deutlich sensitiver auf kleine Änderungen in den Umgebungsbedingungen oder der Wasserdampfkonzentration innerhalb von AIDA. Des Weiteren ist der Offset in IsoPicT durch parasitäre Absorption (vergl. 6.2.2) weniger exakt bestimmt als in SEALDH und HAI. HAI und SEALDH dagegen sind deutlich weniger sensitiv auf diese Änderungen in den Umgebungsbedingungen,

da sie temperaturstabilisiert sind. Jedoch sind diese Instrumente anfällig für eine Leckage im Gasentnahmesystem, welches zusätzlich zu einem leichten Verwaschen von Konzentrationsgradienten führt. Dennoch stimmen die Daten sehr gut überein und die Steigung der Korrelationsgeraden von annähernd eins zeigt auch das 1,4- μm -Kanal von IsoPicT sehr zuverlässig und akkurat arbeitet.

Für einen direkten Vergleich des 2,6- μm - H_2^{16}O -IsoPicT-Kanals mit HAI in Abbildung 7.12 muss man beachten, dass beide Instrumente auf sehr unterschiedliche Konzentrationsbereiche optimiert sind. HAI ist auf die hohen und mittleren Feuchten zwischen 1,5 ppm und 20 000 ppm optimiert und IsoPicT-2,6- μm soll im Bereich der sehr niedrigen Feuchten (1,9 ppb bis 24 ppm) arbeiten. Dies schränkt den validierbaren Konzentrationsbereich auf die Überschneidung der beiden Arbeitsbereiche von 1,5 ppm bis 24 ppm sehr ein. Dieser Konzentrationsbereich ist in Abbildung 7.12 im rechten Teil dargestellt. Die Validierungsdaten weisen dabei eine Streuung von bis zu 10 % um die 1:1-Geraden auf. Eine lineare Approximierung der Daten ergibt eine Steigung von $m=0,95$ mit einem Offset von 294 ppb. Eine Steigung kleiner 1 bedeutet, dass HAI systematisch höhere Konzentrationen misst als IsoPicT. Dieser systematische Unterschied

ist allerdings auch für den 1,4- μm -IsoPicT-Kanal beobachtet worden. Eine mögliche Fehlerquelle dabei ist Leckage im Gasentnahmesystem von AIDA. Eine Leckage bedeutet, dass Raumluft mit ca. 10 000 ppm in das HAI-Instrument gelangt. Selbst wenn der Leckage Fluss einen Faktor 10^{-4} kleiner ist als der Gasfluss aus AIDA, bewirkt er eine signifikante Änderung der gemessenen Konzentration. Für eine fünfprozentige Änderung würde demnach ein sehr kleines Leck im Leitungssystem ausreichen. Es wurden daher die beiden IsoPicT Kanäle bei 1,4 μm und bei 2,6 μm noch einmal gegeneinander geprüft. Ein Vergleich der beiden IsoPicT-Kanäle hat den Vorteil, dass viele systematische Fehlerquellen (Verschmieren der Konzentrationen, Leckage etc.) der extraktiven Instrumente wegfallen. Zudem hat der 1,4- μm -IsoPicT Kanal für mittlere Konzentrationen schon eine sehr gute Übereinstimmung mit HAI aufgewiesen, diese Übereinstimmung lässt auch zu geringeren Konzentrationen extrapolieren.

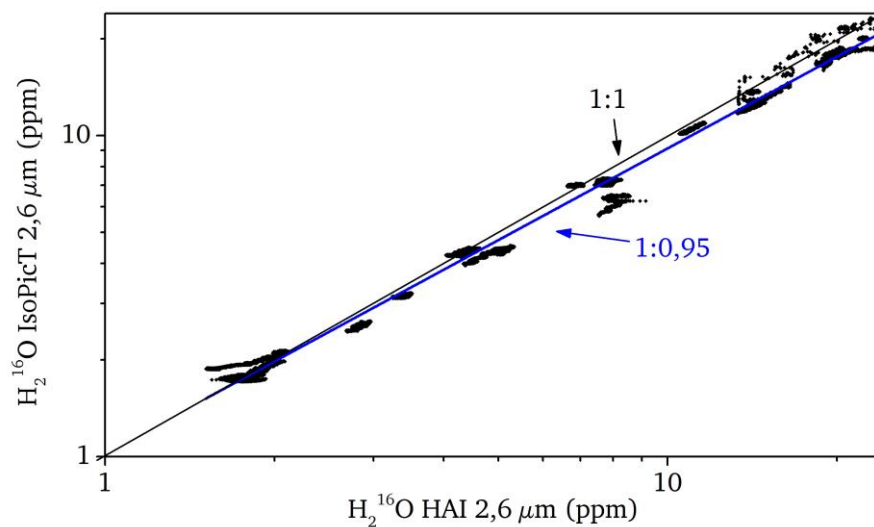


Abbildung 7.12: Korrelationsbestimmung zwischen 2,6- μm -IsoPicT und HAI.

Die Geradengleichung für die Korrelation 2,6- μm -IsoPicT gegen HAI lautet: $y = 0,95 \pm (294 \text{ ppb})$. Für die Unterschätzung der Konzentrationswerte von HAI durch 2,6- μm -IsoPicT ist ein Leckage im Gasentnahmesystem verantwortlich.

Der Vergleich zwischen den zwei IsoPicT Kanälen ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Der gewählte Konzentrationsausschnitt ist nach oben durch den dynamischen Bereich des 2,6- μm -Kanals (24 ppm) und nach unten durch die Nachweisgrenze des 1,4- μm -Kanals (0,11 ppm) begrenzt. Der lineare Zusammenhang zwischen den beiden Kanälen ist dabei sehr gut ($m=1,02$, Offset=81 ppb). Die obere Ausschnittsvergrößerung bei ca. 20 ppm zeigt eine sehr geringe Streuung mit einer mittleren Abweichung von -0,3 % von der 1:1-Gerade. Mit einer Konzentration von 0,1 ppm ist die Auflösungsgrenze des 1,4- μm -Kanals (X-Ordinate) erreicht, was in der Ausschnittsvergrößerung bei ca. 0,15 ppm in der unterschiedlichen Streuung der Messdaten zu erkennen ist. Die Streuung auf der X-Ordinate ist mit 9 ppb deutlich größer als die Streuung in der Y-Ordinate (1 ppb), dennoch liegen die Messdaten bei dieser Konzentration nahe an der 1:1-Gerade. Die deutlich bessere Signalauflösung des 2,6- μm -Kanals führt hier aber zu deutlich präziseren Messwerten.

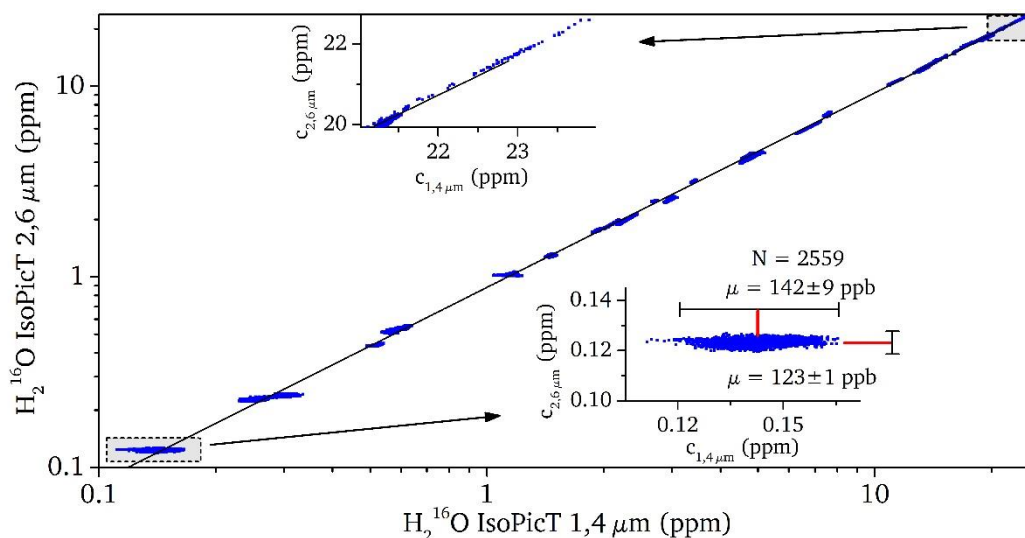


Abbildung 7.13: Bestimmung der Korrelation zwischen den IsoPicT-Kanälen bei $1,4\ \mu\text{m}$ und $2,6\ \mu\text{m}$. Die beiden IsoPicT Kanäle liegen auf einer Geraden mit Steigung $m=1,02$ und einem Offset von $81\ \text{ppb}$ und weisen damit eine sehr hohe Korrelation auf.

Mit den Validierungsmessungen wurde eine Messkette von dem Primärnormal der PTB über den rückgeführten Transferstandard SEALDH-II und sein Schwesterinstrument HAI bis hin zu den beiden Kanälen von IsoPicT aufgebaut. Diese weist trotz der sehr unterschiedlichen Arbeitsbereiche der Instrumente durchweg eine sehr gute Übereinstimmung der Daten mit einer Korrelation nahe Eins auf. Die Approximierung der Messdaten liefert lediglich einen Offsetunterschied von 30 bis $294\ \text{ppb}$. Dieser Unterschied kann von der Behandlung der parasitären Absorption (vergl. Kapitel 6.2.2) herrühren. Die Unsicherheit in der Linienfläche bei der Bestimmung der parasitären Absorption würde einer Konzentration in der Größenordnung des Offset Unterschiedes entsprechen. Damit ergibt sich eine geschlossene Validierungskette für die H_2^{16}O -Messdaten der beiden IsoPicT-Kanäle.

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der H_2^{16}O -Validierung. Eingetragen sind die Korrelationen zu der jeweiligen Referenz.

Instrument	2,6- μm -HAI	1,4- μm -IsoPicT	2,6- μm -IsoPicT	2,6- μm -IsoPicT
Referenz	SEALDH-II	2,6- μm -HAI	2,6- μm -HAI	1,4- μm -IsoPicT
Korrelation	0,994	0,997	0,95	1,02

Abgesehen von dem direkten Vergleich mit einem anderen Instrument kann man die Messdaten von IsoPicT auch über den Sättigungsdampfdruck von Wasser bei bekannter Temperatur validieren. Diese Messungen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

7.2.4 Validierung gegen Sättigungsdampfdruck

Der Sättigungsdampfdruck definiert den maximalen Anteil an Wasserdampf, den die Luft aufnehmen kann. Im Gleichgewicht mit einem zweiten Aggregatzustand kondensiert jeder weitere Wasserdampf aus, da die Luft ihn nicht mehr aufnehmen kann. Dabei ist der Sättigungsdampfdruck abhängig von der Umgebungstemperatur und dem Aggregatzustand der zweiten Phase (flüssig oder fest). Schafft man nun Bedingungen unter denen die Luft bei bekannter Tempera-

tur mit Wasserdampf gesättigt ist, muss ein Hygrometer eine Wasserdampfkonzentration messen, die dem Sättigungsdampfdruck entspricht. Diese Möglichkeit soll im Folgenden genutzt werden, um zusätzliche Informationen zur Validierung von IsoPicT zu erhalten.

Die Validierung eines Hygrometers gegen den Sättigungsdampfdruck lässt sich in AIDA allerdings nur schwierig umzusetzen. Für Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser (273,15 K) bestimmt der Sättigungsdampfdruck über Eis an der kältesten Stelle die maximale Feuchte in der Luft. Für AIDA bedeutet das, der Sättigungsdampfdruck im thermischen Gleichgewicht wird von der Wandtemperatur bestimmt, die bedingt durch die Kühlung ca. 0,1-2 K kälter ist als die Gastemperatur. Je niedriger nun die mittlere Temperatur in AIDA, desto größer ist dieser Effekt.

Stört man jedoch das thermodynamische Gleichgewicht von AIDA, z.B. durch eine adiabatische Expansion, oder durch Einspritzen geringer Mengen flüssigen Wassers, bestimmt für diesen Zeitraum die Gastemperatur den Sättigungsdampfdruck. Erst mit Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes verschiebt sich die Referenztemperatur wieder in Richtung der Wandtemperatur.

Die Sättigung der AIDA-Luft mit Wasser in Abbildung 7.14 wurde erreicht, indem über ein Dosiersystem geringe Mengen flüssigen Wassers in AIDA eingebracht wurden. Nach einiger Zeit stellte sich ein Gleichgewicht mit der Gasphase ein. Für die Berechnung der relativen Feuchte in Abbildung 7.14 wurde daher aus der Gastemperatur und der Formel nach Murphy und Koop [82] der Sättigungsdampfdruck berechnet. Anschließend kann man über die gemessene Konzentration und den Druck in AIDA auf den tatsächlichen Wasserdampfpartialdruck schließen. Der Quotient aus gemessenem Partialdruck und Sättigungsdampf ergibt dann die relative Feuchte. Damit stellt sich bei der Dosierung von Wasser zunächst ein Gleichgewicht mit der Gasphase ein. Mit der Gastemperatur als Referenz entspricht dies einer relativen Feuchte von 100 %.

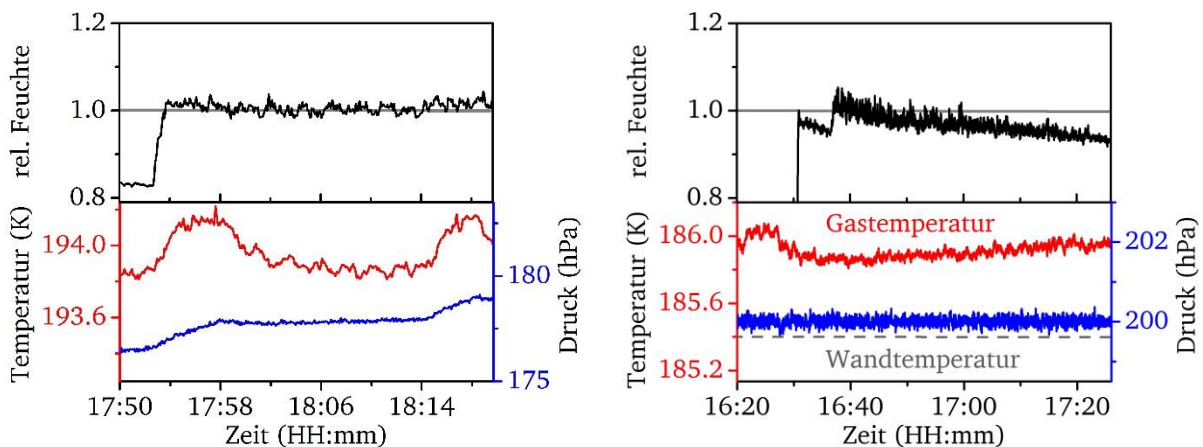


Abbildung 7.14: Bestimmung der relativen Feuchte zur Validierung von IsoPicT Messungen.

In beiden Teilen der Abbildung ist in der oberen Hälfte der Verlauf der berechneten relativen Feuchte dargestellt, wobei links die Daten des 1,4- μm -IsoPicT-Kanals und rechts die Daten des 2,6- μm -Kanals verwendet wurden.

Links in Abbildung 7.14 ist die Berechnung der relativen Feuchte für die Messung einer Wasserdosierung durch 1,4- μm -Kanal von IsoPicT durchgeführt worden. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der Unterschied zwischen Gas und Wandtemperatur lediglich 0,1 K. Bei der Zugabe des Wassers um 17:52 Uhr steigt der Druck etwas an. Zum gleichen Zeitpunkt steigen auch Gas- und Wandtemperatur sprunghaft an. Die relative Feuchte erreicht ohne messbaren Überschwinger direkt 100 % des Sättigungsdampfdruckes und bleibt auf Grund des geringen Unterschieds zwischen Gas und Wandtemperatur über die Messzeit von 25 Minuten konstant. In dieser Zeit wird eine relative Feuchte von 100,7 % mit einer Schwankung von 1,1 % gemessen.

Für die Bestimmung der relativen Feuchte mit Hilfe des 2,6- μm -IsoPicT Kanals wurde eine Messung bei der niedrigsten möglichen Temperatur von 185 K und einem Druck von 200 hPa ausgewählt. Die Sättigung der Luft wurde ebenfalls über die Dosierung von Wasser in die AIDA erreicht. Der sprunghafte Anstieg in der relativen Feuchte um 16:30 Uhr markiert den Zeitpunkt der Einspritzung. Da bei 185 K das eingespritzte Wasser direkt gefriert und die Wandtemperatur ca. 0,4 K niedriger ist als die Gastemperatur von 185,8 K, werden kurzzeitig (105,7 \pm 4,6) % relative Luftfeuchte erreicht. Nach dem Maximum bei 16:40 Uhr kondensiert Wasserdampf an den Wänden aus, um den durch die Wandtemperatur bestimmten Sättigungsdampfdruck bei 185,4 K zu erreichen. Am Ende der Messreihe um 17:20 Uhr ist eine Feuchte relativ zur Gastemperatur von 93 % erreicht. Dies entspricht jedoch relativ zu der gemessenen Wandtemperatur einer Feuchte von 103 %.

Mit der Betrachtung der relativen Feuchte konnte gezeigt werden, dass die Daten des 1,4- μm -Kanals von IsoPicT sehr gut mit dem erwarteten Sättigungsdampfdruck übereinstimmen. Trotz der komplexen Randbedingungen in AIDA konnte auch bei 185 K anhand des 2,6- μm -Kanals ein plausibler Verlauf der relativen Feuchte nachgewiesen werden.

7.2.5 Fazit

Die Analyse der Messdaten hinsichtlich der relativen Feuchte hat gezeigt, dass es möglich ist, die relative Feuchte zur Validierung von Hygrometerdaten heranzuziehen. Es konnte auch gezeigt werden, wie wichtig es ist, dass sich das Messsystem gerade bei sehr niedrigen Temperaturen absolut im thermischen Gleichgewicht befindet. Der Unterschied zwischen Wand- und Gastemperatur ist dabei der entscheidende Faktor. Messungen mit dem 1,4- μm -Kanal von IsoPicT haben bei 195 K eine Wasserdampf-Sättigung von 100,7 \pm 1,1 % gezeigt, während bei sehr niedrigen Temperaturen (185 K) mit den Daten des 2,6- μm -Kanals ein abfallender Verlauf der relativen Feuchte von einem maximalen Wert bei 105,7 \pm 4,6 % bis auf 93 % nachgewiesen wurde. Die Bestimmung der relativen Feuchte ist für eine Validierung der Messdaten nicht ausreichend. Das Gasvolumen in AIDA ist sehr groß und so ist die Zeit, bis sich das System aus Gas- und Wandtemperatur im thermischen Gleichgewicht befindet, sehr lang und dies macht eine Aussage über die den Sättigungsdampfdruck bestimmende Temperatur sehr schwierig. Allerdings lässt sich ein plausibler Verlauf für die relative Feuchte ableiten.

Kombiniert man die Ergebnisse der relativen Feuchtebestimmung mit den Vergleichsmessungen zu den sehr gut validierten Instrumenten HAI und SEALDH-II, liefern alle drei Instrumente (HAI,

SEALDH-II und IsoPicT) gut übereinstimmende Messdaten. Betrachtet man, dass alle drei Instrumente im Vorfeld nicht kalibriert und vollkommen unabhängig voneinander ausgewertet wurden, sind die Ergebnisse konsistent. Lediglich eine Offset-Unsicherheit, bedingt durch die parasitäre Absorption, bleibt zwischen den Instrumenten bestehen. Dieser Offset liegt in der Größenordnung der Unsicherheit der bestimmten parasitären Absorption und kann in die Instrumenten-Unsicherheit einbezogen werden.

Aus den Validierungsmessungen wird daher geschlussfolgert, dass IsoPicT auf beiden Spektrometer-Kanälen ($1,4\ \mu\text{m}$ und $2,6\ \mu\text{m}$) kalibrationsfrei arbeitet und kleinste Änderungen in der H_2^{16}O -Konzentration nachgewiesen werden können.

7.3 Neben-Isotopenvalidierung

Zur Validierung der Isotopen-Konzentrationsmessungen und Isotopenverhältnisse von IsoPicT wurden im Rahmen der ISOCLOUD Kampagnen Validierungsmessungen durchgeführt. Als Referenzinstrument wurde dazu das extraktive, isotopen-selektive Spektrometer SIRI (*Spectromètre Infrarouge des Rapports Isotopiques*), welches von Janek Landsberg [54], [180] entwickelt und betrieben wurde, verwendet. Das Instrument bestimmt die Isotopenkonzentrationen von HDO, H_2^{18}O und H_2^{16}O mit Hilfe von *optical feedback – cavity enhanced absorption spectroscopy* (OF-CEAS). Für möglichst akkurate Isotopenverhältnismessungen wird das Instrument gegen einen Isotopentransferstandard (siehe Kapitel 7.1) kalibriert.

7.3.1 Referenzinstrument - SIRI

Der schematische Aufbau eines OF-CEAS Spektrometers ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Als Herzstück besitzt das Spektrometer einen durchstimmbaren Diodenlaser, dessen Licht in einen V-förmigen Resonator (engl. cavity) gesendet wird. Dabei wird ein Teil des Lichtes aus dem Resonator zurück in den Laser reflektiert (optical feedback). Auf diese Weise wird der Laser auf eine der Resonatormoden gezwungen und dabei die Laserlinienbreite soweit eingeeengt, dass sie kleiner ist als die Transmission der Resonatormoden.

Der Diodenlaser wird ähnlich der TDLAS mit einer Strommodulation über der Zeit betrieben. Das Licht verlässt den in der z-Achse translätierbaren Laser, passiert einen Linear-Polarisationsfilter, der zur Intensitätskontrolle des Feedbacks verwendet wird, und wird dann über einen piezo-elektrisch-gelagerten Spiegel in den Resonator gelenkt. Die V-Form des Resonators, der gleichzeitig Messzelle ist, stellt sicher, dass nur Licht, das vom ersten Spiegel (S1) reflektiert wird, durch den Eingangsspiegel zurück in den Laser gekoppelt wird. Die z-Verstellung des Lasers und der piezo-elektrisch-bewegte Spiegel helfen dabei die Kopplung zu verbessern und die Resonanzbedingungen zu erhalten. Mit den beiden Photodioden $\text{PD}_{\text{Signal}}$ und PD_{Ref} wird das Resonator-Signal und die Intensität des eingekoppelten Lichtes gemessen. Durch das Abstimmen der Stromstärke ändert sich, genau wie bei TLDAS (vergl. Kapitel 2.3), die Emissionswellenlänge des Lasers. Das optische Feedback des Resonators koppelt der Laser stärker an die Eigenfrequenzen des Resonators. Für diese Wellenlängen verweilt das Licht länger in dem Resonator und daher wird ein größeres Ausgangssignal an $\text{PD}_{\text{Signal}}$ detektiert. Das Signal an $\text{PD}_{\text{Signal}}$ wird dann mit PD_{Ref} normiert und das so erhaltene Spektrum mit Hilfe der, aus der Resonator-

Ringdown-Zeit berechneten, Absorptionslänge ausgewertet. Detaillierte Beschreibungen zu SIRI und OF-CEA-Spektroskopie sind in der Literatur zu finden [53], [54], [180]–[184].

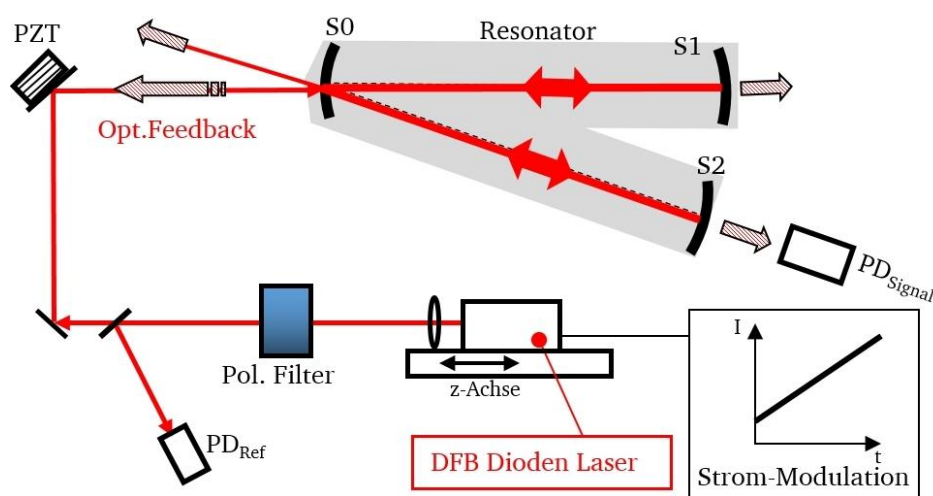


Abbildung 7.15: Prinzipskizze des OF-CEAS Instrumentes SIRI.

Der Diodenlaser wird über zwei Spiegel in einen V-förmigen Resonator gekoppelt. Das optische Feedback zurück in den Laser wird in seiner Intensität über den Polarisationsfilter angepasst und koppelt die Emissionswellenlänge des Lasers an die Resonatormoden. Über eine Normalisierung des PD_{Signal} -Signals durch PD_{Ref} erhält man das auszuwertende Rohspektrum. (Adaptiert aus [54], [180])

SIRI wurde im Rahmen der ISOCLOUD Kampagnen mit einem DFB-Dioden-Laser bei $1,37\ \mu\text{m}$ betrieben. Die Spektralbereiche zur Detektion des $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ ($7285\text{--}7286\ \text{cm}^{-1}$) und des $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ ($7280\text{--}7281\ \text{cm}^{-1}$) Isotopenverhältnis können durch Variation der Lasertemperatur erreicht werden. So war es möglich im Rahmen der IsoCloud-Kampagne H_2^{18}O bis zu einer absoluten Konzentration von $0,2\ \text{ppb}$ ($0,3\ \text{ppb}$ für HDO) mit einer effektiven Absorptionslänge von $45\ \text{km}$ zu detektieren. Das obere Detektionslimit wird durch Sättigung der H_2^{16}O Linien in dem jeweiligen Spektralbereich definiert und beträgt ca. $120\ \text{ppb}$ für H_2^{18}O und $86\ \text{ppb}$ für HDO. Aus dem Verhältnis von H_2^{16}O und HDO (bzw. H_2^{18}O) wird dann die Abweichung des Isotopenverhältnisses relativ zum Standard VSMOW bestimmt (vergl. Kapitel 2.2.2 und Kapitel 7.1). Aus der Unsicherheit der Kalibration ergibt sich eine Richtigkeit des Isotopenverhältnisses von $6,8\ \text{‰}$ für H_2^{18}O und $16,5\ \text{‰}$ für HDO. Die Präzision ist dabei abhängig vom Gesamtwasseranteil und variiert für H_2^{18}O zwischen $4\ \text{‰}$ (bei $20\ \text{ppm}$) und $30\ \text{‰}$ (bei $1\ \text{ppm}$). Für HDO liegt die Präzision zwischen $110\ \text{‰}$ ($1\ \text{ppm}$) und $20\ \text{‰}$ ($16\ \text{ppm}$). Um diese Werte zu erreichen, wird der Laserresonator druckregelt auf $35 \pm 0,01\ \text{hPa}$ und temperaturstabilisiert auf $311 \pm 0,1\ \text{K}$.

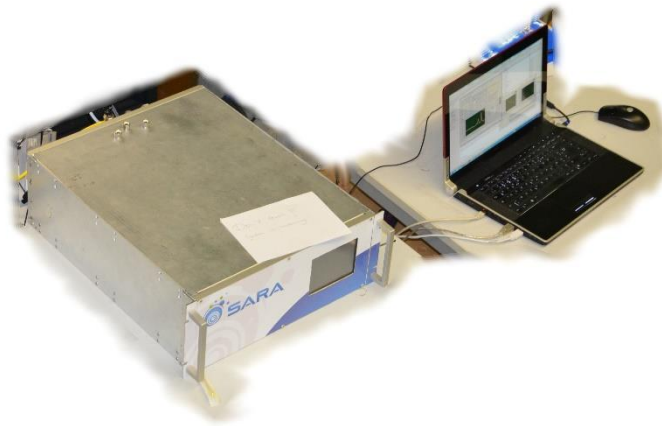


Abbildung 7.16: Foto von SIRA im Einsatz bei der ISOCLOUD Kampagne.
(mit freundlicher Genehmigung von J. Landsberg)

Während der ISOCLOUD-Messkampagne ist SIRA über zwei beheizte Leitungen an AIDA angeschlossen. Eine der Leitungen führt direkt an die Wolkenkammer, die andere ist über einen *pumped counterflow virtual impactor* (PCVI) mit AIDA verbunden. Der PCVI trennt Partikel der angesaugten Luft so ab, dass ein Gasstrom entsteht, der nur Eispartikel ab einer bestimmten Größe transportiert. In der ISOCLOUD Kampagne beträgt die eingestellte kleinste Partikelgröße $2,5 \mu\text{m}$. Als Trägermedium für die Eispartikel dient nach dem PCVI wasserdampffreies Frischgas. Damit stehen SIRA zwei Analyseleitungen zur Verfügung: Eine direkte Gasentnahme Leitung zur AIDA und eine PCVI-Leitung, die nur den Eiswasseranteil der AIDA-Atmosphäre enthält.

Während der Eiswolken kann nun gewählt werden, welche der beiden Entnahmeleitungen von SIRA analysiert werden. Es wurde entschieden vor und nach den Eiswolken Experimenten durch die direkte AIDA-Leitung die gleiche Atmosphäre zu analysieren wie IsoPicT. Während der Eiswolken-Experimenten wird dann über die PCVI-Leitung die Zusammensetzung des Eiswassers gemessen. Für eine detaillierte Betrachtung der Funktionsweise eines PCVIs wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [185]–[187].

7.3.2 H_2^{18}O Validierung

Wie schon beschrieben wurde SIRA jeweils zu Beginn und am Ende des jeweiligen Messtages kalibriert, während die Konzentrations- und Isotopenverhältniswerte von IsoPicT kalibrationsfrei errechnet werden. Für einen Vergleich der SIRA HDO-Messungen ist das SNR von SIRA bei Konzentrationen kleiner als 10 ppm Gesamtwasseranteil zu klein, um zuverlässige Aussagen über die HDO Konzentration treffen zu können. Daher werden die folgenden Messungen nur für H_2^{18}O durchgeführt.

Für die Validierung der H_2^{18}O -Konzentrationen von IsoPicT werden sowohl die absoluten H_2^{18}O -Konzentrationswerte als auch die Isotopenverhältnisse mit Werten von SIRA verglichen. In dem gewählten Fall hat SIRA vor und nach der dynamischen Wolkengenerierung direkt AIDA-Atmosphäre analysiert. Während der Expansionen wird über das PCVI das Isotopenverhältnis der Eispartikel gemessen.

In Abbildung 7.17 sind die Messdaten von SIRI und IsoPicT für zwei Expansionen dargestellt. Gewählt wurde dazu eine Messung bei einer Temperatur von 205 K und einer mittleren H_2^{16}O Konzentration von etwa 7 ppm. In dem oberen Abschnitt der Abbildung 7.17 ist der absolute Konzentrationsverlauf von H_2^{18}O für IsoPicT (in schwarz) und SIRI (in blau) dargestellt. Von links nach rechts zu sehen ist der Konzentrationsverlauf und das Isotopenverhältnis unter konstanten Bedingungen von 205 K und 300 hPa, in der Mitte folgt die Darstellung zweier Expansionen mit dem entsprechenden Druck- und Temperaturverlauf darunter, und zuletzt auf der rechten Seite wieder der Verlauf von Isotopenverhältnis und Konzentration eine halbe Stunde nach der letzten Expansion, wieder bei einer Temperatur von 205 K und einem Druck von 300 hPa.

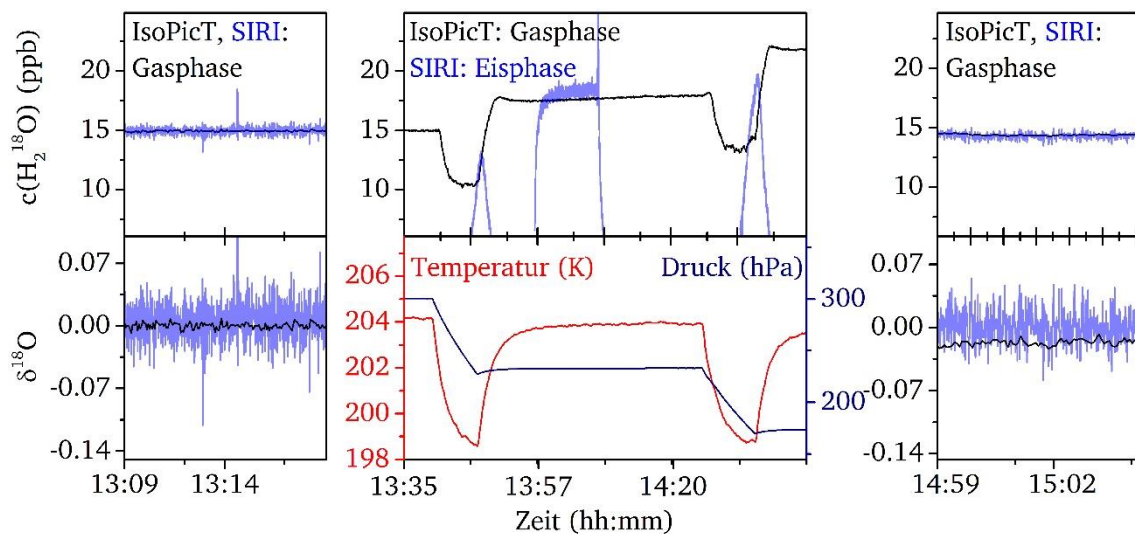


Abbildung 7.17: H_2^{18}O Konzentrationsmessungen mit SIRI und IsoPicT.

Dargestellt sind die Messungen von H_2^{18}O -Konzentrationsverläufen und den entsprechenden Isotopenverhältnis zu H_2^{16}O vor, nach und während adiabater Wolkenexperimente an AIDA. In blau dargestellt sind die Messwerte von SIRI. Den IsoPicT-Daten wurde die Farbe schwarz zugeordnet. (SIRI-Daten mit freundlicher Genehmigung von J. Landsberg)

Vor der Expansion messen beide Instrumente abgesehen von dem unterschiedlichen Messrauschen, dass bei SIRI auf Grund des schlechteren SNRs mit 0,36 ppb etwas größer ist als bei IsoPicT (0,05 ppb), den gleichen Konzentrationswert von 14,9 ppb. Das Isotopenverhältnis von SIRI beträgt vor der Messung 4,5 ‰ relativ zu VSMOW, während das Isotopenverhältnis von IsoPicT um den Offset von -82,8 ‰ korrigiert wird. Im mittleren Teil von Abbildung 7.17 sind zwei adiabatische Wolken-Experimente dargestellt. Während dieser dynamischen Wolken-Experimente erkennt man, dass die Wasserdampfkonzentration von IsoPicT durch Kondensation abnimmt und die Eiskonzentration von SIRI zunimmt. Während der isochoren Erwärmung verdampfen die Eispartikel und der Eiswasseranteil nimmt wieder ab.

Nach den beiden Experimenten wurde die Atmosphäre in AIDA von SIRI erneut beprobt und sowohl Konzentration als auch Isotopenverhältnis in der Gasphase erneut bestimmt. Bei beiden Instrumenten ist die mittlere Konzentration von 14,9 ppb auf $14,25 \pm 0,3$ ppb für SIRI beziehungsweise $14,35 \pm 0,04$ ppb für IsoPicT leicht gesunken. Dies zeigt sich auch in einem leichten Versatz des Isotopenverhältnisses auf 0,006 ‰ für SIRI (Differenz 4,5 ‰) und -16,7 ‰ für

IsoPicT (Differenz: 16,7 ‰). Damit zeigen beide Instrumente die gleiche Tendenz in der Änderung des Isotopenverhältnisses. Basierend auf den Konzentrationsinformationen können die Abweichungen in den Isotopenverhältnissen am Ende der Messung auch als Artefakte durch die Gasbeprobung erklärt werden. Eine Übereinstimmung beider Instrumente auf einer Skala von 1 ‰ bei so niedrigen Wasserkonzentrationen (15 ppb) und nach einer Serie von anspruchsvollen Experimenten ist sehr zufriedenstellend.

Damit wurde gezeigt, dass die Messungen von SIRI und IsoPicT unter konstanten Bedingungen selbst nach mehreren Expansionsexperimenten noch sehr gut übereinstimmen. Im Folgenden soll getestet werden, ob auch die relativen Änderungen in der Isotopenkonzentration von IsoPicT korrekt erfasst werden können.

7.3.3 H₂¹⁸O -Validierung mittels Peaksignal-Analyse

Um zeitliches Ansprechverhalten, dynamische Änderungen und eventuelle Offsets zwischen SIRI und IsoPicT zu untersuchen, wurde ein einfaches Delta-Signal an H₂¹⁸O in AIDA generiert, indem eine geringe Menge flüssiges H₂¹⁸O direkt in AIDA eingespritzt wurde. Das verdampfende H₂¹⁸O erzeugt in AIDA einen steilen Anstieg in der H₂¹⁸O Konzentration, während die H₂¹⁶O Konzentration dabei stabil bleibt. Verwendet wurde dazu H₂¹⁸O mit einer Reinheit von 97 ‰. Für HDO wurden diese Experimente nicht durchgeführt, da HD¹⁶O immer im Gleichgewicht mit H₂¹⁶O zu D₂O steht (siehe Kapitel 0) und damit nicht hoch-rein zu erhalten ist. Die Gleichgewichtsreaktion würde zu einem schnellen Abklingen des Maximums führen und zusätzliche Variablen und Unsicherheiten in das System einbringen.

Die Abbildung 7.18 zeigt eine Dosierung von H₂¹⁸O in AIDA bei einer Gastemperatur von 214 K und einem AIDA-Druck von 300 hPa. Im oberen Teil der Abbildung 7.18 ist der relative H₂¹⁸O Verlauf dargestellt, während der untere Teil den Verlauf der H₂¹⁶O-Konzentration darstellt. Die H₂¹⁶O-Konzentration zeigt für beide Instrumente einen konstant bleibenden Verlauf von $44,3 \pm 0,5$ ppm für SIRI (blau) bzw. $39,6 \pm 0,6$ ppm für IsoPicT (schwarz). Der Offset von 5,3 ppm der H₂¹⁶O-Konzentration wird vor der Berechnung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (vergl. Kapitel 2.2) korrigiert. Abgesehen von einem Zeitversatz von ca. 30 Sekunden, der durch den Gastransport zu SIRI durch die extraktive Leitung verursacht wird, liegt das Startlevel der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vor der H₂¹⁸O-Dosierung nun gleich auf. Mit der Korrektur von Offset und Zeitversatz erhält man in Abbildung 7.18 den oberen Verlauf. In der Anfangsphase der Dosierung ist zu erkennen, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von IsoPicT (schwarz) schneller auf die Änderungen in Isotopenverhältnis ansprechen als die Werte von SIRI (blau). Dieses Verhalten ist bei einem Vergleich eines in situ Instruments wie IsoPicT mit einem extraktiven Instrument wie SIRI zu erwarten. Die mehrere Meter lange Leitung von AIDA zu SIRI kann sehr steile Gradienten leicht verwischen. Auch das Maximum der IsoPicT-Werte von 255 ‰ bleibt unter denen von SIRI mit 281 ‰ zurück. Das könnte zum einen darin begründet sein, dass sich der Einlass für die Probenentnahmeleitung nahe der Injektionsvorrichtung in AIDA befindet und so gefrorenes H₂¹⁸O an oder in der Nähe der Gasentnahme zu einem höheren H₂¹⁸O Signal von SIRI führt. Zum anderen ergeben Instrumentenunsicherheiten (SIRI 4 ‰ und IsoPicT 4,3 ‰) und statistischen Schwankungen auf beiden Signal-Verläufen (je ca. 15 ‰) eine direkte Übereinstimmung im Rahmen dieser Unsicherheiten.

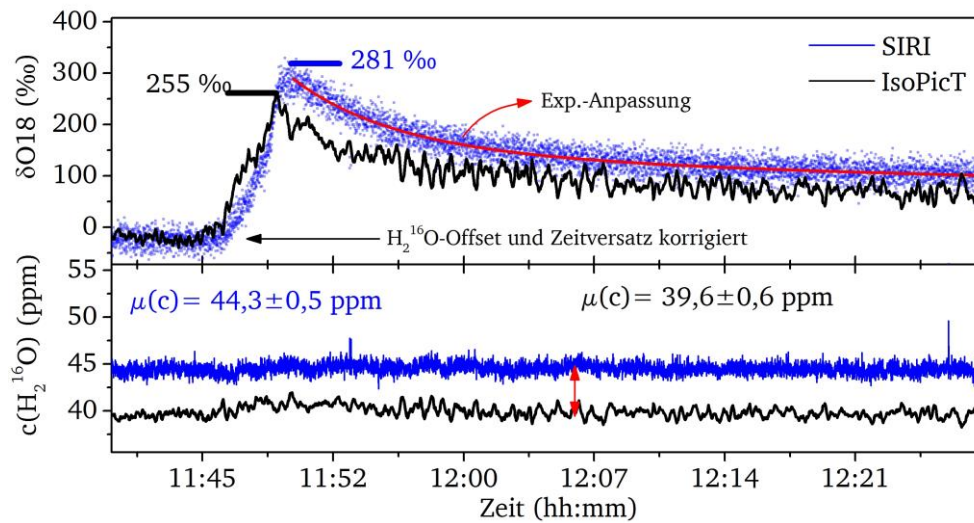


Abbildung 7.18: Peaksignalanalyse mit H_2^{18}O Dosierung in AIDA mit SIRI und IsoPicT.

Der starke Anstieg in H_2^{18}O wird durch die Einspritzung von hochreinem H_2^{18}O in die AIDA-Kammer herbeigeführt. Der Anstieg zeigt das direkte Ansprechen des in situ Instrumentes IsoPicT und, etwas ausgeschwaschen, das Signal des extraktiven SIRI-Instrumentes. Dabei wurden Offset und Zeitversatz (30 s) der Instrumente korrigiert. Nach Erreichen des Maximums um 11:30 Uhr klingt das Signal mit einer doppeltexponentiellen-Funktion ab. (SIRI-Daten mit freundlicher Genehmigung von J. Landsberg)

Nach dem Erreichen des Signalmaximums laufen beide $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in einem exponentiellen Abklingverhalten aus. Eine doppelt-exponentielle Funktion angepasst an den $\delta^{18}\text{O}$ -Verlauf beider Instrumente liefert jeweils ähnliche Zeitkonstanten. Mit der Funktion:

$$(7.1) \quad y = y_0 + a_1 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau_1}\right) + a_2 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau_2}\right)$$

Ergeben sich Abklingzeiten für die IsoPicT-Daten von $\tau_1 = 3,5$ min, $\tau_2 = 26,5$ min und für den Verlauf der SIRI Daten, ergeben sich $\tau_1 = 5,4$ min, $\tau_2 = 32,7$ min. Die kürzere der beiden Abklingzeiten (τ_1) kann der Umwälzung der AIDA-Atmosphäre durch den Mischventilator (vergl. Kapitel 3) zugeordnet werden, während die lange Abklingzeit (τ_2) als Adsorptionseffekt des H_2^{18}O an den AIDA Wänden interpretiert werden kann. Auch hier kann unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Beprobungsverfahren und der Messunsicherheiten eine Übereinstimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufe festgestellt werden.

Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Peaksignalvalidierung für H_2^{18}O .

	$c(\text{H}_2^{16}\text{O})$	$\delta_{\text{max}}^{18}\text{O}$	τ_1	τ_2
IsoPicT	$39,6 \pm 0,6$ ppm	255 ‰	3,5 min	26,5 min
SIRI	$44,3 \pm 0,5$ ppm	281 ‰	5,4 min	32,7 min

Durch Validierung der IsoPicT Messdaten mittels H_2^{18}O -Injektion in AIDA wurde gezeigt, dass man die IsoPicT-Daten sehr gut mit den SIRI-Daten vergleichen kann und die erhaltenen H_2^{18}O -Konzentrationsdaten im Rahmen der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen, der Unsicherheiten und unter Berücksichtigung von Offset-Unterschieden sehr gut übereinstimmen.

7.4 Ergebnisse der Instrumentenvalidierung

In diesem Kapitel wurde die Kalibrationsfreiheit von IsoPicT durch eine Validierung mit dem rückgeführten Transferstandard SEALDH-II und dem primärvalidierten Hygrometer HAI für H_2^{16}O Konzentrationen sowie dem kalibrierten Instrument SIRI, dessen Kalibration auf den Standard VSMOW der IAEA rückgeführt werden kann, geprüft.

Bei der Validierung der H_2^{16}O -Kanäle bei $2,6\ \mu\text{m}$ und $1,4\ \mu\text{m}$ wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Korrelation von 0,995 für $1,4\text{-}\mu\text{m}$ -Kanal und 0,95 für den $2,6\text{-}\mu\text{m}$ -Kanal mit HAI und SEALDH-II festgestellt. Begrenzt war diese Validierung durch die Auflösungsgrenzen der jeweiligen Instrumente. Dennoch liefern alle Instrumente im Rahmen ihrer Messunsicherheit identische Werte, die sich einzig um einen Offset unterscheiden. Dieser Offset lässt sich für IsoPicT auf die Unsicherheit in der Bestimmung der parasitären Absorption zurückführen.

Für die signifikant komplexere Validierung der Isotopen-Konzentrationen wurde das kalibrierte isotopenselektive Instrument SIRI herangezogen. In der ISOCLOUD Messkampagne wurde SIRI mit einem Laser ausgestattet, mit welchem es möglich war, entweder $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ oder $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ zu detektieren. Für Experimente bei 200 K AIDA Temperatur war das SNR auf dem HDO-Kanal von SIRI relativ niedrig, so dass für die Validierungen der Fokus auf H_2^{18}O -Messungen lag. Im Wesentlichen wurden dabei zwei Fälle geprüft. Erstens wurden die gemessenen Konzentrationen und Isotopenverhältnisse beider Instrumente unter konstanten Bedingungen vor und nach adiabatischen Expansionen verglichen. In diesem Zusammenhang stimmten die Konzentrationen und Isotopenverhältnisse innerhalb weniger Prozent (1,1 %) überein. Der Startwert des Isotopenverhältnisses von IsoPicT wurde dabei einmalig um einen Offset korrigiert, um der absoluten Isotopenstandardskala zu entsprechen. Im zweiten Schritt wurde durch eine gezielte H_2^{18}O -Dosierung zeitliches Ansprechverhalten und dynamische Isotopenänderung geprüft. Hier konnte ebenfalls nach einer Offsetkorrektur eine sehr gute Übereinstimmung in den Signalverläufen von IsoPicT und SIRI festgestellt werden. Lediglich der Maximalwert des Isotopenanstiegs wurde von IsoPicT um 3 % niedriger gemessen als von SIRI. An dieser Stelle wird vermutet, dass der Unterschied durch die Gasentnahme von SIRI zustande kommt. Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit IsoPicT relative Änderungen in der Isotopenkomposition der Gasphase sehr gut bestimmt werden können. Für die Bewertung auf einer absoluten Skala müsste IsoPicT dennoch kalibriert werden, da die Unsicherheiten in der parasitären Absorption das Isotopenverhältnis leicht verschieben können. Das folgende Kapitel beschreibt den Einsatz von IsoPicT an der AIDA Wolkenkammer zur Analyse von mikrophysikalischen, isotopenabhängigen Effekten in Eiswolken.

8 Nachweis von Isotopenfraktionierung in dynamischer Wolkenbildung

In diesem Kapitel laufen nun alle wichtigen Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln zusammen (Abbildung 8.1). Nur bei Berücksichtigung aller Teile dieser Arbeit lassen sich die Experimente in diesem Kapitel auswerten und interpretieren.

Der Aufbau und die Charakterisierung des in dieser Arbeit entwickelten Spektrometers, IsoPicT, wurde in den vorherigen Kapiteln beschrieben (Kapitel 4 und 6). Um die Messunsicherheiten für eine aussagekräftige Isotopenmessung zu minimieren, wurden außerdem die Linienstärken der Absorptionslinien experimentell vermessen (Kapitel 5). Zusätzlich wurde das Spektrometer umfassend in seiner Absolutgenauigkeit und den Isotopenverhältnissen validiert (Kapitel 7).

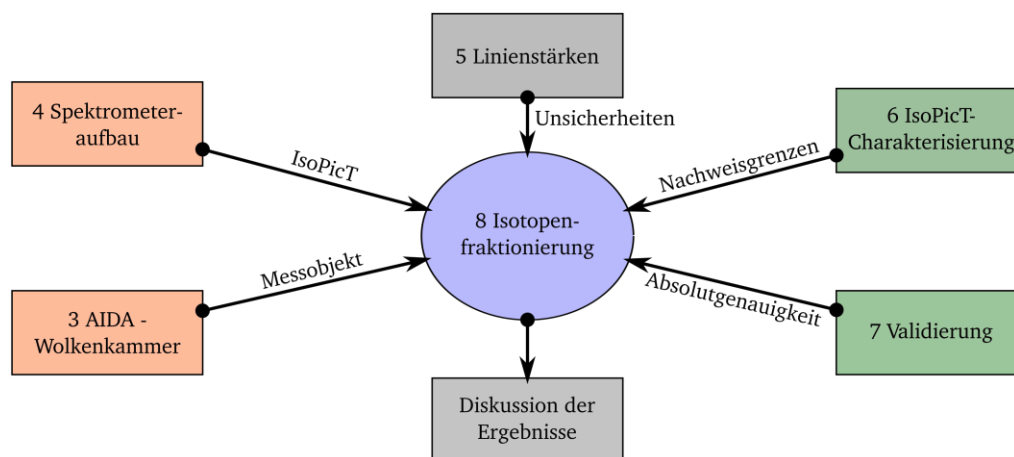


Abbildung 8.1: Überblick über die bisherigen Kapitelinhalte und deren Beitrag zu Kapitel 8.

Im Folgenden werden nun Messungen der Isotopenfraktionierung, basierend auf der in Kapitel 6 beschriebenen Auswertung, in sehr kalten (ca. 200 K) Eiswolken in der AIDA-Wolkenkammer (Kapitel 3) beschrieben. Dabei werden verschiedene Einflussfaktoren, wie Aerosole und die Wände der Wolkenkammer auf die Fraktionierung untersucht. Dazu wird zunächst die Präzision der einzelnen IsoPicT-Kanäle bestimmt und hinsichtlich der erwarteten Isotopeneffekte bewertet. Anschließend werden die Ergebnisse der Messungen an der AIDA-Wolkenkammer vorgestellt und diskutiert.

Für die Untersuchung der Isotopenfraktionierung wurden folgende Parameter untersucht:

- 1) AIDA bei konstanten Druck und Temperatur
- 2) Experimente mit eisfreien AIDA-Wänden
- 3) Experimente mit eisbedeckten AIDA-Wänden
- 4) Eiswolkenexperimente mit verschiedenen Aerosolen (SA, ATD, HNO₃)

Der erste Punkt dient der Qualitätssicherung. Damit soll festgestellt werden, dass nicht nur die Unsicherheiten ausreichend gering, sondern auch die Präzision der Messung ausreichend gut ist, um die Isotopenfraktionierung nachweisen zu können. Diese Messungen werden in Kapitel

8.1 beschrieben. Die modellbasierten Erwartungen für die Gleichgewichtsfraktionierung und die Größenordnung der kinetischen Limitierung werden darauffolgend in Kapitel 8.2 erläutert.

Der zweite Satz an Experimenten stellt einfache atmosphärische Messbedingungen dar. Das verwendete Aerosol aktiviert die Kondensation bei geringer Übersättigung und entwickelt eine Wolke bei etwa 100 % relativer Feuchte. Damit sind ideale Bedingungen für eine Isotopenaufspaltung nach dem Gleichgewichtsfraktionierungsmodell geschaffen. Der Vergleich der Messdaten mit dem Modell der Gleichgewichtsfraktionierung wird für H_2^{18}O in Kapitel 8.3 präsentiert. Dabei werden Messungen mit eisbedeckten AIDA-Wänden aus dem dritten Satz an Experimenten zum Vergleich hinzugezogen. Aus den Ergebnissen in Kapitel 8.3 lassen sich Rückschlüsse auf das Verhalten der AIDA-Wolkenkammer ziehen. Diese werden in Kapitel 8.4 diskutiert und an Hand der HDO-Fraktionierungsmessung (Kapitel 8.5) vertiefend betrachtet.

Da es sehr schwierig ist, die AIDA-Wolkenkammer bei 200 K ohne Eisschicht an den Wänden zu betreiben, soll im dritten Punkt der Einfluss eisbedeckter Wände auf die Isotopenfraktionierung geprüft werden. Zusätzlich zu eisbedeckten Wänden wird im vierten Punkt der Einfluss anderer Aerosole getestet. Hier stehen Schwefelsäure und eine Mischung aus Schwefelsäure und ATD sowie Salpetersäure zur Verfügung. Wie in Kapitel 3.3 erläutert und referenziert, führt Schwefelsäure zu einer hohen Übersättigung und ist daher gut geeignet, um kinetische Isotopeneffekte nachzuweisen. Die Diskussion der Messergebnisse zu Punkt drei und vier wird in Kapitel 8.6 zusammengefasst.

8.1 Isotopenverhältnis für konstanten Druck und Temperatur

Bevor die Isotopenfraktionierung während der dynamischen Wolkenbildung in AIDA untersucht wird, sollen vorbereitend die Unsicherheit der Isotopenverhältnismessung und die Präzision der Daten aus den AIDA-Messungen betrachtet werden. Die Frage der Richtigkeit der IsoPicT-Kanäle wurde in Kapitel 6 beantwortet. Dort wurde gezeigt, dass die Messwerte für Konzentration und $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis sehr gut mit den Messwerten der Referenzinstrumente korrelierten und sich lediglich in einem Offset von der Referenz unterscheiden.

In Kapitel 5 wurden die Unsicherheiten der von IsoPicT gemessenen Isotopenverhältnisse auf 4,3 % für $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und 5,2 % für $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ bestimmt. Im Vergleich zu der Isotopengleichgewichtsfraktionierung, die im Fall von H_2^{18}O ca. 3 % und im Falle von HDO ca. 9 % beträgt (vergl. Kapitel 2.2), zeigt sich, dass die Unsicherheit der Einzelmessung unabhängig von der Präzision schon ausreicht, um die Isotopeneffekte zu beobachten. Da die Experimente, die im Verlauf dieses Kapitels untersucht werden, alle bei Temperaturen kleiner als 205 K durchgeführt wurden, ist in Abbildung 8.2 ein Datensatz aus den Messungen an der AIDA bei dieser Temperatur (205 K) dargestellt. Anhand dieser Daten lässt sich die Präzision von IsoPicT für die folgenden Experimente berechnen. Dabei befindet sich die gemessene Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Wänden der Wolkenkammer, damit die Präzision unter statischen Bedingungen gut beurteilt werden kann. Aus den Linienflächen der Konzentrationsmessungen wurde direkt das jeweilige Isotopenverhältnis bestimmt (vergl. Kapitel 2.3). Für $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ ergibt sich ein Isotopenverhältnis $R^{18}\text{O}$ von 0,92, wobei ein Verhältnis von eins dem Referenzisotopenverhältnis von VSMOW (1/498,7) entspricht. Die berechnete Präzision, die im auch im Rahmen dieses Kapitels für $R^{18}\text{O}$ verwendet wird, beträgt 0,25 %.

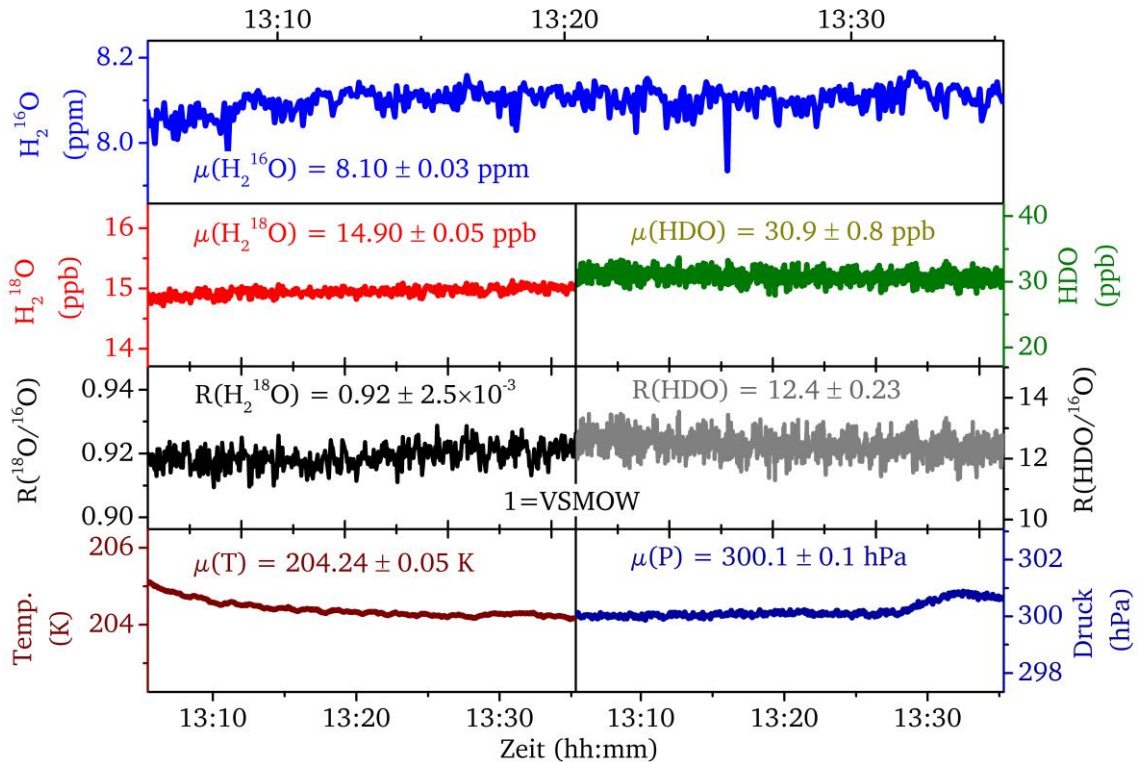


Abbildung 8.2: Zeitlicher Verlauf der IsoPicT-Daten in der AIDA.

Dargestellt ist der zeitliche Verlauf aller IsoPicT-Konzentrationskanäle, aus deren korrespondierenden Linienflächen die Verläufe der Isotopenverhältnisse berechnet werden. Die Daten dienen der Präzisionsbestimmung für die Fraktionierungsmessungen bei 205 K.

Bei den Experimenten zur Bestimmung der HDO-Fraktionierung wurde HDO, ähnlich schon wie in Kapitel 5, durch die Zugabe einer 50:50-Mischung $D_2^{16}O/H_2^{16}O$ um ca. einen Faktor 12 angereichert. Die Anreicherung im Verhältnis zu VSMOW ($R_{HDO} = 1/3218$) ist auch im gemessenen Isotopenverhältnis von $R_{HDO} = 12,4$ (grün) zu erkennen. In Abbildung 8.2 ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Isotopenverhältnisses für HDO deutlich schlechter als bei $H_2^{18}O$ (vergl. Kapitel 6), weshalb auch die Präzision deutlich geringer als bei $H_2^{18}O$ ist. Diese lässt sich aus dem Verlauf des HDO-Isotopenverhältnisses auf einen Wert von 1,8 % bestimmen und wird im weiteren Verlauf des Kapitels zum Vergleich mit der Gleichgewichtsfraktionierung herangezogen.

8.2 Isotopenfraktionierung

Im Allgemeinen ist die Isotopenfraktionierung von der Temperatur abhängig. In den Grundlagen (Kapitel 2) wurden sowohl die Temperaturabhängigkeit, als auch der Zusammenhang zu Diffusionskoeffizienten und die kinetische Limitierung durch Übersättigung erläutert.

Bisher wurde die Gleichgewichtsfraktionierung von $H_2^{18}O$ und HDO nur in sehr generischen Experimenten und bis zu Temperaturen von als 233 K bestimmt [41], [42], [188]–[193]. Im Rahmen des IsoCloud-Projektes, in dem auch diese Arbeit stattfindet, wurden erste Berechnungen zur Fraktionierung von HDO für Temperaturen kleiner 233 K durchgeführt und publiziert [194]. Allerdings sind dies die einzigen direkten Messungen der Wasserisotopenfraktionierung für diese Temperaturen. Des Weiteren gibt es für $H_2^{18}O$ zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch keine publizierten Messungen der Fraktionierung während der Wolkenbildung. Auch der Ansatz, die

Messung direkt in situ im Vorgang des Phasenübergangs an einer Anlage wie AIDA zu messen, stellt eine Neuheit dar.

8.2.1 Gleichgewichtsfraktionierung

Für den direkten Vergleich der Messergebnisse mit dem Modell wurden die Publikationen von Bigeleisen und Mayer [43], [93], Merlivat und Nief [188], sowie Majoube [42] verwendet. Dabei wird der Fraktionierungsfaktor von H_2^{18}O nach der Formel 8.1 und der Fraktionierungsfaktor von HDO nach Formel 8.2 berechnet.

$$(8.1) \quad \alpha_{GG-^{18}\text{O}} = \text{Exp}\left(\frac{11,839}{T} - 28,224 \cdot 10^{-3}\right)$$

$$(8.2) \quad \alpha_{GG-\text{HDO}} = \text{Exp}\left(\frac{16,289}{T^2} - 9,45 \cdot 10^{-2}\right)$$

Für die tatsächlich stattfindende Fraktionierung bei der Wolkenbildung spielt auch noch der Anteil der Wassermoleküle, die durch Kondensation aus der Gasphase entfernt werden eine wichtige Rolle. Dies wird durch die so genannte *Rayleigh distillation* beschrieben [38] (Formel 8.3). Wobei R_0 das Isotopenverhältnis, N_0 die Anzahl an Wassermolekülen vor der Wolkenbildung und N die aktuelle Anzahl an Wassermolekülen repräsentiert.

$$(8.3) \quad R = R_0 \cdot \left(\frac{N}{N_0}\right)^{\alpha_{GG}-1}$$

Basierend auf den Gleichung 8.1-8.3 wurde passend zu der aktuell gemessenen Gastemperatur der entsprechende Fraktionierungsfaktor α_{GG} berechnet und mit den H_2^{16}O -Gasphasenmessungen von IsoPicT auch entsprechend das Verhältnis N/N_0 . So kann zu jedem Zeitpunkt des Wolkenexperimentes die aktuelle modellbasierte Fraktionierung errechnet werden.

8.2.2 Kinetische Limitierung

Die Fraktionierung der Wasserisotope bei Wolkenbildung besitzt neben der Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Sättigung der Atmosphäre mit Wasser. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass der Nachweis von kinetischen Fraktionierungseffekten ein Hinweis auf diffusionslimitierte Wolkenbildung sein kann. Somit lassen sich mit der Messung der Isotopenfraktionierung Modelle zur Erklärung hoher Übersättigung in atmosphärischen Eiswolken bekräftigen. Grundvoraussetzung dafür ist, dass es möglich ist die kinetischen Effekte messtechnisch aufzulösen.

Die kinetische Fraktionierung der verschiedenen Wasserisotope ist immer noch Thema aktueller Forschung, obwohl das Phänomen schon seit den 70er Jahren bekannt ist [30], [33], [41], [43], [57], [188], [147]–[149], [190], [195]–[198]. Damit ist eine direkte Messung der kinetischen Fraktionierung mittels IsoPicT ein wichtiger Beitrag zur Erforschung des Phänomens übersättigter Cirruswolken.

Beschrieben werden kann die kinetische Fraktionierung über die folgende Gleichung (vergl. Kapitel 2.2):

$$(8.4) \quad \alpha_{tot} = \alpha_{GG} \cdot \alpha_{kin} \quad \text{mit}$$

$$(8.5) \quad \alpha_{kin} = \frac{rF}{\alpha_{GG} \cdot D_1/D_2 \cdot (rF - 1) + 1}$$

wobei die Gesamtfractionierung α_{tot} beschrieben wird als Produkt aus Gleichgewichtsfraktionierung α_{GG} und einem Koeffizienten für die kinetische Fraktionierung α_{kin} . Der kinetische Anteil ist abhängig von der relativen Feuchte (rF), welche ein Maß für die Sättigung der Luft ist, und den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Isotope D_1 und D_2 .

Um den Einfluss der kinetischen Fraktionierung zu veranschaulichen, ist auf Basis dieses Modells, passend zu einem Wolkenexperiment bei 204 K an der AIDA, der modellbasierte Verlauf des Isotopenverhältnisses in Abhängigkeit der relativen Feuchte berechnet worden. Als Eingangsparameter dienten dazu der Konzentrationsverlauf für $H_2^{16}O$, die Temperatur und das hier beschriebene Modell zur kinetisch limitierten Fraktionierung. Ausgehend von dem Isotopenverhältnis von VSMOW ist der Verlauf des Isotopenverhältnisses in Abbildung 8.3 mit dem Verhältnis der Diffusionskonstanten von Merlivat [41] von $D_{H_2^{18}O}/D_{H_2^{16}O} = 0,9723$ gerechnet worden. Für eine relative Feuchte von 100 % rF gilt $\alpha_{GG} = \alpha_{tot}$. Der Verlauf für 100 % rF zeigt damit auch die stärkste Fraktionierung. Höhere Werte für die relative Feuchte führen zu einer Limitierung der Gleichgewichtsfraktionierung und zu einer geringeren Gesamtfractionierung. Für eine Feuchte von 190 % rF ist diese um 0,2 % des Startwertes von $R=1$ geringer als die Gleichgewichtsfraktionierung.

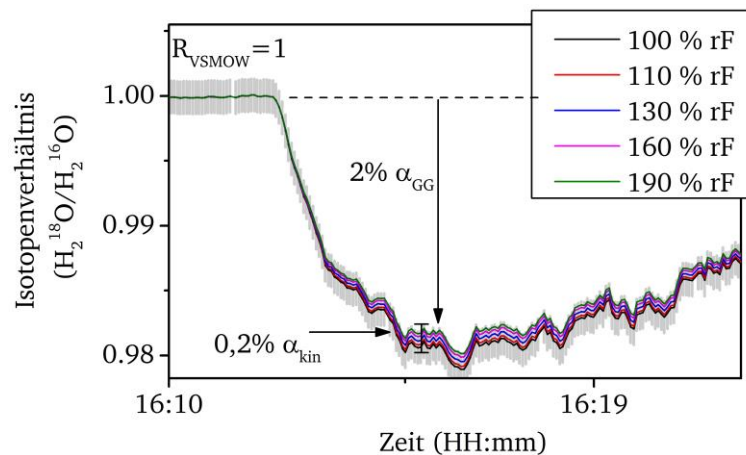


Abbildung 8.3: Berechnung der Fraktionierung von $H_2^{18}O$ in Abhängigkeit von der Sättigung.

Anhand eines realen Experimentes an der AIDA wurde der Verlauf des Isotopenverhältnisses für $H_2^{18}O$ bei verschiedenen relativen Feuchten berechnet, um den Einfluss der kinetischen Limitierung zu veranschaulichen. Das graue Band um die Berechnung für 100 % rF bezeichnet die Präzision von IsoPicT.

Vergleicht man den Effekt der kinetischen Fraktionierung dieser Berechnung (Abbildung 8.3) von 0,2 % mit den Ergebnissen, die unter Kapitel 8.1 in Abbildung 8.2 dargestellt sind, so zeigt die Messung mit einer Präzision von 0,25 %, dass es mit IsoPicT möglich ist, kinetische Effekte bei 190 % rF aufzulösen.

Für dasselbe Experiment, welches in Abbildung 8.3 dargestellt ist, wurde der kinetische Einfluss auf die HDO-Fraktionierung ebenfalls berechnet. Der kinetische Effekt reduziert die Gleichgewichtsfraktionierung um 9 % bei einer relativen Feuchte von 190 % rF und hat damit signifikanten Einfluss auf die Gesamtfraktionierung. Verglichen mit den Messungen zur Gleichgewichtsfraktionierung (Abbildung 8.7) mit einer Präzision von ca. 2,4 %, kann IsoPicT auch im Falle von HDO die kinetische Limitierung der Fraktionierung auflösen. Auch für das Isotopenverhältnis von HDO lässt sich die Präzision durch eine geeignete Filterung weiter reduzieren um die kinetischen Effekte bei 130 % rF oder 160 % rF aufzulösen.

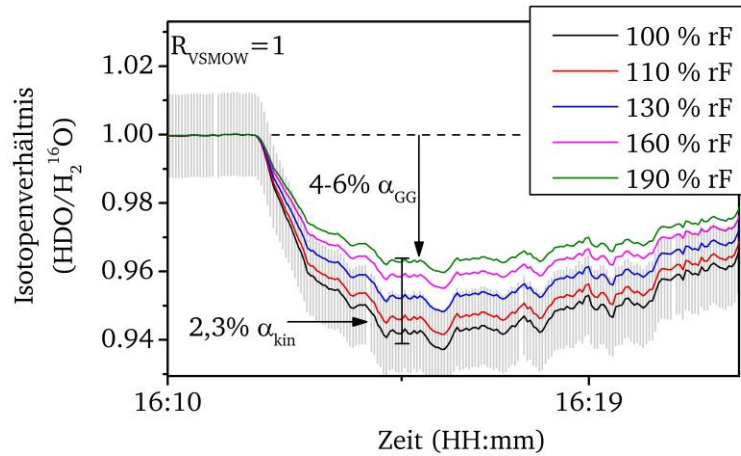


Abbildung 8.4: Veranschaulichung der kinetischen Limitierung des HDO-Isotopenverhältnisses. Berechnet wurde der Einfluss der Sättigung bei der Wolkenentstehung auf den Verlauf des HDO-Isotopenverhältnisses. Deutlich ist zu erkennen, wie kinetische Effekte die Fraktionierung limitieren. Dabei liegt der kinetische Einfluss in der Größenordnung der IsoPicT-Präzision (grau).

In AIDA werden hohe relative Feuchten über die Verwendung verschiedener Aerosole erzeugt (vergl. Kapitel 3). In den durchgeführten Experimenten konnten so maximale Sättigungen von bis zu 180 % rF erzeugt werden. Um nun eine generalisierte Aussage über den Zusammenhang zwischen relativer Feuchte während der Wolkenentstehung und der Fraktionierung herzustellen ergibt sich aus der Herleitung der *Rayleigh distillation* (vergl. Kapitel 2.2) folgende Gleichung:

$$(8.6) \quad \frac{\Delta R}{R_0} \cdot \frac{N_0}{\Delta N} = \alpha_{tot}(rH) - 1$$

Mit der maximalen Fraktionierung ΔR und ΔN der maximalen Anzahl Wassermoleküle, die aus der Gasphase entfernt werden, kann man eine direkte Beziehung zu α_{tot} herstellen, welches nach Gleichung 8.4 und 8.5 wiederum von der relativen Feuchte abhängig ist. Diese Darstellung ermöglicht es, kleine Änderungen in α_{tot} als Funktion der Übersättigung deutlich zu machen.

8.2.3 Schlussfolgerung für die Fraktionierungsmessungen

Die Präzision für HDO wurde aus einer Messreihe bei 204 K und konstanten AIDA-Umgebungsbedingungen auf 1,8 % bestimmt. Im Vergleich zu der modellbasierten Gleichgewichtsfraktionierung, die für diese Temperaturen ca. 6 % beträgt, ist die Präzision ausreichend um die Gleichgewichtsfraktionierung von HDO im Experiment nachzuweisen. Anhand des Modells für die kinetische Limitierung der Gleichgewichtsfraktionierung wurde der Einfluss der

Sättigung auf die Fraktionierung berechnet. Daraus ergibt sich für eine Wolkenbildung bei 190 % rF eine Verringerung der Gesamtfractionierung um 2 %. Damit ist mit IsoPicT nicht nur die Messung von Gleichgewichtsfraktionierung möglich, sondern auch der Nachweis von kinetischer Limitierung bei hohen Übersättigungen.

Für H_2^{18}O beträgt die berechnete Präzision 0,25 %. Damit kann man ebenfalls die erwartete Gleichgewichtsfraktionierung, die nach Modellrechnungen für 205 K etwa 2 % beträgt, auflösen. Die Berechnungen der kinetischen Limitierung für H_2^{18}O haben gezeigt, dass dieser sehr kleine Effekt bei einer Übersättigung in der Größenordnung der Präzision bei 0,2 % liegt. Das macht den Nachweis einer kinetischen Limitierung sogar bei H_2^{18}O möglich.

Für die Beobachtung der sehr kleinen Effekte durch die kinetische Limitierung wird die Auftragung der Ergebnisse nach Gleichung 8.6 verwendet. Durch diese wird ein direkter Zusammenhang zur Gesamtfractionierung hergestellt und kleine Änderungen in der Fraktionierung sichtbar. Ein kinetischer Effekt müsste durch die Sättigungsabhängigkeit von α in erster Ordnung einen linearen Zusammenhang zwischen der linken Seite der Gleichung ($\Delta R/R_0 \cdot N_0/\Delta N$) und der Sättigung während der Wolkenbildung ergeben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass IsoPicT in jeder Hinsicht die nötige Präzision aufweist, um die relativen Änderungen im Isotopenverhältnis, die sich durch die Fraktionierung in Wolken ergeben, auflösen zu können. Dabei arbeitet IsoPicT auf Basis von direkter Absorptionsspektroskopie und somit kalibrationsfrei. Die direkte Anbindung an AIDA ermöglicht zusätzlich eine unmittelbare Bestimmung des Gasphasenisotopenverhältnisses ohne das empfindliche Phasengleichgewicht zwischen Dampf und Eis zu verschieben.

8.3 H_2^{18}O -Fraktionierung

Die AIDA-Wolkenkammer bietet verschiedene Möglichkeiten, Einfluss auf die Wolkenbildung zu nehmen. Diese wurden in Kapitel 3 ausführlich diskutiert. Die Randbedingungen in AIDA wurden daher zunächst so gewählt, dass die fundamentale Gleichgewichtsfraktionierung der dominante Prozess bei der Wolkenbildung ist. Um eine kinetische Limitierung der Fraktionierung zu vermeiden, wurde daher das Aerosol ATD eingesetzt, das nur eine geringe Übersättigung ausbildet. Außerdem wurden zwei unterschiedliche Zustände der AIDA-Wände (mit und ohne Eisschicht) untersucht.

8.3.1 Fraktionierung bei eisfreien Wänden

In Abbildung 8.5 sind die Ergebnisse eines Eiswolken-Experimentes in AIDA dargestellt, welches mit dem ATD-Aerosol und eisfreien Wänden durchgeführt wurde. Aus dem Konzentrationsverlauf für H_2^{16}O und dem Temperaturverlauf kann der Verlauf der relativen Feuchte (vergl. Kapitel 3 und 7) bestimmt werden. Um das modellbasierte Isotopenverhältnis zu berechnen, muss zusätzlich das Isotopenverhältnis zu Beginn des Experimentes berücksichtigt werden (vergl. Kapitel 8.2). Das gemessene Isotopenverhältnis (in grau) wird direkt aus den gemessenen Liniensflächen abgeleitet und zusammen mit den Modellrechnungen in schwarz dargestellt. Die Graphen in der letzten Zeile zeigen den Druck und den Temperaturverlauf in AIDA.

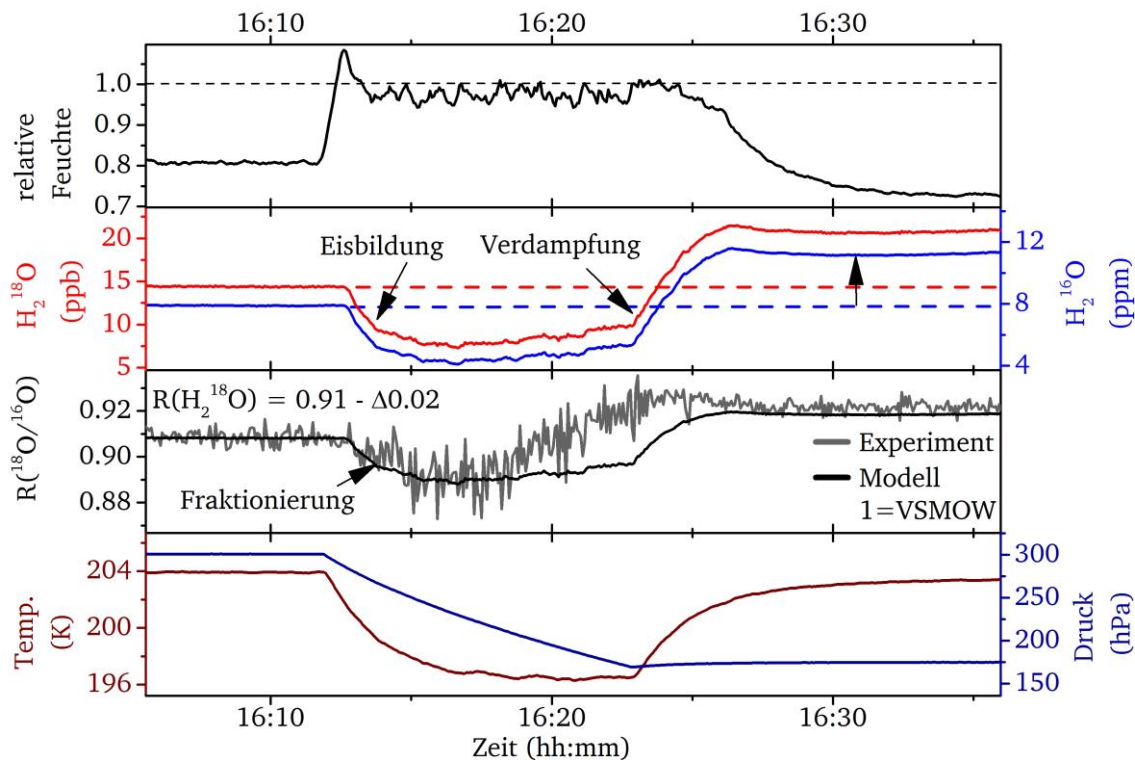


Abbildung 8.5: Eiswolkenexperiment bei 204 K mit ATD Aerosol und Gleichgewichtsfraktionierung. Dargestellt ist ein Eiswolkenexperiment in AIDA. Mit ATD als Kondensationskeim werden relative Feuchten bis 108 % rF erreicht. Der Verlauf des Isotopenverhältnisses in grau folgt der modellbasierten Vorhersage für Gleichgewichtsfraktionierung in schwarz. Am Ende der Expansion entsteht eine signifikante Abweichung der Messdaten vom Modell.

Das Experiment (Abbildung 8.5) wurde mit eisfreien AIDA-Wänden und ATD als Aerosol durchgeführt. Entsprechend zeigt der Verlauf der relativen Feuchte zu Beginn der adiabatischen Expansion eine geringe Übersättigung von 108% rF, welche nach ca. einer Minute auf 100 % relativer Feuchte abklingt. Durch die geringe Übersättigung ist der Anteil an kinetischer Fraktionierung (vergl. Kapitel 2.2) zu vernachlässigen. Auch der Vergleich mit den Modellberechnungen (in schwarz) zeigt, dass die Gleichgewichtsfraktionierung der dominierende Prozess ist. In der Phase der adiabaten Kühlung (bis ca. 16:18 Uhr) stimmen das Modell und die experimentellen Daten sehr gut über ein. Die Abweichung der beiden Verläufe beträgt in dem darauffolgenden Zeitraum (16:10 Uhr bis 16:18 Uhr) 8×10^{-4} mit einer statistischen Schwankung von 0,3 %. Erst danach beginnen die Verläufe von Modell und Messdaten voneinander abzuweichen.

Die Abweichungen können mit einem zusätzlichen Wassereintrag erklärt werden. Dieser könnte z. B. von den Wänden der AIDA stammen. Diese waren in dem Experiment zwar eisfrei, was aber angelagertes Wasser an der rauen Oberfläche der AIDA-Wände nicht ausschließt. Aufschluss über die Ursache der Abweichung kann der direkte Vergleich einer Messung unter gleichen Randbedingungen, aber mit Präparation einer Eisschicht auf den AIDA-Wänden, geben.

An dieser Stelle wird zunächst festgestellt, dass IsoPicT durch direkte Messung des Isotopenverhältnisses und unter atmosphärischen Bedingungen die H_2^{18}O -Gleichgewichtsfraktionierung bei der Bildung von Eiswolken nachgewiesen hat. Des Weiteren ist mit einer maximalen Übersättigung von 108 % rF ein Anteil kinetischer Fraktionierung vernachlässigbar.

8.3.2 Fraktionierung mit eisbedeckten Wänden

In diesem Abschnitt wird das Experiment aus Abbildung 8.5 mit eisbedeckten Wänden wiederholt. Die übrigen experimentellen Randbedingungen wurden so gewählt, dass ein direkter Vergleich mit Abbildung 8.5 möglich ist.

Abbildung 8.6 stellt die Messdaten der Isotopenfraktionierung mit eisbedeckten Wänden dar und gibt einen Überblick über die komplexen Vorgänge während der Wolkenbildung. Im oberen Teil von Abbildung 8.6 sind die Konzentrationsverläufe bezogen auf H_2^{16}O für die Aggregatzustände von Wasser und den Wandbeitrag dargestellt. Die Information über die Gasphase stammt direkt aus dem $1,4\text{-}\mu\text{m}$ -Kanal von IsoPicT, während das Gesamtwasser von dem extraktiven TDL-Spektrometer APeT gemessen wurde [62], [85]. Aus der Differenz zwischen Gesamtwasseranteil (ApeT) und dem Gasphasenanteil lässt sich direkt der Eisanteil (Abbildung 8.6, orange) berechnen. Auch der Anteil des Wassers, der von der Wand in das System eingetragen wird (Abbildung 8.6, schwarz), kann als Differenz, zwischen dem Gesamtwasser vor der Expansion und dem weiteren Gesamtwasser-Konzentrationsverlauf berechnet werden. In dieser Darstellung ist gut zu erkennen, dass Wasser in der Größenordnung der Gasphasenkonzentration von den eisbedeckten Wänden eingetragen wird.

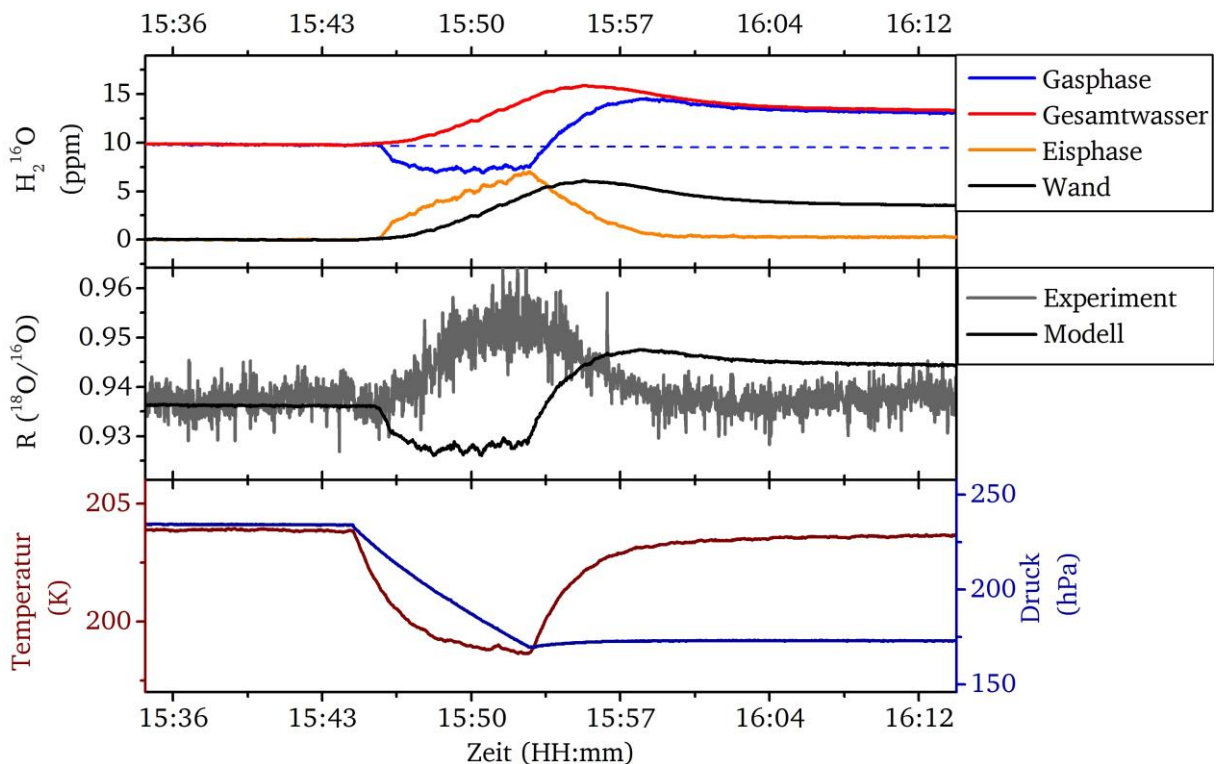


Abbildung 8.6: Rolle der AIDA-Wände bei Eiswolkenexperimenten.

Aus der Differenz der H_2^{16}O -Konzentrationen des extraktiven APeT-Instrumentes und IsoPicT lässt sich der Wasseranteil in der Gasphase und die Gesamtbilanz mit Wassereintrag von den Wänden berechnen. Der Wassereintrag aus den Wänden verschiebt das Isotopenverhältnis in rot signifikant und entgegen der Modellverhersage.

Vergleicht man den Verlauf des Isotopenverhältnisses für H_2^{18}O für die Messung aus Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6, sind die experimentellen Bedingungen beider Experimente vergleichbar. Druck, Temperatur, Aerosol, Wasserkonzentration und Isotopenverhältnis sind von ähnlicher

Größe. Der einzige Unterschied beider Experimente besteht in dem Zustand der AIDA-Wände. Dennoch ist der Verlauf des Isotopenverhältnisses beider Experimente grundlegend verschieden. In Abbildung 8.5 konnte sehr deutlich eine Gleichgewichtsfractionierung bei der Wolkenbildung nachgewiesen werden. In Abbildung 8.6 steigt das Isotopenverhältnis von H_2^{18}O im Gegensatz zu dem Gleichgewichtsfractionierungsmodell jedoch an.

Berücksichtigt man die ausführliche Validierung von IsoPicT (vergl. Kapitel 7) und die umfassenden Unsicherheitsbetrachtungen, die für IsoPicT durchgeführt wurden, so muss man annehmen, dass die Messung den Trend im Isotopenverhältnis während des Experimentes korrekt wiedergibt. Der Anstieg im Isotopenverhältnis von H_2^{18}O in Abbildung 8.6 hat also so stattgefunden und kann folglich als ein Effekt des Wandbeitrages interpretiert werden. Folgt man diesem Weg unter der Annahme, dass der Wandbeitrag für den Anstieg im Isotopenverhältnis verantwortlich ist, konsequent weiter, muss das Isotopenverhältnis des Wassers des Wandbeitrages im Verhältnis zu dem Isotopenverhältnis in der Gasphase an H_2^{18}O angereichert sein.

Die Messung der H_2^{18}O -Konzentration von IsoPicT bei eisbedeckten und eisfreien AIDA-Wänden stützen die Annahme auf eine modellabweichende Beteiligung der AIDA-Wände an den Experimenten und damit eine signifikante Beeinflussung des Isotopenverhältnisses. Der gemessene Einfluss der AIDA-Wände führt bis hin zu einer Maskierung der Fraktionierung und wird mit Messungen zur Fraktionierung von HDO im Folgenden weiter untersucht. Zusätzlich erfolgen eine Abschätzung der Wandeffekte und eine kritische Beurteilung des nötigen Isotopenverhältnisses des eingetragenen Wandwassers als Ursache der beobachteten Effekte.

8.4 Einfluss eisbedeckter Wände auf die Fraktionierung

Erste Hinweise auf die Beeinflussung der Messergebnisse wurden bei dem Nachweis der Gleichgewichtsfractionierung in Kapitel 8.3 schon aufgezeigt. In Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 ist im Verlauf der gemessenen Konzentrationen zu erkennen, dass nach dem Experiment und nach der Sublimation der Eiswolke die Wasserkonzentration größer ist als vor dem Experiment. Da die AIDA ein abgeschlossenes System ist, stellen Wasseranlagerungen an den Wänden und anderen Komponenten in AIDA die einzige plausible Quelle für zusätzliches Wasser dar.

Durch die große Oberfläche der AIDA-Wände bildet schon die Adsorption kleiner Mengen Wasser auch an eisfreien AIDA-Wänden im Vergleich zu der Wasserkonzentration in der Gasphase ein großes Reservoir. Die meisten AIDA-Experimente werden aber aus zwei Gründen mit einer dünnen Eisschicht auf den Wänden durchgeführt. Zum einen ist es sehr schwer bei 200 K die Wassermengen in AIDA so zu dosieren, dass sich kein Wasser an den Wänden ablagert. Zum anderen stellt sich durch die Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und Eis auch ein stabileres thermodynamisches Gleichgewicht ein. Bei der Experimentvorbereitung für AIDA wird mit einem Wasserdampfpartialdruck von 3 hPa (vergl. Kapitel 3) gearbeitet, der sich zum Großteil als Eis an der Wand anlagert. Dies ist im Vergleich zu dem Wasserdampfpartialdruck zum Beginn des Experimentes in Abbildung 8.6 von 3×10^{-3} hPa in der Gasphase ein sehr großes Reservoir.

Für eine Abschätzung des Isotopenverhältnisses des Wandwassers wird die gemessene Änderung des Isotopenverhältnisses mit den erwarteten Änderungen aus dem Modell verglichen. Das

Gleichgewichtsfractionierungsmodell sagt eine Reduktion im Isotopenverhältnis für das Experiment in Abbildung 8.6 von -1,1 % voraus. Da aber ein Anstieg von +1,3 % gemessen wird, muss die Differenz (2,4 %) von Wandwasser erzeugt werden. Geht man davon aus, dass für die Kondensation weiter Gleichgewichtsfractionierung stattfindet und dass die Konzentration und das Isotopenverhältnis in der Gasphase zu jedem Zeitpunkt des Experiments bekannt ist, kann aus dem gemessenen Isotopenverhältnis das Isotopenverhältnis des Wandwassers über eine Bilanzgleichung abschätzen werden.

$$(8.7) \quad \Delta R(H_2^{18}O) \cdot \Delta C = C_{Gas}R(H_2^{18}O)_{Gas} - C_{Eis}R(H_2^{18}O)_{Eis} + C_W R(H_2^{18}O)_W$$

Die Berechnung der einzelnen Beiträge ist der Tabelle 8.1 zu entnehmen.

Tabelle 8.1: Erläuterungen zu Gleichung 8.7.

Die Angabe t_0 bezieht sich auf den Startzeitpunkt des Experimentes. Zu diesem Zeitpunkt ist das System noch im thermischen Gleichgewicht.

Größe	Bedeutung	Berechnung
$\Delta R(H_2^{18}O)$	Änderung im Isotopenverhältnis	$R(H_2^{18}O, t_0) - R(H_2^{18}O, t)$ – direkt gemessen
ΔC	Änderung $H_2^{16}O$ -Konzentration	$C(t_0) - C(t)$ – direkt gemessen
C_{Gas}	$H_2^{16}O$ -Konzentration, Gasphase	Direkt gemessen
$R(H_2^{18}O)_{Gas}$	Isotopenverhältnis, Gasphase	Direkt gemessen
C_{Eis}	$H_2^{16}O$ -Konzentration, Eisphase	$C_{IsoPicT} - C_{APeT}$, beides gemessen
$R(H_2^{18}O)_{Eis}$	Isotopenverhältnis, Eisphase	Modellrechnung basierend auf $R(H_2^{18}O, t_0)$
C_W	$H_2^{16}O$ -Beitrag der Wand	$C_{APeT} - C_{IsoPicT}(t_0)$, beides gemessen
$R(H_2^{18}O)_W$	$R(H_2^{18}O)$ des Wandwassers	Folgt aus Gleichung 8.7

Unter Verwendung von Gleichung 8.7 und den Informationen aus Tabelle 8.1 kann nun auf das Isotopenverhältnis des Wandbeitrags geschlossen werden. Aus dieser Abschätzung folgt, dass das Isotopenverhältnis des Wandwassers ca. 9,2 % über dem Isotopenverhältnis der Gasphase vor dem Experiment liegen muss. Dies entspricht einem $R^{18}O$ relativ zu der Referenz VSMOW von 1,024. Wenn das Eis der AIDA-Wände mit Wasser erzeugt wurde, dessen Isotopenverhältnis etwa dem von VSMOW entspricht, erscheint diese Interpretation zum Wandeinfluss als Ursache des Effektes sehr wahrscheinlich.

8.5 HDO-Fraktionierung

Die Messungen der HDO-Fraktionierung in der AIDA-Wolkenkammer wurden bei den gleichen AIDA-Bedingungen wie die $H_2^{18}O$ -Messungen durchgeführt. Demensprechend wurden zunächst Experimente bei 205 K mit ATD als Aerosol, eisbedeckten und eisfreien Wänden durchgeführt.

8.5.1 Untersuchung der HDO-Gleichgewichtsfractionierung

Für die HDO Messungen, dargestellt in Abbildung 8.7 sind die Bedingungen ganz analog zu denen der $H_2^{18}O$ -Messungen. Auch hier wurde mit ATD als Aerosol und eisfreien Wänden gearbeitet. Zur besseren Nachweisbarkeit wurde HDO durch Zugabe einer $D_2^{16}O/H_2^{16}O$ -Lösung

(vergl. Kapitel 5) stark angereichert. Das Isotopenverhältnis in Abbildung 8.7 zeigt eine Anreicherung um einen Faktor 12,4.

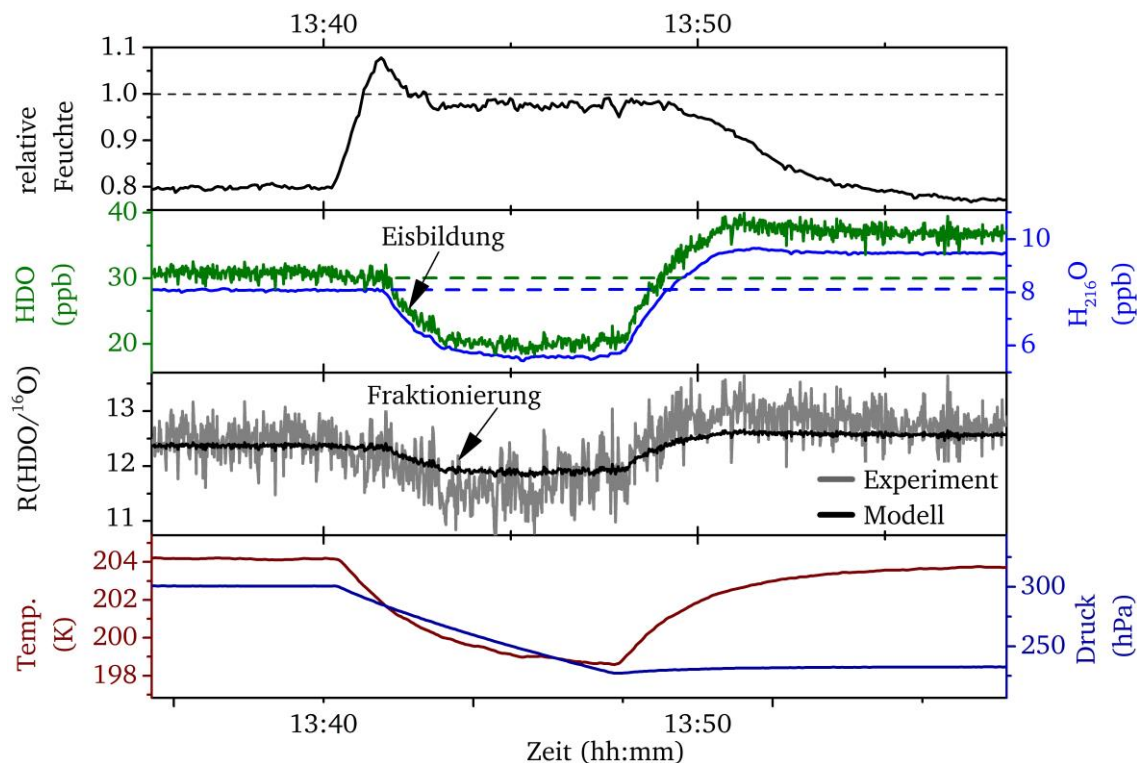


Abbildung 8.7: Messung der Gleichgewichtsfraktionierung von HDO bei 204 K mit ATD.

Die Messung des Isotopenverhältnisses von HDO zeigt gute Übereinstimmung mit dem Modell zur Gleichgewichtsfraktionierung. Durchgeführt wurde das Experiment bei 204 K. Das Aerosol ATD erzeugt eine Übersättigung von 108 % rF.

Ausgehend von konstanten AIDA-Bedingungen bei 204 K, 300 hPa und ca. 8 ppm H_2^{16}O wurde eine adiabate Expansion durchgeführt. In der Phase der Gaskühlung bildet sich zu Beginn des Experimentes eine leichte Übersättigung von etwa 108 % relativer Feuchte aus, welche mit der startenden Kondensation auf 98 % relativer Feuchte sinkt. Über diese Zeitspanne (ca. 13:41-13:43 Uhr) ist auch die Fraktionierung von HDO und H_2^{16}O im Isotopenverhältnis (grau) zu beobachten. Im Vergleich zum Modell (Abbildung 8.7, in schwarz) weist die Messung mit einer Fraktionierung von 8 % eine geringe Abweichung (2 %) auf. Die gemessene Isotopenfraktionierung zeigt damit eine signifikante Änderung durch Kondensation, mit einer leichten Tendenz zu einer stärkeren Fraktionierung als das Modell der Gleichgewichtsfraktionierung vorhersagt. Eine verstärkte Fraktionierung ist jedoch bisher nicht beobachtet worden. Effekte wie die kinetische Fraktionierung schwächen die Gleichgewichtsfraktionierung höchstens ab (vergl. Kapitel 2.2). Die Abweichung der Messung vom Modell ist jedoch so gering, dass die Gleichgewichtsfraktionierung von HDO bei dieser Messung der dominierende Prozess ist.

Wie bei den H_2^{18}O -Messungen (Kapitel 8.2) kann der Verlauf der HDO-Fraktionierung auch eine reale Änderung wiedergeben. Eine Beeinflussung des Isotopenverhältnisses durch andere Wasserquellen während der Expansion ist schon bei den H_2^{18}O -Messungen vermutet worden. Damit liegt auch bei diesen Messungen die Vermutung nahe, dass die gemessene Fraktionierung

zwar durch Gleichgewichtsfraktionierung dominiert wird, aber diese durch eine weitere Wasserisotopenquelle beeinflusst wird, die das Isotopenverhältnis in der Gasphase verändert. Im vorliegenden Fall kann ein Wassereintrag durch an den Wänden anhaftendes Wasser eine solche Quelle darstellen.

8.5.2 HDO-Fraktionierung bei eisbedeckten AIDA-Wänden

Im Falle der HDO-Experimente mit eisbedeckten Wänden lassen sich starke Abweichungen von der erwarteten Gleichgewichtsfraktionierung beobachten. In Abbildung 8.8 ist eine Messung der HDO-Fraktionierung bei Wolkenbildung bei ca. 194 K dargestellt. Der Verlauf des Isotopenverhältnisses in der Mitte (in grau) weist dabei eine deutlich größere Änderung im Isotopenverhältnis auf als das Modell für die Gleichgewichtsfraktionierung (in schwarz) vorhersagen würde. Obwohl der beobachtete Effekt invers zu dem ist, was für H_2^{18}O beobachtet wurde, bietet der Einfluss der AIDA-Wände eine plausible Erklärung.

Bei der Vorbereitung der Experimente werden zuerst die AIDA-Wände mit Eis bedeckt und im Anschluss wird die Atmosphäre mit HDO angereichert. Dies führt dazu, dass sich das Isotopenverhältnis der Eisschicht und das Isotopenverhältnis der Gasphase mindestens um den Anreicherungsfaktor unterscheiden. Im Verlauf eines Wolkenexperimentes ist das Isotopenverhältnis des Wandwassers deutlich geringer als das Gasphasenisotopenverhältnis und senkt so das Isotopenverhältnis der Gasphase zusätzlich ab. Durch die starke Anreicherung der Gasphase mit HDO ist zusätzlich davon auszugehen, dass sich das Isotopenverhältnis des Wassers an der Wand über den Verlauf von mehreren Experimenten ändert. Diesen Effekt kann man ohne eine

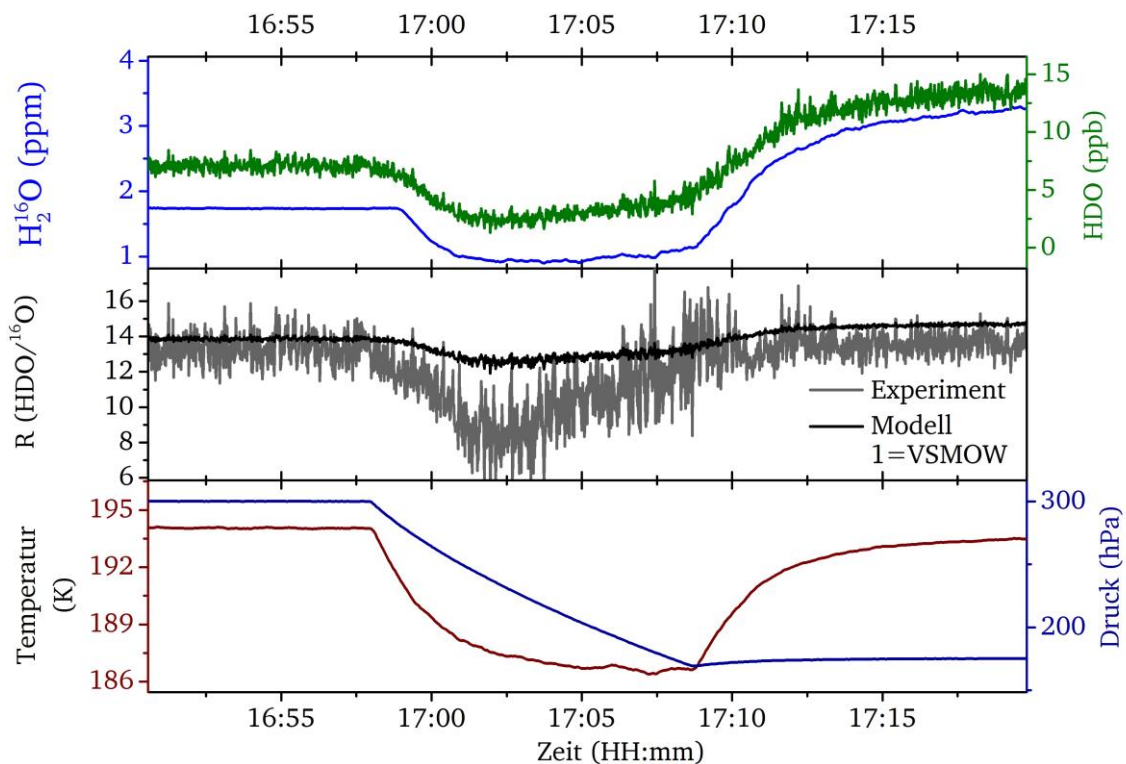


Abbildung 8.8: Verlauf des Isotopenverhältnisses bei Eiswolkenbildung mit zusätzlichem H_2O -Eintrag. Bei der Untersuchung von HDO-Fraktionierung mit stark angereicherter HDO-Atmosphäre kommt es durch einen Wassereintrag der AIDA-Wände zu einer Verschiebung des Isotopenverhältnisses und damit zu einer Maskierung der Gleichgewichtsfraktionierung.

Analyse der Eisphase an der Wand schwer abschätzen. Damit ist auch eine Kompensation des Gasphaseneffektes ohne zusätzliche Informationen kaum möglich.

Die Messungen der HDO-, aber auch der H_2^{18}O -Fraktionierung haben gezeigt, dass IsoPicT die Gleichgewichtsfraktionierung beider Isotopenspezies nachweisen kann. Mit den experimentellen Untersuchungen bei eisfreien und eisbedeckten Wänden konnte außerdem gezeigt werden, dass das Isotopenverhältnis durch die Wände der Wolkenkammer beeinflusst wird. Da der Einfluss der AIDA-Wände auf das Isotopenverhältnis in diesen Experimenten erstmalig gezeigt wurde, gibt es auch noch keine Modellierung zu diesem Phänomen. Jedoch bilden die IsoPicT-Daten eine gute Grundlage zur weiteren Untersuchung.

8.6 Aerosol Einfluss

Das Isotopenverhältnis von Wasser ist durch die Fraktionierung nicht nur ein Indikator für einen Phasenwechsel sondern reagiert auch empfindlich auf weitere Wasserquellen und die Bedingungen, unter denen die Kondensation stattfindet. So ist die kinetische Fraktionierung ein Effekt, der als Funktion der Übersättigung die Fraktionierung bei der Kondensation verringert (vergl. Kapitel 2.2). Die Einflüsse durch zusätzliche Wasserquellen in AIDA und hohe Übersättigung bei der Wolkenentstehung wurden hier untersucht.

Trägt man nun den Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung 8.6 gegen die relative Feuchte im Experiment auf, so müsste sich für H_2^{18}O ein Wert von $(\alpha-1)=3\times 10^{-2}$ ergeben, der mit zunehmender relativer Feuchte abnimmt. Diese Darstellung ist in Abbildung 8.9 aufgetragen. In Abhängigkeit von der relativen Feuchte sind die Werte für $\Delta R/R_0 \cdot N_0/\Delta N$ von H_2^{18}O für 12 Experimente bei verschiedenen Temperaturen und Aerosolen aufgetragen. Die Abbildung 8.9 weist zwei systematische Tendenzen auf.

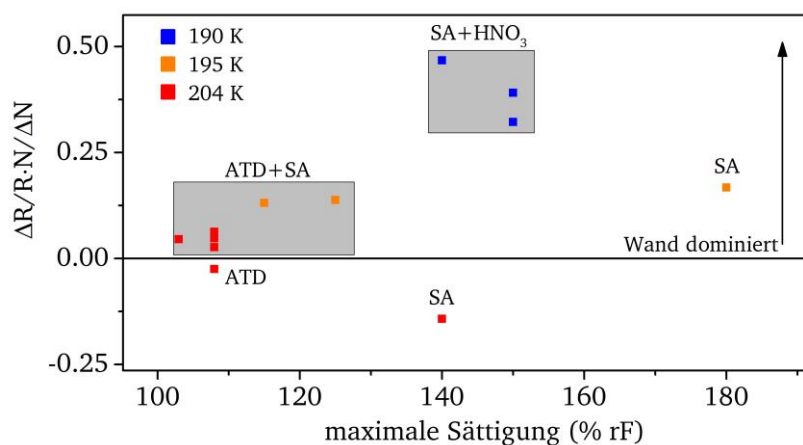


Abbildung 8.9: Systematische Untersuchung der H_2^{18}O -Fraktionierung.

Aufgetragen ist $\Delta R/R_0 \cdot N_0/\Delta N$ als Maß für die Gesamtfraktionierung für verschiedene Experimente. Jeder Punkt der Darstellung entspricht einem Experiment, bei dem Aerosolspezies, Temperatur und Sättigung variiert wurden.

Zum einen zeigt die Abbildung deutlich, dass mit sinkender Gastemperatur der Wert für $\Delta R/R_0 \cdot N_0/\Delta N$ steigt. Zum anderen liefern ähnliche Aerosolspezies ebenfalls ähnliche Werte

für $\Delta R/R_0 \cdot N_0/\Delta N$. Dennoch sind die gemessenen Werte im Mittel deutlich zu groß im Gegensatz zu den erwarteten 3×10^{-2} , die sich aus der Berechnung der Fraktionierungskoeffizienten ergeben.

Auf der Suche nach der Ursache wurden Abhängigkeiten zu Druck, Temperatur, Konzentration und der AIDA-Wand untersucht. Gegen einen Druckeffekt spricht, dass das Isotopenverhältnis in allen Messungen (vergl. Abbildungen 8.2-8.5) nicht mit dem Druck korreliert. Eine Druckkorrelation würde nach dem Ende der Experimente zum Beispiel einen bleibenden Offset erzeugen.

In Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 wurden bei gleichem Temperaturverlauf gegensätzlich verlaufende Isotopenverhältnisse gemessen. Dies schließt die Temperatur als Ursache aus, da ein systematischer Temperatureffekt das Isotopenverhältnis beider Experimente gleich stark und in gleicher Weise beeinflussen würde.

Um eine Konzentrationsabhängigkeit auszuschließen wurde IsoPicT schon in Kapitel 7 umfassend validiert. Dabei wurde IsoPicT gegen einen Transferstandard der PTB und gegen ein kalibriertes H_2^{18}O -Spektrometer validiert und zeigt dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit der jeweiligen Referenz. Folglich kann eine Konzentrationsabhängigkeit ebenfalls als Ursache ausgeschlossen werden.

Damit verbleibt als einziger und größter unbekannter Parameter der in den vorherigen Teilen des Kapitels beschriebene Einfluss der AIDA-Wände. Dieser lässt sich bei Temperaturen kleiner als 200 K nicht vermeiden, da schon die Feuchtigkeit der synthetischen Luft (5 ppm), die zum Befüllen von AIDA verwendet wird, größer ist als der Sättigungsdampfdruck der Atmosphäre (ca. 2 ppm bei 300mbar und 195 K). Wie in 8.4 schon diskutiert, lässt sich der Einfluss der Wand ohne zusätzliche Informationen nur abschätzen, da kein Modell existiert, das den Wandeinfluss zuverlässig vorhersagen kann.

Schlussendlich konnte mit IsoPicT der Einfluss eisbedeckter AIDA-Wände selbst bei niedrigen Temperaturen (190 K) nachgewiesen werden. Dies ermöglicht auf Basis der Messdaten von IsoPicT eine zukünftige Modellierung der Wandeinflüsse auf das Isotopenverhältnis.

8.7 Diskussion der Ergebnisse und Einfluss der AIDA

In diesem Kapitel wurden verschiedene Studien bezüglich der Isotopenfraktionierung mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten isotopenselektiven Spektrometers IsoPicT durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Eiswolken-Experimente bei Temperaturen unter 200 K realisiert, um ein besseres Verständnis von der isotopenabhängigen Wolkenbildung in AIDA zu erhalten. Die adiabaten Expansionen zur Eiswolkenbildung wurden durch starke Druckgradienten erzeugt. Damit ändern sich über den Verlauf eines Experimentes nicht nur der Druck, sondern auch die Temperatur, die Wasserkonzentration und das Isotopenverhältnis. Bei den Experimenten wurden systematisch die Art des Aerosols, der Zustand der AIDA-Wände (eisfrei und eisbedeckt), sowie die mittlere Gastemperatur variiert.

Die Messungen der Wasserisotopenfraktionierung mit eisbedeckten AIDA-Wänden haben gezeigt, dass die Untersuchungen der Fraktionierung in erster Ordnung durch den Einfluss der

Wände limitiert sind. Im Zustand der eisbedeckten Wände tragen diese Wasser mit einem undefinierten Isotopenverhältnis in die Gasphase ein. Als Folge des Wandeintrags wird das Isotopenverhältnis der Gasphase derart verschoben, dass selbst die relativ großen Effekte der Gleichgewichtsfraktionierung maskiert werden. Da es bisher keine Modelle gibt, die den Wandbeitrag an AIDA abbilden können, limitiert dies auch die Experimente bei 195 K und 190 K.

Jedoch konnte anhand der IsoPicT-Daten eine simultane H_2^{16}O -, HDO- und H_2^{18}O -Konzentrationsmessung durchgeführt werden. Auch die Isotopenverhältnisse $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ konnten direkt aus den IsoPicT-Messungen berechnet werden. Unter Bedingungen mit eisfreien AIDA-Wänden konnte IsoPicT außerdem die Gleichgewichtsfraktionierung beider Isotopenverhältnisse nachweisen. Die gemessene Fraktionierung stimmte dabei für beide Isotope sehr gut mit den modellbasierten Berechnungen überein. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Auflösung der Isotopenverhältnisse ausreichend gut ist, um auch kinetisch limitierte Fraktionierung zu erfassen. Die mit IsoPicT gewonnenen Ergebnisse können nun dazu verwendet werden, ein besseres Modell für die Messungen von Isotopenfraktionierung in AIDA unter Berücksichtigung des Wandeinflusses zu entwickeln. Damit steht weiteren Studien zu kinetischen Effekten in Wolken an AIDA für HDO und H_2^{18}O nichts mehr im Wege.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ein verbessertes Verständnis der mikrophysikalischen Prozesse, die zu einer hohen Übersättigung in Eiswolken führen, kann zu einer signifikanten Verbesserung der Modelle zum Strahlungshaushalt der Erde beitragen [10]–[12], [14]–[16]. Eine mögliche Ursache für die experimentell ermittelte Übersättigung in Eiswolken [22]–[25] ist das kinetische oder diffusionslimitierte Eiskristallwachstum. Die Annahme dabei ist, dass die Kondensation von Wasserdampf in die Eisphase so schnell vonstattengeht, dass um den entstehenden Eiskristall lokal eine starke Abreicherung der Atmosphäre an Wasserdampf entsteht [30]–[34]. Ein weiteres Wachsen des Eiskristalls wäre damit von der Diffusion weiterer Wassermoleküle an die Kristalloberfläche limitiert. Diese Limitierung führt dann zu einem verzögerten Wachstum und so zu einer starken Übersättigung der Wolke.

Diese diffusionslimitierten Prozesse können unter Verwendung von Isotopentracer untersucht werden. Die verschiedenen Isotope eines Moleküls haben die gleichen chemischen Eigenschaften, aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse unterscheiden sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften. Dies hat zur Folge, dass schwerere Isotope präferiert in eine Phase mit höherer Bindungsenergie wechseln [41]–[43]. Damit bestimmt die Massendifferenz zweier Molekülisotope die Größe der Aufspaltung durch Kondensation. Zusätzlich unterscheiden die unterschiedlichen Isotope sich auch in ihrer Diffusivität. Das bedeutet in dem kinetisch limitierten Bild des Eiskristalls, dass Wassermoleküle unterschiedlicher Isotope unterschiedlich schnell durch die lokale Abreicherung bis zu dem Eiskristall diffundieren. Als Folge kann man durch die Messung des Wasserisotopenverhältnisses in der Gasphase eine mögliche kinetische Limitierung des Kristallwachstums nachweisen. Dabei ist die grundsätzliche Präferenz schwerer Isotope zur Kondensation von der Temperatur abhängig und die Größe der kinetischen Limitierung von der Sättigung der Gasphase.

Für den Nachweis der kinetischen Limitierung wurden die Wasserisotope H_2^{18}O und HDO als Tracer gewählt. H_2^{18}O hat mit einem Verhältnis von 1:500 gegenüber dem H_2^{16}O das größte Vorkommen der seltenen Isotope, während HDO die größte isotopische Aufspaltung zeigt.

Für eine systematische Untersuchung der isotopenabhängigen Wolkenbildung müssen die Umgebungsbedingungen reproduzierbar und gezielt manipulierbar sein. Dies ist in *der Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere* – Wolkenkammer (AIDA) des *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT) möglich [44]. In AIDA können alle relevanten atmosphärischen Umgebungsbedingungen erzeugt werden. Durch Zugabe verschiedener Aerosole als Kondensationskeime lässt sich sogar die (Über-)Sättigung der künstlich erzeugten Wolken einstellen [45]–[49].

Jedoch ist die Messung isotopenaufgelöster Wasserkonzentrationen bei Eiswolkenbedingungen von ca. 200 K instrumentell sehr herausfordernd. Im Vergleich mit anderen in der Isotopenanalyse üblichen Messtechniken hat sich die absorptionsspektroskopische Isotopenanalyse, insbesondere für die Detektion kleiner Moleküle und den Einsatz außerhalb normaler Laborumgebung durchgesetzt. Unter den vielen absorptionsspektroskopischen Messmethoden eignet sich die direkte Absorptionsspektroskopie sehr gut für die reine Gasphasenanalytik von Wasser, da sie in situ eingesetzt werden kann und damit die Nachteile der extraktiven Messmethoden, z. B.

Glättung von steilen Gradienten oder der Störung des Phasengleichgewichtes zwischen Dampf und Eis, nicht besitzt [57], [58].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein Spektrometer für die isotopenaufgelöste Gasphasenanalytik in Wolken zu entwickeln. Das neue Spektrometer sollte auf dem Verfahren der direkten Absorptionsspektroskopie mittels abstimmbarer Diodenlaser (TDLAS) basieren und eine Untersuchung der kinetisch limitierten Wolkenbildung ermöglichen. Da die Untersuchungen zur Wolkenbildung exklusiv an der AIDA-Wolkenkammer in Karlsruhe stattfinden sollten, wurde neben der Anbindung an eine Labormesszelle auch eine optische Schnittstelle speziell für Anbindung an die AIDA-Wolkenkammer entwickelt. Dies setzte einen modularen Aufbau des Spektrometers voraus. Das Ziel, Gasphasenkonzentration von Wasser bei troposphärischen Umgebungsbedingungen von 200 K und maximal 300 hPa zu messen, definiert eine geforderte Auflösung des Spektrometers von mindestens 0,5 ppm Gesamtwasser. Für die Isotopenauflösung sollte das Spektrometer in der Lage sein, die Fraktionierung zwischen H_2^{18}O und H_2^{16}O von etwa 3 % beziehungsweise zwischen HDO und H_2^{16}O von etwa 9 % nachzuweisen. Zusätzlich ist für die Untersuchung der dynamischen Wolkenprozesse eine zeitliche Auflösung von 1 s gefordert.

Dazu wurden in dieser Arbeit vier Absorptionslinien selektiert, die für eine Anwendung in sehr kalten Eiswolken geeignet sind. Die Selektion der Absorptionslinien hat gezeigt, dass es für ein ausreichend großes Absorptionssignal durch die seltenen Isotope Absorptionslinien aus dem starken 2,6- μm -Band von Wasser zu wählen sind. Da es für die Bestimmung der seltenen Isotope nur wenige Instrumente gibt, die eine In-situ-Validierung ermöglichen, wurde zusätzlich zu den H_2^{18}O - und HDO-Linien auch eine H_2^{16}O -Linie im 2,6- μm -Band selektiert. Durch die Temperaturabhängigkeit der Linienstärke genügt es bei der Isotopenverhältnismessung nicht den Verlauf der Linienstärke für jede Linie isoliert zu betrachten, es muss auch berücksichtigt werden, wie sich die temperaturabhängigen Linienstärken der Linien zueinander verhalten. Dabei wurde eine optimale Paarung in Bezug auf absolute Linienstärke und Temperaturverlauf für $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und HDO/ H_2^{16}O gefunden. Für die Isotopenverhältnismessungen erwies sich eine H_2^{16}O -Linie in 1,4- μm -Band des Absorptionsspektrums von Wasser als ideal.

Da die Absorptionslinien für H_2^{18}O und HDO spektral nahe beieinanderliegen ($\Delta\nu=0,6\text{ cm}^{-1}$), können diese mit dem Stromtuning eines Lasers erfasst werden, während die H_2^{16}O -Linie bei 1,4 μm über einen zweiten Laser detektiert werden kann. Um eine quasisimultane Messung aller drei Isotopenspezies H_2^{18}O , HDO (beide bei 2,6 μm) und H_2^{16}O (bei 1,4 μm) zu gewährleisten, wurde ein schnelles zeitliches Multiplexing der beiden Laser verwendet. Die schnelle Repetitionsrate des Modulationsschemas von 1 kHz gewährleistet zum einen, dass trotz einer Mittelung der Rohspektren die geforderte Zeitauflösung von einer Sekunde erreicht werden kann. Darüber hinaus ist die Modulation schneller als die dynamischen Prozesse bei der Wolkenbildung und so in der Lage, diese über die Dauer der Lasermodulation einzufrieren.

In der Berechnung des Unsicherheitsbudgets des neuen Spektrometers dominieren die Unsicherheiten der Linienstärken der Isotopenlinien von bis zu 10 % die Gesamtunsicherheit des Spektrometers. Für aussagekräftige Isotopenverhältnismessungen ist jedoch wichtig, die Unsicherheiten so weit zu reduzieren, dass sie in der Größenordnung der Effekte liegen, die beobachtet werden sollen. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Messzelle zur direkten Bestimmung der Isotopenlinienstärken aufgebaut und entsprechende Messungen durchgeführt.

Dabei konnten die Linienstärken in der HITRAN-2012-Datenbank im Rahmen der Messunsicherheiten bestätigt und die Unsicherheiten der Linienstärken auf 1,5 % für H_2^{18}O und 3,2 % für HDO reduziert werden.

Zusammen mit dem zeitlichen Multiplexing wurde eine Strahlüberlagerung beider Laser realisiert. Mit dieser können beide Laser auf demselben optischen Pfad über eine optische Schnittstelle in die AIDA-Wolkenkammer gekoppelt werden. Bei der Messung sehr niedriger Wasserdampfkonzentrationen muss vermieden werden, dass der Laserstrahl auf Teilstrecken zwischen Laser und Detektor der Umgebungsluft ausgesetzt ist, da die Wasserabsorption auf diesen Teilstrecken die eigentliche Zielabsorption sonst maskieren kann. Um dies zu vermeiden, wurden alle Teilstrecken außerhalb der AIDA mit Stickstoff der Güteklasse 5.0 gespült.

Für das Spektrometer ergeben sich damit Konzentrationsunsicherheiten von 2,1 % für H_2^{18}O , 3,52 % für HDO und 3,8 % für H_2^{16}O . Die Unsicherheiten für die Isotopenverhältnisse berechnen sich damit zu 4,3 % für $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und für das Verhältnis HDO/ H_2^{16}O zu 5,2 %. Damit sind die Gesamtunsicherheiten klein genug, um aussagekräftige Messungen der Isotopenfraktionierung von 3 % für H_2^{18}O (bzw. 9 % für HDO) durchführen zu können.

Für den Einsatz an der AIDA-Wolkenkammer konnte über eine systemimmanente Multipass-White-Zelle eine Absorptionslänge von 227 m eingestellt werden. Bei der Auswertung zu diesen Messungen ermöglichte die Nutzung des zeitlichen Multiplexings eine detaillierte Korrektur des $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{HDO}$ -Spektrums auf Querabsorption durch H_2^{16}O . So konnte aus den Informationen des $1,4\text{-}\mu\text{m-H}_2^{16}\text{O}$ -Kanals der gesamte H_2^{16}O -Untergrund in dem Spektrum der seltenen Isotope passend für jedes Rohspektrum korrigiert werden. Damit konnte das Spektrometer mit dem Akronym IsoPicT (*isotope-selective PTB in cloud TDL*) eine Konzentrationsauflösung von 2,6 ppb für H_2^{16}O , 12 ppt für H_2^{18}O und 1,4 ppb für HDO bei einer Zeitauflösung von 1 Hz erreichen. Folglich erfüllt das Spektrometer die Grundanforderungen, um bei 200 K in situ den Verlauf der Eiswolkenbildung isotonenabhängig aufzulösen.

Die umfassende Validierung eines Spektrometers ist ein wichtiger Schritt in Richtung Einsatzfähigkeit des Instrumentes. Eine Validierung kann systematische Fehler aufzeigen und dient durch Vergleich mit einem höherwertigen Standard der Verifizierung der erhaltenen Messdaten. Für die Validierung der H_2^{16}O -Konzentrationswerte von IsoPicT wurden zum Vergleich das an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) validierte Instrument HAI und das am Wasser-Primärnormal der PTB validierte Instrument SEALDH-II verwendet. Mit der Validierung konnte gezeigt werden, dass die IsoPicT-Konzentrationsdaten sehr gut mit den Referenzinstrumenten übereinstimmen, lediglich ein Offset zwischen 30 und 294 ppb konnte zwischen den Instrumenten festgestellt werden. Die Korrelation der Messwerte wurde für alle Kanäle auf einen Wert nahe eins bestimmt.

Zusätzlich zu der Validierung gegen SEALDH-II und HAI wurden H_2^{16}O -Konzentrationswerte von IsoPicT auch noch gegen den Sättigungsdampfdruck in AIDA validiert. Dazu wurde die AIDA-Atmosphäre mit Wasser gesättigt und aus den Konzentrationswerten von IsoPicT der Partialdruck an Wasser in der AIDA bestimmt. In einer gesättigten Atmosphäre muss dann der gemessene Partialdruck dem Sättigungsdampfdruck entsprechen. Der Vergleich ergab eine Abweichung vom Sättigungsdampfdruck für den H_2^{16}O -Kanal bei $1,4\text{ }\mu\text{m}$ von 0,7 % und für den $2,6\text{-}\mu\text{m-H}_2^{16}\text{O}$ Kanal eine Abweichung von maximal 3 %.

Die Validierung der H_2^{18}O -Konzentrationswerte und Isotopenverhältnisse wurde mit dem kalibrierten Referenzinstrument SIRI der Universität in Grenoble durchgeführt. Bei einer mittleren H_2^{18}O -Konzentration von 14 ppb stimmten die Werte beider Instrumente sowohl vor also auch nach einer Serie von Wolken-Experimenten an der AIDA-Wolkenkammer bis auf 1 % überein. Auch bei Experimenten zum zeitlichen Ansprechverhalten auf Einspritzung von reinem H_2^{18}O (97 %) zeigten beide Instrumente eine sehr gute Übereinstimmung von Verlauf und Wiedergabe der Maximalwerte.

Durch die erfolgreiche Validierung und die Reduzierung der Unsicherheiten konnte IsoPicT an der AIDA-Wolkenkammer zur Analyse des Isotopenverhältnisses während der Wolkenbildung eingesetzt werden. Dabei wurde eine Reihe von Experimenten unter verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Variiert wurde dabei die mittlere AIDA-Temperatur von 200 K bis 185 K und in den adiabaten Experimenten der Druck von 300-150 hPa. Außerdem wurden Experimente mit verschiedenen Aerosolen und eisfreien bzw. eisbedeckten AIDA-Wänden realisiert. An den Experimenten mit eisfreien AIDA-Wänden konnten die Fraktionierung von H_2^{18}O und HDO nachgewiesen werden. Die gemessene Fraktionierung wies eine hervorragende Übereinstimmung mit den Modellen zur Gleichgewichtsfraktionierung auf. Anhand der Ergebnisse konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Präzision des Spektrometers ausreichend ist, um eine kinetische Limitierung von 0,2 % des H_2^{18}O -Isotopenverhältnisses der Wolkenbildung nachzuweisen.

In den Experimenten mit eisbedeckten AIDA-Wänden konnte gezeigt werden, dass diese das Isotopenverhältnis in AIDA während der Expansion signifikant beeinflussen. Die Messungen von IsoPicT zeigen den Wandeinfluss ab Temperaturen von 200 K bis hin zu den niedrigsten AIDA-Temperaturen von 185 K, auch bei hoher Übersättigung der Atmosphäre. Durch die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von H_2^{18}O und HDO konnte gezeigt werden, dass der Wandbeitrag in den Experimenten nicht zu vernachlässigen ist und verdeutlichen den Bedarf an detaillierten Fraktionierungsmodellen für den Einfluss der AIDA-Wände. Die gewonnenen Messdaten bilden für die zukünftige Entwicklung besserer Modelle der Vorgänge in AIDA eine sehr gute Grundlage.

Zusammenfassend wurden die Idee der Realisierung eines isotopenaufgelösten Spektrometers zur Analyse von Isotopenfraktionierung bis zu Temperaturen von 185 K erfolgreich umgesetzt. Damit wurde eine wichtige Voraussetzung geschaffen, um zukünftig die Bildung von Eiswolken in der Troposphäre vertiefend zu verstehen. Die Vorteile des entwickelten Spektrometers sind dabei die direkte quasisimultane Messung von drei unabhängigen Wasserisotopenspezies (H_2^{16}O , H_2^{18}O und HDO) sowie die hohe zeitliche Auflösung von 1 s, gerade im Vergleich mit den in der Isotopenanalyse üblichen IRMS-Instrumenten, deren Zeitauflösung im Minutenbereich liegt. Die Präzision ist dabei gut genug, um kinetische Effekte direkt während der Entstehung von Wolken auflösen zu können.



Literaturverzeichnis

- [1] F. Oldfield and W. Steffen, "Anthropogenic climate change and the nature of Earth System science," *Anthr. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 70–75, 2014.
- [2] R. K. Pachauri and L. a. Meyer, *Climate Change 2014 Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014.
- [3] M. B. Sylla, N. Elguindi, F. Giorgi, and D. Wisser, "Projected robust shift of climate zones over West Africa in response to anthropogenic climate change for the late 21st century," *Clim. Change*, 2015.
- [4] K. B. Tokarska and K. Zickfeld, "The effectiveness of net negative carbon dioxide emissions in reversing anthropogenic climate change," *Environ. Res. Lett.*, vol. 10, no. 9, p. 094013, Sep. 2015.
- [5] E. Jansen, J. Overpeck, K. R. Briffa, J.-C. Duplessy, F. Joos, V. Masson-Delmotte, D. Olago, B. Otto-Bliesner, W. R. Peltier, S. Rahmstorf, R. Ramesh, D. Raynaud, D. Rind, O. Solomina, R. Villalba, and D. Zhang, "Paleoclimate," *Clim. Chang. 2007 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fourth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, pp. 433–497, 2007.
- [6] R. Randall, D. Wood, "Climate models and their evaluation," *Clim. Chang. 2007 Physical Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fourth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.*, 2007.
- [7] S. Newman, X. Xu, H. P. Affek, E. Stolper, and S. Epstein, "Changes in mixing ratio and isotopic composition of CO₂ in urban air from the Los Angeles basin, California, between 1972 and 2003," *J. Geophys. Res.*, vol. 113, no. D23, p. D23304, Dec. 2008.
- [8] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. van Dorland, "changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing," in *Climate Change 2007 The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2007, pp. 131–220.
- [9] W. Willems, "Wie eine Katastrophe verhindert wurde," *deutsche Presse Agentur*, p. 2, 16-Sep-2015.
- [10] S. Solomon, K. H. Rosenlof, R. W. Portmann, J. S. Daniel, S. M. Davis, T. J. Sanford, and G.-K. Plattner, "Contributions of Stratospheric Water Vapor to Decadal Changes in the Rate of Global Warming," *Science (80-.)*, vol. 327, no. 5970, pp. 1219–1223, 2010.
- [11] K. E. Trenberth, J. T. Fasullo, and J. Kiehl, "Earth's Global Energy Budget," *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 90, no. 3, pp. 311–323, Mar. 2009.
- [12] C. Rosenzweig, D. Karoly, M. Vicarelli, P. Neofotis, Q. Wu, G. Casassa, A. Menzel, T. L. Root, N. Estrella, B. Seguin, P. Tryjanowski, C. Liu, S. Rawlins, and A. Imeson,

- “Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change.,” *Nature*, vol. 453, no. 7193, pp. 353–7, 2008.
- [13] D. E. Waliser, J. L. F. Li, C. P. Woods, R. T. Austin, J. Bacmeister, J. Chern, A. Del Genio, J. H. Jiang, Z. Kuang, H. Meng, P. Minnis, S. Platnick, W. B. Rossow, G. L. Stephens, S. Sun-Mack, W. K. Tao, A. M. Tompkins, D. G. Vane, C. Walker, and D. Wu, “Cloud ice: A climate model challenge with signs and expectations of progress,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 114, no. 8, pp. 1–27, 2009.
- [14] V. Ramaswamy and A. Detwiler, “Interdependence of radiation and microphysics in cirrus clouds,” *J. Atmos. Sci.*, vol. 43, no. 21, pp. 2289–2301, 1986.
- [15] H. R. Pruppacher and J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, vol. 18. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.
- [16] Ipc, “Climate change 2007: the physical science basis,” *Intergov. Panel Clim. Chang.*, vol. 446, no. 7137, pp. 727–8, 2007.
- [17] S. C. Wofsy, X. Zhang, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, and K. B. Averyt, “Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry,” *Carbon N. Y.*, vol. 21, no. 7, pp. 499–587, 2007.
- [18] N. L. Bindoff, J. Willebrand, V. Artale, a Cazenave, J. M. Gregory, S. Gulev, K. Hanawa, C. Le Quere, S. Levitus, Y. Nojiri, C. K. Shum, L. D. Talley, and a S. Unnikrishnan, “Observations: oceanic climate change and sea level,” *Changes*, vol. AR4, no. 6, pp. 385–432, 2007.
- [19] J. Meyer, C. Rolf, C. Schiller, S. Rohs, N. Spelten, A. Afchine, M. Zöger, N. Sitnikov, T. D. Thornberry, a. W. Rollins, Z. Bozóki, D. Tátrai, V. Ebert, B. Kühnreich, P. Mackrodt, O. Möhler, H. Saathoff, K. H. Rosenlof, and M. Krämer, “Two decades of water vapor measurements with the FISH fluorescence hygrometer: a review,” *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 15, no. 5, pp. 7735–7782, Mar. 2015.
- [20] B. Buchholz, B. Kühnreich, H. G. J. Smit, and V. Ebert, “Validation of an extractive, airborne, compact TDL spectrometer for atmospheric humidity sensing by blind intercomparison,” *Appl. Phys. B*, vol. 110, no. 2, pp. 249–262, Sep. 2012.
- [21] M. a. Zondlo, M. E. Paige, S. M. Massick, and J. a. Silver, “Vertical cavity laser hygrometer for the National Science Foundation Gulfstream-V aircraft,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 115, no. 20, pp. 1–14, 2010.
- [22] E. J. Jensen, J. B. Smith, L. Pfister, J. V. Pittman, E. M. Weinstock, D. S. Sayres, R. L. Herman, R. F. Troy, K. Rosenlof, T. L. Thompson, a. M. Fridlind, P. K. Hudson, D. J. Cziczo, a. J. Heymsfield, C. Schmitt, and J. C. Wilson, “Ice supersaturations exceeding 100% at the cold tropical tropopause: implications for cirrus formation and dehydration,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 5, no. 3, pp. 851–862, Mar. 2005.
- [23] E. J. Jensen, O. B. Toon, S. a. Vay, J. Ovarlez, R. May, T. P. Bui, C. H. Twohy, B. W. Gandrud, R. F. Pueschel, and U. Schumann, “Prevalence of ice-supersaturated regions in the upper troposphere: Implications for optically thin ice cloud formation,” *J. Geophys. Res.*, vol. 106, no. D15, pp. 17253–17266, 2001.

-
- [24] K. Grerens, U. Schumann, M. Helten, H. Smit, and P.-H. Wang, “ice-supersaturated regions and subvisible cirrus in the northern midlatitude upper troposphere,” *J. Geophys. Res.*, vol. 105, pp. 22743–22753, 2000.
- [25] M. Krämer, C. Schiller, a. Afchine, R. Bauer, I. Gensch, a. Mangold, S. Schlicht, N. Spelten, N. Sitnikov, S. Borrmann, M. de Reus, and P. Spichtinger, “Ice supersaturations and cirrus cloud crystal numbers,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 3505–3522, Jun. 2009.
- [26] F. Franks, “Nucleation of ice and its management in ecosystems.,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 361, no. 1804, pp. 557–74; discussion 574, Mar. 2003.
- [27] S. Fueglistaler and M. B. Baker, “A modelling study of the impact of cirrus clouds on the moisture budget of the upper troposphere,” *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 5, no. 5, pp. 9769–9799, Oct. 2005.
- [28] F. Fusina, P. Spichtinger, and U. Lohmann, “Impact of ice supersaturated regions and thin cirrus on radiation in the midlatitudes,” *J. Geophys. Res.*, vol. 112, no. D24, p. D24S14, Dec. 2007.
- [29] U. Burkhardt, B. Kärcher, and U. Schumann, “Global Modeling of the Contrail and Contrail Cirrus Climate Impact,” *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 479–484, Apr. 2010.
- [30] R. D. Deshpande, a. S. Maurya, B. Kumar, a. Sarkar, and S. K. Gupta, “Kinetic fractionation of water isotopes during liquid condensation under super-saturated condition,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 100, pp. 60–72, Jan. 2013.
- [31] D. S. Sayres, L. Pfister, T. F. Hanisco, E. J. Moyer, J. B. Smith, J. M. St. Clair, a. S. O’Brien, M. F. Witinski, M. Legg, and J. G. Anderson, “Influence of convection on the water isotopic composition of the tropical tropopause layer and tropical stratosphere,” *J. Geophys. Res.*, vol. 115, p. D00J20, Sep. 2010.
- [32] A. Gettelman, “Simulations of water isotope abundances in the upper troposphere and lower stratosphere and implications for stratosphere troposphere exchange,” *J. Geophys. Res.*, vol. 110, no. D17, p. D17301, 2005.
- [33] K. Scott, X. Lu, C. Cavanaugh, and J. Liu, “Optimal methods for estimating kinetic isotope effects from different forms of the Rayleigh distillation equation,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004.
- [34] D. W. Keith and A. Air, “Stratosphere-troposphere exchange : Inferences from the isotopic composition of water vapor moisture enters the stratosphere as vapor during Analysis,” *J. Geophys. Res.*, vol. 105, no. D12, pp. 167–173, 2000.
- [35] G. M. MacDonald, R. P. Beukens, and W. E. Kieser, “Radiocarbon Dating of Limnic Sediments: A Comparative Analysis and Discussion,” *Ecology*, vol. 72, no. 3, p. 1150, Jun. 1991.
- [36] R. E. Taylor, “Radiocarbon Dating,” in *Chronometric Dating in Archaeology*, R. E. Taylor and M. J. Aitken, Eds. Boston, MA: Springer US, 1997, pp. 65–96.

-
- [37] I. Galli, S. Bartalini, S. Borri, P. Cancio, D. Mazzotti, P. De Natale, and G. Giusfredi, "Molecular gas sensing below parts per trillion: Radiocarbon-dioxide optical detection," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 27, pp. 1–4, 2011.
- [38] J. R. Gat, "OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN THE HYDROLOGIC CYCLE," *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 225–262, May 1996.
- [39] A. Angert, T. Weiner, S. Mazeh, F. Tamburini, E. Frossard, S. M. Bernasconi, and M. Sternberg, "Seasonal variability of soil phosphate stable oxygen isotopes in rainfall manipulation experiments," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, no. 15, pp. 4216–4227, Aug. 2011.
- [40] G. D. Farquhar, L. a Cernusak, and B. Barnes, "Heavy water fractionation during transpiration.," *Plant Physiol.*, vol. 143, no. 1, pp. 11–8, Jan. 2007.
- [41] L. Merlivat, "Molecular diffusivities of H₂¹⁶O, HD¹⁶O, and H₂¹⁸O in gases," *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 6, p. 2864, 1978.
- [42] M. Majoube, "Fractionation Factor of ¹⁸O between Water Vapour and Ice," *Nature*, vol. 226, p. 1242, 1970.
- [43] J. Bigeleisen and M. G. Mayer, "Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 5, p. 261, 1947.
- [44] H. Bunz, O. Möhler, and K. Naumann, "The novel aerosol chamber facility AIDA: status and first results," ... *Symp. ...*, 1996.
- [45] R. Wagner, H. Bunz, C. Linke, O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, M. Schnaiter, and U. Schurath, "Chamber Simulations of Cloud Chemistry: The AIDA Chamber," in *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*, 62nd ed., I. Barnes and K. J. Rudzinski, Eds. Springer Netherlands, 2006, pp. 67–82.
- [46] J. Skrotzki, P. Connolly, M. Schnaiter, H. Saathoff, O. Möhler, R. Wagner, M. Niemand, V. Ebert, and T. Leisner, "The accommodation coefficient of water molecules on ice – cirrus cloud studies at the AIDA simulation chamber," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 8, pp. 4451–4466, Apr. 2013.
- [47] A. Mangold, R. Wagner, H. Saathoff, U. Schurath, C. Giesemann, V. Ebert, M. Kramer, O. Mohler, M. Krämer, and O. Möhler, "Experimental investigation of ice nucleation by different types of aerosols in the aerosol chamber AIDA: implications to microphysics of cirrus clouds," *Meteorol. Zeitschrift*, vol. 14, no. 4, pp. 485–497, 2005.
- [48] O. Möhler, O. Stetzer, S. Schaefers, C. Linke, M. Schnaiter, R. Tiede, H. Saathoff, M. Krämer, a. Mangold, P. Budz, P. Zink, J. Schreiner, K. Mauersberger, W. Haag, B. Kärcher, and U. Schurath, "Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 211–223, Feb. 2003.
- [49] B. J. Murray, T. W. Wilson, V. Ebert, S. Dobbie, Z. Cui, S. M. R. K. Al-Jumur, O. Möhler, M. Schnaiter, R. Wagner, S. Benz, M. Niemand, H. Saathoff, S. Wagner, and B. Kärcher,

- “Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under cirrus conditions,” *Nat. Geosci.*, vol. 3, no. 4, pp. 233–237, Mar. 2010.
- [50] R. M. Marimon, J. Perona, and P. Teixidor, “Isotope Ratio - Mass Spectrometry,” in *Handbook of instrumental techniques for materials, chemical and biosciences research*, 1st ed., J. R. Seoane and X. Llovet, Eds. Barcelona: Centres Científics i Tecnològics Universitat Barcelona, 2012.
- [51] T. R. Ireland, “Invited Review Article: Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 1, p. 011101, 2013.
- [52] J. Morrison, T. Brockwell, T. Merren, F. Fourel, and a M. Phillips, “On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples.,” *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 15, pp. 3570–5, Aug. 2001.
- [53] E. Kerstel and L. Gianfrani, “Advances in laser-based isotope ratio measurements: selected applications,” *Appl. Phys. B*, vol. 92, no. 3, pp. 439–449, Sep. 2008.
- [54] J. Landsberg, D. Romanini, and E. Kerstel, “Very high finesse optical-feedback cavity-enhanced absorption spectrometer for low concentration water vapor isotope analyses.,” *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 7, pp. 1795–8, Apr. 2014.
- [55] R. Q. Iannone, D. Romanini, O. Cattani, H. a. J. Meijer, and E. R. T. Kerstel, “Water isotope ratio ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) measurements in atmospheric moisture using an optical feedback cavity enhanced absorption laser spectrometer,” *J. Geophys. Res.*, vol. 115, no. D10, p. D10111, 2010.
- [56] a. G. West, G. R. Goldsmith, I. Matimati, and T. E. Dawson, “Spectral analysis software improves confidence in plant and soil water stable isotope analyses performed by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS),” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 25, no. 16, pp. 2268–2274, 2011.
- [57] C. Dyroff, D. Fütterer, and a. Zahn, “Compact diode-laser spectrometer ISOWAT for highly sensitive airborne measurements of water-isotope ratios,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 98, no. 2–3, pp. 537–548, 2010.
- [58] G. Lis, L. I. Wassenaar, and M. J. Hendry, “High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples.,” *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 1, pp. 287–93, Jan. 2008.
- [59] F. Stritzke, O. Diemel, and S. Wagner, “TDLAS-based NH_3 mole fraction measurement for exhaust diagnostics during selective catalytic reduction using a fiber-coupled 2.2- μm DFB diode laser,” *Appl. Phys. B*, Mar. 2015.
- [60] O. Witzel, A. Klein, C. Meffert, S. Wagner, S. Kaiser, C. Schulz, and V. Ebert, “VCSEL-based, high-speed, in situ TDLAS for in-cylinder water vapor measurements in IC engines,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 17, p. 19951, Aug. 2013.
- [61] S. Wagner, M. Klein, T. Kathrotia, U. Riedel, T. Kissel, A. Dreizler, and V. Ebert, “In situ TDLAS measurement of absolute acetylene concentration profiles in a non-premixed

- laminar counter-flow flame,” *Appl. Phys. B*, vol. 107–3, no. Special Issue: “Selected papers about chemiluminescence of flames”, pp. 585–589, Mar. 2012.
- [62] V. Ebert, C. Lauer, H. Saathoff, and S. Hunsmann, “Simultaneous, absolute gas-phase and total Water Detection during Cloud Formation Studies in the AIDA Chamber using a dual 1.37 μ m TDL-Spectrometer,” in *Geophysical Research Abstracts*, 2008, p. Vol. 10, EGU2008–A–10066.
- [63] V. Ebert, H. Teichert, C. Gieseemann, H. Saathoff, and U. Schurath, “Fibre-Coupled In-situ Laser Absorption Spectrometer for the Selective Detection of Water Vapour Traces down to the ppb-Level,” *tm - Tech. Mess.*, vol. 72, no. 1–2005, pp. 23–30, Jan. 2005.
- [64] W. Gurlit, R. Zimmermann, C. Gieseemann, T. Fernholz, V. Ebert, J. Wolfrum, U. Platt, and J. P. Burrows, “Lightweight diode laser spectrometer CHILD (Compact High-altitude In-situ Laser Diode) for balloonborne measurements of water vapor and methane.,” *Appl. Opt.*, vol. 44, no. 1, pp. 91–102, Jan. 2005.
- [65] V. Ebert, T. Fernholz, and H. Pitz, “In-situ monitoring of water vapour and gas temperature in a coal fired power-plant using near-infrared diode lasers,” in *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, 2000, pp. 4–6.
- [66] A. Pogány, S. Wagner, O. Werhahn, and V. Ebert, “Development and Metrological Characterization of a Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) Spectrometer for Simultaneous Absolute Measurement of Carbon Dioxide and Water Vapor,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 69, no. 2, pp. 257–268, 2015.
- [67] B. Buchholz, A. Afchine, and V. Ebert, “Rapid, optical measurement of the atmospheric pressure on a fast research aircraft using open-path TDLAS,” *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, vol. 7, no. 5, pp. 4775–4813, 2014.
- [68] H. Bugmann, “Anthropogene Klimaveränderung, Sukzessionsprozesse und forstwirtschaftliche Optionen,” *Schweizerische Zeitschrift für Forstwes.*, vol. 150, no. 8, pp. 275–287, 1999.
- [69] U. Cubasch, B. D. Santer, and G. Hegerl, “Klimamodelle - wo stehen wir?,” *Phys. Blätter*, vol. 51, no. 4, pp. 269–276, 1995.
- [70] T. C. Johns, J. M. Gregory, C. E. Johnson, a Jones, J. a Lowe, and M. J. Woodage, “Anthropogenic climate change for 1860 to 2100 simulated with the HadCM3 model under updated emissions scenarios,” *Clim. Dyn.*, vol. 20, no. 6, pp. 583–612, 2003.
- [71] T. P. Barnett, D. W. Pierce, and R. Schnur, “Detection of Anthropogenic Climate Change in the World ’ s Oceans,” vol. 292, no. April, pp. 270–274, 2001.
- [72] W. Roedel and T. Wagner, *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre.*, 4th Editio. Heidelberg: Springer Heidelberg, 2011.
- [73] U. Lohmann, P. Spichtinger, S. Jess, T. Peter, and H. Smit, “Cirrus cloud formation and ice supersaturated regions in a global climate model,” *Environ. Res. Lett.*, vol. 3, no. 4, p. 045022, Oct. 2008.

- [74] Q. Fu, P. Yang, and W. B. Sun, "An Accurate Parameterization of the Infrared Radiative Properties of Cirrus Clouds for Climate Models," *J. Clim.*, vol. 11, no. 9, pp. 2223–2237, Sep. 1998.
- [75] J. Monteith and M. Unsworth, *Principles of Environmental Physics*, Third. London: Academic Press, 2007.
- [76] T. F. Hanisco, E. J. Moyer, E. M. Weinstock, J. M. St. Clair, D. S. Sayres, J. B. Smith, R. Lockwood, J. G. Anderson, a. E. Dessler, F. N. Keutsch, J. R. Spackman, W. G. Read, and T. P. Bui, "Observations of deep convective influence on stratospheric water vapor and its isotopic composition," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 34, no. 4, p. L04814, Feb. 2007.
- [77] C. Giesemann, T. Fernholz, H. Teichert, J. Wolfrum, and V. Ebert, "Compact and light-weight open-path-Herriott-cell for simultaneous In-situ- Detection of H₂O and CH₄ onboard of stratospheric balloon platforms," in *4th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy - Zermatt (CH)*, 2003, p. 1.
- [78] J. A. Goff, "Saturation pressure of water on the new Kelvin temperature scale, Transactions of the American society of heating and ventilating engineers," in *the semi-annual meeting of the American society of heating and ventilating engineers*, 1957, pp. 347–354.
- [79] D. Sonntag, "Important new values of the physical constants of 1968, vapour pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae," *Z. Meteorol*, vol. 40, pp. 34–344, 1990.
- [80] J. A. Goff and S. Gratch, "Low-pressure properties of water from -160 to 212 °F," *Trans. Am. Soc. Heat. Vent. Eng.*, vol. 52nd Annu, pp. 95–122, 1946.
- [81] A. Wexler, "Vapor pressure formulation for ice," *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, vol. 81, no. 1, pp. 5–20, 1977.
- [82] D. M. Murphy and T. Koop, "Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications," *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, vol. 131, no. 608, pp. 1539–1565, Apr. 2005.
- [83] World Meteorological Organization, *Internationaler Wolkenatlas*, 2. Auflage. Offenbach am Main: Selbstverl. d. dt. Wetterdienstes, 1990.
- [84] C. Junge and E. McLaren, "Relationship of Cloud Nuclei Spectra to Aerosol Size Distribution and Composition," *J. Atmos. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 382–390, Apr. 1971.
- [85] J. Skrotzki, "High-accuracy multiphase humidity measurements using TDLAS: application to the investigation of ice growth in simulated cirrus clouds," Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2012.
- [86] B. H. Lee, E. C. Wood, M. S. Zahniser, J. B. McManus, D. D. Nelson, S. C. Herndon, G. W. Santoni, S. C. Wofsy, and J. W. Munger, "Simultaneous measurements of atmospheric HONO and NO₂ via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers," *Appl. Phys. B*, no. 2, pp. 417–423, Oct. 2010.

-
- [87] B. Zobrist, C. Marcolli, D. a. Pedernera, and T. Koop, "Do atmospheric aerosols form glasses?," *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 8, no. 3, pp. 9263–9321, May 2008.
- [88] O. Möhler, "Heterogeneous ice nucleation activity of bacteria: new laboratory experiments at simulated cloud conditions.," *Biogeosciences ...*, pp. 1425–1435, 2008.
- [89] B. J. Murray, "Inhibition of ice crystallisation in highly viscous aqueous organic acid droplets," *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 8, no. 3, pp. 8743–8771, May 2008.
- [90] D. J. Cziczo, "Observations of organic species and atmospheric ice formation," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 31, no. 12, p. L12116, 2004.
- [91] A. Sinha and J. E. Harries, "Water vapour and greenhouse trapping: The role of far infrared absorption," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 22, no. 16, p. 2147, 1995.
- [92] D. Solomon, S. M. Qin, Z. Manning, M. Chen, K. B. Marquis, M. T. Averyt, Miller HL, S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, "Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," *D Qin M Manning Z Chen M Marquis K Averyt M Tignor HL Mill. New York Cambridge Univ. Press pp*, vol. Geneva, p. 996, 2007.
- [93] J. Bigeleisen, "Statistical Mechanics of isotope effects on the Thermodynamic Properties of Condensed Systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 34, no. 5, p. 1485, 1961.
- [94] M. Majoube, "Fractionnement en oxygène 18 et en Deutérium entre l'eau et sa vapeur," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, pp. 1423–1436, 1971.
- [95] L. Merlivat and G. Nief, "Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0° C," *Tellus*, vol. XIX, 1965.
- [96] S. J. J. Thomson, P. Table, and H. C. Urey, "Stable Isotope Fractionation," 1932, pp. 141–250.
- [97] J. C. de Wit, C. M. van der Straaten, and W. G. Mook, "Determination of the absolute hydrogen isotopic ratio of V-SMOW and SLAP," *Geostand. Newsl.*, vol. 4, no. 1, pp. 33–36, 1980.
- [98] P. Baertschi, "Absolute¹⁸O content of standard mean ocean water," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 31, no. 3, pp. 341–344, 1976.
- [99] I. S. Begley and C. M. Scrimgeour, "High-Precision δ 2 H and δ 18 O Measurement for Water and Volatile Organic Compounds by Continuous-Flow Pyrolysis Isotope Ratio Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 8, pp. 1530–1535, 1997.
- [100] E. Kerstel, "Isotope ratio infrared spectrometry," in *Handbook of stable isotope analytical techniques*, 2005th ed., Springer Netherlands, 2004, pp. 759–791.

- [101] X. F. Wen, X. Lee, X. M. Sun, J. L. Wang, Y. K. Tang, S. G. Li, and G. R. Yu, "Intercomparison of four commercial analyzers for water vapor isotope measurement," *J. Atmos. Ocean. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 235–247, 2012.
- [102] E. R. T. Kerstel, G. Gagliardi, L. Gianfrani, H. a J. Meijer, R. van Trigt, and R. Ramaker, "Determination of the $2\text{H}/1\text{H}$, $17\text{O}/16\text{O}$, and $18\text{O}/16\text{O}$ isotope ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at 1.39 microm.," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 58, pp. 2389–2396, 2002.
- [103] Y. Lin, R. N. Clayton, and M. Gröning, "Calibration of $\delta 17\text{O}$ and $\delta 18\text{O}$ of international measurement standards - VSMOW, VSMOW2, SLAP, and SLAP2," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 24, no. 6, pp. 773–776, Mar. 2010.
- [104] N. Haven and C. Scientific, "In Situ Measurement of the Water Vapor $18\text{O}/16\text{O}$ Isotope Ratio for Atmospheric and Ecological Applications," *J. Atmos. Ocean. Technol.*, no. 1999, pp. 555–565, 2005.
- [105] V. Ebert and J. Wolfrum, "Absorption spectroscopy," in *Optical Measurements- Techniques and Applications*, 2nd ed., F. Mayinger and O. Feldmann, Eds. Heidelberg, München, 2001, pp. 227–265.
- [106] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 5. Auflage. Berlin: Heidelberg: Springer Verlag, 2007.
- [107] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 20. Auflag. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [108] M. A. Linne, *Spectroscopic Measurement*. London: Academic Press, 2002.
- [109] J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrae*. Augsburg: Eberhard Klett, 1790.
- [110] A. Beer, "Determination of the absorption of red light in colored liquids (Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten)," in *Annalen der Physik und Chemie*, 3rd ed., J. C. Poggendorff, Ed. Leipzig: Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1852, pp. 78–888.
- [111] H. Haken and H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*. Berlin: Heidelberg: Springer Verlag, 1993.
- [112] C. Cohen-Tannoudji, D. Bernhard, and F. Laloe, *Quantum Mechanics*. Berlin: Wiley VCH, 1977.
- [113] L. S. Rothman, I. E. Gordon, a. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, a. Campargue, and J.-P. Champion, "The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 110, no. 9–10, pp. 533–572, Jun. 2009.
- [114] R. R. Gamache, S. Kennedy, R. Hawkins, and L. S. Rothman, "Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere," *J. Mol. Struct.*, vol. 517–518, pp. 407–425, 2000.

-
- [115] I. I. Sobel'man, L. A. Vainshtein, and E. A. Yukov, *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [116] J. H. Pierluissi, P. C. Vanderwood, and R. B. Gomez, "Fast calculational algorithm for the Voigt profile," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 18, no. 5, pp. 555–558, Nov. 1977.
- [117] J. Humlíček, "Optimized computation of the voigt and complex probability functions," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 27, no. 4, pp. 437–444, Apr. 1982.
- [118] J. Humlíček, "An efficient method for evaluation of the complex probability function: The Voigt function and its derivatives," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 21, no. 4, pp. 309–313, Apr. 1979.
- [119] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, "Empirical fits to the Voigt line width: A brief review," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, 1977.
- [120] L. Galatry, "Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines," *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 4, pp. 1218–1223, 1961.
- [121] R. H. Dicke, "Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines," *Phys. Rev.*, vol. 89, no. 8, pp. 472–473, 1953.
- [122] C. S. Goldenstein, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Diode laser measurements of linestrength and temperature-dependent lineshape parameters of H₂O-, CO₂-, and N₂-perturbed H₂O transitions near 2474 and 2482nm," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 130, pp. 100–111, Nov. 2013.
- [123] M. Lepère, "Line profile study with tunable diode laser spectrometers," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 14, pp. 3249–3258, Dec. 2004.
- [124] a. S. Pine, "Line shape asymmetries in Ar-broadened HF($v=1-0$) in the Dicke-narrowing regime," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 5, p. 3444, 1994.
- [125] D. a. Shapiro, R. Ciuryło, J. R. Drummond, and a. D. May, "Solving the line-shape problem with speed-dependent broadening and shifting and with Dicke narrowing. I. Formalism," *Phys. Rev. A*, vol. 65, no. 1, p. 012501, Dec. 2001.
- [126] R. Ciuryło and A. S. Pine, "Speed-dependent line mixing profiles," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 67, no. 5, pp. 375–393, Dec. 2000.
- [127] S. G. Rautian and I. I. Sobel'man, "Line Shape and Dispersion within the Absorption Band when Forced Transitions are Taken into Account," *Sov. Phys. JETP*, vol. 14, pp. 328–333, 1962.
- [128] A. Einstein, "Zur Quantentheorie der Strahlung," *Phys. Zeitschrift*, vol. 18, pp. 121–128, 1917.
- [129] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 4736, pp. 493–494, 1960.

- [130] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, “coherent Light emission from GaAs Junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 366–369, 1962.
- [131] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008.
- [132] J. Eichler and H.-J. Eichler, *Laser*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [133] J. Carroll, J. Whiteaway, and D. Plumb, *Distributed Feedback Semiconductor Lasers*. The Institution of Engineering and Technology, Michael Faraday House, Six Hills Way, Stevenage SG1 2AY, UK: IET, 1998.
- [134] F. K. Kneubühl and M. W. Sigrist, *Laser*. B.G. Teubner Verlag, 1999.
- [135] M. R. Brown, P. Rees, S. Wilks, M. Holton, P. Dunstan, H. D. Summers, and Z. Chong, “Calculation of quantum-dot blinking using the Gillespie Monte Carlo algorithm,” *IET Optoelectron.*, vol. 1, no. 6, p. 280, 2007.
- [136] R. Phelan, J. O. Carroll, D. Byrne, C. Herbert, J. Somers, and B. Kelly, “In(0.75)Ga(0.25)As/InP Multiple Quantum-Well Discrete-Mode Laser Diode Emitting at 2 μ m,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 24, no. 8, p. 652, 2012.
- [137] W. Zeller, L. Naehle, P. Fuchs, F. Gerschuetz, L. Hildebrandt, and J. Koeth, “DFB Lasers Between 760 nm and 16 μ m for Sensing Applications,” *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 2492–2510, Mar. 2010.
- [138] L. Naehle, S. Belahsene, M. von. Edlinger, M. Fischer, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, A. Vicet, Y. Rouillard, J. Koeth, and L. Worschech, “Continuous-wave operation of type-I quantum well DFB laser diodes emitting in 3.4 [micro sign]m wavelength range around room temperature,” *Electron. Lett.*, vol. 47, no. 1, p. 46, 2011.
- [139] F. A. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100th ed. Berlin: Walter de Gruyter, 1985.
- [140] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage. Berlin: Walter de Gruyter, 2004.
- [141] D. W. Fahey, R.-S. Gao, O. Möhler, H. Saathoff, C. Schiller, V. Ebert, M. Krämer, T. Peter, N. Amarouche, L. M. Avallone, R. Bauer, Z. Bozóki, L. E. Christensen, S. M. Davis, G. Durry, C. Dyroff, R. L. Herman, S. Hunsmann, S. M. Khaykin, P. Mackrodt, J. Meyer, J. B. Smith, N. Spelten, R. F. Troy, H. Vömel, S. Wagner, and F. G. Wienhold, “The AquaVIT-1 intercomparison of atmospheric water vapor measurement techniques,” *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, vol. 7, no. 4, pp. 3159–3251, Apr. 2014.
- [142] R. Wagner and A. Mangold, “A quantitative test of infrared optical constants for supercooled sulphuric and nitric acid droplet aerosols,” ... *Phys.*, no. 1995, pp. 1147–1164, 2003.
- [143] J. U. White, “Long Optical Paths of Large Aperture,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, no. 5, p. 285, May 1942.

-
- [144] A. Mangold, M. Krämer, C. Gieseemann, H. Teichert, and V. Ebert, "Microphysics of Cirrus Clouds and its Dependency on Different Types of Aerosols," in *Proceedings of Aviation, Atmosphere and Climate*, 2003, pp. 1–6.
- [145] S. Benz, H. Saathoff, M. Schnaiter, R. Wagner, J. Schneider, S. Walter, V. Ebert, S. Wagner, and O. Möhler, "The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols," *Environ. Res. Lett.*, vol. 3, no. 2, p. 025007, Apr. 2008.
- [146] A. J. Heymsfield, L. M. Miloshevich, C. Twohy, G. Sachse, and S. Oltmans, "Upper-tropospheric relative humidity observations and implications for cirrus ice nucleation," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 25, no. 9, p. 1343, 1998.
- [147] E. Young, A. Galy, and H. Nagahara, "Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 66, no. 6, pp. 1095–1104, 2002.
- [148] A. Nenes, S. Ghan, H. Abdul-Razzak, P. Y. Chuang, and J. H. Seinfeld, "Kinetic limitations on cloud droplet formation and impact on cloud albedo," *Tellus B*, vol. 53, no. 2, pp. 133–149, Apr. 2001.
- [149] A. Angert, C. D. Cappa, and D. J. DePaolo, "Kinetic ^{17}O effects in the hydrologic cycle: Indirect evidence and implications," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, no. 17, pp. 3487–3495, Sep. 2004.
- [150] V. Ebert, H. Teichert, C. Gieseemann, H. Saathoff, and U. Schurath, "Fasergekoppeltes In-situ-Laserspektrometer für den selektiven Nachweis von Wasserdampfspuren bis in den ppb-Bereich," in *4th Conference on Optical Analysis Technology*, 2004.
- [151] S. Hunsmann, *Fasergekoppelte Mehrkanal-Laser-Hygrometer zur in-situ Messung der globalen und lokalen Transpirationdynamik einzelner Pflanzenblätter*. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität - Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät, 2009.
- [152] S. Hunsmann, S. Wagner, K. Wunderle, and V. Ebert, "Empfindliches, kalibrationsfreies Laserabsorptions- γ -spektrometer für die in-situ Feuchtemessung." Stuttgart, 2007.
- [153] B. Buchholz, N. Böse, and V. Ebert, "Absolute validation of a diode laser hygrometer via intercomparison with the German national primary water vapor standard," *Appl. Phys. B*, vol. 116, no. 4, pp. 883–899, Feb. 2014.
- [154] V. Ebert, H. Teichert, P. Strauch, T. Kolb, H. Seifert, and J. Wolfrum, "Sensitive in situ detection of CO and O₂ in a rotary kiln-based hazardous waste incinerator using 760 nm and new 2.3 μm diode lasers," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, no. 1, pp. 1611–1618, Jan. 2005.
- [155] V. Ebert, J. Fitzer, I. Gerstenberg, H. Pitz, K. U. Pleban, J. Wolfrum, M. Jochem, and J. Martin, "Online monitoring of water vapour with a fiber coupled NIR-diode laser spectrometer," *VDI BERICHTE*, vol. 1366, pp. 145–154, 1998.

-
- [156] H. E. Schlosser, J. Wolfrum, V. Ebert, B. a. Williams, R. S. Sheinson, and J. W. Fleming, "In situ determination of molecular oxygen concentrations in full-scale fire-suppression tests using tunable diode laser absorption spectroscopy," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, no. 1, pp. 353–360, 2002.
- [157] B. Buchholz and V. Ebert, "Offsets in fiber-coupled diode laser hygrometers caused by parasitic absorption effects and their prevention," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 7, p. 075501, 2014.
- [158] J. Ballard, K. Strong, J. Remedios, M. Page, and W. Johnston, "A coolable long path absorption cell for laboratory spectroscopic studies of gases," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 52, no. 5, pp. 677–691, Nov. 1994.
- [159] R. Dominique and C. Patrick, "Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry," *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 19, pp. 4145–4150, 1999.
- [160] N. Jacquinet-Husson, L. Crepeau, R. Armante, C. Boutammine, A. Chédin, N. a. Scott, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boone, N. Poulet-Crovisier, A. Barbe, A. Campargue, D. Chris Benner, Y. Benilan, B. Bézard, V. Boudon, L. R. Brown, L. H. Coudert, A. Coustenis, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, A. Fayt, J.-M. Flaud, A. Goldman, M. Herman, G. J. Harris, D. Jacquemart, A. Jolly, I. Kleiner, A. Kleinböhl, F. Kwabia-Tchana, N. Lavrentieva, N. Lacome, L.-H. Xu, O. M. Lyulin, J.-Y. Mandin, A. Maki, S. Mikhailenko, C. E. Miller, T. Mishina, N. Moazzen-Ahmadi, H. S. P. Müller, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, D. T. Petkie, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, J. J. Remedios, M. Rotger, M. a. H. Smith, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, R. a. Toth, A.-C. Vandaele, and J. Vander Auwera, "The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 112, no. 15, pp. 2395–2445, Oct. 2011.
- [161] L. Rothman, I. Gordon, and Y. Babikov, "The HITRAN2012 molecular spectroscopic database," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 130, pp. 4–50, 2013.
- [162] R. J. Barber, J. Tennyson, G. J. Harris, and R. N. Tolchenov, "A high-accuracy computed water line list," *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 368, no. 3, pp. 1087–1094, May 2006.
- [163] A. Pogány, O. Ott, O. Werhahn, and V. Ebert, "Towards traceability in CO₂ line strength measurements by TDLAS at 2.7 μ m," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 130, pp. 147–157, Nov. 2013.
- [164] O. Werhahn, J. Brunzendorf, J. Nwaboh, A. Serdyukov, V. Werwein, and V. Ebert, "Spectral reference line data relevant to remote sensing applications: a review and outline of the EUMETRISPEC project," in *SPIE 9242, Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XIX; and Optics in Atmospheric Propagation and Adaptive Systems XVII*, 2014, p. 92420D.
- [165] R. Toth, "Water Vapor Measurements between 590 and 2582 cm⁻¹: Line Positions and Strengths," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 190, no. 2, pp. 379–96, Aug. 1998.
- [166] S. Hunsmann, S. Wagner, H. Saathoff, O. Möhler, U. Schurath, and V. Ebert, "Messung der Linienstärken und Druckverbreiterungskoeffizienten von H₂O-absorptionslinien im 1,4 μ m - Band," *VDI Berichte*, vol. 1959, no. 1959, pp. 149–164, 2006.

-
- [167] S. Bell, R. Benyon, N. Böse, and M. Heinonen, "A Roadmap for Humidity and Moisture Measurement," *Int. J. Thermophys.*, vol. 29, no. 5, pp. 1537–1543, Oct. 2008.
- [168] P. Mackrodt, "A New Attempt on a Coulometric Trace Humidity Generator," *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, no. 8–9, pp. 1520–1535, 2012.
- [169] M. Heinonen, "A comparison of humidity standards at seven European national standards laboratories," *Metrologia*, vol. 39, no. 3, pp. 303–308, Jun. 2002.
- [170] A. Pogány, A. Klein, and V. Ebert, "Measurement of water vapor line strengths in the 1.4–2.7 μ m range by tunable diode laser absorption spectroscopy," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, pp. 1–15, 2015.
- [171] Y. Liu, J. Lin, G. Huang, Y. Guo, and C. Duan, "Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 18, no. 5, p. 666, 2001.
- [172] E. Whiting, "An empirical approximation to the Voigt profile," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. ...*, vol. 8, pp. 1379–1384, 1968.
- [173] J. Puerta and P. Martin, "Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape," *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 1, p. 19, Jan. 1983.
- [174] J. J. Moré, "the Levenberg-Marquadt-Algorithm: Implementation and Theory," in *Lecture Notes in Mathematics*, no. x, G. A. Watson, Ed. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978, pp. 105–116.
- [175] M. Lepère, A. Henry, A. Valentin, and C. Camy-Peyret, "Diode-Laser Spectroscopy: Line Profiles of H₂O in the Region of 1.39 μ m," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 208, no. 1, pp. 25–31, Jul. 2001.
- [176] P. Werle, R. Mücke, and F. Slemr, "The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)," *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.*, vol. 57, no. 2, pp. 131–139, Aug. 1993.
- [177] D. W. Allan, "Statistics of atomic frequency standards," *Proc. IEEE*, vol. 54, no. 2, pp. 221–230, 1966.
- [178] J. G. Gallegos, R. Benyon, S. Avila, A. Benito, R. M. Gavioso, H. Mitter, S. Bell, M. Stevens, N. Böse, V. Ebert, M. Heinonen, H. Sairanen, A. Peruzzi, R. Bosma, and M. Val'ková, "An investigation of the comparative performance of diverse humidity sensing techniques in natural gas," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 23, pp. 407–416, Mar. 2015.
- [179] B. Buchholz, "Entwicklung, Primärvalidierung und Feldeinsatz neuartiger, kalibrierungsfreier Laser-Hygrometer für Forschungsflugzeuge," Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [180] J. F. Landsberg, "Development of an OF-CEAS laser spectrometer for water vapor isotope measurements at low water concentration," Rijksuniversiteit Groningen, Netherlands, 2014.

-
- [181] J. Morville, S. Kassı, M. Chenevier, and D. Romanini, "Fast, low-noise, mode-by-mode, cavity-enhanced absorption spectroscopy by diode-laser self-locking," *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 8, pp. 1027–1038, Jun. 2005.
- [182] a G. V Bergin, G. Hancock, G. a D. Ritchie, and D. Weidmann, "Linear cavity optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum cascade laser," *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 14, p. 2475, Jul. 2013.
- [183] J. C. Habig, "Bestimmung von Wasserdampfpartialdrücken und Wasserisotopenverhältnissen mittels resonatorverstärkter Absorptionsspektroskopie," Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [184] E. R. T. Kerstel, R. Q. Iannone, M. Chenevier, S. Kassı, H.-J. Jost, and D. Romanini, "A water isotope (^2H , ^{17}O , and ^{18}O) spectrometer based on optical feedback cavity-enhanced absorption for in situ airborne applications," *Appl. Phys. B*, vol. 85, no. 2–3, pp. 397–406, Nov. 2006.
- [185] N. Hiranuma, M. Kohn, M. S. Pekour, D. a. Nelson, J. E. Shilling, and D. J. Cziczo, "Droplet activation, separation, and compositional analysis: laboratory studies and atmospheric measurements," *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 4, no. 10, pp. 2333–2343, Oct. 2011.
- [186] J. E. Boulter, D. J. Cziczo, A. M. Middlebrook, D. S. Thomson, and D. M. Murphy, "Design and Performance of a Pumped Counterflow Virtual Impactor," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 40, no. 11, pp. 969–976, Nov. 2006.
- [187] G. Kulkarni, M. Pekour, A. Afchine, D. M. Murphy, and D. J. Cziczo, "Comparison of Experimental and Numerical Studies of the Performance Characteristics of a Pumped Counterflow Virtual Impactor," *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 382–392, Feb. 2011.
- [188] L. Merlivat and G. Nief, "Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C ," *Tellus*, vol. 19, no. 1, pp. 122–127, Feb. 1967.
- [189] M. Lehmann and U. Siegenthaler, "Equilibrium oxygen- and hydrogen-isotope fractionation between ice and water," *J. Glaciol.*, vol. 37, no. 125, pp. 23–26, 1991.
- [190] C. D. Cappa, "Isotopic fractionation of water during evaporation," *J. Geophys. Res.*, vol. 108, no. D16, 2003.
- [191] M. D. Ellehoj, H. C. Steen-Larsen, S. J. Johnsen, and M. B. Madsen, "Ice-vapor equilibrium fractionation factor of hydrogen and oxygen isotopes: experimental investigations and implications for stable water isotope studies.," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 27, no. 19, pp. 2149–58, Oct. 2013.
- [192] W. Van Hook, "Vapor pressures of the isotopic waters and ices," *J. Phys. Chem.*, vol. 336, no. 16, pp. 1234–1244, 1968.
- [193] G. Jakli and D. Staschewski, "Vapour Pressure of H_2^{18}O Ice (-50 to 0°C) and H_2^{18}O Water (0 to 170°C)," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 73, no. 1, pp. 1505–1509, 1977.

-
- [194] E. J. Moyer, L. Sarkozy, K. Lamb, B. Clouser, E. Stutz, B. Kühnreich, J. Landsberg, J. Habig, N. Hiranuma, S. Wagner, V. Ebert, E. Kerstel, O. Möhler, and H. Saathoff, "Goldschmidt Abstracts 2013," *Mineral. Mag.*, vol. 77, no. 5, pp. 1661–1817, Jul. 2013.
- [195] P. Y. Chuang, R. J. Charlson, and J. H. Seinfeld, "Kinetic limitations on droplet formation in clouds," vol. 390, no. December, pp. 594–596, 1997.
- [196] M. Bolot, B. Legras, and E. J. Moyer, "Modelling and interpreting the isotopic composition of water vapour in convective updrafts," *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 12, no. 8, pp. 22451–22533, Aug. 2012.
- [197] E. Barkan and B. Luz, "Diffusivity fractionations of H₂(16)O/H₂(17)O and H₂(16)O/H₂(18)O in air and their implications for isotope hydrology," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 21, no. 18, pp. 2999–3005, Jan. 2007.
- [198] E. The, "STABLE ISOTOPE THEORY: EQUILIBRIUM Fractionation," *Geol. 656 Isot. Geochemistry*, vol. 26, pp. 190–201, 2003.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Diffusionslimitierung	2
Abbildung 2.1 Stockwerkaufbau der Erdatmosphäre.....	8
Abbildung 2.2: Phasendiagramm von Wasser.	10
Abbildung 2.3: Strahlungshaushalt der Erde.....	13
Abbildung 2.4: Lage der Energiebänder eines p-n-Übergangs.....	23
Abbildung 2.5: Funktionsweise von TDLAS.....	25
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der AIDA-Wolkenkammer.	27
Abbildung 3.2: Positionen, der für den Betrieb der AIDA Wolkenkammer nötigen Instrumente.	28
Abbildung 3.3: Exemplarischer Verlauf einer adiabatischen Expansion.	30
Abbildung 3.4: Experimente mit verschiedenen Aerosolen und Aerosolmischungen.....	32
Abbildung 4.1: Linienspektrum von Wasser im Spektralbereich von 1000 bis 3000 nm.....	34
Abbildung 4.2: Spektrum für die $H_2^{16}O$ -Linien Selektion bei $1,4\ \mu m$ sowie die Temperaturabhängigkeit der gewählten Linie.....	35
Abbildung 4.3: Linienauswahl und Temperatur abhängigkeit für $H_2^{16}O$ im MIR.	36
Abbildung 4.4: Spektren der selektierten Isotopen Absorptionslinien im MIR.	37
Abbildung 4.5: Absorptionslinien-Charakteristik abgeleitet aus den Linienstärken für $H_2^{18}O$ und HDO.....	38
Abbildung 4.6: Charakterisierung des statischen Abstimmverhaltens des $1,4\ \mu m$ -DFB-Lasers.39	
Abbildung 4.7: Lasercharakterisierung des Lasers bei 2641 nm durch den Hersteller Nanoplus.	40
Abbildung 4.8: TDLAS-Signal zur Bestimmung des dynamischen Abstimmverhaltens.	41
Abbildung 4.9: Aus der Transmissionsstruktur verursacht durch das Etalon lässt sich der spektrale Abstand errechnen den Laser pro Pixel ($dv/dPixel$) überstreicht. Oben ist dieser spektrale Abstand mit Polynom-Anpassung dargestellt. Im unteren Teil des Graphen ist die relative Abweichung der Anpassung zu den gemessenen Werten (Residuum) zu sehen.	42
Abbildung 4.10: Skizze des Lasergehäuses mit Strahlüberlagerungsoptik und AIDA-Anbindung	44
Abbildung 4.11: Zeit-Multiplex-Modulationsschema des Isotopenspektrometers.	44
Abbildung 4.12: CAD-Modell der fasergekoppelten Labor-Messzelle.....	46
Abbildung 4.13: Bestimmung der Leckrate der fasergekoppelten Absorptionszelle.....	47
Abbildung 4.14: Strahlengang des Lasers in der AIDA-White-Zelle.	48
Abbildung 4.15: Eine schematische Darstellung der verwendeten Hardware und ihrer Verschaltung.	50
Abbildung 4.16: Veranschaulichung von Richtigkeit, Präzision und Unsicherheit.	50
Abbildung 5.1: Statistik der HITRAN-2012 Unsicherheiten.	56
Abbildung 5.2: Dargestellt ist der Verlauf der verschiedenen Beiträge zu der Linienbreite. ...	58
Abbildung 5.3: Berechnete Spektren zur Auslegung der experimentellen Bedingungen.	59
Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Experimentaufbaus im Labor.	60
Abbildung 5.5: Gemessenes $H_2^{16}O$ -Spektrum bei 2596 nm.....	62
Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf aller wichtiger Größen der $H_2^{16}O$ -Linienstärkenmessung... 63	
Abbildung 5.7: Verlauf der Linienstärkenmessung für den $2,6\ \mu m$ - $H_2^{16}O$ -Kanal.	65

Abbildung 5.8: Links: Gemessenes H_2^{18}O -Spektrum. Rechts: Berechnetes Spektrum.	66
Abbildung 5.9: Überblick über den Verlauf der H_2^{18}O -Linienstärkenmessung.....	67
Abbildung 5.10: Berechnetes und gemessenes Spektrum der HDO-Linienstärkenmessung. ...	69
Abbildung 5.11: Verlauf der Linienstärken Messung für HDO.....	70
Abbildung 5.12: Verlauf der Linienstärken Messung für die verwendete HDO-Linie.....	70
Abbildung 5.13: Darstellung der relativen Beiträge zur Gesamtunsicherheit der Linienstärkenmessungen.	71
Abbildung 6.1: Aufbau des Spektrometers an der AIDA Wolkenkammer.....	73
Abbildung 6.2 Überblick über die Auswertung eines TDLAS-Scans.	74
Abbildung 6.3: Parasitäre Absorption entlang des Laserpfades in AIDA.....	77
Abbildung 6.4: Bestimmung der parasitären Absorption an der AIDA Wolkenkammer.....	78
Abbildung 6.5: Bestimmung der parasitären Absorption für H_2^{16}O -2,6- μm	80
Abbildung 6.6: Korrektur der H_2^{16}O -Querabsorption im Laserspektrum bei 2641 nm.....	82
Abbildung 6.7: Absorptionsspektrum der 1,4- μm und 2,6- μm - H_2^{16}O -Kanäle.	85
Abbildung 6.8: Absorptionsprofile der Wasserisotopenkanäle von H_2^{18}O (links) und HDO (rechts).	86
Abbildung 6.9: Messreihe bei konstanten AIDA-Bedinungen für H_2^{16}O , HDO und H_2^{18}O	88
Abbildung 6.10: Allan-Plot der Spektrometerkanäle.	89
Abbildung 6.11: Allan-Plot für die Isotopenverhältnisse $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $\text{HDO}/\text{H}_2^{16}\text{O}$	90
Abbildung 7.1 Hierarchie der Hygrometer-Kalibration.....	91
Abbildung 7.2: Veranschaulichung der Validierungsgüte für IsoPicT.....	93
Abbildung 7.3: Bild von SEALDH-II (links) und HAI (rechts).....	94
Abbildung 7.4: Kalibrationsbereich von SEALDH und HAI gegen die PTB-Feuchtegeneratoren.	94
Abbildung 7.5: Validierung von SEALDH gegen das PTB-Primärnormal.....	95
Abbildung 7.6: Prüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.	96
Abbildung 7.7: Arbeitsbereiche der Instrumente im Vergleich.....	97
Abbildung 7.8 Konzentrationsverlauf einer Validierungsmessung.	98
Abbildung 7.9: Konzentrationsverlauf bei 4,5 ppm aus der Validierungsmessung für IsoPicT.	99
Abbildung 7.10: Überprüfung der SEALDH- und HAI-Messdaten mit einer Korrelationsdarstellung.	100
Abbildung 7.11: Auswertung der Validierungsmessung von 1,4- μm -IsoPicT mit HAI	101
Abbildung 7.12: Korrelationsbestimmung zwischen 2,6- μm -IsoPicT und HAI.....	102
Abbildung 7.13: Bestimmung der Korrelation zwischen den IsoPicT-Kanälen bei 1,4 μm und 2,6 μm	103
Abbildung 7.14: Bestimmung der relativen Feuchte zur Validierung von IsoPicT Messungen.	104
Abbildung 7.15: Prinzipskizze des OF-CEAS Instrumentes SIRI.....	107
Abbildung 7.16: Foto von SIRI im Einsatz bei der ISOCLOUD Kampagne.	108
Abbildung 7.17: H_2^{18}O Konzentrationsmessungen mit SIRI und IsoPicT.....	109
Abbildung 7.18: Peaksignalanalyse mit H_2^{18}O Dosierung in AIDA mit SIRI und IsoPicT.	111
Abbildung 8.1: Überblick über die bisherigen Kapitelinhalte und deren Beitrag zu Kapitel 8.	113
Abbildung 8.2: Zeitlicher Verlauf der IsoPicT-Daten in der AIDA.	115



Abbildung 8.3: Berechnung der Fraktionierung von H_2^{18}O in Abhängigkeit von der Sättigung. 117

Abbildung 8.4: Veranschaulichung der kinetischen Limitierung des HDO-Isotopenverhältnisses. 118

Abbildung 8.5: Eiswolkenexperiment bei 204 K mit ATD Aerosol und Gleichgewichtsfraktionierung. 120

Abbildung 8.6: Rolle der AIDA-Wände bei Eiswolkenexperimenten. 121

Abbildung 8.7: Messung der Gleichgewichtsfraktionierung von HDO bei 204 K mit ATD. ... 124

Abbildung 8.8: Verlauf des Isotopenverhältnisses bei Eiswolkenbildung mit zusätzlichen H_2O -Eintrag. 125

Abbildung 8.9: Systematische Untersuchung der H_2^{18}O -Fraktionierung. 126

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der Erdatmosphäre.	7
Tabelle 2.2: Wolkenfamilien und Höhen in denen sie vorkommen.	11
Tabelle 2.3: Isotopenhäufigkeiten in den Referenzstandards.	16
Tabelle 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Aerosole und ihre Eigenschaften.	31
Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Absorptionslinien.	38
Tabelle 4.2: Übersicht der verschiedenen, verwendeten Lasereinstellungen.	42
Tabelle 4.3: Unsicherheitsbeiträge für eine Messung an AIDA.	52
Tabelle 4.4: Unsicherheitsbudget für Labormessungen	52
Tabelle 5.1: HITRAN-Unsicherheiten der verwendeten Spektrallinien.	57
Tabelle 5.2: Linienstärken aus den Datenbanken HITRAN-2008 und HITRAN-2012 im Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Werten. Die Linienstärken sind alle in Einheiten von $(cm - 1)/(molek. \cdot cm - 2)$ angegeben. Die Letzte Spalte gibt die neu errechneten Gesamtunsicherheiten für Konzentrationsmessungen mittels IsoPicT für die jeweilige Absorptionslinie an.	72
Tabelle 6.1: Beiträge zur parasitären Absorption aufgeschlüsselt nach Quellen.	79
Tabelle 6.2: Abschätzung der parasitären Absorption für den HDO-Kanal.	80
Tabelle 6.3: Abschätzung der parasitären Absorption für den H ₂ ¹⁸ O-Kanal.	80
Tabelle 6.4: Abschätzung der parasitären Absorption auf dem H ₂ ¹⁶ O-2,6- μ m-Kanal.	81
Tabelle 6.5: Gültigkeitsbereich der verschiedenen IsoPicT Kanäle.	90
Tabelle 7.1: Relative Isotopenverhältnisse in den verschiedenen Wasserisotopen-Referenzstandards.	92
Tabelle 7.2: Zusammenfassung der H ₂ ¹⁶ O-Validierung.	103
Tabelle 7.3: Zusammenfassung der Peaksingalvalidierung für H ₂ ¹⁸ O.	111
Tabelle 8.1: Erläuterungen zu Gleichung 8.7.	123



Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Menschen zu bedanken, die mir die Erstellung dieser Dissertation ermöglicht haben.

Meinem Doktorvater Professor Volker Ebert danke ich für die Möglichkeit auf diesem überaus interessanten Forschungsgebiet promovieren zu dürfen, sowie für die vielen Ratschläge und lehrreichen Gespräche, besonders in Bezug auf die internationale Zusammenarbeit. Desweiteren danke ich Professor Andreas Dreizler für die freundliche Aufnahme an seinem Fachgebiet und sein stets offenes Ohr, für die Belange seiner Doktoranden. Prof. Thomas Walther danke ich für die kurzfristige Bereitschaft als Gutachter dieser Arbeit zur Verfügung zu stehen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen meinen Kollegen für die vielen interessanten fachlichen Diskussionen und ihre große Hilfsbereitschaft danken. Einige dieser Kollegen verdienen ein besonderes Dankeschön: Steven Wagner, der mich mit seiner Geduld und seinem immerwährenden Optimismus stets motiviert und unterstützt hat. Niels Göran Blume und Alexander Klein von denen ich viel gelernt habe. Außerdem gilt mein Dank der gesamten „TDLAS-Truppe“ am Fachgebiet: Felix, Sani, Sebastian, Jan und Olli, die immer für einen Kaffee oder eine kleine Ablenkung zu haben waren.

Das Team der AIDA-Wolkenkammer in Karlsruhe sorgte immer für den reibungslosen Ablauf der Experimente und war jederzeit bereit, meine vielen Fragen zu beantworten. Dafür meinen herzlichen Dank. Ein besonderer Dank geht auch Janek Landsberg für die anregenden und inspirierenden Diskussionen vor, während und nach der ISOCLOUD Kampagnen.

Auch abseits der Wissenschaften haben mich viele Personen unterstützt, daher gilt mein Dank auch meiner Familie und all meinen Freunden für den großen Rückhalt, den ich von ihnen auch in stressigen Zeiten erfahren habe.

